

Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stephan Altmaier

geboren am 25. Juni 1972 in München

*

2003

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Tag der Promotion: 19. November 2003



*Also lautet ein Beschluß:
Daß der Mensch was lernen muß.*

Wilhelm Busch

– für meine Eltern –

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung und insbesondere der Modifizierung mesoporöser Materialien vom M41S-Typ, die durch eine basische Hydrothermalsynthese in Gegenwart einer Silicatquelle (z.B. Tetraethoxysilan) sowie eines strukturdirigierenden Agens (z.B. amphiphile Tenside wie Alkyltrimethylammoniumhalogenide) dargestellt werden. Sie besitzen ein regelmäßig angeordnetes Kanalsystem und Porendurchmesser im Bereich von etwa 20 bis 100 Å. Dies ermöglicht eine Erweiterung der von Zeolithen bekannten Anwendungen (z.B. Katalyse, Ionenaustausch, Stofftrennung) auf den Bereich größerer Moleküle. Eine direkte Funktionalisierung der Porenwände mesostrukturierter Produkte während der Synthese wurde durch die Verwendung von Alkyl- oder Aryltrialkoxysilanen $R-Si(OR')_3$ (z.B. Phenyltrimethoxysilan) erzielt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte in der Hauptsache durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie, ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie und Stickstoffsorptionsanalytik. Systematische Untersuchungen am System Tetraethoxysilan/Phenyltrimethoxysilan/Tetradecyltrimethylammoniumbromid führten zur Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der geometrischen Situation an der anorganisch-organischen Grenzschicht in den Compositmaterialien. Die Synthese eines trialkoxy-substituierten Azofarbstoffs ermöglichte die Darstellung optisch schaltbarer, azofunktionalisierter Hybridmaterialien. Der Schaltvorgang konnte durch Bestrahlung mit UV-Licht (optisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzol-Gruppierung) erreicht werden und wurde Festkörper-UV-vis-spektroskopisch nachgewiesen.

Rein silicatische, detemplatisierte M41S-Materialien wurden als Reaktionsräume zur Darstellung nanodimensionierter Silicium- und Germaniumpartikel verwendet. Durch UV-vis- und Lumineszenzspektroskopie sowie Stickstoffsorptionsmessungen an den Compositmaterialien konnten an den abgeschiedenen Halbleiterteilchen Quanteneffekte nachgewiesen werden. Diese wurden auf die Nanostrukturierung der in den Kanälen des mesoporösen Wirtmaterials abgeschiedenen Silicium- und Germaniumkristallite zurückgeführt.

Schlagwörter: mesoporöse Materialien, Funktionalisierung, Stickstoffsorption

Abstract

The present work deals with the synthesis, characterization and especially with the modification of mesoporous M41S-type materials. These are prepared in a basic hydrothermal synthesis using a silica source (e.g. tetraethoxysilane) and a structure-directing agent (e.g. amphiphilic surfactants such as alkyltrimethylammonium halides). The resulting compounds show a regularly arranged system of pores or channels with diameters in the range from 20 to 100 Å. This allows for an extension of the applications of zeolites (as in catalysis, ion exchange, separation) to larger molecules. A direct modification of the pore walls of mesostructured materials during the synthesis was achieved by using alkyl- or aryltrialkoxysilanes $R-Si(OR')_3$ (e.g. phenyltrimethoxysilane). The resulting samples were characterized mainly by X-ray powder diffraction, ^{29}Si solid state NMR spectroscopy and nitrogen sorption measurements. Systematic investigations of the system tetraethoxysilane/phenyltrimethoxysilane/tetradecyltrimethylammonium bromide led to the development of a model describing the geometrical situation at the inorganic-organic interface of the composite materials. The synthesis of a trialkoxy-substituted azo dye rendered the preparation of optically switchable, azo-modified hybrid materials. Switching was achieved by UV-irradiation (optically induced *cis-trans* isomerisation of the azobenzene group) and controlled by means of solid-state UV-vis spectroscopy.

Calcined purely siliceous M41S materials were used as reaction vessels for the synthesis of nano-scale silicon and germanium particles. As proven by UV-vis and luminescence spectroscopical investigations as well as by nitrogen sorption measurements of the composite materials, the deposited semiconductor particles showed quantum confinement effects. These were attributed to the presence of nanostructured silicon and germanium crystallites separated in the channels of the mesoporous host material.

Keywords: mesoporous materials, functionalisation, nitrogen sorption

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, der mir die Möglichkeit gegeben hat, die interessante Thematik meiner an der LMU München im Rahmen der Diplomarbeit begonnenen Arbeiten in Hannover weiter zu verfolgen. Obwohl ich mich mit einem Wechsel der Stadt und des Bundeslandes zunächst nicht so recht anfreunden konnte, war dieser Schritt für mich im Nachhinein betrachtet eine ausgesprochene Bereicherung. Die Umstellung und der eigene Anteil am Aufbau der neuen Arbeitsgruppe haben natürlich einen erheblichen Zeitaufwand verlangt, trotzdem oder gerade deshalb war besonders die erste Zeit in der neuen Heimat außerordentlich spannend. Ebenfalls bedanken möchte ich mich für die Möglichkeit, im Rahmen meiner Forschungstätigkeit an zahlreichen wissenschaftlichen Veranstaltungen teilzunehmen. Nicht zuletzt waren auch die Kooperationen mit Wissenschaftlern anderer Arbeitsgruppen sehr willkommene Gelegenheiten, über den eigenen Tellerrand zu blicken und wiederum die eigene Arbeit unter neuen, fesselnden Aspekten zu sehen.

Ich erinnere mich insbesondere gerne an die ersten Monate an der neuen Universität und die während dieser Zeit erfolgenden gemeinsamen Renovierungs- und Einrichtungsarbeiten an und in den verschiedenen Laboren. Meinen Kollegen und Mitbewohnern Monika Hartl und Ralph Jäger danke ich nicht zuletzt für die Mühe bei der erfolgreichen Suche einer wunderschönen Wohnung sowie Ralph für eine lange, zumeist sehr humorvolle und abwechslungsreiche Studienzeit in München und in Hannover.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den beiden Mit-Übersiedlern aus der Zeit in München: Hans Bauer, für seine enorme Hilfsbereitschaft, zumeist unerschütterliche Ruhe und nicht zuletzt für die Aufnahme zahlreicher Festkörper-NMR-Spektren, und Gallus Schechner, der in seiner kommunikativen Art sowohl Informations- als auch Reibungspunkt war. Nach einer gewissen Durststrecke wurde die Arbeitsgruppe schließlich durch einen echten Hannoveraner erweitert: Carsten Tintemann, der mir unter anderem durch seine freundliche Art sowie eine revolutionäre Kombination unterschiedlicher Lebensmittel auf Backwaren in Erinnerung bleiben wird. Bereits nach kurzer Zeit erhielt er von der ostfriesischen Küste zweifache Verstärkung; diese beschleunigte durch eine Anlegung von Vorräten verschiedenster aromatisierter Rotbusch-Tees in unserer Kaffeeküche meine Metamorphose vom Tee- zum Kaffeetrinker: Clemens Kühn, dem ich neben der Messung einiger Röntgen-

diffraktogramme für zwei faszinierende Wattwanderungen nach Spiekeroog danke, und Olaf Oellrich, Mitstreiter auf dem Gebiet der mesostrukturierten Materialien, der mir mit sagenhafter Geduld beim Spektrometer-Umbau und der Messung von UV-vis-Spektren geholfen hat. Nicht lange nachdem Petra Bärnreuther, der ich für die Hilfe bei der Aufnahme einiger REM-Bilder danken möchte, und Ramona Nechifor, die als Laborkollegin zur Ausgrabung meiner Englischkenntnisse führte, zur Arbeitsgruppe stießen, wurde es schlagartig eng in den Laboren: Innerhalb weniger Monate konnten Stefan Klingelhöfer, Ilka Krüger, Katrin Bokelmann, Michael Jahns und Boris Ufer begrüßt werden. Auch sie werden mir in guter Erinnerung bleiben, obwohl die Zeit des intensiven Nebeneinanders in dieser Phase meiner Arbeit nicht mehr so stark ausgeprägt war.

Für die Betreuung des Rechnerzoos sowie Unterstützung bei diesbezüglichen Problemen danke ich Andreas Schneider. Michael Wiebcke gebührt Dank für die Aufnahme einer Reihe von Festkörper-NMR-Spektren.

Ein besonderer Dank geht an Songül Altunay und Birgit Beiße, die mir durch ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft speziell während der ersten Monate in Hannover die Orientierung und Arbeit in der neuen Heimat sehr erleichtert haben. Ich denke auch gerne an die gemeinsame Zusammenarbeit während des qualitativen sowie des präparativen Praktikums zurück. Birgit danke ich außerdem für die Messung einiger Stickstoffsorptionsisothermen.

Des weiteren danke ich:

den Arbeitskreismitgliedern aus der Zeit in München – meinen Kollegen auf dem Gebiet der mesoporösen Materialien Andreas Glaue und Christian Haggemüller sowie Volker Hufnagel, Christian Panz und Bernd Pillep – für die sympathische Aufnahme in die Arbeitsgruppe,

dem ehemaligen Mitglied der Arbeitsgruppe in Hannover, Gert Balzer, für die Messung zahlreicher Festkörper-NMR-Spektren,

Christian Seebacher, Kommilitone aus alten Münchner Tagen, für die spannende Zusammenarbeit unter der Flagge der Einzelmolekülspektroskopie,

Kersten Dittmar aus Bielefeld, für eine interessante und sehr sympathische Kooperation bei der Untersuchung nanostrukturierter Halbleiterpartikel,

meinen Praktikanten Olaf Oellrich, Clemens Kühn, Alexander Rohde, Rafael Steinhof und José Javier Hernandez Bosch für ihre unermüdlichen Arbeiten an den Synthesefeldogrammen,

Prof. Dr. Michael Binnewies für die Anfertigung des Zweitgutachtens,

Uwe Löhr, Erich Störich und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für ihre manchmal spontan benötigte Hilfe und ihren Ideenreichtum,

Niels Schiefenhövel und Nicola Söger für die Aufnahme einiger GC/MS-Spektren,

Sonja Locmelis für ihre Hilfestellung bei ersten Gehversuchen am EDX,

Dr. Edgar Hofer und seinen Mitarbeiterinnen aus dem Fachbereich Organische Chemie für die Aufnahme einiger Lösungs-NMR-Spektren,

und der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Siliciumchemie“.

Ganz besonders danke ich Karen für ihre Geduld und ihr Verständnis während der anstrengenden Zeit des Zusammenschreibens und, auch im Namen vieler Synthe-Segel, für umfangreiches Korrekturlesen.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre uneingeschränkte Unterstützung während der Zeit meines Studiums bedanken.

Inhalt

1	Einführung	1
2	Grundlagen	9
2.1	Tenside und lyotrope Flüssigkristalle	9
2.1.1	Tenside	9
2.1.1.1	Das Lösungsverhalten von Tensiden	10
2.1.1.2	Bildung von Tensidmicellen	11
2.1.2	Lyotrope Mesophasen	15
2.2	Mesostrukturierte silicatische Phasen	24
2.2.1	MCM-41	24
2.2.2	MCM-48	25
2.2.3	Lamellare Struktur und MCM-50	27
2.2.4	LMU-1	27
2.2.5	SBA-1 und SBA-2	28
2.2.6	Andere Mesostrukturen	29
2.3	Bildungsmechanismen für M41S-Materialien	32
2.3.1	Kombinationsmöglichkeiten zwischen Anorganik und Tensid	32
2.3.2	Flüssigkristalltemplat-Mechanismus	35
2.3.3	Organisation von mit Silicatschicht umhüllten Micellen	36
2.3.4	Kooperativer Templatmechanismus	37
2.3.5	Bildung aus Clustern von Silicatstäben	39
2.3.6	Bildung über Phasenumwandlungen	39
2.3.7	Der echte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus	42
2.3.8	Vergleich der Bildungsmechanismen	43

2.4	Anorganische poröse Materialien – ein Überblick	44
2.4.1	Makroporöse Materialien	44
2.4.2	Mikroporöse Materialien	44
2.4.3	Mesoporöse Materialien	47
2.4.3.1	Aerogele und Xerogele	47
2.4.3.2	Mesoporöse M41S-Materialien	50
2.4.3.2.1	<i>Variation des Porendurchmessers</i>	51
2.4.3.2.2	<i>Qualitätsoptimierung und Synthese neuartiger Morphologien</i>	53
2.4.3.2.3	<i>Heteroatomdotierte Materialien</i>	59
2.4.3.2.4	<i>Calcination und Extraktion</i>	61
2.4.3.2.5	<i>Postsynthetische Modifizierung</i>	62
2.4.3.2.6	<i>Katalytische Anwendungen</i>	64
2.4.3.2.7	<i>Andere Anwendungen</i>	66
2.4.3.2.8	<i>„Intelligente“ Materialien</i>	68
3	Analytische Methoden und Geräte	73
3.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	73
3.1.1	Diffraktogramme hexagonaler Phasen	74
3.1.2	Diffraktogramme kubischer Phasen	74
3.1.3	Diffraktogramme lamellarer Phasen	75
3.1.4	Diffraktogramme von LMU-1	75
3.2	Stickstoffsorptionsanalyse	76
3.3	Kernresonanzspektroskopie	89
3.4	Infrarotspektroskopie	96
3.5	UV-vis-Spektroskopie	98
3.6	Photolumineszenzspektroskopie	103
3.7	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalytik	106
3.8	Gaschromatographie und Massenspektrometrie	106
3.9	Autoklaven und Teflonfläschchen	107
3.10	Umlufttrockenschränke	108

4	Direkte Funktionalisierung von M41S-Materialien	111
4.1	Funktionalisierte mesostrukturierte Materialien – ein Überblick	113
4.2	Synthesefelddiagramme	126
4.2.1	Experimentelle Vorgehensweise	130
4.2.2	Charakterisierung der Produkte	131
4.2.2.1	Hexagonal strukturiertes MCM-41	131
4.2.2.2	Kubisch strukturiertes MCM-48	132
4.2.2.3	Lamellare Strukturen	134
4.2.2.4	Die LMU-1-Struktur	134
4.2.2.5	Ausbildung gemischter Strukturen	136
4.2.3	Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan – Der Einfluss der Temperatur	138
4.2.4	Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan	144
4.2.4.1	Der Einfluss der Temperatur	144
4.2.4.2	Der Einfluss der Synthesedauer	147
4.2.5	Vergleich der Synthesefelddiagramme	148
4.3	Detaillierte Untersuchungen des Systems Tetraethoxysilan/Phenyltrimethoxysilan	151
4.3.1	Synthese der Compositmaterialien	151
4.3.2	Charakterisierung der Compositmaterialien	153
4.3.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	153
4.3.2.2	Infrarotspektroskopie	156
4.3.2.3	Stickstoffsorptionsanalyse	159
4.3.2.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie	167
4.4	Kombination von Tetraethoxysilan mit verschiedenen Alkyl- und Aryltrialkoxysilanen	174
4.4.1	Synthese der Compositmaterialien	174
4.4.2	Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchungen	174
4.5	Zusammenfassende Diskussion	180
4.6	Synthese und Einbau eines alkoxy-substituierten Azofarbstoffs	187
4.6.1	Spektroskopische Eigenschaften von Azofarbstoffen	188

4.6.1.1	Allgemeiner Überblick	188
4.6.1.2	<i>cis-trans</i> -Isomerisierung	192
4.6.2	Synthese des Azofarbstoffs	194
4.6.2.1	4-(<i>n</i> -Propoxy)acetanilid (2)	194
4.6.2.2	4-(<i>n</i> -Propoxy)anilinhydrochlorid (3)	195
4.6.2.3	4-(4'- <i>n</i> -Propoxyphenylazo)phenol (5)	195
4.6.2.4	Kalium-4-(4'- <i>n</i> -propoxyphenylazo)phenolat (6)	197
4.6.2.5	{3-[4-(4'- <i>n</i> -Propoxyphenylazo)phenyl]propyl}trimethoxysilan (7)	198
4.6.3	Darstellung und Charakterisierung Azofarbstoff-funktionalisierter M41S- Materialien	200
4.6.3.1	Synthese der Compositmaterialien	200
4.6.3.2	Charakterisierung der Compositmaterialien	202
4.6.3.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	202
4.6.3.2.2	Infrarotspektroskopie	205
4.6.3.2.3	Stickstoffsorptionsanalyse	207
4.6.3.2.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie	212
4.6.3.2.5	UV-vis-Spektroskopie	216
5	Farbstoffdotierte silicatische Monolithe und M41S-Materialien	235
5.1	Einführung	235
5.2	Herstellung der beladenen Wirtmaterialien	239
5.2.1	Pulverförmige M41S-Materialien	239
5.2.2	Monolithische Materialien	239
5.3	Spektroskopische Untersuchungen an monolithischen Materialien	244
6	Abscheidung von Silicium und Germanium in MCM-41	251
6.1	Grundlagen	251
6.1.1	Einführung	251
6.1.2	Lumineszenzerscheinungen in Halbleiter-Nanopartikeln	252
6.1.3	Synthese nanodimensionierter Teilchen – ein Überblick	256
6.2	Experimenteller Teil	262

6.2.1	Darstellung des mesoporösen Wirtmaterials.....	262
6.2.2	Beladung von MCM-41 mit Silicium oder Germanium	263
6.3	Ergebnisse und Diskussion	265
6.3.1	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalytik	265
6.3.2	Infrarotspektroskopie.....	267
6.3.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	270
6.3.4	Stickstoffsorptionsanalyse.....	273
6.3.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	279
6.3.6	UV-vis-Spektroskopie und Lumineszenzspektroskopie	282
6.4	Zusammenfassung	287
7	Zusammenfassung	291
8	Literaturverzeichnis	295
Anhang	347
Anhang A	Abkürzungsverzeichnis	347
A.1	Abkürzungen	347
A.2	Formelzeichen und Naturkonstanten.....	352
Anhang B	Verwendete Chemikalien	356
Anhang C	Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan als Silicatquelle.....	357
C.1	Synthesefelddiagramm bei 90 °C.....	358
C.2	Synthesefelddiagramm bei 130 °C.....	362
Anhang D	Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan und Phenyltri- methoxysilan im molaren Verhältnis 90:10 als Silicatquelle	367
D.1	Synthesefelddiagramm bei 90 °C.....	367
D.2	Synthesefelddiagramm bei 110 °C.....	371
D.2.1	Reaktionsdauer zwei Tage	371
D.2.2	Reaktionsdauer vier Tage.....	375
D.3	Synthesefelddiagramm bei 130 °C.....	379

Anhang E	Festkörper-NMR-spektroskopische Daten des Systems	
	TEOS/PTMOS	385
Anhang F	Zusammensetzungen der Ansätze mit Kombinationen von Tetraethoxysilan mit verschiedenen Alkyl- und Aryltrialkoxysilanen als Silicatquelle	386
F.1	Phenyltrimethoxysilan	386
F.2	Phenyltriethoxysilan	386
F.3	Benzyltriethoxysilan	387
F.4	(2-Phenylethyl)trimethoxysilan	387
F.5	Vinyltriethoxysilan	388
F.6	Octyltrimethoxysilan	388
Anhang G	Berechnung molarer Extinktionskoeffizienten	389
Anhang H	Berechnung des theoretischen Germanium-Anteils in MCM-41 bei vollständiger Füllung der Poren sowie bei vollständiger Belegung der Oberfläche	391
H.1	Vollständige Füllung der Poren	391
H.2	Vollständige Belegung der Oberfläche.....	392
Anhang I	Berechnung von Kristallitgrößen	393

1 Einführung

Das Forschungsgebiet „Poröse Festkörper“ stellt ein außerordentlich komplexes System dar, weil die Synthese neuartiger Materialien häufig unter Einsatz supramolekularer Aggregate verläuft. Diese ermöglichen einerseits die Kontrolle über die Größe, Form und Uniformität des generierten, porösen Produkts innerhalb weit abgesteckter Bereiche, erfordern aber zur präzisen und erfolgreichen Reaktionssteuerung andererseits eine exakte Einstellung typischer Syntheseparameter wie beispielsweise des pH-Werts, der Temperatur oder der Reaktionsdauer. Seit Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts konnten aus den unterschiedlichsten Ausgangsverbindungen eine Vielzahl verschiedener poröser Festkörper mit geordneten Strukturen hergestellt werden. Diese neuartigen Materialien ermöglichen aufgrund ihrer ungewöhnlichen oder bislang unbekanntenen Eigenschaften eine Anwendung abseits der für Festkörper typischen Einsatzgebiete wie Katalyse oder Adsorption, beispielsweise in der Brennstoffzellentechnik, als chemische Sensoren oder als Membranen.^[D02-2] Das Ziel der modernen Chemie poröser Festkörper liegt in einer Kombination verschiedener Templatisierungsmethoden mit Mikrotechniken und soll durch eine Kontrolle über die Organisation anorganischer und organischer Bausteine die Synthese hybridischer Strukturen mit Abmessungen vom Ångström- bis in den Mikrometerbereich ermöglichen.^{[SO99][O00-2]}

Nach einer Definition der IUPAC werden poröse anorganische Materialien in Abhängigkeit von ihrer Porengröße in drei Gruppen eingeteilt.^{[E72][RAF94]}

- Mikroporöse Materialien mit Porengrößen unter 20 Å.
- Mesoporöse Materialien mit Porengrößen zwischen 20 und 500 Å.
- Makroporöse Materialien mit Porengrößen über 500 Å.

Zu den mikroporösen Materialien gehören unter anderem die Verbindungsklassen der Zeolithe, Zeosile, Clathrasile und Alumophosphate, die alle präzise definierte Porengrößen aufweisen.^[LGG86] Ebenfalls in diese Gruppe gehören die amorphen mikroporösen Metalloxide

(AMM), die eine etwas breitere Porengrößenverteilung besitzen.^{[MTW93][MTW93-2][MMK96]} Die wichtigste Klasse mesoporöser Verbindungen stellen die M41S-Materialien dar, die mit Porengrößen zwischen 20 und 100 Å und einer engen Porengrößenverteilung hergestellt werden können.^{[BVR92][KLR92]} Eine breite Porengrößenverteilung im mesoporösen Bereich weisen die verstreuten Schichtsilicate („pillared clays“ oder *porous clay heterostructures* – PCHs) auf, die zum Beispiel durch die Intercalation von Tensiden darstellbar sind. Diese PCHs besitzen zusätzlich Mikroporen mit einer relativ engen Porengrößenverteilung.^{[B93][SPL99][CVP02]} Poröse Gele und Gläser sind Materialien mit Meso- und Makroporen und einer engen bis mittleren Porengrößenverteilung. Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über die porösen anorganischen Festkörper.

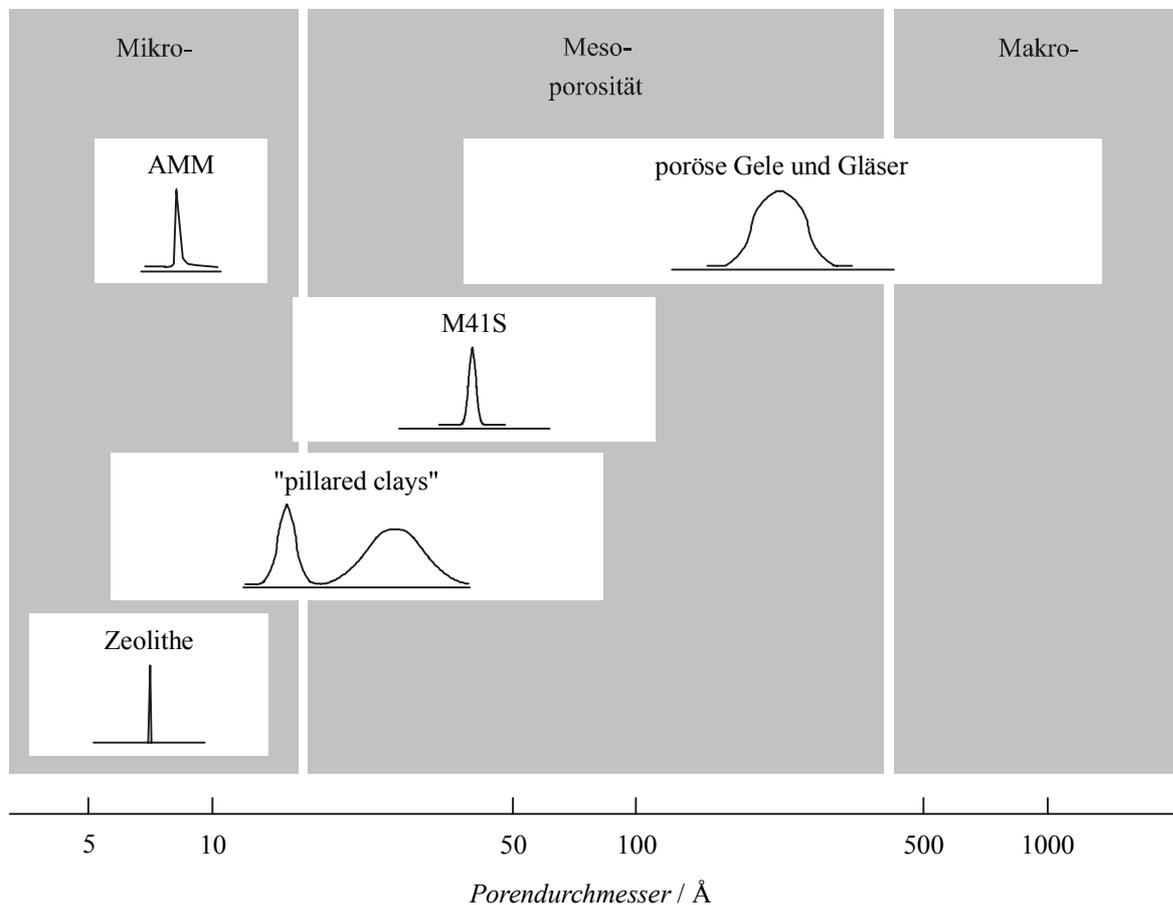


Abbildung 1.1. Poröse anorganische Festkörper.^[B93] Erklärungen im Text.

Von den mikroporösen anorganischen Festkörpern haben sich vor allem die Zeolithe in einer Vielzahl technischer Anwendungen bewährt – dazu gehören unter anderem der Einsatz als Ionenaustauscher, als Katalysator oder Katalysatorträger sowie als Adsorbens. In neuerer Zeit werden ihre offenen Gerüststrukturen auch als Reaktionsgefäße im Nanometermaß-

stab^{[OG89][H91][OÖP92]} genutzt oder als Wirt für den kontrollierten Aufbau von Metall-Halbleiter-Clustern,^{[OKS89][SM90][B92][O92]} organischen Molekülen^{[CGS90][WCF92][HSW91][JTD98]} oder für Polymerisationsreaktionen, beispielsweise zum Aufbau molekularer Drähte,^{[B92][BE89][EB89][EZO1]} verwendet.

Die Käfigstrukturen der Zeolithe und zeolithähnlichen mikroporösen Materialien besitzen Porengrößen im Bereich zwischen etwa 3 und 13 Å, weswegen ihre Anwendung auf kleine Moleküle beschränkt ist.

Wegen dieser strukturellen Einschränkung entwickelte sich ein zunehmendes Interesse an Feststoffen mit wohldefinierten Porengrößen, die jenseits derer von Zeolithen liegen. Eine Stoffklasse, die diese geometrischen Voraussetzungen besitzt, sind die 1992 von Forschern der Mobil Oil vorgestellten M41S-Materialien.^{[KLR92][BVR92]} Diese Substanzen besitzen ebenso wie Zeolithe ein auch röntgenographisch nachweisbares, regelmäßiges System von Poren oder Kanälen. Im Gegensatz zu den zeolithischen Materialien weisen die Wände jedoch keine kristallographische Ordnung auf, sie erscheinen röntgenamorph. Neuere Ergebnisse weisen allerdings auf eine regelmäßige Ordnung mittlerer Reichweite hin.^{[PFH97][FBW95]} Die klassische Synthese der M41S-Materialien erfolgt in Gegenwart von Alkyltrimethylammoniumhalogeniden ($C_nTMAHal$, n gibt dabei die Anzahl der C-Atome des Alkylrestes an) unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven. Ähnlich den lyotropen Systemen Tensid/Wasser bilden solche Tenside auch in Gegenwart von Silicationen supramolekulare Anordnungen aus, die strukturdirigierend wirken. Als Silicatquelle kommen Tetraethoxysilan (TEOS) oder Tetramethoxysilan (TMOS) zur Anwendung. Bei der anschließenden Polykondensation wird (unvollständig verknüpftes) Siliciumdioxid gebildet. Das Templat kann anschließend entweder durch Extraktion oder durch Calcination entfernt werden und man erhält die mesoporöse Verbindung.

Derartige Materialien mit hoher Porosität (Porenvolumina von $0.7 - 1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) sowie großen spezifischen Oberflächen (bis $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) können die Ausweitung der bereits von den Zeolithen bekannten Anwendungsmöglichkeiten in den Bereich größerer Moleküle ermöglichen und beispielsweise das Cracken von Schwerölfractionen zulassen. Außerdem bieten sich interessante Verwendungsmöglichkeiten in der selektiven Adsorption großer organischer und somit hydrophober Schadstoffe (beispielsweise polychlorierte Biphenyle aus Abwässern oder Herbizide und Pestizide aus Trinkwässern) an. Weitere Einsatzgebiete liegen in der chromatographischen Stofftrennung^[GLU97] von Makromolekülen wie Proteinen oder DNS-Fragmenten. Die Einlagerung bestimmter Substanzen in mesoporöse Verbindungen ermöglicht die Übertragung der Struktur des Wirtes auf den Gast und damit die Herstellung

molekularer Drähte, von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften^{[GM91][HL94]} sowie von nanostrukturierten Halbleiterclustern, die Größenquantisierungseffekte aufweisen.^{[CDK95][CDK96]}

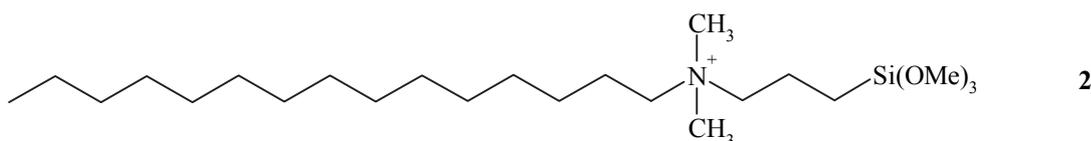
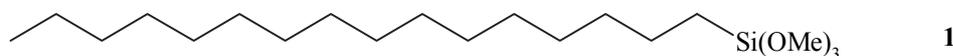
Will man die Eigenschaften der anorganischen Matrix variieren, bietet sich der Einsatz von Gemischen eines Tetraalkoxysilans mit einer weiteren Metallalkoxyverbindung an. Der Einbau von „Fremdatomen“ in das silicatische System führt dann zu einer Änderung der Materialeigenschaften. Verwendet man in der Synthese neben TEOS zum Beispiel ein Aluminiumtrioxid, so resultiert ein als Katalysator geeignetes, mesoporöses Produkt mit schwach Brönsted-sauren Zentren.

Eine zweite Möglichkeit, die Eigenschaften von M41S-Materialien zu variieren, ergibt sich aus der chemischen Natur der Porenwände: Wie bereits kurz skizziert, kommt in der Standardsynthese ein Tensid vom Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Typ zur Anwendung. Entfernt man dieses durch Extraktion oder Calcination, bleibt die mesoporöse Struktur zurück, deren Wände Silanolgruppen tragen. Eine denkbare Methode zur Modifizierung oder Funktionalisierung dieser Porenwände besteht dann beispielsweise in der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan (Hydrophobisierung) oder mit Trialkyl-/Triarylalkoxysilanen des Typs $R_3\text{-Si(OR')}_3$ (je nach Rest R Hydrophobisierung oder Funktionalisierung). Auf diese Weise lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Porenwände mesoporöser Materialien gezielt steuern und erweitern gleichzeitig deren Anwendungsmöglichkeiten über die oben beschriebenen Einsatzgebiete hinaus. In einem kurzen Vorgriff auf Abschnitt 2.4.3.2 seien hier zum Beispiel die Immobilisierung katalytisch aktiver Komplexe oder die Anbringung Schwermetall-komplexierender Liganden genannt.

Das zentrale Thema dieser Arbeit stellt gleichzeitig eine zweite Alternative zur Darstellung von M41S-Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften dar und beruht auf dem teilweisen Ersatz von $C_n\text{TMAHal/TEOS}$ durch spezielle Tenside beziehungsweise Silane vom Typ $R\text{-Si(OR')}_3$.^{[BSM96][FBM97]} Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, mesostrukturierte Materialien bereits während der Synthese direkt zu funktionalisieren und durch geeignete Wahl der organischen Gruppierung R die Eigenschaften des resultierenden anorganisch-organischen Composites zu beeinflussen. Der Vorteil eines solchen Syntheseansatzes liegt in der gleichmäßigen partiellen Belegung der Porenwände mit funktionellen Gruppen. Bei der postsynthetischen Modifizierung kann es, sofern der eingeführte Rest R groß ist, aufgrund von Diffusionshinderung zu einer nicht homogenen Belegung der Wände kommen. Weitere Vorzüge liegen in der Möglichkeit zum Aufbau gemischter Funktionalisierungen. Im allgemeinen muss allerdings davon ausgegangen werden, dass das Verhalten der eingesetzten Spezialsilane (Alkyl-

oder Aryltrialkoxysilane – XTAOS) aufgrund ihres Bauprinzips dem von Cotensiden (siehe Abschnitt 2.1) ähnelt und sie daher eine Beeinflussung oder Störung der empfindlichen micellaren Aggregation bewirken. Kapitel 4 setzt sich intensiv mit dieser Problematik auseinander.

Vorausgesetzt die Spezialsilane oder -tenside überstehen die Synthesebedingungen, lässt sich mit einer derartigen Strategie bereits während der hydrothermalen Synthese die Beschaffenheit der Porenoberfläche steuern. Eingesetzt werden können beispielsweise Spezialtenside des Typs **1** und **2**^{[E98][H00][RLP02]} oder Spezialsilane des allgemeinen Typs **3** (R = Alkyl/Aryl, R' = Methoxy/Ethoxy), die mit Hilfe ihrer Trialkoxysilyl-Ankergruppe kovalent an die Porenwände gebunden werden.



Nach der Extraktion des Tensids erhält man anschließend direkt mesoporöse Materialien mit modifizierten Oberflächen. Bei geeigneter Wahl des Restes R kann dieser beispielsweise zum Aufbau von Metallkomplexen innerhalb der mesostrukturierten Festkörper dienen. Verwendet man komplizierter aufgebaute organische Gruppen wie beispielsweise Azobenzole, so lassen sich deren photochrome Eigenschaften zur Entwicklung eines optisch schaltbaren Materials nutzen. Durch entsprechende Bestrahlung wird in dessen Poren zum Beispiel die Diffusion kleiner Moleküle steuerbar. Weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten eines derartigen Compositmaterials liegen in den Bereichen Datenspeicherung, Optoelektronik sowie photoaktive Sensoren.

Die grundlegenden Begriffe des Forschungsgebietes „poröse Festkörper“ sind in Kapitel 2 zusammengefasst. Im ersten Abschnitt werden die Eigenschaften tensidischer Systeme sowie lyotroper Flüssigkristalle vorgestellt. Anschließend findet sich ein Überblick über die Struk-

turen der wichtigsten Materialien vom M41S-Typ sowie eine zusammenfassende Diskussion weiterer verwandter Strukturen mit ebenfalls mesoporösem Charakter. Unterschiedliche mechanistische Modelle zur Bildung mesostrukturierter Materialien sowie eine vergleichende Übersicht stehen im Mittelpunkt des dritten Abschnitts. Abschließend wird ein Überblick über anorganische poröse Materialien gegeben. Neben der Vorstellung einiger Vertreter der Klasse makro- und mikroporöser Stoffe wird die Gruppe mesoporöser Substanzen, zu welcher Aero- und Xerogele sowie M41S-Materialien gehören, ausführlich beschrieben. Besondere Beachtung finden in diesem Abschnitt die Verbindungen vom M41S-Typ. Es wird zunächst ein Einblick in die standardmäßige Vorgehensweise bei der Synthese gegeben und verschiedene Strategien zur Optimierung der strukturellen Qualität diskutiert. Weitere Abschnitte beschäftigen sich mit den Möglichkeiten zur Variation von Porengrößen, der Darstellung neuartiger Morphologien sowie der Modifizierung der chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften. Abschließend werden einige mögliche Anwendungsgebiete für M41S-Materialien, wie beispielsweise die Katalyse, sowie einige Vertreter der Gruppe funktionalisierter, „intelligenter“ Systeme vorgestellt.

Sämtliche analytischen Methoden und Geräte, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, werden in Kapitel 3 erläutert. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Darstellung der theoretischen Grundlagen der Sorptionsanalyse, der UV-vis-Spektroskopie an Festkörpern und Flüssigkeiten sowie der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Kapitel 4 fasst die Arbeiten zur direkten Funktionalisierung mesostrukturierter Materialien während der Synthese zusammen. Im ersten Abschnitt wird ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben, die weiteren Unterkapitel beschäftigen sich mit der systematischen Untersuchung silicatischer Systeme durch die Erstellung von Synthesefelddiagrammen, detaillierten Reihenversuchen zum temperaturabhängigen Einbau von Phenyltrimethoxysilan (PTMOS) in mesoporöse Materialien, der Synthese verschiedener Compositmaterialien durch den Einsatz einer großen Zahl unterschiedlicher Spezialsilane, einer modellhaften Beschreibung der anorganisch-organischen Grenzschicht sowie der Darstellung eines optisch schaltbaren, azotensidischen Hybridmaterials.

In Kapitel 5 finden sich Arbeiten zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens fluoreszierender Terrylen- sowie Terrylendiimidfarbstoffe in der micellaren Matrix monolithischer sowie pulverförmiger mesostrukturierter Systeme.

Die Darstellung nanodimensionierter Silicium- und Germanium-Halbleiterpartikel mit Größenquantisierungseffekten steht im Mittelpunkt von Kapitel 6. Hier finden sich auch grundlegende Informationen über das spektroskopische Verhalten von Halbleiterpartikeln

sowie ein Überblick über verschiedene Veröffentlichungen, die den Einsatz von M41S-Materialien zur Darstellung nanodimensionierter Partikel beschreiben.

Abschließend werden die Ergebnisse der in den Kapiteln 4 bis 6 beschriebenen Arbeiten zusammengefasst dargestellt.

2 Grundlagen

2.1 Tenside und lyotrope Flüssigkristalle

2.1.1 Tenside

Tensidische Verbindungen sind in der Regel relativ einfach aufgebaut und bestehen aus einer unpolaren, hydrophoben Schwanzgruppe und einem polaren, hydrophilen Kopfteil. Die hydrophobe Gruppe wird meist durch eine Kohlenwasserstoffkette $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ (n etwa zwischen 6 und 22) gebildet, der hydrophile Kopfteil kann kationisch (beispielsweise Ammonium, alkylsubstituiertes Ammonium, Pyridinium), anionisch (z.B. Carboxylat, Phosphat, Sulfat, Sulfonat, Thiosulfat), zwitterionisch (z.B. Aminoxide, Betaine, Lecithine) oder nichtionisch (z.B. Polyglycoether, Polypeptide, Zuckertenside) sein. Aus diesem Aufbauprinzip ergeben sich die amphiphilen Eigenschaften tensidischer Verbindungen: Sie sind, insbesondere in Wasser, grenzflächenaktiv und reichern sich daher in den Grenzflächen einer wässrigen Phase an. Diese Grenzflächenadsorption führt unter anderem zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und der angrenzenden Phase und zur Ausbildung elektrischer Doppelschichten an den Grenzflächen. Beim Überschreiten einer charakteristischen Konzentration bilden Tensidmoleküle durch reversible Aggregation in der Lösung supramolekulare Molekülverbände, sogenannte Micellen. In deren Innerem befinden sich die hydrophoben Alkylketten, die keinen oder nur einen geringen Kontakt mit dem wässrigen Medium besitzen; auf der Außenseite sitzen die hydrophilen Tensidkopfgruppen, die die Micelle in Lösung halten. Die sich aus dem Flächenbedarf der Kopfgruppe und dem Volumen des aliphatischen Restes ergebende Krümmung der Grenzschicht Wasser/Micelle führt zur Bildung von Micellen unterschiedlicher Struktur (beispielsweise Kugeln, Zylinder, Scheibchen, Lamellen). In konzentrierten Tensidlösungen kommt es durch eine Verringerung des Abstandes zwischen den Micellen zur erhöhten Nahordnung und schließlich zur Bildung lyotroper flüssigkristalliner Phasen, die auch Fernordnung aufweisen.

2.1.1.1 Das Lösungsverhalten von Tensiden

Werden unpolare Moleküle in Wasser gelöst, so müssen Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden, wenn die zu lösenden Moleküle eine ausreichende Größe besitzen. Dies führt zu einer Entropieabnahme der Wasserkomponente, weil der Verlust von H-Brücken die Anordnungsvielfalt der entsprechenden Wasserstoffatome einschränkt. Zwar nimmt die Entropie des zu lösenden unpolaren Stoffes bei diesem Vorgang zu, sie kann aber, sofern das unpolare Molekül nicht in der Lage ist, H-Brücken auszubilden, die Entropieabnahme aus dem Verlust von Wasserstoffbrückenbindungen im Lösungsmittel Wasser nicht ausgleichen. Diese Situation wird als „hydrophober Effekt“ bezeichnet, tritt zum Beispiel bei *n*-Alkyltensiden mit Ketten aus mehr als 22 C-Atomen ein und ist auch für die äußerst geringe Löslichkeit vieler Kohlenwasserstoffe in Wasser verantwortlich.^{[BG94][H94]}

Werden Tenside in Wasser gelöst, kommt es zur Ausbildung einer energiereichen Grenzfläche zwischen den Wassermolekülen und den hydrophoben Resten der Tensidmoleküle. Die positive freie Enthalpie für diesen Vorgang wird durch die dem Betrag nach größere negative freie Enthalpie für die Lösung der hydrophilen Kopfgruppe aufgebracht. Ist die Gesamtenthalpie für diesen Vorgang jedoch positiv, ist das Tensid unlöslich. Eine Minimierung der Grenzfläche Wasser/Alkylkette kann auf zwei Wegen geschehen:

1. Tensidmoleküle werden so an die Phasengrenze des Wassers gedrängt, dass die hydrophilen Kopfgruppen in Kontakt mit dem Wasser bleiben, die hydrophoben Reste jedoch in die umgebende Phase (z.B. die Gasphase) hineinragen. Dieser Fall entspricht einer Adsorption der amphiphilen Teilchen an der Phasengrenzfläche.
2. Tensidmoleküle aggregieren reversibel zu Micellen. Die hydrophilen Kopfgruppen schirmen dabei zum einen die hydrophoben Gruppen im Micelleninneren von Wassermolekülen ab und halten zum anderen die Aggregate in Lösung. Diese Micellenbildung geht einher mit einer Entropiezunahme des Systems.

In Zusammenhang mit der Synthese silicatischer Mesostrukturen ist die Grenzflächenaktivität der Tenside nur von untergeordneter Bedeutung. Wesentlich wichtiger aus mechanistischen Gesichtspunkten ist hingegen ihre Fähigkeit zur Micellenbildung.

Geht man von einer stark verdünnten Lösung eines Tensids in Wasser aus, liegen die Tensidmoleküle in monomerer Form vor. Oberhalb einer substanzspezifischen Konzentration,

der sogenannten kritischen Micellenkonzentration CMC (*critical micelle concentration*), kommt es zu einer Aggregation von Tensidmolekülen und der Ausbildung von Micellen. Die Triebkraft dieser Micellenbildung ist eine Verkleinerung der energiereichen Grenzfläche Wasser/Kohlenwasserstoff und erfolgt erst bei einer Aggregation von 50 oder mehr Tensid-Monomeren, deren aliphatische Ketten den flüssigen Kern der Micelle bilden. Eine weitere Konzentrationserhöhung bewirkt im weiteren nur eine geringe Erhöhung der Konzentration nicht micellar gelöster Amphiphile. Vielmehr wächst nun die Zahl der Micellen und die Anzahl der Monomere pro Micelle steigt an. Zwischen den Micellen und den im umgebenden Medium gelösten Tensidmolekülen kommt es zu einem ständigen dynamischen Monomeren-austausch. Die Lebensdauer eines Monomeren im Inneren einer Micelle hängt dabei vor allem von der Länge der hydrophoben Kette, aber auch von der Struktur der jeweiligen Micelle ab und liegt zwischen wenigen und mehreren tausend Mikrosekunden.^[HU93]

2.1.1.2 Bildung von Tensidmicellen

In Abhängigkeit von der Tensidkonzentration liegen in wässriger Lösung unterschiedlich strukturierte Micellen vor. So können sphärische, stäbchen- und scheibchenförmige sowie lamellare Aggregate (Membranen) und Vesikel entstehen (Abbildung 2.1). Eine grundlegende

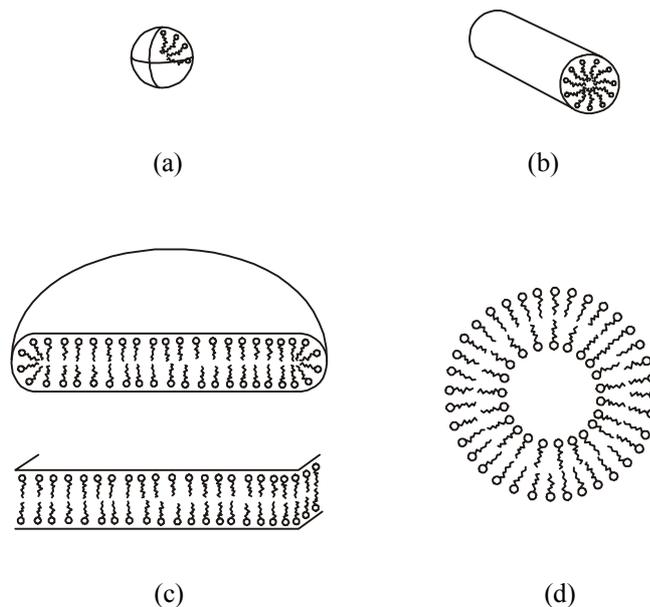


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung verschiedener Micellenformen. (a) sphärisch bzw. kugelförmig, (b) stäbchen- oder zylinderförmig, (c) scheibchenförmige Micelle und Doppellamelle (Membran), (d) Vesikel.

strukturelle Gemeinsamkeit aller Micellentypen, unabhängig von ihrer Form, ist der Durchmesser ihres hydrophoben Kerns: Da Hohlräume im Inneren der Micellen aus energetischen Gründen nicht auftreten können, kann der Durchmesser des Kerns die doppelte Länge eines gestreckten Kohlenwasserstoffschwanzes ($2l$) nicht überschreiten. Daher wird die räumliche Ausdehnung einer Micelle zumindest in einer Raumrichtung in der Größenordnung $2l$ liegen.^[BG94]

Deren Aufbau lässt sich aus der Tensidkonstitution und äußeren Parametern ableiten. Dazu wird ein Packungsparameter P eingeführt.^{[IMN76][191]}

$$P = \frac{V}{a \cdot l} \quad [2.1]$$

Das Volumen und die effektive Länge einer hydrophoben Gruppe im gestreckten Zustand sind dabei mit V und l gegeben, a bezeichnet den effektiven Platzbedarf einer hydrophilen Gruppe. V und l sind durch den Aufbau des Tensidmoleküls vorgegeben, während a auch von sterischen und elektrostatischen Einflüssen der Kopfgruppe bestimmt wird und beispielsweise in hohem Maße von der Ionenstärke der umgebenden wässrigen Lösung abhängt. Aus diesem Grund kann a Werte annehmen, die wesentlich größer als die geometrische Querschnittsfläche einer Tensidkopfgruppe sind (Abbildung 2.2). Das Gesamtvolumen sowie die gesamte Oberfläche einer Micelle ergibt sich aus der Aggregationszahl n (Anzahl der Tensidmoleküle in einer Micelle) und beträgt $n \cdot V$ beziehungsweise $n \cdot a$.

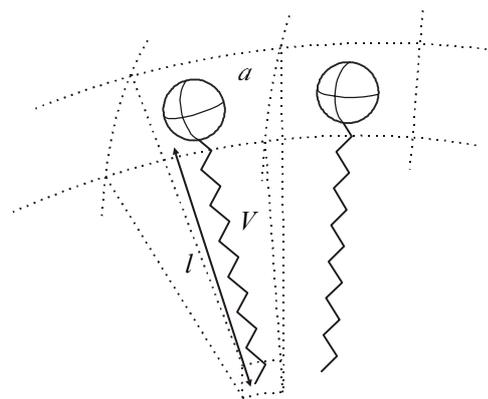


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung der geometrischen Situation eines Tensidmoleküls in einer Micelle. a : effektiver Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe, l respektive V : Länge und Volumen der hydrophoben Gruppe im gestreckten Zustand.

Eine Kugelmicelle besitzt ein Volumen $V_{\text{Kugel}} = 4/3 \pi r^3 = n \cdot V$ und eine Oberfläche $A_{\text{Kugel}} = 4 \pi r^2 = n \cdot a$. Der Radius r einer Kugelmicelle wird durch die Länge l des Kohlenwasserstoffrestes bestimmt und kann höchstens so groß sein wie die Länge der all-*trans*-Konformation der aliphatischen Gruppe. Daher gilt für den Radius: $r \leq l$. Für den Packungsparameter sphärischer Micellen ergibt sich dann: $P \leq 1/3$. Kugelmicellen bilden sich vorwiegend bei Tensiden, deren hydrophile Gruppen aufgrund gegenseitiger elektrostatischer Abstoßung einen hohen effektiven Platzbedarf a aufweisen, insbesondere also bei ionischen Tensiden mit stark dissoziierenden Gegenionen, und mit nicht sehr voluminösen hydrophoben Gruppen. Die effektive Form des Amphiphils lässt sich sehr gut mit der Form eines spitzen Konus vergleichen. Die räumliche Ausdehnung derartiger isometrischer Aggregate wird in erster Näherung nur von der Länge der aliphatischen Gruppen bestimmt und ist praktisch unabhängig von der Art der hydrophilen Gruppe oder Parametern wie Tensidkonzentration, Ionenstärke und Temperatur. Bei steigender Tensidkonzentration oder Ionenstärke bleibt zunächst folglich die Aggregationszahl n und damit die Größe der Micellen konstant; die Zahl der Aggregate hingegen nimmt zu.

Analoge geometrische Überlegungen ergeben für zylindrische (stäbchenförmige) Micellen einen Packungsparameter $P \leq 1/2$. Anisometrische Aggregate bilden sich aus Kugelmicellen aufgrund einer dichter werdenden Packung hydrophiler Kopfgruppen. Dabei kann die Krümmung der Micellenoberfläche nicht mehr aufrecht erhalten werden und der Molekülverband wächst in einer Dimension. Gleichzeitig wird durch dieses Wachstum die Kontaktfläche zwischen Wasser und den Alkylresten verringert. Die effektive Form eines Tensidmoleküls im Verband entspricht in diesem Fall der eines stumpfen Konus. Die kleinere Achse der entstehenden Stäbchen ist wiederum praktisch unabhängig von der Tensidkonzentration, der Ionenstärke und der Temperatur und liegt in der Größenordnung $2l$; hingegen erfolgt mit steigendem Tensidanteil ein Wachstum der Micelle in Richtung der größeren Achse. Deren Abmessung übersteigt die Alkylkettenlänge l jetzt also um ein Vielfaches. Bei steigender Aggregationszahl n bleibt die Zahl der Micellen nun konstant.

Bei ionischen Tensiden ist der Platzbedarf der Kopfgruppen infolge gegenseitiger elektrostatischer Abstoßung wesentlich größer als der geometrische Querschnitt der Alkylketten. Eine Verringerung der vorhandenen repulsiven Kräfte lässt sich durch eine Steigerung der Ionenstärke erzielen – entweder durch Erhöhung der Tensidkonzentration oder durch Salzzugabe. Die resultierende Abnahme des effektiven Platzbedarfs a der Kopfgruppen führt zu einem Anstieg des Packungsparameters P und folglich zur Bildung einer Micelle mit geringerer Grenzschichtkrümmung. Dieses Verhalten lässt sich bei einer Reihe von Tensiden

beobachten, die an der CMC zunächst Kugelmicellen ausbilden. Eine Erhöhung der Ionenstärke bewirkt einen Übergang zu stäbchenförmigen Aggregaten.^{[T72][KHR82]} Dieser Übergang bei einer zweiten charakteristischen Konzentration wird Übergangskonzentration C_t oder CMC_2 genannt.

Die Bildung von Scheibchen oder lamellaren Aggregaten erfolgt bei $P \leq 1$. Derartige Packungsparameter werden von Tensidsystemen mit kleinen hydrophilen Kopfgruppen und voluminösen hydrophoben Alkylketten ermöglicht (das Amphiphil liegt in diesen Systemen also näherungsweise als Zylinder vor) und werden daher vor allem bei nichtionischen Tensiden beobachtet. Prinzipiell erfolgt die Ausbildung lamellarer Micellen allerdings auch bei ionischen Tensiden und hohen Ionenstärken. Die Minimierung der Wechselwirkung zwischen Wasser und den hydrophoben Gruppen wird in beiden Fällen durch eine weitere Verringerung des Kopfgruppenabstandes erreicht und resultiert in einem scheibchenförmigen Micellenwachstum. Neben diesen Scheibchenmicellen kommt es auch zur Bildung planarer, hochgeordneter Membranen aus einer Doppelschicht von Tensidmolekülen oder von kugelförmigen Ein- oder Multischicht-Vesikeln (Liposomen). Geschlossene Einschichten-Vesikel, bei denen die aus den Tensidmolekülen gebildete Membran einen wassergefüllten Raum umschließt und die als einfachstes Modell lebender Zellen dienen können, besitzen typischerweise Durchmessern zwischen 200 und 300 Å, unter bestimmten Bedingungen kann ihre Größe allerdings auch bis zu 10 µm betragen. Die Dicke der entstehenden Tensiddoppelschichten ist bei allen lamellaren Aggregaten und auch bei Vesikeln wiederum von der Größenordnung $2l$, während die Ausdehnung in den anderen beiden Raumrichtungen im Verhältnis „unendlich“ groß sein kann. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über mögliche Packungsparameter micellarer Aggregate, die erwartete Struktur der lyotropen Phase und Beispiele für entsprechende Strukturen aus dem Bereich silicatischer mesoporöser Materialien.

Tabelle 2.1. Tensid-Packungsparameter P , erwartete Struktur sowie Beispiele für derartige Strukturen mesoporöser Materialien (siehe Abschnitt 2.2).

P	erwartete Struktur	Beispiel
1/3	kubisch ($Pm\bar{3}n$)	SBA-1
1/2	hexagonal ($p6m$)	MCM-41, FSM-16, SBA-3
1/2 - 2/3	kubisch ($Ia\bar{3}d$)	MCM-48
1	lamellar	MCM-50

Überwiegt allerdings der Platzbedarf der hydrophoben Gruppe des Amphiphils, so werden Micellenformen gebildet, die invers zu den oben beschriebenen Systemen sind (Packungsparameter $P > 1$). In diesen Aggregaten bilden vorhandenes Wasser sowie die hydrophilen Kopfgruppen das Micelleninnere, während die aliphatischen Reste die Micellenzwischenräume ausfüllen. Derartige Verbände treten beispielsweise in Wasser-Öl-Mischungen auf.

2.1.2 Lyotrope Mesophasen

Thermodynamisch stabile Phasen, deren Aggregatzustand zwischen den klassischen Ordnungszuständen flüssig und fest liegt, werden als Mesophasen bezeichnet. Im Gegensatz zur Lösung weisen Verbände von Tensidmolekülen in derartigen flüssigkristallinen Systemen bereits eine ausgeprägte Fernordnung auf. Aus diesem Grund besitzen diese Aggregate anisotrope Eigenschaften von Kristallen und gleichzeitig die Fluidität isotroper Flüssigkeiten. Moleküle, die wegen ihrer anisometrischen Form die Bildung von Mesophasen ermöglichen, werden als Mesogene bezeichnet. Im Gegensatz zu den sogenannten thermotropen Flüssigkristallen nicht-amphiphiler Moleküle, in denen die Phasenumwandlung *Kristall – Flüssigkristall – isotrope Flüssigkeit* allein durch Variation der Temperatur induziert wird, entstehen lyotrope Flüssigkristalle in Lösungen amphiphiler Moleküle auch durch eine Veränderung der Tensidkonzentration. Die Bausteine der thermotropen Einkomponenten-Mesophasen sind einzelne Moleküle mit geringer Flexibilität (beispielsweise Benzolderivate oder Komplexe von Metallen mit organischen Liganden wie Carboxylaten, Polyaminen oder Pyridin- und Phthalocyaninderivaten^[GM91]) oder anorganisch-organische Hybridmaterialien,^[EMG00] lyotrope Flüssigkristalle hingegen bestehen im allgemeinen aus hoch flexiblen Molekülaggagaten.

Abbildung 2.3 zeigt die Orientierung von Atomen beziehungsweise Molekülen in Kristallen, Flüssigkeiten und thermotropen Flüssigkristallen. Die Ovale stellen dabei relativ kleine, mesogene Moleküle dar (siehe Abbildung 2.4 a).

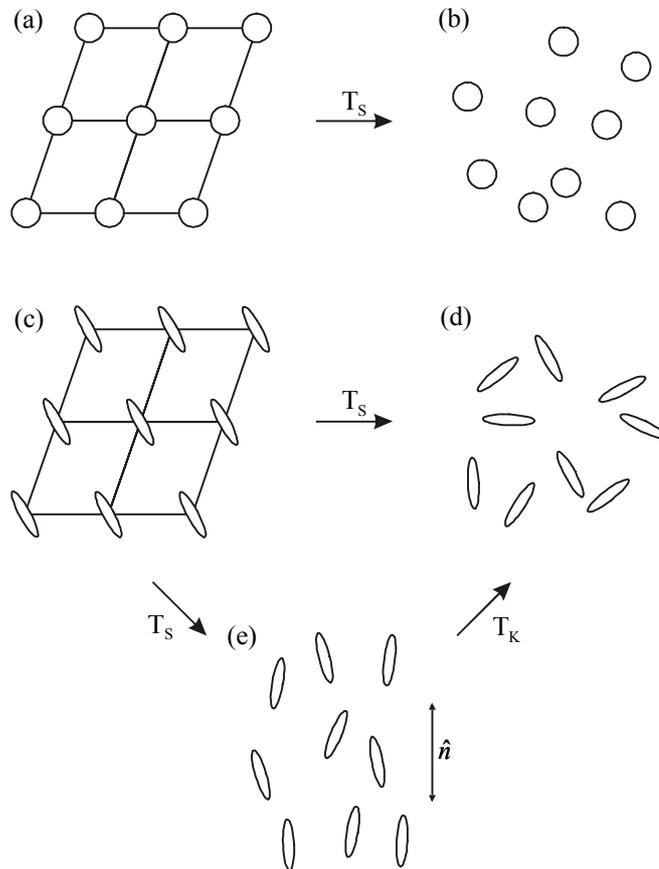


Abbildung 2.3. Positions- und Orientierungsfernordnungen in Kristallen [(a) und (c)], Flüssigkeiten [(b) und (d)] sowie in Mesophasen (e). Der Direktor \hat{n} bezeichnet die einheitliche Vorzugsorientierung in einer flüssigkristallinen Phase;^[H99] weitere Erläuterungen im Text.

In einem Kristall besitzen Gitterbausteine (Atome oder Moleküle) eine bestimmte Positionsfernordnung (Abb. 2.3 a). Oberhalb seiner Schmelztemperatur T_s entsteht aus diesem Kristall eine isotrope Flüssigkeit mit einer statistischen Verteilung der Teilchen (Abb. 2.3 b). Besitzen die Kristallbausteine eine von der Kugelform abweichende Gestalt, weist das Gitter neben der Positions- auch eine Orientierungsfernordnung auf (Abb. 2.3 c). Hieraus resultiert beispielsweise die Anisotropie physikalischer Eigenschaften (z.B. Doppelbrechung). Die Schmelze dieses Kristalls stellt eine isotrope Flüssigkeit anisometrischer Teilchen dar, sie besitzt also weder Positions- noch Orientierungsfernordnung (Abb. 2.3 d). In thermotropen, flüssigkristallinen Mesophasen weisen die Moleküle zwar keine Positionsfernordnung auf, allerdings führt das Vorhandensein einer Vorzugsorientierung der Bausteine zu der von kristallinen

Festkörpern bekannten Anisotropie physikalischer Eigenschaften (Abb. 2.3 e). Oberhalb der Klärtemperatur T_K geht der Flüssigkristall in die isotrope Flüssigkeit über.

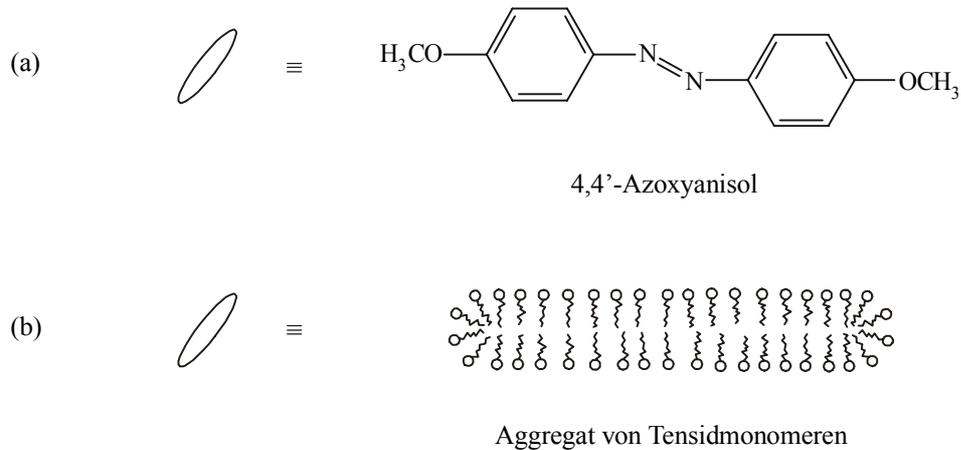


Abbildung 2.4. (a) anisometrische Moleküle als Strukturbausteine thermotroper Flüssigkristalle (Beispiel), (b) anisometrische Molekülaggregate als Strukturbausteine lyotroper Flüssigkristalle.^[H99]

Auch Aggregationen mehrerer Moleküle, wie sie zum Beispiel Micellen darstellen, können als mesogene Bausteine fungieren; Bedingung hierfür ist natürlich eine anisometrische, also von der Kugelform abweichende Gestalt. Aus diesem Grund ist Abbildung 2.3 e daher sowohl für langgestreckte Moleküle einkomponentiger Phasen als auch für lyotrope Flüssigkristalle stäbchenförmiger Micellen in Lösung gültig. In letzterem Fall stellen die Ovale dabei anisometrische Molekülaggregate als Strukturbausteine lyotroper Flüssigkristalle dar (Abbildung 2.4 b).

Lyotrope Mesophasen existieren im Konzentrationsbereich zwischen isotroper (micellarer) Lösung und kristallinem Tensid und weisen aufgrund der hohen Variabilität der supramolekularen Tensidaggregate eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen auf. Im Gegensatz zu den thermotropen Mesophasen, die keine Positionsfernordnung aufweisen, lassen sich lyotrope Flüssigkristalle sehr gut nach dem Grad der Positionsfernordnung einteilen (siehe Abbildung 2.5):

- Nematische Phasen ohne Positionsfernordnung

Diese Phasen sind niederviskos und weisen eine im zeitlichen Mittel parallele Anordnung stäbchen- oder scheibchenförmiger Micellen oder biaxialer Systeme auf (Abb. 2.5 a, b und c). In polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigen diese optisch anisotropen Phasen die für sie typische Schlierentextur.

- Lamellare Phasen mit eindimensionaler Positionsfernordnung

Solche optisch anisotropen, niederviskosen Mesophasen bestehen aus Scheibchenmicellen, die in Schwerpunktebenen eingerückt und dort statistisch verteilt sind (Abb. 2.5 d), oder aus im Prinzip unendlich ausgedehnten Tensiddoppelschichten (Abb. 2.5 e).

- Hexagonale oder rektangulare Phasen mit zweidimensionaler Positionsfernordnung

In derartigen hochviskosen Systemen wird ein zweidimensionales, hexagonal oder rektangulär^[W68] strukturiertes Gitter aus stäbchenförmigen Micellen aufgebaut. Da die Stäbchen eine Vorzugsorientierung besitzen, sind solche Phasen optisch anisotrop (Abb. 2.5 f und g).

- Kubische Phasen mit dreidimensionaler Positionsfernordnung^{[L89][F90]}

Die optisch isotrope, kubische Phase (Raumgruppe $Pm\bar{3}n$)^{[CS90][AAD93][DGM93]} ist ebenfalls hochviskos und wird aus diskreten, sphärischen oder schwach anisometrischen Micellen gebildet (Abb. 2.5 h). Wird das Gitter aus einer kontinuierlichen Tensiddoppelschicht und einer ebenfalls kontinuierlichen Lösungsmittelkomponente aufgebaut,^{[SC86][MLD88]} spricht man von einer bikontinuierlichen, optisch isotropen Struktur (Abb. 2.5 i, Raumgruppe $Im\bar{3}m$).^{[LTG68][F73][L89][CS90]}

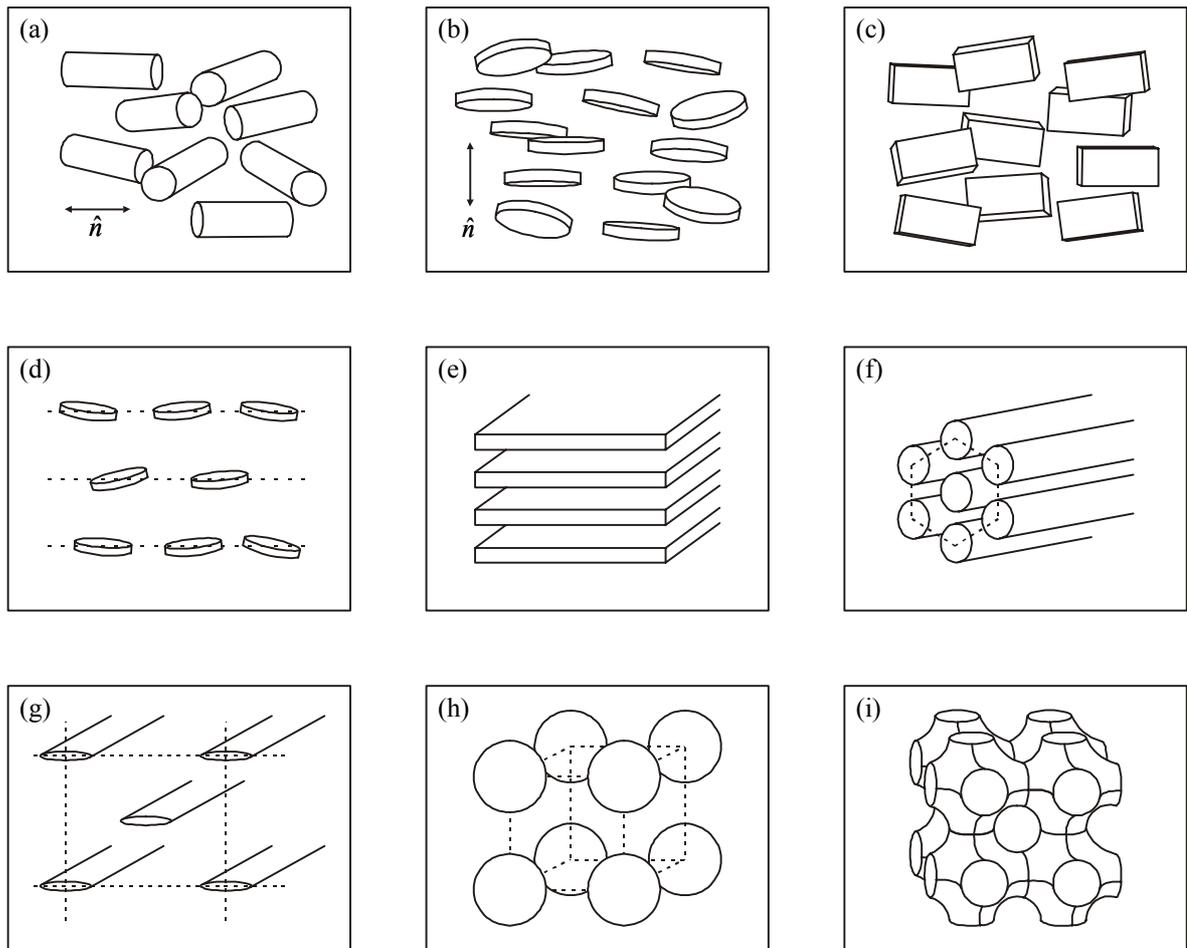


Abbildung 2.5. Schematische Darstellung lyotroper Mesophasen. (a) nematische Phase aus Stäbchenmicellen, (b) nematische Phase aus Scheibchenmicellen, (c) nematische Phase aus biaxialen Micellen, (d) lamellare Phase aus individuellen Scheibchenmicellen, deren Schwerpunkte in Ebenen eingerückt sind, (e) lamellare Phase aus unendlich ausgedehnten Tensiddoppelschichten, (f) hexagonale Phase aus langen Stäbchenmicellen, (g) rektangulare Phase, (h) kubische Phase aus Kugelmicellen, (i) bikontinuierliche kubische Phase.^{[H94][H99-2]}

Die Benennung lyotroper flüssigkristalliner Strukturen erfolgt im allgemeinen durch lateinische Grossbuchstaben. Die in Tabelle 2.2 aufgeführten Kurzbezeichnungen entstammen zum Großteil einer von Tiddy eingeführten Systematik.^[T80]

Tabelle 2.2: Kurzbezeichnungen lyotroper flüssigkristalliner Strukturen.

Phasenstruktur	Bezeichnung
isotrop bzw. invers isotrop	L ₁ bzw. L ₂
bikontinuierlich isotrop (Schwamm)*	L ₃
nematisch, stäbchenförmige Aggregate	N _C
nematisch, scheidchenförmige Aggregate	N _D , N _L
hexagonal bzw. invers hexagonal	H ₁ bzw. H ₂
rektangular	R
kubisch bzw. invers kubisch (Kugelmicellen)	I ₁ bzw. I ₂
kubisch bzw. invers kubisch (bikontinuierlich)	V ₁ bzw. V ₂
lamellar**	L _α
Gel***	L _β , L _{β'}

* Die Schwammphase ist eine bikontinuierliche Phase, in der ein zusammenhängendes Röhrensystem aus Tensiddoppellamellen wie ein Schwamm das Wasser durchzieht. Sie wird vorwiegend in ternären Systemen aus Wasser, Tensid und einem Cotensid (amphiphile, nicht-micellenbildende Moleküle) gebildet (siehe auch Abbildung 2.11).^[HU95]

** In lamellaren Phasen L_α sind die hydrophoben Bestandteile aus ungeordneten (quasi-flüssigen) tensidischen Alkylketten aufgebaut.

*** In Gel-Phasen (L_β)^[W68] befinden sich die tensidischen Alkylketten in der all-*trans*-Konformation (quasi-fester Aggregatzustand); sind die kristallinen Alkylketten gegen die Schichtnormale der lamellaren Micelle verkippt, spricht man von L_{β'}-Phasen.

Betrachtet man die Bildung lyotroper Flüssigkristalle, so wird augenscheinlich, dass zwei Eigenschaften eines bestimmten Tensids die Gestalt der Mesophase maßgeblich beeinflussen. Diese sind im Einzelnen:

- Die Größe der Abstoßungskräfte zwischen benachbarten Kopfgruppen an der Grenzfläche Tensid/Wasser. Wichtige Faktoren sind in diesem Zusammenhang die Stärke der Hydratation der Kopfgruppe, die sterischen Bedürfnisse der Kopf- sowie Schwanzgruppe und die Ladung der einzelnen Tensidmoleküle* (neutral, gleich- oder ungleichsinnig).
- Die Größe der Kontaktfläche Alkylkette/Wasser und der Grad der konformativen Fehlordnung im aliphatischen Rest. Beide Faktoren werden durch die geometrischen Abmessungen einer oder mehrerer Schwanzgruppen sowie deren Sättigungsgrad beeinflusst.

Betrachtet man den Gesamteffekt, der sich aus den unterschiedlichen Vorgaben auf die Struktur einzelner lyotroper Mesophasen ergibt, so lässt sich folgendes grundlegendes Szenario skizzieren: Erhöht man die Tensidkonzentration oder den Salzgehalt (Zunahme der Ionenstärke), die Zahl der Alkylketten pro Kopfgruppe, die Länge des aliphatischen Restes oder dessen Zahl ungesättigter Zentren, erfolgt in einem System ein kontinuierlicher Übergang von der sphärischen micellaren Lösung zum hexagonalen und lamellaren Flüssigkristall und schließlich zu inversen hexagonalen Mesophasen und inversen sphärischen Micellen. In einigen amphiphilen Systemen kommt es außerdem zur Bildung kubischer Flüssigkristalle. Natürlich lässt sich dieses Modell nicht auf jedes beliebige System übertragen und selbstverständlich tauchen nicht in allen Fällen sämtliche Phasen auf; entscheidend ist jedoch, dass entsprechend dem in Abschnitt 2.1.1.2 skizzierten Ansatz, einhergehend mit einem steigenden Packungsparameter P , die Krümmung der Grenzschicht Tensid/Wasser stetig abnimmt.

Abbildung 2.6 zeigt beispielhaft das Phasendiagramm des binären Systems Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($C_{16}TMABr$)/Wasser. Unterhalb der kritischen Micellenkonzentration CMC liegen alle Tensidmoleküle monomer gelöst vor. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration über die CMC hinaus bewirkt eine Aggregation amphiphiler Moleküle zu sphärischen Micellen (L_1 -Phase). Die Konzentration der monomer gelösten Moleküle bleibt

* Ein interessantes Verhalten zeigen in diesem Zusammenhang salzfreie Gemische einkettiger kationischer und anionischer Tenside in Wasser. Durch Selbstorganisation von Tensiddoppelschichten entstehen in diesem Fall hohle Aggregate mit einer regelmäßigen, ikosaedrischen Struktur und einer Größe von etwa einem Mikrometer.^[DDG01]

dabei näherungsweise konstant. Wird nun durch weitere Tensidzugabe die Ionenstärke des Gemisches erhöht, erfolgt bei der CMC_2 der Übergang von Kugelmicellen in stäbchenförmige Aggregate. Erhöht sich nun die Anzahl der zylinderförmigen, isotrop dispergierten Micellen, führen repulsive Kräfte zwischen diskreten Aggregaten zur Ausbildung einer Positionsordnung. Eine Minimierung gegenseitiger Wechselwirkungen und eine Maximierung des intermicellaren Abstands hat die Formierung der hexagonalen Phase H_1 zur Folge.* Die

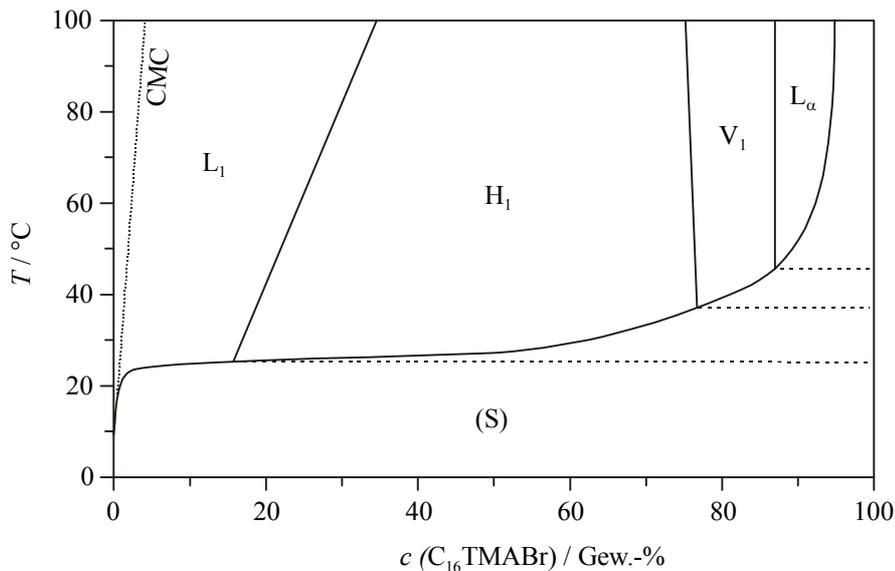


Abbildung 2.6. Phasendiagramm von Hexadecyltrimethylammoniumbromid in Wasser. CMC: kritische Micellenkonzentration, L_1 : isotrope Lösung, H_1 : hexagonale Mesophase, V_1 : bikontinuierliche kubische Phase ($Ia\bar{3}d$), L_α : lamellare Phase, (S) steht für kristallines Tensid.^{[WJ88][APA89]}

einzelnen Micellen sind jetzt regelmäßig angeordnet. Zu höheren Tensidkonzentrationen hin schließt sich die bikontinuierliche, kubische Mesophase V_1 an. Wird der Anteil der amphiphilen Komponente weiter vergrößert, entsteht die lamellare Phase L_α („neat phase“). Der Phasenübergang *sphärische isotrope Micellen – zylindrische isotrope Micellen – H_1 – V_1 – L_α* entspricht einer stetigen Abnahme der Grenzschichtkrümmung des binären Systems $C_{16}TMABr$ /Wasser mit steigendem Tensidgehalt und steht damit in Einklang mit dem oben geschilderten Modell.

* Der in diesem Zusammenhang im angelsächsischen Sprachraum gebräuchliche Ausdruck „middle soap“ ist historisch bedingt und begründet durch die Abfolge des Auftretens dieser Phase im Herstellungsprozess von Seifen.

Die Generierung binärer Phasendiagramme unter Einbeziehung geometrischer und elektrostatischer Eigenschaften eines Tensids ohne ergänzende experimentelle Untersuchungen gestaltet sich generell schwierig und liefert in den meisten Fällen lediglich grobe Schemata. Noch kompliziertere Verhältnisse sind in Mehrkomponentensystemen zu erwarten, in denen der Zusatz von Cotensiden oder anderen organischen Molekülen zur Bildung völlig neuer Mesophasen führt.^{[EMF69][FKL91]}

In dieser Arbeit werden kationische Tenside als Template in der Synthese silicatischer Materialien verwendet. Die Darstellung dieser Mesostrukturen erfolgt meist im basischen Reaktionsmedium und führt somit bereits durch Salzeintrag zu einer Veränderung der Grenzflächenkrümmung und somit zu einer Störung des empfindlichen binären Systems Tensid/Wasser. Durch die Hydrolyse des als Silicatquelle eingesetzten Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilans werden Alkohol und verschiedene mehrfach negativ geladene, silicatische Spezies in das Reaktionsgemisch eingebracht. Letztere dienen im ersten Reaktionsschritt als Gegenionen der kationischen Tensidkopfgruppen und reduzieren repulsive elektrostatische Wechselwirkungen benachbarter Tensidkopfgruppen: die effektive Debye-Länge (die charakteristische Ausdehnung der diffusen Ionendoppelschicht), deren Größe umgekehrt proportional zur Ladung der gelösten Teilchen ist, nimmt ab;^[FAO97] der entstehende Alkohol führt zu einer Hemmung der Micellenbildung.^{[AMO98][AMO98-2]} Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Parameter gestaltet sich eine quantitative Betrachtung des Gesamtsystems Tensid/Wasser/Silicat/Alkohol/Base außerordentlich schwierig. Wird während der Synthese zusätzlich eine Funktionalisierung des silicatischen Materials durch Einsatz eines Trialkoxysilans erzielt, ist ebenfalls eine Beeinflussung der Grenzflächenkrümmung (beispielsweise durch Solubilisierung im Micelleninneren) und der daraus resultierenden Gestalt der Mesostruktur zu erwarten.

2.2 Mesostrukturierte silicatische Phasen

Die Synthese mesostrukturierter, silicatischer Materialien kann durch die Wahl des Tensids, der Silicatquelle, die im Synthesegel vorhandenen Ionen und den pH-Wert gesteuert werden. Aus diesen Parametern ergeben sich unterschiedliche und unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen anorganischer und organischer Spezies sowie gelösten Ionen (siehe dazu beispielsweise Abschnitt 2.3.1). Ganz allgemein wird unterschieden zwischen den im basischen Reaktionsmedium hergestellten M41S-Materialien und den im stark sauren Milieu synthetisierten APMs (*acid-prepared mesostructures*). In den folgenden Abschnitten werden die Synthese und Strukturen von MCM-41,^{[KLR92][BVR92][AKM94]} MCM-48,^{[KLR92][BVR92][SSA95]} MCM-50,^{[KLR92][BVR92]} SBA-1,^[HMC94-2] SBA-2^[HLP95] und LMU-1^[BGH97] (KIT-1)^[RKK96] ausführlich beschrieben und einige weitere interessante Materialien kurz erwähnt. Die Akronyme MCM, SBA, LMU und KIT stehen für „Mobil’s Composition of Matter“, „Santa Barbara“, „Ludwig-Maximilians-Universität“ sowie „Korea Advanced Institute of Science and Technology“.

2.2.1 MCM-41

Die bei kleinen Winkeln auftretenden Röntgenbeugungsreflexe dieses Materials lassen sich einer hexagonalen Elementarzelle zuordnen. Wie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, weist diese Phase ein System regelmäßig hexagonal angeordneter, eindimensionaler Kanäle mit $P6mm$ -Symmetrie auf,^{[KLR92][BVR92][AKM94][CL95]} die durch die von den Tensidmolekülen gebildeten Micellen entstehen. Dieses Bauprinzip führt dazu, dass im zugehörigen Diffraktogramm keine Reflexe mit einer Komponente entlang der c -Achse beobachtet werden.

Der Durchmesser der entstehenden Kanäle hängt vom verwendeten Tensid ab, dessen Alkylkette aus sechs bis 16 Methylengruppen bestehen kann. Zusätzlich aufweiten lässt sich der Kanaldurchmesser durch den Zusatz organischer Expander-moleküle (beispielsweise Mesitylen) zum Synthesegel, so dass Porendurchmesser zwischen 20 und 80 Å erzielt werden

können. Der zwischen den Kanälen befindliche Raum wird durch weitgehend amorphes* Siliciumdioxid gefüllt,^{[CLD93][PFH97][FBW95]} dessen Wandstärke normalerweise sieben bis neun Å beträgt.^{[SMS94][BS93]}

Durch eine Calcination des templathaltigen Materials erhält man ein mesoporöses Material mit spezifischen Oberflächen von mehr als $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porenvolumina im Bereich zwischen 0.7 und $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die Stabilität und Strukturierungsgüte (hinsichtlich einer engen Porenweitenverteilung und einer regelmäßigen Anordnung der Poren) des Materials lassen sich durch die Synthesedauer, die Reaktionstemperatur, den pH-Wert, den Zusatz von Hilfsstoffen (beispielsweise Salzen), postsynthetische Nachbehandlung sowie die Zusammensetzung des Synthesegels steuern. Eine schematische Darstellung der Struktur ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

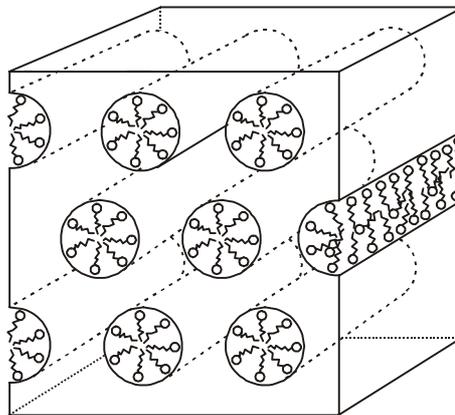


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Struktur von MCM-41.

2.2.2 MCM-48

Aufgrund seines Röntgenpulverdiffraktogramms ordnet man MCM-48 der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ zu.^[SSA95] Die Struktur wird von zwei einander durchdringenden, dreidimensionalen Kanalsystemen ausgebildet, die das jeweilige Enantiomer des anderen darstellen. Beide Netzwerke, deren Topologie sich schematisch als Gitter kleiner, untereinander verbundener Stäbchen darstellen lässt, besitzen keine Verbindung untereinander. Auch mathematisch lässt sich diese Struktur herleiten: die Trennfläche zwischen

* Neue Forschungsergebnisse beschreiben in diesem Zusammenhang die Darstellung eines mesoporösen Hybridmaterials mit kristallähnlicher Wandstruktur.^[IGO02]

strukturdirigierendem Tensid und Siliciumdioxidphase entspricht einer gyroiden Minimalfläche.^[AA96]

Die Synthese von MCM-48 gestaltet sich schwierig und ist nur innerhalb eines engen Edukt-Konzentrationsbereichs problemlos. Zu niedrige Basenkonzentration führt beispielsweise zur Darstellung von MCM-41, bei zu hohen Synthesedauern erhält man eine lamellare Mesostuktur.^[RAZ97] Sicherere Ergebnisse können beim Einsatz von Geminitensiden* des Typs $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ als strukturdirigierendes Agens erzielt werden.^[VMM98] Eine schematische Darstellung der Struktur zeigt Abbildung 2.8.

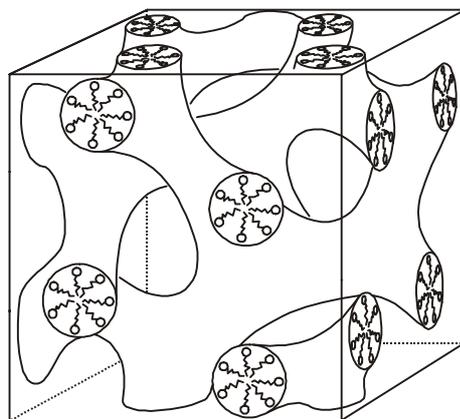


Abbildung 2.8. Schematische Darstellung der Struktur von MCM-48.

Bekannt ist auch eine interessante kristalline Morphologie des MCM-48. Aus einem Synthesegel, das neben einer Natriumsilicatlösung und $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ einen Alkohol enthält (z.B. Methanol, Ethanol, 2-Methylpropan-2-ol), lässt sich nach 16-stündigem Erhitzen auf $140\text{ }^\circ\text{C}$ ein Produkt isolieren, das kubische Strukturierung aufweist und dessen Kristallform einem gemäß eines Rhombendodekaeders abgestumpften Oktaeder entspricht.^[KKR98]

* Unter Geminitensiden mit der allgemeinen Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_s\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ versteht man Tensidmoleküle mit zwei ionischen Kopfgruppen, die durch einen hydrophoben Spacer variabler Länge verbunden sind und deren Kopfgruppen (mehrere) hydrophobe Schwanzgruppen (auch unterschiedlicher Länge) tragen.

2.2.3 Lamellare Struktur und MCM-50

Die lamellare, silicatische Phase besteht aus sich abwechselnden organischen und anorganischen Schichten^{[KLR92][BVR92][VSK94]} und entspricht in ihrem Aufbau der analog strukturierten, lyotropen flüssigkristallinen Phase. Die Tensidmoleküle liegen dabei zumeist parallel zueinander ausgerichtet in einer Doppelschicht vor und führen zu einem Abstand zwischen den silicatischen Schichten, der etwa der doppelten Tensidkettenlänge entspricht. Die Schichten weisen eine entlang der *a*- und *b*-Achse im Prinzip unendliche Ausdehnung auf und besitzen keinerlei periodisches Muster, daher treten im Diffraktogramm nur (00*l*)-Reflexe auf.

Das Material entsteht bei geringen Tensid- und Silicatkonzentrationen im Synthesegel und insbesondere bei langen Reaktionszeiten. Weil bei der Calcination des lamellaren Materials das als Abstandshalter zwischen den Schichten wirkende Tensid entfernt wird, kollabiert die Struktur und es bleibt amorphes Siliciumdioxid zurück. In Abbildung 2.9 ist die schematische Darstellung der Struktur zu sehen.

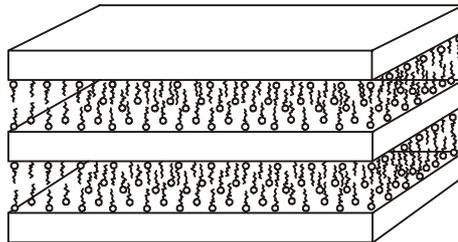


Abbildung 2.9. Schematische Darstellung der lamellaren Struktur.

Führt man eine postsynthetische Behandlung der lamellaren Phase mit Tetraethoxysilan (TEOS) durch, so erhält man die stabilisierte lamellare Phase MCM-50.^[VKR96] Diese besitzt offensichtlich Verstrebungen zwischen den einzelnen Silicatschichten und behält daher auch nach der Calcination ihre Struktur bei.

2.2.4 LMU-1

Diese Mesostruktur besitzt ein ungeordnetes Porensystem, das vermutlich dreidimensional vernetzt ist und der lyotropen L₃-Phase ähnelt. Man kann sich die Struktur auch als unregelmäßig kollabierte MCM-48-Struktur vorstellen. Sie wurde beim systematischen Erstellen von

Synthesefelddiagrammen entdeckt^[G95] und entsteht hauptsächlich bei hohen Siliciumdioxid- und niedrigen Kaliumhydroxidkonzentrationen aus Lösungen, die außerdem Alkyltrimethylammoniumbromid-Tenside enthalten.^[BGH97]

Das Röntgenpulverdiffraktogramm ähnelt dem lamellarer beziehungsweise kubischer Phasen und weist zwei bis drei relativ breite Reflexe auf. Im Gegensatz zu lamellaren Mesostrukturen bricht jedoch das Material beim Calcinieren nicht zusammen. Eine schematische Darstellung der Struktur findet sich in Abbildung 2.10.

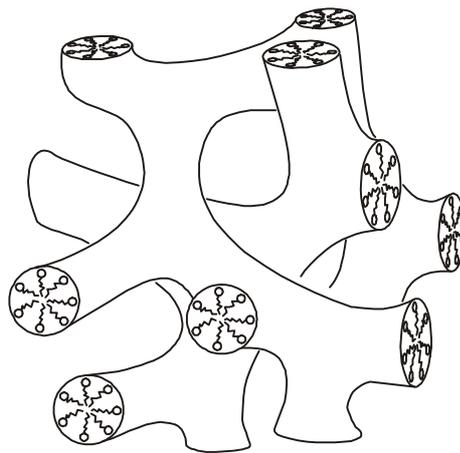


Abbildung 2.10. Schematische Darstellung der Struktur von LMU-1.

Ein Festkörper mit sehr ähnlichen Eigenschaften ist KIT-1, das bei der Verwendung von Natriumsilicat und Ethylendiamintetraacetattetranatriumsalz neben $C_{16}TMACl$ als Strukturdirektor bei 100 °C gewonnen wird.^[RKK96]

2.2.5 SBA-1 und SBA-2

SBA-1 wurde unter Verwendung von Tensiden mit vergrößerten Kopfgruppen wie Alkyltriethylammonium (Alkylschwanzlänge 12 bis 18 C-Atome) oder Hexadecyl-ethylpyridinium im salzsauren Medium erhalten.^{[HMC94][HMC94-2]} Die Vergrößerung der Kopfgruppen führt zu einer Verringerung des Packungsparameters der Tensidmoleküle und zu einer sehr starken Oberflächenkrümmung der Micellen. Das Material mit kubischer $Pm\bar{3}n$ -Symmetrie baut sich wahrscheinlich ähnlich dem natürlich vorkommenden Clathrasil Melanophlogit aus zwei verschiedenen großen Käfigen auf; seine Struktur entspricht der

flüssigkristallinen Phase von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid oder Hexadecylpyridiniumchlorid in Formamid.^[AAD93]

SBA-2, ein weiteres Material mit Käfigstruktur, weist eine dreidimensionale hexagonale $P6_3/mmc$ -Symmetrie auf und lässt sich im basischen Reaktionsmedium bei der Verwendung von Geminitensiden des Typs $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ isolieren.^[HLP95] Dabei erfolgt die Anordnung kugelförmiger Tensidmicellen entsprechend einer hexagonal dichtesten Packung. Die Mesostruktur besitzt regelmäßige Käfige, deren Größe maßgeschneidert eingestellt werden kann, und besitzt kein Pendant im Bereich der lyotropen Phasen.

Eine Calcination beider Materialien ist wegen der abgeschlossenen Käfige schwierig.

2.2.6 Andere Mesostrukturen

Benutzt man die lyotrope L_3 -Phase (siehe auch Abschnitt 2.1.2), die sich mit Hexadecylpyridiniumchlorid als Tensid und Hexanol als Cotensid in salzsaurem Wasser ausbildet, als Templat, so lässt sich ein den Aero- oder Xerogelen* ähnliches, monolithisches Silicat mit Porengrößen um 80 Å herstellen.^[MDY97] Es stellt eine bikontinuierliche Phase dar und besitzt eine zufällig strukturierte, zusammenhängende Porenstruktur, die das gesamte Material durch-

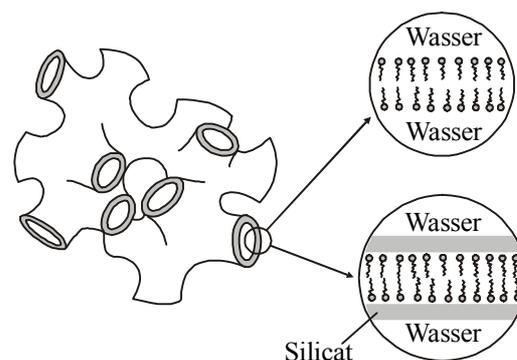


Abbildung 2.11. Schematische Darstellung der Struktur der tensidischen L_3 -Schwammphase; vergrößerter Ausschnitt: Aufbau der Doppelschicht für das rein tensidische (rechts oben) und das entsprechende silicathaltige System (rechts unten).^[MDY97]

* Unter Aerogelen versteht man Materialien, bei denen die Porenflüssigkeit eines nassen Gels unter Erhaltung der Poren- und Netzwerkstruktur sowie des Volumens gegen Luft ausgetauscht wird. Wird ein nasses Gel auf konventionellem Weg (Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung) und unter starker Schrumpfung des Gelkörpers getrocknet, so spricht man von einem Xerogel.^[HS98]

zieht (Abbildung 2.11). Eine Calcination des Materials ist nicht nötig, da die Kanäle Wasser enthalten, welches durch leichte Temperaturerhöhung entfernt werden kann. Der Porendurchmesser wird bei diesem Material interessanterweise nicht durch die Länge des Alkylschwanzrestes bestimmt, sondern vielmehr durch den relativen Anteil des Tensids in bezug auf das Lösungsmittel.

Die Verwendung von Alkyltriethylammoniumchloriden (Alkylschwanzlänge 12 bis 18 C-Atome) führte zur Bildung eines MCM-41-ähnlichen, hexagonal strukturierten Materials mit $P6m$ -Symmetrie. Da das im sauren Reaktionsmedium hergestellte Produkt im Gegensatz zu MCM-41 Halogenidionen enthält, durch welche die kationische Ladung der Tensidmoleküle ausgeglichen wird, wird es häufig als SBA-3^{[HMC94][HMS96]} oder APM^[SHV96] bezeichnet. Eine Extraktion kann demgemäß bereits in reinem Ethanol und ohne Bereitstellung eines austauschbaren Kations erfolgen.

Vom SBA-Typ sind weitere mesoporöse, silicatischen Strukturen bekannt. Zu diesen gehören: SBA-6^[SKT00] mit kubischer $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie (kationische Geminitenside als Templat), die zweidimensionale rektangulare Mesophase SBA-8^[ZHF99] (Bolaform-Tenside^{*}), SBA-11, SBA-12 und SBA-14^[ZHF98] ($Pm\bar{3}m$ -, $P6_3/mmc$ - beziehungsweise kubische Symmetrie, nicht-ionische Alkyl-Polyethylenoxid-Tenside^{**}), SBA-15^{[ZFH98][ZHF98]} (hexagonale $P6mm$ -Symmetrie, verschiedene nichtionische Tenside) und SBA-16^{[ZHF98][SKT00]} (kubische $Im\bar{3}m$ -Symmetrie, mit Triblockcopolymeren^{***}).

* Bolaform-Tenside sind eng verwandt mit den Geminitensiden. Sie sind aus zwei hydrophilen Kopfgruppen an den Enden einer langen hydrophoben Kette aufgebaut und besitzen die allgemeine Formel $(CH_3)_3N^+-R-N^+(CH_3)_3$. Durch Variation des hydrophoben Rests R, der aliphatischer oder aromatischer sowie flexibler oder unflexibler Natur sein kann, lassen sich die Aggregationseigenschaften der Bolaform-Tenside steuern.

** nichtionische Tenside setzen sich gewöhnlich aus einer hydrophilen Polyethylenoxid-Kopfgruppe (PEO, EO_n , Polyethylenglycol) mit einer variablen Zahl kondensierter Ethylenglycoleinheiten und einer hydrophoben Kette zusammen, die häufig aus einer Alkyl- oder Polypropylenoxidgruppe (PPO, PO_n) besteht. Die Molmassen derartiger Tenside sind hoch variabel und liegen zwischen 500 ($C_{12}EO_8$ – die Kurzbezeichnung für $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$) und knapp 80000 für einige Blockcopolymeren mit großen PEO-Kopfgruppen und polymeren hydrophoben Schwanzgruppen. Die Synthese und Anwendung amphiphiler Blockcopolymeren beschreibt ein ausführlicher Übersichtsartikel.^[FA98]

*** Triblockcopolymeren sind nichtionische Tenside, die in ihrem Aufbau den Blockcopolymeren ähneln. Sie besitzen eine hydrophobe PPO-Kette, die an beiden Enden mit einer hydrophilen PEO-Einheit versehen ist.

Ungeordnete mesostrukturierte Materialien mit Wandstärken um 17 Å sind durch die Umsetzung von TEOS in ethanolischer, wässriger Lösung zugänglich, als Templat können verschiedene primäre Alkylamine wie zum Beispiel Dodecylamin eingesetzt werden. Das Röntgendiffraktogramm der als HMS (*hexagonal mesoporous silica*) bezeichneten resultierenden Phase weist nur einen breiten (100)-Reflex auf, der einer hexagonalen Struktur mit einer sehr geringen Größe der Beugungsdomänen zugeschrieben wird.^[TP95]

An der Michigan State University wurden bei Raumtemperatur eine Reihe von mesostrukturierten Silicaten hergestellt. Diese Materialien mit der Sammelbezeichnung MSU-*n* besitzen ähnlich MCM-41 parallel verlaufende Kanäle, weisen aber ebenso wie HSM eine deutlich schlechtere strukturelle Ordnung auf. Sie entstehen in Gegenwart verschiedener nichtionischer Template wie neutralen Aminen oder Polyethylenoxid-Tensiden.^{[BPP95][TP96-2]}

An der Fudan University konnte unter Verwendung von Poly(ethylenoxid)-poly(butylenoxid)-Triblockcopolymeren ein mesoporöses silicatisches Material mit der Bezeichnung FDU-1 hergestellt werden, das eine kubische Struktur aufweist (Raumgruppe $Im\bar{3}m$).^{[SKT00][YYZ00]} Kürzlich gelang an der gleichen Universität die Synthese des geordneten silicatischen Materials FDU-2 mit einer kubischen Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$), die auch von flüssigkristallinen Systemen bekannt ist.^[SLZ02] Die Darstellung erfolgt im basischen Milieu mit TEOS als Silicatquelle und unter dem Einsatz quartärer Ammoniumtenside mit drei kationischen Kopfgruppen $[C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3 \cdot 3 Br^-]$.

Der Einsatz neuartiger siliconhaltiger amphiphiler Tenside, die aus einem Polydimethylsiloxanteil sowie einer Poly(ethylenoxid)-*block*-poly(propylenoxid)-Gruppierung bestehen, ermöglicht ebenfalls die Darstellung mesostrukturierter silicatischer Systeme. Wird TEOS im sauren wässrigen Milieu in Gegenwart des Silicontensids hydrolysiert, erhält man ein pulverförmiges lamellares Material mit der Bezeichnung ZSU-L (Zhongshan University). Wird in einer ansonsten identischen Reaktion dem Synthesegel außerdem ein Triblockcopolymer eingesetzt, so lässt sich ebenfalls ein lamellares Produkt isolieren. Im Gegensatz zu ZSU-L weisen die Wände des ZSU-4 genannten Materials Poren auf, die eine hexagonale Anordnung besitzen (Raumgruppe $p6mm$) und durch das Copolymer gebildet werden.^[XCZ02]

2.3 Bildungsmechanismen für M41S-Materialien

2.3.1 Kombinationsmöglichkeiten zwischen Anorganik und Tensid

Die Synthese mesostrukturierter Festkörper – nicht ausschließlich silicatischer Materialien – mit Hilfe supramolekularer Aggregate wird in hohem Maße über den Ladungsdichteausgleich an der anorganisch-organischen Grenzfläche gesteuert. In Abhängigkeit von der Ladung der anorganischen Ionen in der Lösung und den geladenen Tensidkopfguppen lässt sich eine allgemeine Synthesestrategie für periodische, anorganisch-organische Compositmaterialien formulieren, die sich auch auf Fälle anwenden lässt, in denen entweder neutrale anorganische und organische Spezies zur Anwendung kommen oder in denen das Tensid kovalent an die Anorganik gebunden ist.^[B96]

In Abbildung 2.12 sind mögliche anorganisch-organische Wechselwirkungen tabellarisch dargestellt, die elektrostatischer Natur sein können oder über Wasserstoffbrückenbindungen oder kovalente Bindungen erfolgen. Mit S^+ und S^- werden kationische oder anionische Tenside („surfactant“) bezeichnet, die Kürzel I^+ sowie I^- stehen für positiv oder negativ geladene Vorläufer einer anorganischen Phase („inorganic“). Bei gleichsinnig geladenen, ionischen anorganischen Spezies und Tensidmolekülen dienen Gegenionen wie Halogenidanionen X^- oder Metallkationen M^+ als vermittelnde Teilchen, ein neutraler Bildungsmechanismus kann unter Verwendung von nichtionischen Blockcopolymeren N^0 realisiert werden.

Durch eine Variation der verschiedenen Syntheseparameter können mesostrukturierte Produkte dargestellt werden, die sich beispielsweise hinsichtlich ihrer Strukturierungsgüte und Detemplatisierbarkeit, aber auch ihrer thermischen Stabilität zum Teil deutlich voneinander unterscheiden.

Im hier diskutierten Fall - der basischen Hydrothermalsynthese mesoporöser Materialien vom M41S-Typ - liegt die anorganische Silicatspezies in Form von Oligoanionen vor, was folglich die Verwendung kationischer Tenside erfordert. Diese sind im einfachsten Fall Alkyltrimethylammoniumionen, die in Wechselwirkung mit der anionischen anorganischen Spezies treten. Eine derartige Kombination, wie sie Abbildung 2.12 (a) zeigt, ermöglicht unter dem Einsatz kationischer Tenside außerdem zum Beispiel die Synthese lamellarer Wolframoxid- sowie kubischer (Raumgruppe $Ia\bar{3}d$), hexagonaler und lamellarer Antimon(V)-Oxid-Meso-

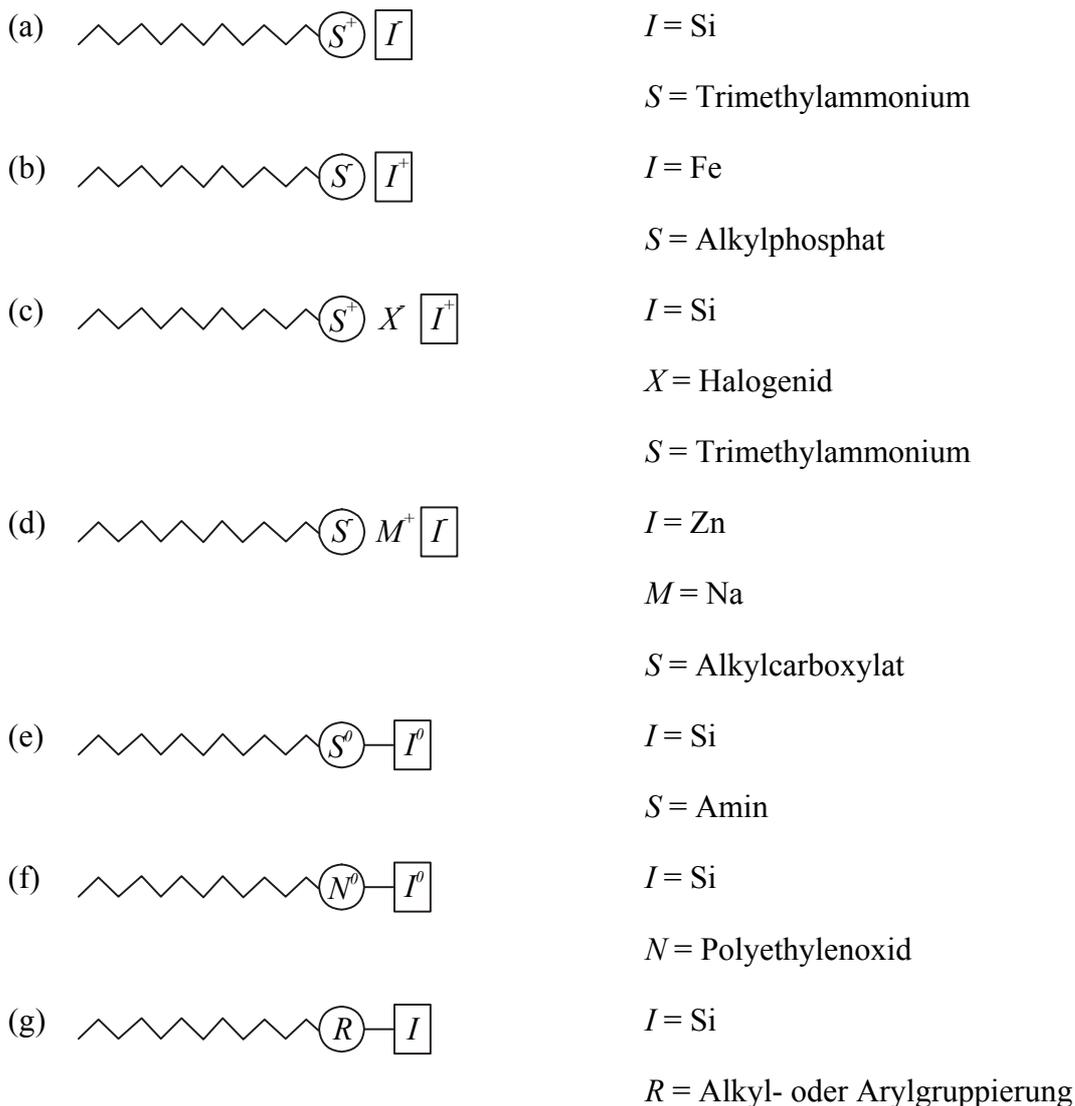


Abbildung 2.12. Schematische Darstellung unterschiedlicher Wechselwirkungsarten zwischen anorganischer Spezies und der Tensidkopfgruppe.

phasen. Weitere Formen elektrostatischer Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.12 (b), (c) und (d) aufgeführt.

Fall (b) tritt beispielsweise bei der Darstellung verschiedener mesostrukturierter Metalloxide M_xO_y (M z.B. Mg, Al, Ga, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) unter Verwendung von Alkylsulfaten oder Alkylphosphaten als Tensidmoleküle auf.

Auch im stark sauren Milieu ($\text{pH} < 2$) ist die Synthese silicatischer Mesostrukturen möglich (Abbildung 2.12 c). Obwohl die Silicatspezies hier in kationischer Form vorliegen, konnten kationische Ammoniumtenside als strukturdirigierende Agentien verwendet werden: Durch die Beteiligung von Halogenid-Gegenionen am Reaktionsmechanismus kann die Abstoßung

zwischen anorganischer und organischer Komponente über schwache Wasserstoffbrückenbindungen verringert werden. Die so erhaltenen Materialien werden als „im Säuren hergestellte Mesostrukturen“ (APMs) bezeichnet. Unter identischen Reaktionsbedingungen gelingt so auch die Synthese von lamellarem ZnPO_4 .

In der in Abbildung 2.12 (d) gezeigten Kombination dient ein Kation als Ladungsvermittler zwischen den anionischen Ladungen von Tensidmolekülen und anorganischen Spezies in der Lösung. Diese Situation findet sich zum Beispiel bei der Darstellung lamellarer Zinkoxide (mit Natrium- oder Kaliumalkylcarboxylaten) oder Aluminate (mit Alkylphosphaten).

Die Verwendung ungeladener primärer Amine mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen zusammen mit Tetraethoxysilan als Silicatquelle erlaubt eine neutrale Templatisierung.^[TP95] Dieser in Abbildung 2.12 (e) skizzierte Syntheseansatz basiert auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Selbstorganisation zwischen den aus den neutralen primären Aminen gebildeten Micellen und der neutralen anorganischen Spezies.

Abbildung 2.12 (f) beschreibt die Synthese von silicatischen Materialien durch Templatisierung mit nichtionischen Polyethylenoxid-Tensiden C_nEO_m .^{[SLG99][BBP01][HK02]} Auch in diesem Fall erfolgt die Wechselwirkung an der anorganisch-organischen Grenzfläche wohl über Wasserstoffbrückenbindungen.^{[AGG95][DGT02]} Im Rahmen dieser Arbeit konnten unter Verwendung nichtionischer Tenside monolithische, silicatische Materialien erhalten werden. Die Synthese erfolgt dabei entsprechend dem echten Flüssigkristalltemplat-Mechanismus (siehe Abschnitt 2.3.7 und Kapitel 5). Neben Verbindungen des Typs C_nEO_m kommen auch aus Polyethylenoxid- sowie Polymethylacrylateinheiten aufgebaute Diblockcopolymeren zur Verwendung entsprechend Abbildung 2.12 (f) in Frage.^[CLM02]

Ein dritter für das in der vorliegenden Arbeit behandelte Thema wichtiger Fall ist in Abbildung 2.12 (g) dargestellt. Hier sind die organische und die anorganische Funktion in einem Molekül, dem sogenannten Spezialsilan, kovalent miteinander verknüpft. Die Kopfgruppe dieses Spezialsilans wird dabei durch eine Trialkoxysilyleinheit gebildet, der organische Teil besteht entweder aus einfachen aliphatischen oder aromatischen Resten oder komplizierter aufgebauten Azobenzol-Gruppierungen (dem „quasi“-Tensid).

2.3.2 Flüssigkristalltemplat-Mechanismus

Dieser von den Forschern der Mobil Research and Development Corporation vorgeschlagene Mechanismus (*liquid crystal templating* - LCT) beruht auf der Ähnlichkeit der Strukturen schon bekannter tensidischer flüssigkristalliner Phasen und den M41S-Materialien.^{[BVR92][KLR92][VSK94-2][VKL94]} Es wurden zwei verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen, die in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt sind.

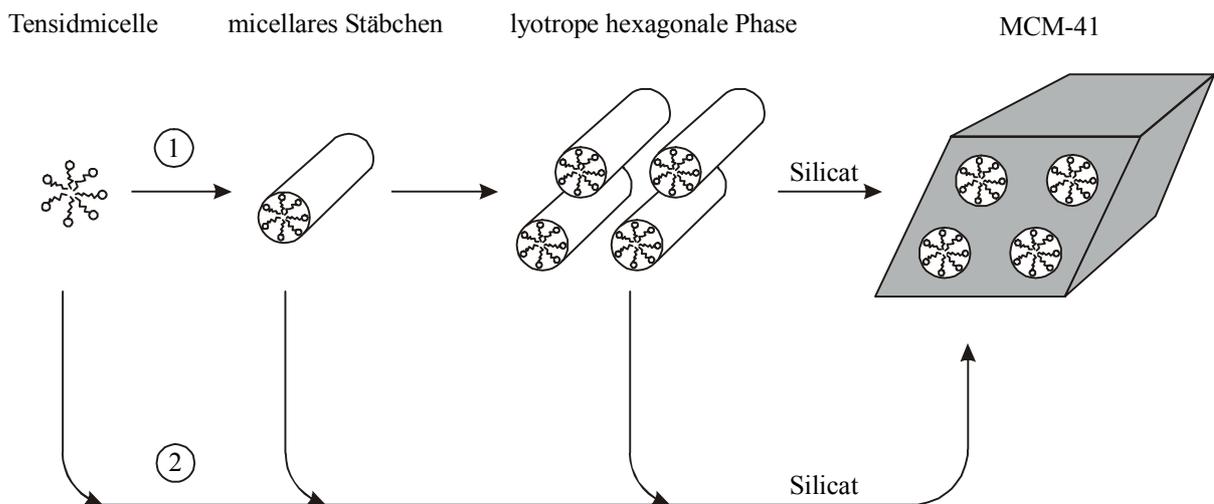


Abbildung 2.13. Schematische Darstellung der Bildung mesostrukturierter Materialien über den Flüssigkristalltemplat-Mechanismus.^[BVR92]

Route 1 geht davon aus, dass ein Gemisch von Tensid und Wasser zunächst eine (hexagonale) flüssigkristalline Phase ausbildet. In einem weiteren Schritt erfolgt der Ladungsausgleich der positiv geladenen Micellenoberfläche im basischen Reaktionsmilieu durch Silicatoligo- oder -polyanionen. Durch eine anschließende Erwärmung des Compositmaterials kondensieren die Silicationen schließlich und bilden die feste anorganisch-organische Mesostruktur aus. Diese kann auch als eine hexagonale Anordnung von stäbchenförmigen Tensidmicellen gesehen werden, die in eine Silicatmatrix eingebettet sind.

Der zweite diskutierte Reaktionsweg beschreibt das Vorliegen eines Tensid/Wasser-Gemisches. Unter Wechselwirkung der positiv geladenen Tensidkopfgruppen mit den negativ geladenen silicatischen Spezies wird dann in einem kooperativen Selbstordnungsprozess die hexagonale Anordnung der Tensidmoleküle induziert. Anschließend führt wiederum die

Kondensation des Silicats um die Tensidmicellen zur Ausbildung des mesostrukturierten Produkts.

Die durch Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie belegte große Ähnlichkeit im Aufbau der M41S-Strukturen und der lyotropen Phasen lässt beide mechanistischen Routen schlüssig erscheinen, allerdings kann die Synthese mesostrukturierter Materialien bei Tensidkonzentrationen, die weit unterhalb der zum Auftreten eines Flüssigkristalls nötigen, kritischen Micellenkonzentration liegen, mit Route 1 nicht erklärt werden.^{[RL64][WV84][BT90][SC85][FKL91][HBT92]} Die Darstellung von MCM-41 gelingt so beispielsweise schon bei einem Gewichtsanteil an C₁₄TMABr von nur 1 %, die entsprechende hexagonale flüssigkristalline Phase tritt jedoch im reinen System Tensid/Wasser erst ab einer Konzentration von etwa 35 Gewichtsprozent Tensid auf.^[WJ88] Die Durchführung von *in situ* ¹⁴N-NMR-Spektroskopie konnte außerdem bestätigen, dass bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen zu keinem Zeitpunkt der Synthese von MCM-41 eine lyotrope hexagonale Phase auftritt.^{[CBL93][EDD95]} Ebenfalls durch ¹⁴N-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass selbst bei ausreichend hohen Tensidkonzentrationen im Synthesegel ein bei Raumtemperatur zunächst gebildeter hexagonaler Flüssigkristall bei einer Temperaturerhöhung auf 95 °C zerstört wird.^[CBL93] Auch die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen frischer sowie gealterter Synthesegele deutet nicht auf die Anwesenheit hexagonaler, lyotroper Phasen unter den Synthesebedingungen hin.^[CBL93]

2.3.3 Organisation von mit Silicatschicht ummantelten Micellen

Dieser Mechanismus geht von einer primären Bildung stäbchenartig geformter, zufällig angeordneter Tensidmicellen aus. Durch deren elektrostatische Wechselwirkung mit der anionischen Silicatspezies kommt es zur Anlagerung von Silicat an die äußere Oberfläche der Micellen und zur nachfolgenden Entstehung der mit zwei oder drei Silicatmonoschichten umhüllten Tensidaggregate. Diese zufällig angeordneten anorganisch-organischen Compositteilchen lagern sich anschließend spontan zu einer hexagonal strukturierten, langreichweitigen Anordnung zusammen, wie sie von MCM-41 bekannt ist. Im letzten Schritt kommt es im Micellenzwischenraum durch eine basenkatalysierte Kondensation der silicatischen Spezies zur Verfestigung des anorganischen Netzwerkes.^{[BD96][CBL93][CXD95]} Das Entstehen eines anorganischen Produktes mit hexagonaler Symmetrie wird auf die dergestalt energetisch

günstigste Anordnung stäbchenförmiger Strukturen zurückgeführt.^{[CBL93][EDD95]} Der Bildungsmechanismus ist in Abbildung 2.14 skizziert.

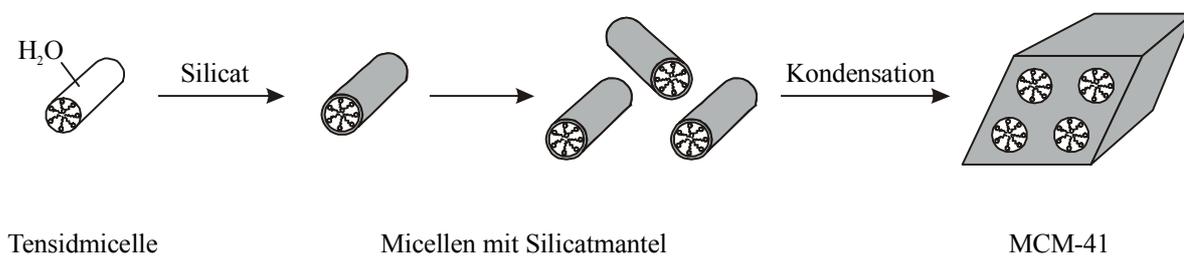


Abbildung 2.14. Schematische Darstellung der Bildung von MCM-41 aus mit Silicatschichten umhüllten Micellen.^[CBL93]

Eine Unterstützung dieses Modells liefern *in situ* ^{14}N -NMR-Experimente, die auf die Anwesenheit von stäbchenförmigen Micellen schließen lassen.^[CBL93] Im Widerspruch dazu stehen Untersuchungen, die unter den Synthesebedingungen keine Existenz der zur Bildung von MCM-41 nötigen Tensidmicellen bei Temperaturen über $70\text{ }^\circ\text{C}$ feststellen können,^[HMC94-2] sowie die Tatsache, dass beispielsweise die Darstellung von hexagonal strukturiertem MCM-41 auch mit kurzkettigen Tensiden wie Dodecyltrimethylammoniumhydroxid oder Dodecyltrimethylammoniumchlorid^{[BVR92][KLR92]} gelingt, für die eine Ausbildung stäbchenförmiger Micellen nicht nachgewiesen ist.

2.3.4 Kooperativer Templatmechanismus

Der dritte Mechanismus geht von der Reaktion silicatischer Anionen mit den (Ammonium-) Tensidkopfgruppen aus: In Abhängigkeit von der Tensidkonzentration liegt die organische Vorstufe im Reaktionsgemisch entweder in Form sphärischer oder zylindrischer Micellen vor und steht in einem dynamischen Gleichgewicht mit einzelnen Tensidmolekülen; die anorganische Vorstufe besteht bei hohen pH-Werten hauptsächlich aus vielfach geladenen Silicatanionen (dies können Dimere oder Oligomere wie Doppeldreier-, oder -viererringe sein). In einem ersten Schritt reagieren sowohl einzelne Tensidmoleküle als auch Micellen unter Austausch ihrer zunächst vorhandenen Monoanionen mit den vorhandenen Silicatanionen und bilden anorganisch-organische Aggregate aus, deren Struktur sich von der ursprünglichen Micellenform unterscheiden kann. Wie durch ^2H -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie durch Neutronenstreuung nachgewiesen werden konnte, kommt es durch

die Wechselwirkung der oligomeren Silicateilchen mit den Tensidmolekülen anschließend zur Ausbildung eines silicatropen Flüssigkristalls (*silicatropic liquid crystal* – SLC). Diese Anordnung von Aggregaten erfolgt durch Selbstorganisation auch bei niedrigen Tensidkonzentrationen. Das mesostrukturierte Material wird durch nachfolgende Polymerisationsreaktion gebildet.^{[FKB95][HMC94-2]} Eine schematische Darstellung liefert Abbildung 2.15.

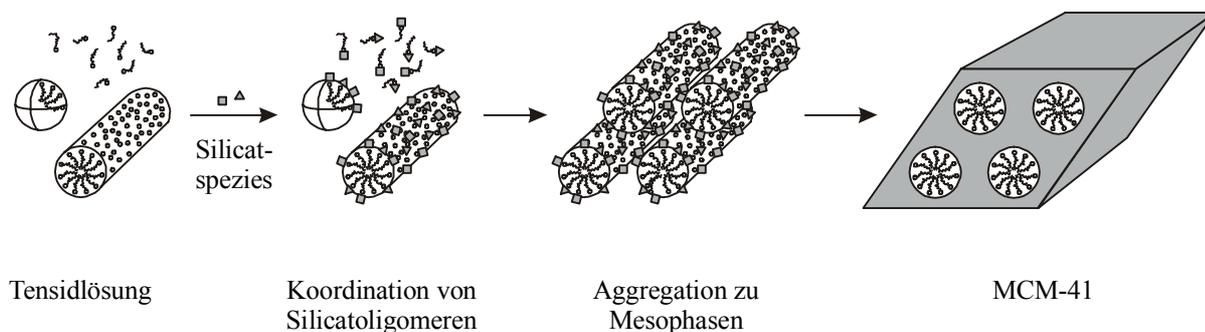


Abbildung 2.15. Schematische Darstellung des kooperativen Templatmechanismus.^[HMC94-2]

Entscheidend für diesen Reaktionsmechanismus sind die starken attraktiven Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Tensidkopfguppen und oligomeren Silicat-spezies, insbesondere dem Doppelviererring D4R ($[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$), die den Ionenaustausch bewirken: die D4R-Anionen liegen im basischen Reaktionsmilieu in hohen Ionisierungsstufen vor und besitzen sehr hohe Ladungsdichten; somit wird durch die Wechselwirkung einer Tensidkopfguppe mit mindestens vier Sauerstoffatomen des D4R-Oligomers und damit einhergehender elektrostatischer Anziehung eine besonders stabile Konfiguration ermöglicht. Zusätzlich erleichtert wird diese Koordination durch die fast identischen Flächen der Ammoniumtensidkopfguppe (0.094 nm^2) und des Doppelviererringanions (0.098 nm^2). Die Stärke dieser hier beschriebenen Wechselwirkung ist so hoch, dass sich beispielsweise nach Zugabe einer Lösung eines Alkyltrimethylammoniumtensids zu einer Silicatlösung, die keine D4R-Oligomere enthält, ein neues Gleichgewicht einstellt und sich D4R-Spezies bilden.^{[FKB95][FAO97]}

Dieses Modell liefert die einleuchtendsten Argumente zur Bildung mesostrukturierter Materialien auch bei niedrigen Tensidkonzentrationen, da es nicht die vorherige Anwesenheit von Tensidmicellen erfordert. Jedoch ist auch dieser Mechanismus nicht ganz schlüssig, da das für den diskutierten Mechanismus wichtigste silicatische Oligoanion, der Doppelviererring, bei den üblichen Synthesebedingungen instabil ist.^{[VSK94][VSK94-2]}

2.3.5 Bildung aus Clustern von Silicatstäben

Gestützt durch Untersuchungen mit Tieftemperatur-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kleinwinkelröntgenbeugung (small angle X-ray scattering – SAXS) wurde ein Mechanismus zur Bildung von hexagonal strukturiertem mesoporösem MCM-41 entwickelt, in dem sich das Produkt aus Clustern von Silicatstäben bildet.^[R96] In der zunächst isotropen Lösung von Tensid und Base in Wasser liegen die Tensidmoleküle als sphärische Micellen vor. Nach der Zugabe der Silicatquelle zum Reaktionsgemisch entstehen anionische Silicatintermediate, die mit den kationischen Micellen wechselwirken. Hydrolyse und Kondensation finden also auf der Micellenoberfläche statt. In Folge von Polymerisationsreaktionen der Silicatspezies bilden sich nun Cluster stäbchenförmiger Micellen aus, die mit einer Silicathaut umwickelt sind. Im Fortgang der Synthese diffundieren die Silicatspezies hin zu den einzelnen Micellenoberflächen und lagern sich im Innern der Cluster ab. Schließlich ist nach vollständiger Reaktion jede einzelne Micelle von einem Silicatmantel bedeckt.

2.3.6 Bildung über Phasenumwandlungen

Ein weiteres mechanistisches Modell basiert auf der durch einen Ausgleich von Ladungsdichten induzierten Umwandlung einer bereits gebildeten lamellaren Phase in eine hexagonale Struktur.^[MSH93] Wie röntgendiffraktometrisch nachgewiesen wurde, bildet sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung anionischer Silicatoligomere mit hoher Ladungsdichte mit den kationischen Tensidkopfgruppen zunächst eine Schichtverbindung. Durch eine fortschreitende Kondensation von Silanolgruppen im lamellaren Material wird nun die Ladungsdichte der Silicatpolyanionen verringert und der Platzbedarf der positiv geladenen Kopfgruppen erhöht sich. Um den Ladungsdichteausgleich zwischen Silicat und Tensid aufrecht zu erhalten, kommt es anschließend zu einer Oberflächenkrümmung der Schichten und somit zur bevorzugten Ausbildung der hexagonalen Mesostruktur. Diese Phasenumwandlung lässt sich durch die Wahl der Silicatquelle sowie des pH-Wertes steuern: Ein niedriger Polymerisationsgrad des silicatischen Materials (z.B. Natriumsilicat) und ein hoher basischer pH-Wert bewirken wegen der hohen anionischen Ladungsdichte und der niedrigen Kondensationsgeschwindigkeit des Silicats die bevorzugte Bildung lamellarer Phasen, wohingegen durch den Einsatz oligomerer Silicate (z.B. Cab-O-Sil) und niedrigerer (basischer) pH-Werte die Darstellung hexagonaler Mesostrukturen gelingt.^{[MSH93][SMS94][MVP96]}

Auf der Basis von ^{14}N -NMR-spektroskopischen und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem sich die Silicatquelle in den wasserhaltigen Zwischenräumen um die Tensidmoleküle löst und deren Organisation zur Mesophase bewirkt.^[SCA94] Die Silicatspezies sind dabei zunächst in Schichten angeordnet, zwischen denen sich Reihen von zylindrischen Stäbchen ausbilden. Anschließend kommt es durch einen Alterungsprozess zu einer Faltung der Silicatschichten und zur Umwandlung in eine hexagonale Mesostruktur. Diese Reaktion wird begleitet von einer Zerstörung des tensidischen Flüssigkristalls und dessen Übergang zu einer isotropen Lösung. Bei höheren Silicat/Tensid-Verhältnissen kommt es nicht zu einer Faltung der Silicatschichten. Dies wird mit der notwendigerweise höheren Dicke des silicatischen Materials erklärt. Folglich bleibt die lamellare Struktur erhalten, in der sich der Flüssigkristall wiederum in eine isotrope Lösung verwandelt. In-situ-XRD-Untersuchungen der frühen Stadien von MCM-41-Synthesen im ammoniakalischen Reaktionsmedium konnten zeigen, dass aus TEOS und $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ in Gegenwart von 1-Butanol eine hexagonale Mesostruktur bereits nach drei Minuten Reaktionsdauer gebildet wird.^[LSS98] Ein lamellares Intermediat konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Die Darstellung hexagonaler mesostrukturierter Materialien gelingt auch durch die Umwandlung von einlagigen Schichtsilicaten bei niedrigen Tensidkonzentrationen.^{[YSK90][IFK93][IFK94][VKL94][OFP95][F196][ISF96]} Bei der Umsetzung von Kanemit, einem hydratisierten Natriumsilicat, mit Alkyltrimethylammoniumchloridlösung bildet sich durch Ionenaustausch ein schichtförmiger Alkyltrimethylammonium-Kanemit Komplex. Nach der Intercalation entsteht die endgültige dreidimensionale, hoch geordnete Struktur durch Faltung der Silicatschichten um die Tensidmoleküle und nachfolgende Kondensation von Silanolgruppen benachbarter Silicatschichten. Das endgültige Produkt soll MCM-41 sehr ähnlich sein, aber keine Gemeinsamkeiten mit der ursprünglichen Kanemitstruktur mehr aufweisen. Entsprechend ihres Darstellungsmechanismus werden diese Materialien als FSM-16 (*folded sheet mechanism*) bezeichnet. Der Reaktionsweg ist in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt.

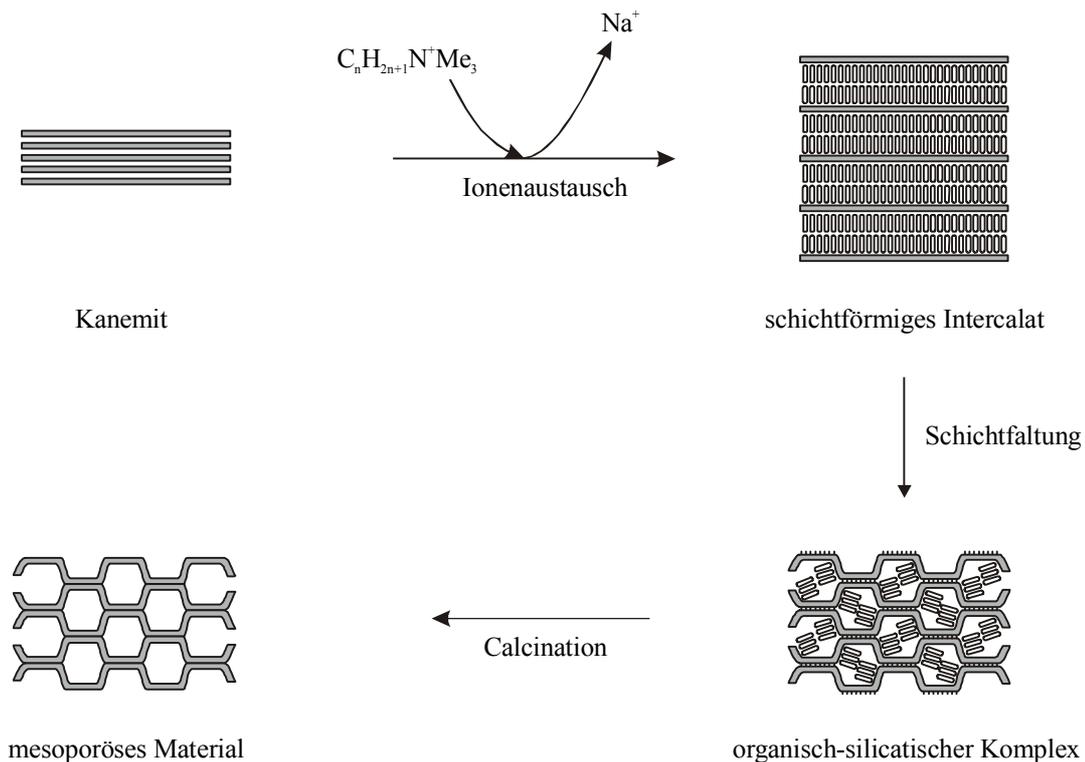


Abbildung 2.16. Synthesemechanismus für die Bildung von mesoporösem Material aus Kanemit. ^[IFK93]

Für diese Umwandlung von Na-Kanemit in mesoporöses Material wurde ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen: ^[CXD95] Die Zwischenschicht-Natrium-Kationen im Kanemit werden hier zunächst ebenfalls durch $C_{16}TMA^+$ -Kationen ausgetauscht, die nun in Form einer Doppelschicht als Stütze zwischen den einzelnen Kanemitschichten dienen. Anschließend kommt es unter dem Einfluss der polaren Kopfgruppen der ausgetauschten Tensidmoleküle zu einer Reorganisation der silicatischen Kanemitspezies. Diese Neuordnung des organisch-silicatischen Compositmaterials wird durch die Umordnung der Tensidmoleküle von einer Doppelschichtstruktur hin zu zylindrischen, micellenartigen Aggregaten begünstigt und erfolgt unter Aufbrechen der einlagigen Silicatschichten des Kanemits. Die Tensidaggregate werden von sich reorganisierendem silicatischen Material eingehüllt und eine nachfolgende Kondensation von Silanolgruppen führt zur Bildung eines dreidimensionalen, anorganischen Netzwerks.

Weitere Beispiele für eine Umlagerung silicatischer Schichtverbindungen sind bekannt: Durch eine Intercalation von Octylamin und Tetraethoxysilan in das protonenausgetauschte Schichtsilicat Ilerit ($Na_2Si_8O_{17} \cdot n H_2O$) konnten unregelmäßig geordnete, verstreute Schichtverbindungen mit spezifischen Oberflächen um $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten werden. ^[KT95]

Wird mechanisch amorphisierter Kaolinit zur Entfernung der aluminiumoxidischen Komponente bei erhöhter Temperatur mit Schwefelsäure behandelt, lässt sich ein amorphes, mesoporöses Material mit Porengrößen um 38 Å isolieren.^[TBA01]

In der Literatur existieren mehrere Beispiele für die Umwandlung von Strukturen während der Synthese. Dazu gehören unter anderem die Transformation einer hexagonalen Phase in kubisches Material^{[HMS96][GL97]} sowie die Synthese eines kubisch strukturierten, silicatischen Filmes über die intermediäre Bildung lamellarer sowie hexagonaler Strukturen.^[GBS02]

Phasenumwandlungen treten allerdings nicht nur während der hydrothermalen Synthese mesoporöser Materialien auf: Wird der mit Hexadecyltriethylammoniumbromid und TEOS aus einer salzsauren Synthese erhaltene Niederschlag von kubisch strukturiertem SBA-1 an Luft getrocknet, wandelt sich das Produkt innerhalb von etwa 30 Minuten in das hexagonal strukturierte SBA-3 um.^[LSC02] Dieser Vorgang lässt sich allerdings nur beobachten, wenn die Alterungszeit des Niederschlags unter zwei Stunden liegt.

Derartige Phasenumwandlungen lassen sich nicht nur bei silicatischen, sondern beispielsweise auch bei Zirconium-haltigen Mesostrukturen beobachten. Die lamellare Form des mesoporösen Zirconiumdioxids wandelt sich dabei in wässriger Phosphorsäure bei Raumtemperatur über hexagonale und gemischte Phasen in die kubische Struktur um.^[NR98]

2.3.7 Der echte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus

Die prinzipielle Gangbarkeit der in Abbildung 2.13 beschriebenen Route 1 – der echte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus – konnte durch die Verwendung von nichtionischen, amphiphilen Blockcopolymeren nachgewiesen werden, die zur Bildung monolithischer mesostrukturierter Silicate führte.^{[AGG95][GA97]} Als Tenside dienten hier Octaethylglycolmonododecylether (C₁₂EO₈) oder Octaethylglycolmonohexadecylether (C₁₆EO₈). Ausgehend von einem hexagonalen Flüssigkristall eines der beiden Blockcopolymere erfolgt die Ausbildung des silicatischen Materials durch Diffusion der Silicatquelle Tetramethoxysilan (TMOS) in die wasserhaltigen Micellenzwischenräume und nachfolgende Hydrolyse und Kondensation. Das hierbei entstehende Methanol muss allerdings unter schwachem Vakuum entfernt werden, um eine Zerstörung der flüssigkristallinen Phase zu verhindern. Durch Alterung und Erwärmen der doppelbrechenden, viskosen Mischung wird die Kondensation vervollständigt und man erhält das hexagonal strukturierte, monolithische Produkt. Durch

Variation der Alkylkettenlänge gelang so auch die Herstellung kubischer (Raumgruppe $Ia\bar{3}d$) sowie lamellarer silicatischer Materialien, der Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid ($C_{16}TMABr$) führt in einer identischen Synthese zur Darstellung hexagonal strukturierter Monolithen.^[AGG95]

2.3.8 Vergleich der Bildungsmechanismen

Keines der hier vorgestellten Modelle kann alleine die bei der Bildung mesostrukturierter Systeme ablaufenden Prozesse vollständig erklären. Für alle Mechanismen finden sich experimentelle Untersuchungen, die jeden einzelnen der beschriebenen Reaktionsabläufe stützen oder untergraben. Weil die Darstellung von M41S-Phasen stark von Syntheseparametern wie Temperatur, Reaktionsdauer, pH-Wert oder Zusammensetzung abhängt, ist die Allgemeingültigkeit allein eines Modells fraglich. Für die Bildung mesostrukturierter Materialien unterhalb der kritischen Micellenkonzentration des Tensids, d.h. ohne das Vorliegen sphärischer Micellen, bietet der kooperative Templatmechanismus die einleuchtendste Erklärung.

2.4 Anorganische poröse Materialien – ein Überblick

Wie in Kapitel 1 bereits kurz angedeutet, lassen sich anorganische poröse Materialien in drei Gruppen unterteilen. In den ersten beiden Abschnitten werden einige interessante Vertreter aus dem Bereich makro- und mikroporöser Verbindungen vorgestellt. Der dritte Abschnitt befasst sich mit den für diese Arbeit wichtigen Vertretern der Gruppe mesoporöser Substanzen und gibt einen detaillierten Überblick über den aktuellen Stand der Forschung. Neben Fortschritten hinsichtlich der Optimierung der strukturellen Qualität sowie der Synthese neuartiger Morphologien werden die Modifizierung von Gerüst und Oberfläche als auch unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten beschrieben.

2.4.1 Makroporöse Materialien

Zur Gruppe der makroporösen Substanzen gehören poröse Gele und Gläser, die eine mittlere bis enge Porengrößenverteilung besitzen und je nach Art der Herstellung meso- oder makrostrukturierte Poren aufweisen. Ein wichtiger Vertreter dieser Klasse ist beispielsweise das CPG (*controlled pore glass*, Porengrößen einstellbar zwischen 75 und 3000 Å).^{[179][JH82][JE02]} Es findet unter anderem Anwendung in der Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten, als semipermeable Membran oder in der Chromatographie zur Fraktionierung und Trennung von synthetischen Polymeren wie Polystyrol oder Nylon.

2.4.2 Mikroporöse Materialien

Die wissenschaftliche Geschichte der Zeolithe begann in der Mitte des 18. Jahrhunderts,^[C56] eine industrielle Nutzung mikroporöser Zeolithe setzte allerdings erst wesentlich später, in den frühen sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts, als Ersatz für Crackkatalysatoren auf Alumosilicatbasis ein.^{[WFM62][PRH64]} Bis Mitte der siebziger Jahre wurden Zeolithe (in der Hauptsache Zeolith Y) in relativ kleinem industriellem Maßstab fast ausschließlich zur Nutzung in der Petrochemie hergestellt. Der Einsatz von Zeolith A als Ionenaustauscher in Waschmitteln als Ersatz für Pentanatriumtriphosphat führte in den folgenden Jahren zu einem steilen Anstieg der Produktion und ist bis heute das mit Abstand wichtigste Anwendungs-

gebiet dieser kristallinen Alumosilicate, die sich mit genau definierten Porenweiten synthetisieren lassen.^[U72] Die industrielle Synthese der hochgeordneten Käfigverbindungen erfolgt in einer Hydrothermalsynthese aus stark basischen Natrium-Alumosilicat-Hydrogelen, die aus Natriumaluminat-, Natriumhydroxid- und Natriumsilicatlösungen hergestellt werden. Dabei wirken hydratisierte Alkalikationen als Strukturdirektoren.

Heute finden sowohl industriell hergestellte als auch natürliche Zeolithe* mit Porengrößen im Bereich zwischen etwa 3 bis 13 Å vielfältige Anwendungen.^{[HHN88][CGP92][BS93]}

- Als Ionenaustauscher werden hydratisierte Zeolithe unter anderem in Waschmitteln (Zeolith A), zur Abtrennung fischgiftiger NH_4^+ -Ionen in Fischzuchtbetrieben (Clinoptilolith) und zur Reinigung Cs- und Sr-haltiger Abwässer (z.B. Mordenit und Chabasit) benutzt.^[S02]
- In der Katalyse finden dehydratisierte Zeolithe beispielsweise Anwendung beim Crackprozess in der Petrochemie (Zeolith Y), der Umwandlung von Methanol in Fahrzeugbenzin (ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5), der Darstellung von Ethylbenzol aus Benzol und Ethylen (ZSM-5), der Isomerisierung von Buten (Ferrierit) und der Epoxidierung kleiner Moleküle wie Propen oder Hexen (Ti-Silicalit).^[LJ02]
- Wegen ihrer großen inneren Oberfläche ($600 - 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) werden dehydratisierte Zeolithe als Adsorbentien eingesetzt. Hierzu gehören beispielsweise Trocknungsverfahren (Fluorchlorkohlenwasserstoffe in Kühlschränken), Reinigungsprozesse (z.B. Entfernung von CO_2 und Schwefelverbindungen aus Erdgas^[PB84]) sowie Trennprozesse (Luftzerlegung, Trennung von *n*-/*iso*-Paraffinen^[P86]).

In neuerer Zeit werden die offenen Gerüststrukturen der Zeolithe auch als Reaktionsgefäße im Nanometermaßstab^{[OG89][H91][OÖP92]} genutzt sowie als Wirt für den kontrollierten Aufbau von Metall-Halbleiter-Clustern,^{[OKS89][SM90][B92]} organischen Molekülen^{[CGS90][WCF92][HSW91]} oder für Polymerisationsreaktionen, beispielsweise zum Aufbau molekularer Drähte, eingesetzt.^{[B92][BE89][EB89]}

Die auf dem Einsatz von Phosphaten basierenden mikrostrukturierten Alumo- und Metallophosphate werden unter Verwendung organischer Templatmoleküle wie Tri-*n*-propylamin

* Zu den wichtigsten industriell hergestellten Zeolithen gehören Zeolith A, der kein natürliches Analogon besitzt, sowie Zeolith X und Y, die dem natürlich vorkommenden Mineral Faujasit entsprechen. Natürlich vorkommende Zeolithe sind unter anderem auch Chabasit, Mordenit und Natrolith.

(AlPO₄-5 bzw. AFI^{*}),^[WLM82] Di-*n*-propylamin (VPI-5 bzw. VFI),^{[DSM88][MBJ91]} Chinuclidin (Cloverit bzw. CLO)^{[EMB91][MPK92]} oder Tetramethylammonium (ZnPO-X bzw. FAU)^{[GS91][HGM91]} hergestellt. Die Synthese verläuft bei Temperaturen zwischen 4 und 200 °C, als Lösungsmittel kommen Wasser oder Alkohole wie Butan-2-ol, Hexanol sowie Ethylenglycol zum Einsatz. Für die Bildung des anorganischen Gerüsts bieten sich eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen an, im Einzelnen sind dies als „Phosphor“-Quelle Phosphorsäure und je nach Material Aluminiumalkoxide (Alumophosphate wie AFI oder VFI), Galliumsulfat (Gallophosphate wie CLO) oder Zinkacetat (Zincophosphate wie FAU). Die meisten dieser Verbindungen, wie beispielsweise viele Zincophosphate und einige Gallophosphate, weisen keine Mikroporosität auf, da die im anorganischen Gerüst eingeschlossene Gastspezies nicht ohne Veränderung der Struktur entfernt werden kann.^[PKK02] Zeosile sowie Clathrasile hingegen besitzen eine kanal- beziehungsweise käfigartige Porengeometrie, bestehen aber aus einem vollständig verknüpften Siliciumdioxidgerüst, weswegen sie aufgrund fehlender saurer Zentren im Gegensatz zu Zeolithen für katalytische Anwendungen nicht geeignet sind.

Die Synthese einer großen Zahl neuer Zeolithstrukturen wie auch die Darstellung der Alumo- oder Metallophosphate wurde in Gegenwart organischer Kationen durchgeführt und unterscheidet sich unter diesem Gesichtspunkt stark von den oben beschriebenen technischen Darstellungen, in denen einfache hydratisierte Alkalikationen als Strukturdirektoren (*structure directing agents* – SDAs) dienen. Die eingesetzten organischen Kationen können beispielsweise Tetraethylammonium (Zeolith β,^[WKR68] ZSM-8^[PRR70]) oder Tetrapropylammonium (ZSM-5^[AL72]) sein.

Bei den amorphen mikroporösen Metalloxiden (AMMs) handelt es sich um Verbindungen mit einer schmalen, monomodalen Porengrößenverteilung und einer Gerüststruktur, die aus Siliciumdioxid und einem Oxid der Metalle Titan, Zirconium, Vanadium oder Aluminium besteht.^{[MTW93][MTW93-2][MMK96]} Zugänglich sind diese Substanzen bei Raumtemperatur über ein Sol-Gel-Verfahren, das ohne die Verwendung von Templatmolekülen auskommt. Dabei werden TEOS und/oder eine geeignete Metalloxidquelle (beispielsweise Tetraisopropoxytitan, Tetrabutoxyzirconium oder Triisobutoxyaluminium) in stark salzsaurem, ethanolischem Milieu hydrolysiert. Durch die anschließende langsame Trocknung erhält man das mikro-

* Die erste Bezeichnung der Verbindung erfolgt entsprechend dem publizierten Namen oder Akronym, der sich aus drei Grossbuchstaben zusammensetzende Strukturcode erfolgt gemäß des Strukturtyps der Verbindung nach der Definition der Strukturkommission der International Zeolite Association (IZA).^[MOB96]

poröse Metalloxid mit Porengrößen zwischen 6 und 8 Å. Durch das sogenannte „dip-coating“ lassen sich derartige Systeme auch in Form von Membranen herstellen. Die formselektiven katalytischen Fähigkeiten der Verbindungen konnten beispielsweise anhand von Epoxidierungsreaktionen (Ti-haltiges silicatisches Material) nachgewiesen werden; bringt man ein mikroporöses Metalloxid (als Metall kommen Si, Ti, Zr und Al in Frage) mit Hilfe des „dip-coating“ auf ein keramisches Trägermaterial auf, so eignet sich die erhaltene Membran z.B. zur Separation unterschiedlicher Alkylbenzole. ^[MTW93-2]

2.4.3 Mesoporöse Materialien

Die Darstellung mesoporöser anorganischer Materialien kann auf sehr unterschiedlichen Wegen erfolgen und beispielsweise den Einsatz einer strukturdirigierenden Verbindung einschließen. Eine Variation der Reaktionstemperatur und -dauer, des Lösungsmittels sowie des pH-Wertes, und nicht zuletzt eine Veränderung der Konzentration einzelner Edukte führt zu Produkten, die sich hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus stark voneinander unterscheiden. Meist erfolgt die Synthese poröser, anorganischer Materialien im sogenannten Sol-Gel-Prozess, in dem kondensierbare molekulare Precursoren aggregiert werden. Die eingesetzten Precursoren können entweder feste Gele oder hydrolysier- und kondensierbare Moleküle sein. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen werden diese unter Durchlaufen des Sol- und Gelzustandes reaggregiert und man erhält das „nasse“ Gel. Je nach Trocknungsmethode erhält man anschließend ein Xero- oder Aerogel (siehe unten). Da der Sol-Gel-Prozess üblicherweise bei milden Reaktionsbedingungen und relativ niedrigen Temperaturen verläuft, ermöglicht er auch den Einsatz empfindlicher Verbindungen.

Ebenfalls zur Gruppe der mesoporösen Substanzen gehören Natriumborosilicatgläser PVG (*porous vycor glass*), deren Porengrößen sich im Bereich zwischen 40 und 90 Å einstellen lassen. ^{[179][JH82][JE02]} Diese Gläser werden beispielsweise in der Adsorption oder der Chromatographie sowie als Membranen eingesetzt.

2.4.3.1 Aerogele und Xerogele

Im Sinne der Komplexität der eingesetzten Edukte sind die sogenannten Aerogele eine vergleichsweise einfache Gruppe von Materialien, deren Synthese im allgemeinen ohne den

Einsatz strukturdirigierender Agentien erfolgt. Aerogele lassen sich mit Porengrößen zwischen 200 und 1500 Å herstellen und bewegen sich damit in einem Grenzgebiet zwischen Meso- und Makroporosität. Das Netzwerk kann dabei zum Beispiel aus reinem SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅ oder Nb₂O₅ bestehen,^{*} es bietet sich aber auch die Möglichkeit, binäre und ternäre Mehrkomponenten-Oxid-Aerogele herzustellen. Die Synthese der Aerogele erfolgt durch Hydrolyse und Kondensation von (verschiedenen) Metall- oder Halbmetallalkoxiden oder organisch substituierten Verbindungen des Typs R–Si(OR')₃ in Wasser und einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise Methanol). Das entstehende Gel lässt man zunächst altern und führt anschließend eine Trocknung durch. Um bei diesem Prozess die hochporöse, dreidimensionale Netzwerkstruktur des Gels nicht zu zerstören, müssen spezielle Trocknungsmethoden angewendet werden. Zu diesen gehören die über- oder unterkritische Trocknung und die Gefriertrocknung. Die Wahl der Alkoxide ermöglicht die Darstellung rein anorganischer (auch binärer oder ternärer) Netzwerke wie SiO₂- (beispielsweise durch Verwendung von TEOS oder TMOS) oder Metalloxid-Aerogele (z.B. Einsatz von Ti(OiPr)₄, Zr(OiPr)₄, Sn(OiPr)₄). Benutzt man neben Metallalkoxiden zusätzlich Verbindungen des Typs R–Si(OR')₃, so lassen sich auch anorganisch-organische Hybridmaterialien herstellen, in denen die organische Funktionalität kovalent in oder an das anorganische Gerüst eingebaut vorliegt,^[HSR96] auch rein organische Aerogele mit Porendurchmessern ≤ 500 Å wurden bereits synthetisiert. Der Vorteil einer derartigen Modifizierung liegt in einer Verbesserung des Eigenschaftsspektrums der Aerogele (z.B. hinsichtlich Katalyse^[SRB99] oder Sensorik sowie einer Verringerung der Hydrolyseinstabilität^[RHK97]), ohne jedoch bereits vorhandene positive Eigenschaften wie gute Wärmedämmung, Transparenz oder die große Oberfläche zu beeinträchtigen. Auch die nachträgliche Modifizierung (wie sie zum Beispiel schon an Kieselgelen durchgeführt wurde^{[MCP92][DFB98]}) bereits gebildeter, trockener Aerogele ist, allerdings in begrenztem Umfang, möglich. Insbesondere SiO₂-Aerogele lassen sich auf vielfältige Art und Weise einsetzen: beispielsweise als Čerenkov-Detektoren, als Wärmedämm- und Isoliermaterial, als Katalysator oder Katalysatorträger^[TWK01] oder in Form von Filmen für optische Anwendungen.^[TY01]

Das im Bereich der Aerogelsynthese zur Anwendung kommende Prinzip der Kondensation

* Die Bezeichnung M_xO_y (M: Metall oder Halbmetall) soll lediglich die Art des anorganischen Grundgerüsts zum Ausdruck bringen und entspricht nicht der realen Summenformel des jeweiligen Gels. Die tatsächliche Zusammensetzung lässt sich besser durch M_xO_y(OH)_z beschreiben.

von Alkoxiden lässt sich auch auf die Stoffgruppe der Xerogele übertragen, deren Darstellung ebenfalls im Sol-Gel-Verfahren und ohne strukturdirigierende Moleküle oder Molekülaggregate erfolgt. Da die Trocknung dieser Gele allerdings auf konventionelle Weise durchgeführt wird, also durch Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung, bricht dabei deren dreidimensionale Netzwerkstruktur zusammen und man erhält pulverförmige Produkte, deren Porosität deutlich geringer ist als bei Aerogelen. Beispiele für die Darstellung binärer oder ternärer Hybridmaterialien sind die Hydrolyse von TEOS oder TMOS in Gegenwart von alkoxy-substituierten Farbstoffmolekülen oder Chromophoren wie Cumarinen,^{[SGD98][SGD98-2]} Perylenen,^[SM00] Azofarbstoffen,^{[JK98][CDW00]} Fluoren^[EHH01] oder Dinitrophenylamin^[LMS97] sowie mit Komplexbildnern wie Malonamiden (Komplexierung von Actiniden)^[BCM99] oder cyclam.^[DCR99] Aus der umfangreichen Zahl von Arbeiten, die sich mit der Synthese von Xerogelen mit Hilfe eines alleinigen Netzwerkbildners beschäftigen, sollen hier nur einige wenige herausgegriffen werden. Setzt man beispielsweise mit Seltenerden komplexierte Dicolinsäurederivate als Netzwerkbildner ein, erhält man ein Material, dessen Lumineszenzeigenschaften und Quantenausbeute sich durch eine Modifizierung der Struktur des Liganden variieren lässt.^[FZM00] Interessante Filme mit nichtlinearen optischen Eigenschaften lassen sich durch die Umsetzung Bis-triethoxysilyl-funktionalisierter Chromophore im Sol-Gel-Prozess isolieren.^[OSK95] Richtet man die Chromophore im elektrischen Feld aus, besitzen derartige Filme die Fähigkeit zur Frequenzverdopplung. Auch mehrfach trimethoxysilyl-substituierte Benzole^{[CMT92][CCL95][CCL98]} oder ihre komplexierten Derivate,^{[CCL95][CCL97]} trimethoxysilylsubstituierte Ethinylbenzole^[BCL99] sowie trimethoxysilylsubstituierte Alkine und Alkene^[CMT92] eignen sich zur Verwendung im Sol-Gel-Prozess. Die aromatischen Systeme der entsprechenden Materialien stehen dann für eine anschließende Komplexierung zur Verfügung,^{[CCL95][CCL98]} allerdings schwanken die erzielbaren BET-Oberflächen der einzelnen Materialien in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel und Precursor sehr stark und lassen eine Verwendung der Systeme als Katalysator oder Katalysatorträger in einigen Fällen nicht zu.

Weiterführende Informationen über die durch Sol-Gel-Verfahren darstellbaren (hybridischen) Aerogele^[HS98] und Xerogele^{[SR94][SHL95][SRL99][C01]} finden sich in einigen ausführlichen Übersichtsartikeln.

Wie bereits angedeutet, lassen sich mesoporöse Materialien auch durch den Einsatz von strukturdirigierenden Verbindungen (Templaten) darstellen. Neben tensidischen Struktur-

direktoren kommen dabei auch nichttensidische Moleküle zum Einsatz. Beispiele hierfür sind Hybridmaterialien aus der Umsetzung von TEOS mit trimethoxysilylsubstituiertem Polystyrol unter Anwesenheit von Dibenzoylweinsäure,^[FXD00] die eine bimodale, relativ enge Porengrößenverteilung mit Porenweiten zwischen etwa 30 und 50 Å besitzen, die Kondensation von TEOS in einer wässrigen Lösung von Triethanolamin^[JSM01] sowie die durch säurekatalysierte Kondensation von TEOS in Gegenwart der nichttensidischen, optisch aktiven Verbindungen D-Glucose, Dibenzoylweinsäure oder D-Maltose darstellbaren silicatischen, mesoporösen Systeme.^[WJD98] Letztere Materialien mit schwacher struktureller Ordnung weisen ebenfalls eine relativ enge Porengrößenverteilung auf, die Porengrößen liegen zwischen 34 und 60 Å.

2.4.3.2 Mesoporöse M41S-Materialien

Ein Nachteil der Aero- und Xerogele ist ihre zumeist sehr breite Porengrößenverteilung. Da die Synthese im allgemeinen ohne die Verwendung strukturdirigierender Agentien verläuft, hängt die erzielte Porengröße in hohem Maß von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Alterungsdauer etc.) ab, weswegen eine Reproduktion nicht einfach und oft sehr zeitaufwändig ist. Ebenfalls nachteilig ist die mangelnde Möglichkeit, Porengrößen auf spezifische Anwendungen maßgeschneidert darzustellen. Dieser Einschränkung unterliegen die Stoffgruppen der Zeolithe und zeolithähnlichen Verbindungen zwar nicht, jedoch sind die Porendurchmesser dieser Materialien nach oben hin limitiert. Aufgrund dieser Beschränkungen war die Entdeckung der hydrothermal darstellbaren mesoporösen M41S-Materialien natürlich willkommen. Interessanterweise erfolgte die erste Synthese eines der Mitglieder dieser Verbindungsklasse, der heute als MCM-41 bekannten hexagonalen Struktur, bereits 1969, als Forscher der Sylvania Electric Products ein Patent für ein silicatisches Material mit geringer Dichte anmeldeten.^[CRV71] Sie stellten dieses Material durch Kondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) in der Gegenwart von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (C₁₆TMABr) dar. Das erhaltene Produkt wurde in der damaligen Patentschrift allerdings nicht näher charakterisiert. Erst 26 Jahre später gelang die Darstellung erneut und die regelmäßige Porenstruktur des erhaltenen silicatischen Materials wurde erkannt.^[DCD97]

Wie in Kapitel 1 bereits beschrieben, erfolgt die Synthese der M41S-Materialien im basischen Hydrothermalverfahren bei Temperaturen zwischen 25 und etwa 160 °C.^{[EW95][O00]} Als Silicatquelle dienen in den meisten Fällen TEOS oder TMOS, als strukturdirigierende Einheit kommen (gemischte)^[KKC96] kationische Tenside vom Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Typ zur Anwendung.* Es lassen sich in diesem Zusammenhang auch verschiedene andere Varianten realisieren (siehe Abschnitt 2.3.1), unter anderem kann die Darstellung mesoporöser silicatischer Materialien auch mit tensidischen Metallkomplexen^[YLZ02] oder nichtionischen Templaten durchgeführt werden. Letztere Methode wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls angewendet und in Kapitel 5 gesondert behandelt.

Weiterführende Informationen bezüglich der in den folgenden Unterkapiteln behandelten Bereiche der Synthese, Charakterisierung und Modifizierung/Funktionalisierung sowie potentieller Anwendungen mesoporöser Materialien finden sich in einer großen Zahl von Übersichtsartikeln.^{[B93][B96-2][RAB96][S96][TP96][OCK98][CS99][YMW99]}

2.4.3.2.1 Variation des Porendurchmessers

Die Porendurchmesser der silicatischen M41S-Materialien lassen sich durch eine Variation der Alkylkettenlänge des Tensids gezielt einstellen. Ist allerdings die Länge des Alkylrestes zu gering, werden keine Tensidmicellen gebildet, da dieser Vorgang energetisch unvorteilhaft wäre; daher ist die Synthese von Substanzen mit Porengrößen unterhalb 20 Å (unter Verwendung von C₈TMAHal, Wert für calciniertes Material) auf diesem Weg nicht praktikabel. Da die Löslichkeit der Tenside mit länger werdendem Alkylschwanz abnimmt, ergibt sich auch eine natürliche Limitierung hinsichtlich der maximal erzielbaren Porengrößen auf etwa 40 Å (C₁₈TMAHal, calciniertes Material). Trotz dieser Einschränkungen ist MCM-41 bekannt, das unter Einsatz von Alkyltrimethylammoniumtensiden mit Alkylketten von bis zu 22 C-Atomen dargestellt wurde.^[SKY98] In diesem Fall erhält man wegen ungünstiger Packungsverhältnisse zwischen Tensidkopf und -schwanz allerdings mesoporöse Materialien mit einer schlecht ausgeprägten strukturellen Ordnung. Einen Ausweg bieten in dieser

* Aufgrund ihrer templatdirigierten Synthesen stellen STSGs (surfactant-templated silica gels) und STSAs (surfactant-templated silica aerogels) Grenzfälle zwischen M41S-Materialien und Aero- oder Xerogelen dar. Die als STSGs bezeichneten silicatischen Gele werden aus TMOS in tensidischer Lösung dargestellt. Nach überkritischer Trocknung des entstandenen Gels mit CO₂ erhält man aus ihnen die STSAs,^[ASR98] erfolgt die Trocknung konventionell, werden die sogenannten STSxs (surfactant-templated silica xerogels)^[AMO97] isoliert. Beide Materialien besitzen Gitterkonstanten um 42 Å.

Situation Tenside des Alkyltriethylammonium-Typs, bei denen sich günstigere Packungsverhältnisse ergeben.^[RKP99]

Setzt man C₆TMAHal in einer Hydrothermalsynthese bei 100 °C ein, erhält man ein amorphes Produkt. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 150 oder 200 °C, wird der Zeolith ZSM-5 isoliert.^[BVK94] Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen beschreiben: zur Micellenbildung befähigte, kationische Tenside führen in Kombination mit anionischen, silicatischen Spezies bei relativ niedrigen Temperaturen zur Bildung von mesostrukturierten M41S-Materialien, während mikrostrukturierte Systeme bei erhöhten Temperaturen durch Templatisierung mit monomolekularen Spezies entstehen. Ein kurzkettiges Tensid wie C₆TMAHal besitzt eine hohe Löslichkeit, liegt aber aus den oben beschriebenen Gründen in monomerer Form vor und dient somit nicht als supramolekulares Templat, sondern eher als „Porenfüller“ in der ZSM-5-Synthese, vergleichbar beispielsweise mit Tetraethyl- oder Tetramethylammonium, die bereits erfolgreich in der Synthese von Zeolithen eingesetzt wurden.

Größere Poren sind zugänglich, wenn dem Synthesegel organische Hilfssubstanzen zugesetzt werden, die sich im unpolaren Micelleninneren lösen. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise mit Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)^[BVR92] oder 1,3,5-Triisopropylbenzol^[NM98] Porengrößen zwischen 65 und 120 Å erzielen. Der Effekt dieser Schwellungsagenzien ist allerdings schwierig zu steuern: Ist das molare Verhältnisse von Hilfsorganik/Tensid größer als 2, so entstehen mesostrukturierte Materialien mit nur geringer langreichweitiger Ordnung.^[BVR92] Benutzt man als Schwellungsagens eine Kombination von Benzol und Methanol oder Hexanol, wird statt einer hexagonalen eine lamellare Substanz gebildet.^[FST97]

Durch eine postsynthetische Behandlung von SBA-15 lässt sich die Porengröße des Ausgangsmaterials variieren. Dazu wird das Rohprodukt in einer stark verdünnten alkoholischen Lösung eines Triblockcopolymers dispergiert und für zwei Tage bei 100 °C gerührt. Je nach verwendetem Alkohol (Ethanol oder Butanol) erhält man anschließend ein Material, das gegenüber dem Ausgangsprodukt einen von 44 Å auf 73 bis 110 Å vergrößerten Porendurchmesser aufweist.^[SMJ01]

Eine weitere Möglichkeit, bereits gebildete templathaltige Mesostrukturen aufzuweiten, besteht in der postsynthetischen Behandlung mit Alkylaminen (z.B. Dimethylhexadecylamin, Trioctylamin).^[SYK99] Dem Effekt der Micellenschwellung ist auch eine interessante Episode in der M41S-Chemie zu verdanken: Verschiedene Forschergruppen hatten ein Anwachsen des Porendurchmessers von MCM-41 mit wachsender Synthesedauer und -temperatur be-

obachtet.^{[KKO95][HMS96]} Die so erzielten Porengrößen waren wesentlich größer als die zweifache Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids und konnten zunächst nicht zufriedenstellend erklärt werden. Als Ursache dieses Phänomens wurde schließlich ein bei hohen Synthesetemperaturen erfolgender Hoffmann-Abbau der Tensidmoleküle erkannt.^{[CZK96][CZP97]} Die entstehenden Amine sind unter den herrschenden basischen Bedingungen kaum wasserlöslich, lösen sich aber im Micelleninneren und agieren dort als Schwellungsagentien. Derartige Amine mit langkettigen Alkylresten haben sich auch in wesentlich besser reproduzierbaren Synthesen als geeignete porenschwellende Substanzen erwiesen.^[SYK99]

In einem völlig anderen Syntheseansatz gelang es, MCM-41 mit Porengrößen darzustellen, die im Bereich zeolithischer Materialien liegen.^[ZLH99] Dazu wird „as-synthesized“ (a.-s.)-Material zunächst während zwei Stunden extrahiert. Nach der Entfernung der im Bereich der Poreneingänge vorhandenen Tensidmoleküle werden die so gebildeten Oberflächen-Silanolgruppen in einem CVD-Prozess (*chemical vapor deposition* – chemische Gasphasenabscheidung) mit TEOS umgesetzt. Durch anschließende Calcination erhält man ein Material, dessen Poreneingänge einen um 5 bis 6 Å erniedrigten Durchmesser aufweisen. Wiederholt man die Beladung mit TEOS vor der Calcination, so lässt sich eine schrittweise Abnahme der Porengröße erzielen.

Eine einfache Methode zur Einstellung von Kanaldurchmessern basiert auf einer Variation des Ausgangs-pH-Werts eines Synthesegels im Bereich von zehn bis etwa zwölf. Bei ansonsten identischer Zusammensetzung lassen sich dergestalt Porengrößen im Bereich zwischen 52.7 (pH = 10.0) und 38.3 Å (pH = 11.5) erzielen.^[WK99]

2.4.3.2.2 *Qualitätsoptimierung und Synthese unterschiedlicher Morphologien*

Eine Optimierung der Qualität mesoporöser Materialien ist sowohl hinsichtlich einer möglichst schmalen Porengrößenverteilung als auch der Strukturierungsgüte und der thermischen und hydrothermalen Stabilität der Porenwände wünschenswert. Die durchschnittliche Wandstärke derartiger Verbindungen liegt typischerweise im Bereich um 8 Å und entspricht etwa drei Silicat-Monoschichten. In einer Standardsynthese bei pH-Werten von deutlich über zehn können höhere Wandstärken nicht realisiert werden, da die in diesem Fall auftretenden starken elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen mehrfach negativ geladenen silicatischen Spezies nicht mehr durch kationische Tensidkopfguppen

ausgeglichen werden können. Die durch diese geometrischen Eigenschaften bedingte niedrige hydrothermale Stabilität mesoporöser Materialien lässt sich (zum Beispiel für MCM-41) durch postsynthetische Umsetzung des calcinierten Systems mit unterschiedlichen Alkoxiden erhöhen. Die Precursor kondensieren dabei in den Poren und führen dadurch zu einer Erhöhung der Wandstärke.^[MV92] Interessanter und wesentlich weniger aufwändig ist allerdings eine Materialverbesserung auf direktem Weg.

In diesem Zusammenhang konnten unterschiedliche Arbeiten zeigen, dass der pH-Wert des Synthesegels eine wichtige Rolle bezüglich der Stabilität, der Porengröße und auch der Breite der Porengrößenverteilung mesoporöser Materialien spielt. Erniedrigt man in einer alumosilicatischen Synthesemischung zum Beispiel das Verhältnis OH^-/SiO_2 , so erhält man MCM-41, dessen Wandstärke sich parallel zu einer Zunahme der Gitterkonstante von 40 auf 55 Å von etwa 4 auf knapp 16 Å erhöht.^[CDF94]

Behält man bei der Darstellung von MCM-41 einen pH-Wert von elf für das Synthesegel während der gesamten Reaktionsdauer durch wiederholte Titration bei, lassen sich ebenfalls Materialien darstellen, die nach der Calcination in hohem Maße hydrolysestabil sind.^[EW99]

Die erzielte Stabilität steht allerdings nicht in Zusammenhang mit dem Ordnungsgrad des isolierten MCM-41; vielmehr hängt sie offensichtlich davon ab, in welchem Maß die Synthesebedingungen zur Bildung von gespannten Siloxanbindungen führen, da diese für die Hydrolyseempfindlichkeit von MCM-41 und ähnlichen Verbindungen verantwortlich sind.^{[ZAL98][WWH93]} Die stabilsten Materialien sind hierbei diejenigen, die bei Raumtemperatur hergestellt und danach calciniert wurden. In ihnen ist der Kondensationsgrad der silicatischen Spezies offensichtlich am höchsten und die Zahl gespannter Siloxanbindungen relativ gering. Eine ähnliche Synthese bei 100 °C unter dem zusätzlichen Einsatz von Ethylendiamintetraacetattetranatriumsalz ergibt MCM-41 mit einer hohen Uniformität der Poren (hervorgehoben durch die wiederholte Titration) sowie eine Erhöhung der Wandstärke von 6.4 auf 9.4 Å (durch Salzzugabe).^[KJR97]

Eine Wandverdickung lässt sich auch erreichen, wenn in einer Standardsynthese statt Kieselgel calciniertes MCM-41 als Keimbildner und Silicatquelle verwendet wird.^[MZJ99] Die Produkte weisen neben vergrößerten Wandstärken Röntgenreflexe mit erhöhter Intensität und gleichzeitig verringerter Halbwertsbreite (entsprechend einer vergrößerten Beugungsdomäne bzw. größeren Kristalliten) auf.

Untersuchungen zur Darstellung von Aluminium-haltigem MCM-41 bei 104 °C weisen darauf hin, dass sich stabile Strukturen erst nach einer Synthesedauer von 72 Stunden bilden.^[ORS96] Zwar ergeben sich schon nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde keine

geometrischen Veränderungen des Kanalsystems des as-synthesized Materials mehr und bereits nach etwa 5 bis 6 Stunden haben sich 90 % des organischen und anorganischen Materials zu einem hybridischen Produkt umgesetzt. Die isolierte mesostrukturierte Phase ist allerdings aufgrund unvollständiger Polykondensation der silicatischen Spezies calcinationsinstabil. Erhöht man die Synthesedauer auf 72 Stunden, lassen sich Materialien isolieren, deren Stabilität auch durch eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit dann nicht mehr verbessert werden kann.

Eine Beeinflussung sowohl der Morphologie der gebildeten Partikel als auch der Porengrößenverteilung kann durch die Konzentration des Tensids erreicht werden: Sehr verdünnte Tensidlösungen (etwa 1 %) führen zu MCM-41 mit schmaler Porenweitenverteilung und monodisperser Partikelgröße (der Aggregierungsgrad des mesostrukturierten Produktes bleibt gering), während eine Erhöhung der Konzentration die Formierung unregelmäßiger oder plättchenförmiger Teilchen bewirkt und neben zylinderförmigen auch zur Bildung schlitzförmiger Poren führt.^[WTL96]

Die oben beschriebene Titrationsmethode führt zwar zu Materialien mit hoher Qualität, ist aber relativ langwierig. Ähnliche Effekte wie durch die Steuerung des pH-Wertes lassen sich durch den Zusatz von Salzen wie Tetraalkylammonium- oder Natriumbromid zum Synthesegel erzielen.^[DTC99] Diese Methode führt zu einheitlichen Porengrößen sowie zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität der mesostrukturierten Produkte. Die Rolle der zusätzlich eingebrachten Kationen, die während der Bildung der silicatisch-tensidischen Mesostruktur zu Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen kationischen Tensidmicellen und den umgebenden Silicatanionen führen, ist noch unklar, allerdings deuten ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen darauf hin, dass sie aufgrund einer vermehrten Kondensation von Silanolgruppen die oben beschriebenen Veränderungen des Produkts bewirken.

Der Einsatz von NaCl, KCl, Na₂SO₄ oder K₂SO₄ in der in Gegenwart von nichtionischen Tensiden durchgeführten Synthese von SBA-15 ist eine Alternative zu hohen Reaktionstemperaturen: auf diese Weise lässt sich bereits bei 15 °C ein mesostrukturiertes Produkt isolieren; ohne den Zusatz von Salzen wird kein Niederschlag beobachtet.^[YTF01] Dieser Effekt scheint mit der durch die Salzzugabe erfolgende Verringerung der CMC nichtionischer Tenside gekoppelt zu sein und entspricht damit der Wirkung einer Temperaturerhöhung. Benutzt man in einer ähnlichen Synthese Übergangsmetallsalze wie

zum Beispiel Cu^{2+} , erhält man als Produkt ein stark verzweigtes SBA-15. Dieser Effekt wird mit einer Komplexierung des Metallkations durch die Poly(ethylenoxid)-Gruppe des Tensids in Verbindung gebracht.^[KZS03]

Kubisch strukturiertes MCM-48 besitzt ein dreidimensionales Kanalsystem und ist daher gegenüber einer Blockierung von Poren (unter anderem in katalytischen Anwendungen) weniger anfällig als beispielsweise MCM-41. Es bildet sich mit den gängigen Alkyltrimethylammoniumtensiden, jedoch nur bei erhöhter Temperatur über Phasenumwandlungen und erst, wenn das Verhältnis Tensid/Silicat unterhalb eins liegt. Ein weiteres Problem ist die thermodynamische Instabilität der kubischen Phase: Wählt man eine ausreichend lange Reaktionszeit, wandelt sie sich in die lamellare Struktur um. Aus diesem Grund ist die Reproduzierbarkeit vieler Synthesen von MCM-48 ungenügend. Da die Phasenumwandlung kubisch \rightarrow lamellar aber durch eine Abnahme des effektiven Platzbedarfs der Kopfgruppen durch Wechselwirkung mit Hydroxidionen aus der Lösung und daraus folgender Zunahme des Packungsparameters P (siehe Abschnitt 2.1.1.2) induziert wird, kann sie durch eine genaue Einstellung des Synthesegel-pH-Werts wirkungsvoll blockiert werden.^[XLH98] Dies steht in Einklang mit früheren Ergebnissen.^[SAS94] Verwendet man ein Gemisch kationischer und anionischer Tenside wie $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ und Natriumlaurat ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{COONa}$) und wählt deren molares Verhältnis in geeigneter Weise – der Packungsparameter entspricht dann dem der kubischen Phase –, lässt sich ebenfalls reproduzierbar MCM-48 synthetisieren.^[CHL97]

Hinsichtlich katalytischer Anwendung besonders interessant sind spezielle mesoporöse Materialien mit einer bimodalen Porengrößenverteilung. Sie erlauben einerseits einen hohen Massentransport in den größeren Poren, andererseits besitzen sie eine hohe spezifische Oberfläche, wie sie für mögliche Umsetzungen wichtig ist.

Ein derartiges Material lässt sich zum Beispiel durch die Calcination eines nassen, tensidhaltigen, silicatischen Gels isolieren. Nach der Entfernung des Strukturdirektors ($\text{C}_{16}\text{TMACl}$) erhält man ein Pulver mit bimodaler Mesoporenverteilung: ein System mit einer durchschnittlichen Porengröße von etwa 30 Å und ein weiteres mit Poren im Bereich zwischen 80 und 200 Å.^[LCS95]

Eine aufwändigere Variante nutzt neben klassischen nichtionischen Tensiden oberflächenfunktionalisierte Polymerpartikel aus Latex. Das isolierte Produkt weist Wandstärken auf, die vom Verhältnis Polymer/Silicat abhängen, und besitzt nach der Calcination neben einem mesoporösen Kanalsystem mit Porendurchmessern um 60 Å weitere, vom Einschluss der

Latexpartikel herrührende sphärische Poren mit Durchmessern, die je nach verwendetem Polymer zwischen 100 und 10000 Å liegen.^[ABG98]

Durch eine postsynthetische Behandlung von MCM-41 in ammoniakalischer Lösung bei einer Temperatur von 100 °C und einer Dauer von fünf Tagen erhält man ein Material, in dem die hexagonal angeordneten Kanäle untereinander vernetzt sind.^[YBS02] Die resultierenden Porendurchmesser liegen bei 40 Å sowie im Bereich zwischen 50 und 140 Å.

Kürzlich gelang unter Verwendung von TEOS und einem nichtionischen Triblockcopolymer die Darstellung eines porösen Materials, dessen Struktur sich aus einem mesoporösen Kanalsystem und mikroporösen Wänden mit einer Stärke von 40 Å aufbaut.^[VRD02] Die Entstehung der Mikroporen wird mit der Penetration hydrophiler Poly(ethylenoxid)-Ketten in das silicatische Wandmaterial erklärt. Ein System, das ebenfalls mikro- und mesoporöse Strukturen besitzt, lässt sich aus einer basischen Suspension von ZSM-5 oder FSM-16 und C₁₆TMACl herstellen. Die als ZMC (zeolite/mesoporous molecular sieve composites) bezeichnete Produkte weisen XRD-Reflexe sowohl des zeolithischen als auch des mesoporösen Materials auf.^[GFR02]

Behandelt man MCM-41 über einen Zeitraum von zwei Tagen bei 100 °C mit einer basischen Lösung eines Triblockcopolymers, so lässt sich ein Material mit ebenfalls bimodaler Porenweitenverteilung isolieren. Während die kleineren Poren Durchmesser zwischen 30 und 54 Å besitzen, lassen sich die Durchmesser der größeren Poren durch eine Variation der Polarität des Lösungsmittels (Ethanol, Benzol, Wasser) sowie der Molmasse und Konzentration des Tensids im Bereich von etwa 150 bis 550 Å steuern.^[SSM01]

Neben der Synthese pulverförmiger, mesostrukturierter Materialien, deren Partikelgrößen sich typischerweise im Bereich zwischen etwa 0.2 bis 1 µm bewegen,^[PVT01] besteht in Hinblick auf die Anwendbarkeit dieser Substanzen in der Katalyse, Sensorik, der Stofftrennung und in optoelektronischen Geräten ein großes Interesse an der Synthese neuartiger Morphologien wie zum Beispiel dünnen Filmen, hohlen und massiven sphärischen Teilchen sowie Röhren, Drähten oder Fasern.

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe von Materialien sind sicherlich (dünne) Filme, die sich entweder durch heterogene Keimbildung an einer Grenzfläche (flüssig-fest oder flüssig-gasförmig) herstellen lassen oder durch eine Verdunstung des Lösungsmittels aus einem Synthesegemisch („rapid solvent evaporation“) zugänglich sind. Sie besitzen ein interessantes Potential in Membrantrenn- und Adsorptionsverfahren sowie in elektronischen und optischen

Anwendungen, müssen dazu allerdings defektfrei und mit einem orientierten Porensystem herstellbar sein.

Die erstmalige Synthese eines hexagonal strukturierten SiO_2 -Filmes gelang aus einer sauren wässrigen Lösung eines Alkylammoniumtensids und TEOS; hierbei wuchsen dünne Filme (0.2 – 1.0 μm) auf ein Glimmersubstrat auf.^[YKC96] Leider verlaufen die Kanäle in diesem Material hauptsächlich parallel zur Substratoberfläche.

Mittlerweile existiert eine große Zahl von silicatischen Filmen, die im sauren oder basischen Milieu mit unterschiedlichen Silicatquellen (TEOS,^{[ZYM98][NKE98][MK99][MK99-2]} TMOS,^[OM00] TEOS/(3-Aminopropyl)triethoxysilan^[LAS03]), Tensiden (z.B. C_nTMAHal ,^{[ZYM98][OM00][NKE98]} Polyethylenoxide oder Triblockcopolymeren^{[ZYM98-2][YCP01][SCG02]}) und Lösungsmitteln (Alkohole,^{[ZYM98][ZYM98-2]} Wasser^{[OK98][OM00]}) sowie mit und ohne Trägermaterial (Stahl,^[NKE98] Polyethylen,^[OK98] Polyimid,^[MK99-2] Ton^[KY02]) hergestellt wurden. Auch die Synthese nichtsilicatischer mesoporöser Filme (z.B. hexagonal strukturiertes TiO_2 ^{[GSB01][TYL02]} oder ZrO_2 ^[CSB03] sowie hexagonal oder kubisch strukturierte Mischungen von Zirconium- und Cer- oder Yttriumoxid^[CSB03]) ist inzwischen gelungen. Der strukturelle Aufbau der Filme mit einer Dicke von 300 nm bis hin zu mehreren hundert Mikrometern kann kubischer, hexagonaler (zwei- und dreidimensional^[BRG00]), lamellarer oder fehlgeordneter Natur sein, die Porengrößen der Produkte lassen sich durch entsprechende Wahl des Tensids im Bereich zwischen etwa 20 und 90 Å einstellen. Interessant ist unter anderem eine Arbeit, in der die Synthese eines LMU-1-ähnlich aufgebauten, selbsttragenden Filmes aus TMOS/Vinyltrimethoxysilan und $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ im wässrigen, salzsauren Milieu beschrieben wird, der auch nach der Calcination transparent bleibt.^[OK98]

Für den Einsatz als Trennmembran oder Sensor für große Moleküle ist eine zur Filmoberfläche senkrechte Ausrichtung der Kanäle eines mesoporösen Materials wünschenswert, bisher aber noch nicht überzeugend realisiert. Diese Vorgabe ist im Fall kubisch strukturierter Systeme hinfällig,^{[NKE98][GBS02][YZU02]} sie ist aber entscheidend bei der Darstellung der generell leichter zugänglichen, hexagonal gepackten Filme.

Eine Beeinflussung der Orientierung lässt sich beispielsweise durch die Herstellung von Schichten in einer Zelle mit kontinuierlichem Durchfluss erreichen.^[HOV97] Das äußere Strömungsfeld sorgt dann für eine Vorzugsorientierung bei der Filmbildung. Auch durch das Anlegen eines starken magnetischen Feldes lässt sich eine Orientierungsordnung der Kanäle von MCM-41 erzwingen.^[TFS97] Wenn man ein Substrat durch Eintauchen in eine verdünnte Lösung der Vorstufen beschichtet, erhält man in Abhängigkeit von der Konzentration der

Precursoren in der Lösung beispielsweise einen gemischten kubisch-hexagonalen Film. Dieser ist von der Wasser-Luft-Grenze her zugänglich.^[LGD97]

Wie bereits angedeutet, beschränkt sich die Darstellung mesoporöser Materialien nicht auf Filme. Kurz genannt seien hier Stäbchen vom SBA-15-Typ,^[SYM99] hexagonal strukturierte silicatische^{[SKY98][LML00]} oder alumosilicatische^[LM96] Röhren sowie Fasern^[MK01] oder seilartige MCM-41-Materialien^[LLM99] sowie kugel-^{[GLU97][HFS97][BKM98][RLB02]} und vesikelförmige^[RMG02] mesoporöse Partikel.

Eine Übersicht über unterschiedliche Morphologien sowie weitere hier nicht genannte hierarchische Strukturen finden sich in einer Reihe weiterer Veröffentlichungen.^{[SHV96][OYS97][YOK98][SYO99][YSC99][YYC99]}

2.4.3.2.3 Heteroatomdotierte Materialien

Im Gegensatz zu Zeolithen oder zeolithähnlichen Materialien besitzen die auf klassischen Weg hergestellten, reinen silicatischen M41S-Materialien keine aktiven (sauren) Zentren in ihrer Gerüststruktur und sind daher als Ionenaustauscher^[PHK95] oder Katalysator nur schlecht geeignet. Lösen lässt sich dieses Problem durch den Einbau von Heteroatomen in das silicatische Netzwerk. Ersetzt man beispielsweise Silicium isomorph durch Aluminium, so erhält man ein Material mit allerdings nur schwach Brönsted-sauren Zentren.^[SAS94] Eine derartige Modifizierung kann prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen geschehen:

- Immobilisierung verschiedener, geeignet funktionalisierter Metallspezies auf der Oberfläche der mesoporösen Substanz auf postsynthetischem Weg (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.3.2).
- Einbau von Fremdatomen in das silicatische Gerüst durch Einbringung eines Metallalkoxid- oder Metallsalz-Precursors in das Synthesegel; auf diesem Weg lassen sich auch vollkommen Silicium-freie, mesoporöse Materialien herstellen.

Erstere Möglichkeit wird eher selten benutzt; sie wurde zum Beispiel zur Darstellung von Aluminium-haltigem MCM-41 durch Behandlung von rein silicatischem MCM-41 mit wässriger Aluminiumsalzlösung und anschließende Calcination angewendet.^[MJ98] Titan- oder Vanadium-haltiges MCM-41 lässt sich durch Umsetzung des as-synthesized Materials mit wässrigen oder ethanolischen Lösungen der entsprechenden Metall-Acetylacetonate bei

erhöhten Temperaturen isolieren.^[LDT02] Anschließend kann der organische Bestandteil durch Calcination oder Ionenaustausch entfernt werden und man erhält das metallhaltige System. Weitaus häufiger werden Metallalkoxide oder Metallsalze direkt im Sol-Gel-Prozess eingesetzt und führen beispielsweise zu Produkten mit Lewis- und/oder Brönsted-sauren Zentren.^[JPV96] Beispiele für geeignete Kombinationen von Ausgangsverbindungen für die Synthese Aluminium-haltiger silicatischer Mesostrukturen sind Aluminiumtriisopropoxid/TEOS/Dodecylamin,^[MJ96] Aluminiumsulfat/TEOS/C₁₆TMABr^[CSL99] oder das dem silicatischen Doppelviererring D4R entsprechende Alumosilicatanion $[Al_4Si_4(OH)_8O_{12}]^{4-}$ in Verknüpfung mit verschiedenen kationischen Tensiden.^[FFS95] Andere fremdatomdotierte, silicatische Mesostrukturen enthalten beispielsweise Chrom,^{[SDS01][SBS02]} Vanadium,^{[SHU99][RMS94]} Titan,^{[RMG99][GT95][VVM97][CL02][BK103]} Wolfram,^[ZSZ98] Kupfer^[KFT98] oder Bor^{[CLA95][OTM95]} sowie Eisen^[TG96] und Gallium.^[CHZ96] Führt man die Synthese von Aluminium-haltigem silicatischem MCM-41 in Gegenwart von Ammoniak-komplexierten Metallen (z.B. Cu, Zn, Cd, Ni) durch, so erhält man ein Material, in dem bis zu 65 % des eingebauten Metalls für Ionenaustauschreaktionen zur Verfügung stehen.^[LCP98]

Eine sehr interessante Arbeit verwendet lyotrope Flüssigkristalle nichtionischer Tenside vom Oligo(ethylenoxid)-Typ als Templat zur Herstellung mesostrukturierter silicatischer Filme und Monolithen.^[DSC03] Werden dem Flüssigkristall zusätzlich Edelmetallsalzlösungen zugesetzt, erhält man nach der Reduktion der Metalle Gold-, Silber- oder Platin-beladene silicatische Strukturen.

Ebenfalls bekannt sind mesostrukturierte Materialien mit nichtsilicatischen Zusammensetzungen. Hier seien nur die erfolgreiche Darstellung von Titanoxid,^{[AY95][TYL02]} Aluminiumoxid,^[BP96] Alumophosphat,^[TF02] Vanadiumoxid,^[LLT02] Ceroxid^[KIK03] sowie Zirkoniumdioxid^{[HK96][KIS01]} und die Synthese einer hexagonalen wolframoxidischen Mesostruktur^[TAI98] erwähnt.

2.4.3.2.4 Calcination und Extraktion

Nach der Synthese liegen pulverförmige as-synthesized-Materialien vor, deren äußere Oberfläche nur etwa $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^[GL98] beträgt. Die innere Oberfläche der die einzelnen Strukturen durchziehenden Kanäle ist demgegenüber etwa um den Faktor 150 größer und kann Werte von bis zu $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreichen. Sie ist durch Calcination oder Extraktion des Materials zugänglich, bei der im Regelfall Massenverluste von etwa 50 % auftreten. Eine Calcination wird typischerweise bei Temperaturen um $600 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft (statisch oder im Strom) während einer Dauer von 2-6 Stunden durchgeführt. Bei dieser Vorgehensweise kommt es zu einer raschen, thermisch induzierten Zersetzung der organischen Komponente, weswegen diese Methode zur Detemplatisierung direkt funktionalisierter M41S- Materialien ungeeignet ist. Die bei den hohen Calcinationstemperaturen einsetzende Kondensation des zunächst nur unvollständig verknüpften silicatischen Gerüsts führt zu einer Schrumpfung des Materials und damit zu einer Abnahme der Gitterkonstante. Gleichzeitig wird eine ansteigende Intensität der Reflexe im Röntgendiffraktogramm beobachtet, die sich durch einen verstärkten Elektronendichtekontrast zwischen silicatischem Gerüst und leerer Pore ergeben. Füllt man die Poren eines detemplatisierten Materials beispielsweise mit halogenierten Alkanen oder anderen Adsorbentien, so lässt sich eine Umkehrung dieses Effekts beobachten. ^{[MOV96][RKH00]} Andere, schonendere Detemplatisierungsmethoden sind zum Beispiel die Photocalcination mesostrukturierter, silicatischer Filme mit Hilfe von ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur ^[HYK00] oder die Behandlung von organisch-anorganischen Compositmaterialien mit Ozon bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$. ^[KDL98]

Als zweite Möglichkeit bietet sich eine Extraktion der Templatmoleküle an. Der Vorteil dieser Methode liegt neben der Rückgewinnung des Templates in einer wesentlich geringeren thermischen Belastung des silicatischen Netzwerks und somit einer höheren strukturellen Qualität der extrahierten Materialien. Handelt es sich bei den zu extrahierenden Systemen um direkt funktionalisierte Proben (siehe Kapitel 4), so gewährleistet die schonende Templatentfernung einen Erhalt der eingebrachten organischen Funktionalitäten. Voraussetzung für eine erfolgreiche Extraktion ist in jedem Fall allerdings eine Gerüststruktur, die bereits eine hohe Stabilität besitzt und daher für eine vervollständigte Kondensation nicht auf eine nachträgliche thermische Behandlung angewiesen ist. Die Entfernung des Strukturdirektors erfolgt demgemäß normalerweise ohne eine nennenswerte Netzwerkcontraktion. Die Wahl der Extraktionsmethode ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen organischen

Templatmolekülen und anorganischer Wand. Bestehen beispielsweise elektrostatische Anziehungskräfte zwischen kationischen Tensidkopfgruppen und anionischem Silicatnetzwerk, so ist für eine erfolgreiche Entfernung des Templates die Bereitstellung eines Kations nötig, das in der Lage ist, die negative Überschussladung des Gerüsts zu kompensieren. Diese Vorgehensweise entspricht einem Ionenaustausch. Beispiele für eine derartige Strategie sind die Umsetzung von silicatischen Mesostrukturen mit Lösungen von NH_4NO_3 , Essigsäure, Schwefelsäure^[HP96] oder Salzsäure^[ISF96] in Ethanol bei erhöhter Temperatur.^[J97] Ebenfalls durch eine Ionenaustauschreaktion zwischen $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ und Kupfer(II)-Komplexen lassen sich mesoporöse Silicate mit Cu^{2+} beladen.^[BB98] Dabei ist die Natur des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung: Ist die Löslichkeit des Templates oder des Protonenlieferanten zu gering, findet keine oder eine nur unvollständige Entfernung des Strukturdirektors statt,^[CLD93] verwendet man Wasser als Solvens, besteht die Gefahr der Hydrolyse des Silicatgerüsts. Handelt es sich bei den zu extrahierenden Verbindungen zum Beispiel um ungeladene Amine^[TP95] oder nichtionische Tenside,^[BPP95] so kann deren Entfernung durch eine einfache Umsetzung mit Alkoholen^[PA02] oder Chloroform erfolgen. Ein anderer Ansatz zur Extraktion der organischen Komponente aus MCM-41 besteht im Einsatz superkritischer Flüssigkeiten (CO_2/MeOH).^[KW98] Die Vorteile liegen in diesem Fall ebenfalls in einer Rückgewinnung des Tensids und einer besseren strukturellen Qualität des extrahierten Materials.

2.4.3.2.5 Postsynthetische Modifizierung

Während durch Calcination relativ hydrolysestabile Materialien erhalten werden, die eine geringe Zahl an der (Poren-)Oberfläche gebundener Silanolgruppen aufweisen, führt die hohe Silanolgruppendifichte der extrahierten Systeme zu einer vergleichsweise großen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit.^{[CBD97][J97][IF98]} Sollen direkt funktionalisierte Materialien detemplatisiert werden, so steht die Methode der Calcination diesen Hybridmaterialien nur unter starken Einschränkungen hinsichtlich der verwendeten Temperaturen zur Verfügung,^{[BLF99][KAC02]} wohingegen eine Extraktion bei milden Bedingungen in den meisten Fällen problemlos durchgeführt werden kann. Sollen die detemplatisierten Materialien einer nachträglichen Modifizierung ihrer Porenoberflächen (z.B. Phenylsilylierung^{[PK98][DR00]}) unterzogen werden, so ergeben sich wegen ihrer bereits beschriebenen chemischen Natur bei

extrahierten Substanzen erweiterte Möglichkeiten bezüglich der maximal erreichbaren Beladungsdichte.

Ein Beispiel für eine derartige Modifizierung der Porenwände extrahierter oder calcinierter Materialien zur Erhöhung der Hydrolysestabilität ist die Anbringung hydrophober Gruppen (z.B. Trimethylsilyleinheiten) in den Kanälen der Strukturen. Experimentell geschieht dies unter anderem durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan^[BVR92] oder Hexamethyldisilazan (HMDS)^[HTH96] in organischen Lösungsmitteln wie Hexan. Eine elegante Methode, mit Hilfe derer sich eine simultane Extraktion der Tensidmoleküle sowie eine Hydrophobisierung von Mesostrukturen erzielen lässt, besteht in der Umsetzung des templathaltigen Materials mit Alkylchlorsilanen.^[AJ99] Eine konsequente Weiterentwicklung dieses Gedankens lässt sich mit Arbeiten belegen, in welchen die Anbringung von komplizierter aufgebauten organischen Resten beschrieben wird und die zu mesostrukturierten Materialien mit zum Teil vollkommen neuen Eigenschaften führen.^[MB98] Hierzu gehören unter anderem die Mercaptopropylsilylierung (zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern),^{[FFW97][MP97][LFF98]} die Funktionalisierung von MCM-41 mit 1-Allyl-3-propylthioharnstoff (Immobilisierung von Quecksilber)^[AJ02] oder Aminoanthracen (Einsatz als Anionen-Chemosensor),^[DJM02] die Derivatisierung von MCM-41^[OTB97] und MCM-48^[FGM00] mit substituierten Ferrocenen oder die Auskleidung der Porenwände von MCM-41 mit trimethoxysilylfunktionalisierten, ein- bis dreizähligen Liganden wie Ethylendiamin, Diethylentriamin und Ethylendiamintriacetat.^[DB97] Letztere lassen sich anschließend zur Immobilisierung von Cobalt(II)-Salzen einsetzen. Wird eine Aminopropyl-Ankergruppe in den Kanälen von MCM-41 angebracht, so lassen sich anschließend Farbstoffe wie Azobenzol oder Rhodamin B kovalent in den Poren binden.^[RWW00]

Bei ausreichend großen Kanaldurchmessern ebenfalls denkbar ist die Anbringung funktionalisierter Kronenether an das silicatische Gerüst. Diese Methode wurde mit Kieselgelen bereits durchgeführt und ermöglichte den Einsatz des resultierenden Hybridmaterials in der Trennung und Konzentration verschiedener Mischungen von Metallkationen.^[BI97]

Eine elegante Methode, die zu einer Extraktion des Materials bei gleichzeitiger Modifizierung und außerdem zu einer erhöhten Beladung mit dem entsprechenden funktionellen Rest führt, nutzt den in Abschnitt 2.4.3.2.3 bereits skizzierten Ionenaustausch. Das as-synthesized-MCM-41 wird hier bei Temperaturen um 50 °C in Ethanol oder Dimethylsulfoxid mit einem funktionalisierten kationischen Kupfer- oder Urankomplex versetzt. Nach dem erfolgten Austausch des Tensids und der kovalenten Anbindung des Liganden an das mesoporöse

Gerüst wird das Metallkation durch Protonierung des Liganden freigesetzt und man erhält das funktionalisierte, mesoporöse Material.^[DSJ99]

Einige weitere Arbeiten, die sich mit der Immobilisierung verschiedener Metallkomplexe (z.B. Kupfer- und Eisen-Phthalocyanine,^[EGS97] Ruthenium-Porphyrine,^[LLP97] Zirconocene^[TO97] oder Chlorophyll-Derivate^[FWK01]) auf hexagonal strukturierten Mesophasen beschäftigen, nehmen die im nächsten Abschnitt behandelten Einsatzmöglichkeiten silicatischer Mesostrukturen in katalytischen Anwendungen zum Teil bereits vorweg und sollen daher hier nur kurz Erwähnung finden.

2.4.3.2.6 Katalytische Anwendungen

Ein mögliches Anwendungsgebiet der M41S-Materialien ist, wie in den Abschnitten 2.4.3.2.3 und 2.4.3.2.5 bereits angedeutet, die Katalyse.^[T99] Da die spezifischen Oberflächen dieser Stoffgruppe sehr hoch sind, versprechen sie hohe katalytische Aktivitäten. Die im Vergleich zu den Zeolithen großen Porenweiten erlauben einerseits die Umsetzung größerer Moleküle und zum anderen die Fixierung katalytisch aktiver Komplexe im Kanalinneren. Insbesondere MCM-41 steht dabei im Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Es besitzt zwar nur ein eindimensionales Kanalsystem, die Synthese gestaltet sich aber verglichen mit anderen mesoporösen M41S-Strukturen wesentlich einfacher. Ziel der Überlegungen ist die Fixierung eines homogenkatalytisch wirksamen Systems auf der Oberfläche eines polymeren Trägermaterials; man spricht dann von der Heterogenisierung eines homogenen Katalysators. Eine derartige Strategie wurde zum Beispiel schon vor längerer Zeit für den Wilkinson-Katalysator (auf einem Polystyrolerivat^{[PH74][PH76]}) oder einen anderen Hydrierungskatalysator (Rh-Phosphankomplex auf Montmorillonit^[ATA99]) realisiert.

Diese Methode lässt sich auch auf M41S-Materialien übertragen. Sie besitzen Porenwände, die nach der Entfernung des strukturdirigierenden Tensids durch Extraktion oder Calcination eine hohe Silanolgruppendichte aufweisen, und die daher durch die Umsetzung mit Verbindungen des allgemeinen Typs $R_n\text{-Si}(\text{OR}')_{4-n}$ ($n = 1 - 3$, $R' = \text{Me}, \text{Et}$) mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen R versehen werden können. Auf diese Weise wurden beispielsweise bereits Phosphine oder Phosphin-Metallkomplexe^{[B94][BB95][BB96][BB96-2]} auf amorphen Kieselgelen immobilisiert. Verglichen mit den in Abschnitt 2.4.3.2.3 beschriebenen metallsubstituierten mesoporösen Molekularsieben oder durch Deposition von Heteroatomen modifizierten Substanzen verspricht dieser Ansatz die Synthese von Materialien mit hoch-

spezifischen katalytischen Eigenschaften. Mittlerweile sind eine große Zahl von Arbeiten zu diesem Thema erschienen. Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über einige Forschungsergebnisse geben.

Der schon seit vielen Jahren in der Hydrierung von Alkenen eingesetzte Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (siehe oben) konnte erfolgreich auf einer MCM-41-Matrix immobilisiert werden. Das Substrat wurde dafür zunächst mit einer Diphenylphosphin-Funktionalität versehen. Nach der anschließenden Umsetzung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ erhielt man den heterogenen Katalysator, der bei der Hydrogenierung von Cyclohexen zu Cyclohexan eine im Vergleich zum freien Komplex dreimal höhere turnover frequency* aufweist.^[SCT99]

Ein Chrom(III)-Binaphtyl-Schiff-Base-Komplex, der durch Immobilisierung des im Schiff-Base-Komplex fünffach koordinierten Chrom-Zentralatoms in aminopropylfunktionalisiertem MCM-41 entsteht, ist zur (asymmetrischen) Epoxidierung von Olefinen befähigt.^[ZYH99]

Die erste Arbeit über einen nichtaromatischen und auf einem anorganischen Substrat heterogenisierten, katalytisch aktiven Mangan-Komplex wurde 1997 veröffentlicht.^[RDB97] Die Fixierung gelang durch die Anbringung eines 1,4,7-Triazacyclononanliganden in den Kanälen von MCM-41 und anschließende Komplexbildung mit Mn^{2+} -Salzlösungen. Bei der katalytischen Epoxidierung von Styrol oder Cyclohexen lassen sich mit dem Material Selektivitätsraten** von bis zu 90 % erzielen.

Neben der Epoxidierung von Alkenen^[MRS95] liegen weitere katalytische Anwendungen in den Bereichen Oxidation,^{[SBS02][CL02]} Polymerisation,^{[OTM97][MB98][RWS99][SGR00][HDE02]} Hydroxyalkylierung^[CGM02] und Aminierung^[JRS99] sowie nucleophilen organischen Additionsreaktionen.^[RIC99]

Eines der wenigen Beispiele für eine katalytische Anwendung des kubischen MCM-48 beschreibt eine Arbeit, in der die Aluminium-haltige Mesostruktur zur Immobilisierung von Kupfer- und Mangankomplexen genutzt wird.^[ENR98] Die resultierenden Materialien konnten erfolgreich in der katalytischen Oxidation von Phenol zu Brenzcatechin (mit dem Cu-Komplex) und von Styrol (Mn-Komplex) angewendet werden.

* Unter der turnover frequency oder Katalysatorwechselzahl versteht man die umgesetzte Stoffmenge an Edukt [in Mol] pro Stunde und Mol Katalysator.

** Die Selektivitätsrate oder Selektivität gibt an, welcher Anteil des Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird.

Neben der Fixierung von Komplexen bietet sich eine Deposition von Metall-Nanopartikeln in den Kanälen mesoporöser Verbindungen an (siehe auch Abschnitt 6.1.3). Nach der Beladung der Poren mit einem geeigneten (metallorganischen) Precursor kann dieser zum Beispiel durch thermische Dekomposition zerstört werden. Das resultierende Material enthält dann das fein verteilte, katalytisch aktive Metall.

Ein Beispiel für diese Variante ist die Ablagerung von Palladium in MCM-41. Die Mesostruktur wird dabei zunächst mit einem Pd-organischen Precursor beladen. Nach der Reduktion unter einem Wasserstoffstrom erhält man ein Material, das die Heck-Kupplungsreaktion von Arylhalogeniden mit vinylischen Substraten katalysiert.^[MY97]

Die katalytische Reduktion von NO_x ermöglicht ein durch die Verwendung von PtCl_4 und/oder $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Dodecawolframophosphorsäure) imprägniertes MCM-41.^[JSV99]

In der Literatur existieren eine große Zahl weiterer Beispiele für die Dekomposition von Edelmetallen innerhalb mesoporöser (silicatischer) Strukturen. Neben Platin^{[DFI03][YZH03]} sind dies unter anderem Palladium^{[KIS01][KIK03]} oder Rhodium.^[DFI03]

2.4.3.2.7 Andere Anwendungen

Weitere denkbare Einsatzgebiete mesoporöser Materialien sind die Chromatographie und die Adsorption. Insbesondere in der Chromatographie sind dabei sphärische Morphologien vorteilhaft, da sich diese nicht zu dicht packen und so ein Verstopfen von Säulen vermeiden.

Im sauren Milieu konnten durch kurzzeitiges Erhitzen eines Synthesegels aus TEOS und $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ auf Temperaturen zwischen 80 und 230 °C kugelförmige mesoporöse Partikel mit Durchmessern zwischen 4 und 10 μm hergestellt werden. Ließ man ein Synthesegel mit identischer Zusammensetzung hingegen bei Raumtemperatur altern, so wurde hexagonal strukturiertes SBA-3 mit einer vollkommen ungleichmäßigen Morphologie und Größe der Partikel isoliert. Beide Materialien besitzen vergleichbar hohe spezifische Oberflächen (um 1150 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) und Porendurchmesser (22 – 24 Å) und zeigten in der Trennung von Ferrocenderivaten verglichen mit kommerziell erhältlichen Kieselgelen stark verlängerte Retentionszeiten für das hydrophile Derivat. Durch den Einsatz hydrophobisierter Sphären lässt sich die Auftrennung organischer Moleküle in der HPLC (*high performance liquid chromatography*) verbessern.^[GAD99]

Eine Verringerung der Retentionszeiten bei gleichzeitig kürzeren Säulen und niedrigeren Temperaturen lässt sich erzielen, wenn zur Trennung leichter Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder alkylsubstituierter Benzolderivate statt einer gewöhnlichen Kieselgelsäule ein durch Beladung mit MCM-41 modifiziertes System eingesetzt wird.^[RPS97]

Wird alkyliertes mesoporöses SBA-15 mit einer Porenweite von 81 Å als Substrat in der HPLC eingesetzt, so erhält man ein System, das bei der Trennung von Gemischen kleiner Biomoleküle (z.B. Glutathion, Cystein, Dopamin) schmalere Chromatographie-Peaks liefert als eine kommerzielle Säule.^[ZGF02]

Alkylphenylpolyethylenglycoether werden als nichtionogene Waschmittel und als Emulgatoren benutzt. Beim biologischen Abbau dieser Tenside entstehen Verbindungen vom Alkylphenol-Typ wie beispielsweise Nonylphenol. Diese Substanzklasse ist schon in sehr geringen Konzentrationen (10 nMol - 10µMol) östrogen wirksam und für die Verweiblichung von Fischen verantwortlich. Eine Beseitigung von Alkylphenolen aus Abwässern ist daher wünschenswert, erfordert allerdings ein Adsorbens mit sehr hoher molekularer Selektivität. Ein derartiges Material ist MCM-41, dessen innere Oberfläche durch die Umsetzung mit Octyltriethoxysilan oder Dodecyltriethoxysilan hydrophobisiert wurde. Insbesondere das octylmodifizierte Produkt zeigte eine hohe, über der von Aktivkohle liegende Nonylphenol-Adsorptionskapazität sowie eine hohe molekulare Selektivität.^[IKY00]

Weitere Beispiele sind die Fixierung eines chiralen Moleküls wie (*R*)-Naphthylethylamin in den Kanälen von MCM-41 oder MCM-48 zur Racemattrennung in der HPLC^[TVV99] oder die adsorptive Trennung von Methylalumoxanen, die als Cokatalysator bei der Polymerisation von Ethen einsetzbar sind, mit hydrophobisiertem MCM-41.^[SDH99]

2.4.3.2.8 „Intelligente“ Materialien

Ein wichtiger und sehr interessanter Anwendungsaspekt mesostrukturierter, silicatischer Systeme ist die Möglichkeit der Dotierung derartiger Materialien mit Farbstoffen oder anderen Molekülen mit spektroskopisch interessanten Eigenschaften und damit die Synthese neuartiger Funktionsmaterialien. Prinzipiell lassen sich hier zwei Methoden unterscheiden:

- Cokondensation beziehungsweise direkter Einbau:
Die Farbstoffkomponente wird bereits während der Darstellung der Mesostruktur dem Synthesegel zugesetzt. Ist der Farbstoff geeignet funktionalisiert, liegt er im Idealfall kovalent an die Porenwände gebunden vor und ist somit immobilisiert (siehe auch Kapitel 4); werden nicht speziell funktionalisierte (hydrophobe) Chromophore eingesetzt, so werden sich diese im hydrophoben Kern der Tensidmicellen lösen und besitzen eine gewisse Diffusionsfreiheit (siehe Kapitel 5).
- Postsynthetische Modifizierung:
Nach der Detemplatisierung des mesostrukturierten Materials werden funktionalisierte Farbstoffmoleküle kovalent an die Porenwände gebunden. Die Deposition nicht-funktionalisierter Moleküle bietet sich hier nicht an, da sich in diesem Fall das Problem der möglichen Auswaschung des Chromophors ergibt.

Nach der Einbringung des Farbstoffs erhält man so ein Composit mit veränderten (spektroskopischen) Eigenschaften, das beispielsweise in der Lasertechnik, als molekularer optischer Schalter oder als Sensor eingesetzt werden kann. Im Folgenden werden einige Beispiele für derartige Hybridmaterialien vorgestellt.

Eines der ersten Beispiele für den Einsatz silicatischer, mesostrukturierter Fasern als Laser verwendet als laseraktiven Farbstoff Rhodamin 6G (Rh6G).^[MMZ99] Zur Darstellung des faserförmigen Materials wird eine wässrige, salzsaure Lösung des Farbstoffs und C₁₆TMABr mit Tetrabutoxysilan (TBOS) überschichtet. Nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur lassen sich hexagonal strukturierte Rhodamin 6G-dotierte Fasern (Gehalt an Rh6G etwa 0.15 Gew.-%) isolieren. Pumpt man derartig modifizierte Mesostrukturen mit einem Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd-YAG), wird eine verstärkte spontane Emission beobachtet.

In einer experimentell ähnlichen Arbeit konnten aus den Rh6G-beladenen Fasern durch Verspiegelung der Faserenden mit Hilfe einer etwa 10 nm dicken, teiltransparenten Goldschicht erfolgreich Laser-Resonatoren hergestellt werden.^[LM02] Die Faserlänge betrug bei einem Durchmesser von etwa 15 μm zwischen 100 und 800 μm .

Eine andere Strategie verwendet eine lithographische Methode zur Erzeugung von Polydimethylsiloxan-Matrizen mit kanalförmigen parallelen Strukturen.^{[SWM01][WBS01]} In diese wird das aus einer Mischung von TEOS, einem Triblockcopolymer sowie Rhodamin 6G in wässrigem Ethanol bestehende Synthesegel gegossen. Die bei Raumtemperatur hergestellten zylinderförmigen Mesostrukturen weisen hexagonal angeordnete Kanäle auf, die parallel zum Substrat verlaufen. Auch hier kann ein Laserprozess beobachtet werden, wenn die resultierenden Compositmaterialien mit einem Nd-YAG-Laser gepumpt werden.

Da Phthalocyaninfarbstoffe ein großes delokalisiertes π -Elektronensystem sowie eine zentrosymmetrische Struktur aufweisen, sind sie vielversprechende Kandidaten hinsichtlich einer Nutzung in optischen Schaltungen oder in Systemen, die als „optical limiter“ dienen. Letztere Anwendung eines Moleküls wird vor allem durch Aggregatbildung stark beeinträchtigt. Durch den Einbau von Phthalocyaninfarbstoffen in mesostrukturierte Filme während oder nach der Synthese konnte eine monodisperse Verteilung der Farbstoffmoleküle erreicht werden. Gleichzeitig werden viele Mechanismen, die zu einem Triplett-Quenching führen, durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen reduziert, woraus eine verstärkte optische Nichtlinearität des Farbstoffs resultiert.^[SM03]

Ebenfalls eine wichtige Voraussetzung für die Synthese neuartiger optischer oder elektronischer Materialien mit spektroskopisch anisotropen Absorptionseigenschaften ist eine gleichmäßige Ausrichtung optisch aktiver Moleküle in einer festen Matrix. Durch die Umsetzung von TEOS mit einer salzsauren Lösung eines nichtionischen Tensids konnte ein mesoporöser, silicatischer Film mit vollkommen gleichmäßig orientierten Kanälen hergestellt werden. An diesem nachträglich mit Cyaninfarbstoffmoleküle beladenen Film wurden UV-vis-spektroskopisch anisotrope Absorptionseigenschaften nachgewiesen.^[FMK03]

Durch die Einbringung eines zweifach triethoxysilylfunktionalisierten Phenanthrolin-Chromophors in ein basisches Synthesegel aus TEOS und $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ lässt sich hybridisches MCM-41 herstellen, das nach der Extraktion der Tensidmoleküle beispielsweise zur Komplexierung von Europium-Kationen eingesetzt werden kann.^[LLF02] Die eingebrachte Phenanthrolin-Funktionalität, die eine Emission im Bereich des blauen Lichtes zeigt, lässt ebenfalls eine Anwendung in optischen Geräten denkbar erscheinen.

Ein vielversprechender Ansatz im Hinblick auf die Verwendung als Anionen-Chemosensor besteht in der nachträglichen Funktionalisierung von MCM-41 mit organischen Molekülen, die in Gegenwart von Anionen ein optisches Signal liefern. Dies kann eine Änderung der Fluoreszenz- (Fluoroionophore) oder der Absorptionseigenschaften (Chromoionophore) sein. Als Detektormoleküle wurden beispielsweise Derivate von Aminoanthracen^{[DJM02][DJE02]} oder 4-{2-[4-(Dimethylamino)phenyl]diazanyl}benzoesäure^[DJE02] verwendet. Die resultierenden Compositmaterialien konnten erfolgreich in der fluorimetrischen (Anthracenderivat) beziehungsweise colorimetrischen (Benzolsäurederivat) Bestimmung des Fluoridgehaltes von Zahnpasten eingesetzt werden.

Ebenfalls einen Einsatz als molekulare Sensoren versprechen möglicherweise hexagonal strukturierte Pulver und lamellar aufgebaute Filme, die in einer sauren Synthese aus TEOS und einem Ferrocen-funktionalisierten Tensid als alleinigem Strukturdirektor hergestellt wurden. Die isolierten Produkte weisen in der reduzierten Form eine Absorptionsbande bei 450 nm auf, nach der Oxidation liegt diese bei 650 nm.^[HZ98]

Neben den oben genannten Möglichkeiten ist bei geeigneter Wahl photoaktiver Moleküle eine gezielte Beeinflussung weiterer physikalischer Eigenschaften mesoporöser Materialien denkbar. Aus anwendungstechnischer Sicht wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem eine Variation des Durchmessers oder die komplette Blockierung von Poren. Das resultierende Composit kann dann zum Beispiel organische Moleküle aufnehmen und nach entsprechender Bestrahlung zu einem späteren Zeitpunkt dosiert an die Umgebung abgeben.

Als eindrucksvolles Beispiel ist hier die postsynthetische Modifizierung von MCM-41 mit funktionalisierten Cumarinderivaten anzuführen.^[MFT03] Diese lassen sich durch Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen über 310 nm dimerisieren. Die Photodimerisierung ist reversibel und durch Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen um 250 nm umkehrbar. Um sicherzustellen, dass Cumarinmoleküle ausschließlich an den Poreneingängen verankert werden, wird templathaltiges MCM-41 mit dem funktionalisierten Cumarin umgesetzt und im Anschluss das Tensid extraktiv entfernt. Zur Beladung der Proben mit Cholestan wird das mesoporöse Material in einer Lösung des Steroids in Hexan dispergiert. Nach photo-induzierter Dimerisierung und Monomerisierung sowie Waschen der jeweiligen Zwischenprodukte in Hexan konnte die Speicherfähigkeit des Composites gaschromatographisch und thermogravimetrisch nachgewiesen werden.

Eine ähnliche Strategie nutzt die Photoisomerisierung eines farblosen Spironaphthoxazins zur Beeinflussung der Gasdurchlässigkeit eines mesoporösen Glases.^[YMF02] Nach der Anbringung

des Farbstoffs auf der Glasoberfläche isomerisiert dieser durch Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen unterhalb 330 nm in die blaue Photomerocyanin-Form, gleichzeitig kann eine Abnahme der Gasdurchlässigkeit des Glases, untersucht anhand des Einsatzes von N₂ sowie CO₂, beobachtet werden. Auch dieser Prozess ist reversibel und durch Temperaturerhöhung und/oder Bestrahlungsstopp provozierbar.

Die in Azobenzolen sowie Stilbenen vorliegenden Azo- beziehungsweise Ethylengruppen sind zueinander isoster und existieren in der *cis*- und *trans*-Konfiguration (siehe auch Abschnitt 4.6). Die Isomerisierung ist reversibel und kann durch Licht oder Wärme induziert werden. Aufgrund dieser photochromen Eigenschaften wurden sowohl Azobenzole als auch Stilbene bereits in der Synthese mesostrukturierter Materialien eingesetzt. Während die Darstellung silicatischer Composite mit azotensidischen, photochromen Farbstoffen, die in ihrem Aufbau dem kationischer Tenside prinzipiell entsprechen, bereits Gegenstand intensiver Forschung war,^{[G99][O00]} ist der Einsatz von organisch verbrückten Silsesquioxanen des Typs (RO)₃-Si-R'-Si-(OR)₃, in denen der verbrückende organische Bestandteil R' die Azobenzol- oder Stilbeneinheit darstellt, neueren Datums. So erhält man durch Auftragen der Lösung von 4,4'-Bis(3-triethoxysilylpropylureido)azobenzol in THF auf ein Siliciumsubstrat durch Selbstorganisation der Farbstoffmoleküle ein lamellares Hybridmaterial aus alternierenden anorganischen Silicat- und organischen Azobenzolschichten. Durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm sowie Raumlicht konnte zwischen der *cis*- und *trans*-Form des Farbstoffs geschaltet werden; dieser Vorgang ist auch röntgen-diffraktometrisch nachweisbar und durch eine Änderung des *d*-Werts des lamellaren Composites gekennzeichnet.^[LYS02] In einer basischen Hydrothermalsynthese bei 80 °C lässt sich mit C₁₆TMABr und variierenden molaren Verhältnissen der Silicatquellen TEOS sowie des Stilbenderivates *trans*-1,2-Bis[N-(trimethoxysilylpropyl)pyridiniumyl]ethylen ein hexagonal strukturiertes Material herstellen. Nach der Extraktion des Tensids lässt sich durch *cis-trans*-Isomerisierung der Ethylengruppierung eine Steigerung sowohl der spezifischen Oberfläche als auch des Porenvolumens des *cis*-Composites um etwa ein Drittel des Ausgangswerts für das *trans*-Composit bestimmen; gleichzeitig nimmt der Porendurchmesser ausgehend von 39.8 Å um etwa 3.5 Å ab.^[AFG02]

3 Analytische Methoden und Geräte

Im folgenden Kapitel werden diejenigen analytischen Methoden und verwendeten Geräte vorgestellt, die zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien genutzt wurden.

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Grundlagen^{[KA74][JS96]}

Die wichtigste analytische Methode zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten mesostrukturierten Materialien ist die Kleinwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie (small-angle X-ray diffraction – SAXRD). Sie ermöglicht eine schnelle und in den meisten Fällen einfache Identifizierung der Syntheseprodukte. Unterschiede in der strukturellen Ordnung verschieden stark modifizierter mesostrukturierter Phasen lassen sich durch systematische Untersuchungen gut verfolgen.

Informationen über die Strukturierung einer Probe liefert die Röntgendiffraktometrie durch die Streuung von monochromatischer Röntgenstrahlung an Elektronen. Den Zusammenhang zwischen der Beugung dieser Röntgenstrahlung an Netzebenen* im Kristallgitter des untersuchten Materials und der daraus resultierenden Detektion von Röntgenreflexen beschreibt die Bragg'sche Gleichung, die für die Beugungsordnungen $n = 1, 2, 3, \dots$ gilt:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\Theta). \quad [3.1]$$

* Unter Netzebenen versteht man Flächen, die in ein Kristallgitter gelegt werden und die bestimmte Gitterpunkte (Atome) enthalten. Ihre Orientierung im Gitter wird durch die Millerschen Indices (hkl) beschrieben. Die Gesamtheit aller Netzebenen, deren Orientierung der gleichen Indizierung genügt, nennt man Netzebenen-schar.

Der Beugungswinkel wird dabei mit Θ , der Netzebenenabstand mit d_{hkl} bezeichnet. Ein auf diese Weise erhaltenes Beugungsdiagramm (Diffraktogramm) erlaubt Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad der untersuchten Probe und ermöglicht bei kristallinen Materialien (beispielsweise Zeolithen) die Bestimmung von Atomlagen und der Abmessung der Elementarzelle.

Im Gegensatz zu kristallinen Materialien besitzen mesostrukturierte Systeme mit einer regelmäßigen Abfolge silicatischer anorganischer und tensidischer organischer Matrix auf atomarer Ebene keine Fernordnung, die Atome des silicatischen Gerüsts liegen in diesen Strukturen also nicht auf definierten Gitterpositionen. Aus röntgendiffraktometrischen Untersuchungen lassen sich also keine Aussagen über die Positionen der einzelnen Atome treffen. Jedoch führt der mesoskopische Aufbau der Mesostrukturen aus anorganischer und organischer Komponente oder aus anorganischer Materie und leeren Poren zu einem periodischen Elektronendichtekontrast und zum Entstehen von Beugungsreflexen bei niedrigen Beugungswinkeln.

3.1.1 Diffraktogramme hexagonaler Phasen

Hexagonal strukturiertes MCM-41-Material weist in der Regel vier Reflexe auf, die mit den Millerschen Indices (100), (110), (200) und (210) indiziert werden können. Mit $l = 0$ berechnet sich die Gitterkonstante a nach:

$$a^2 = \frac{4d^2(h^2 + k^2 + hk)}{3}. \quad [3.2]$$

3.1.2 Diffraktogramme kubischer Phasen

Bei den kubischen Phasen ergeben sich für die ersten acht Reflexe (hkl)-Indices von (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) und (431). Für die Gitterkonstante a gilt:

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}. \quad [3.3]$$

3.1.3 Diffraktogramme lamellarer Phasen

Es treten in der Regel zwei bis drei Reflexe auf, die sich mit (001), (002) und (003) indizieren lassen. Der Schichtabstand c ergibt sich zu

$$c = d \cdot l. \quad [3.4]$$

3.1.4 Diffraktogramme von LMU-1-Phasen

Mesoporöses Material vom LMU-1-Typ weist zwei oder drei relativ breite Reflexe auf. Deswegen kann eine Indizierung nur schwer vorgenommen werden. Im Gegensatz zu einer lamellaren Phase weicht der zweite Reflex um etwa 1 bis 3 Å von einer (200)-Indizierung zu kleineren Winkeln hin ab. Eine eindeutige Abgrenzung zu lamellarem Material erfolgt hier am besten durch Calcination der Probe.

Apparatives

Die standardmäßige Untersuchung der pulverförmigen Materialien wurde an einem Diffraktometer der Firma Stoe vom Typ Stadi P durchgeführt. Dazu wurden die Proben in speziellen Probenträgern zwischen zwei Kunststofffolien gepresst, in einigen Fällen wurden diese zuvor mit Siliconfett behandelt, um eine Fixierung des Probenmaterials zu erreichen. Die Messungen erfolgten in 2Θ -Transmissionsgeometrie mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), die mit einem Nickelfilter und einem Ge(111)-Monochromator monochromatisiert ist. Der verwendete PSD (*position sensitive detector*) zur Intensitätsbestimmung weist einen Erfassungswinkel von 7° auf. Zur Auswertung der Daten wurde das Programm WinXPOW der Firma Stoe benutzt.

Einige Messungen wurden an einem Θ - Θ -Diffraktometer vom Typ Seifert XRD 3000 mit durch eine Vanadiumfolie gefilterter $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Das Probenmaterial wurde hierzu in Stahlprobenträger eingebracht und anschließend glatt gepresst, um eine absolut plane Oberfläche zu gewährleisten.

3.2 Stickstoffsorptionsanalyse

Grundlagen

Mesoporöse Materialien zeichnen sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen aus. Die äußere Oberfläche ist in den meisten Fällen klein und liegt im Bereich um $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,^[GL98] die innere Oberfläche von M41S-Materialien, aber auch von Zeolithen oder Aktivkohlen hingegen kann Werte um $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreichen.^[MFM02] Mit Hilfe von Gassorptionsmessungen lassen sich sowohl spezifische Oberflächen als auch Porendurchmesser und Porenvolumina bestimmen. Dazu wird die von einer Probe bei konstanter Temperatur adsorbierte Menge eines Gases in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck p ermittelt. Trägt man die erhaltenen Gasvolumina V gegen den Relativdruck p/p_0 auf (p_0 ist hierbei der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases), erhält man die Adsorptionsisotherme des Systems. In der Literatur werden eine große Zahl von verschiedenen Adsorptionsisothermen zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten von reinen Gasen oder Gasgemischen in porösen Stoffen vorgestellt, die allerdings meist nur auf enge Druck- oder Temperaturbereiche anwendbar sind und an das jeweilige Adsorptionssystem (Adsorbens/Adsorbat) gebunden sind. Die Mehrheit der Isothermen reiner Komponenten lässt sich entsprechend der IUPAC-Klassifizierung in die Typen I bis VI einteilen, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind.

Typ I zeigt den charakteristischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme. Die hierfür geltenden theoretischen Annahmen werden weiter unten beschrieben. Die Isotherme ist konkav zur p/p_0 -Achse und die Adsorbatmenge erreicht bei einem p/p_0 -Wert von 1 ihr Maximum. Physisorptionsisothermen vom Typ I werden bei der Adsorption anorganischer oder organischer Gase oder Dämpfe auf mikroporöse Feststoffe mit relativ niedrigen äußeren Oberflächen, beispielsweise Aktivkohlen oder zeolithische Molekularsiebe, beobachtet.^[GL98]

Ist die Bildung einer Multischicht möglich, treten sogenannte S-förmige Isothermen vom Typ II auf, die zum Beispiel mit nichtporösen oder makroporösen Adsorbentien erhalten werden.^[GL98] Der eingezeichnete Punkt B kennzeichnet den Beginn des linearen Isothermenverlaufs und das Aufwachsen einer Multischicht auf das feste Substrat.^[BET38]

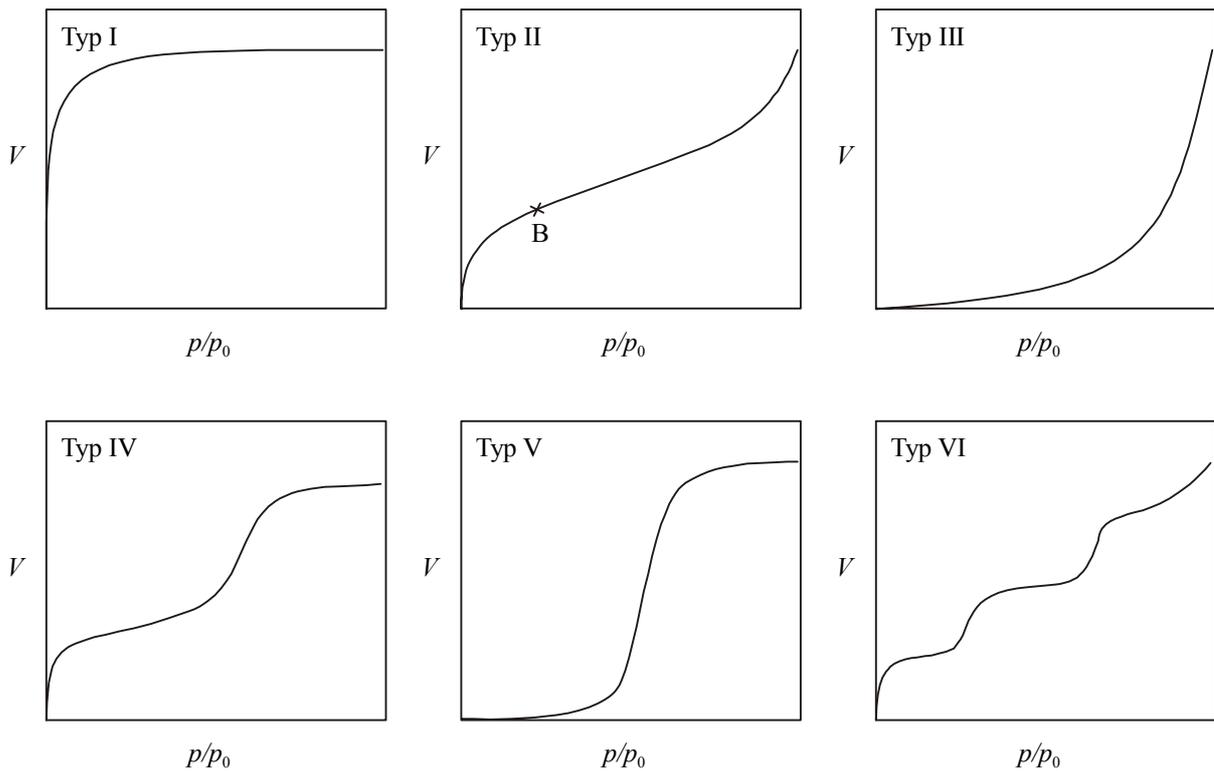


Abbildung 3.1. Verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifizierung.^[SEH85]

Isothermen vom Typ III sind konvex zur p/p_0 -Achse über deren gesamten Bereich. Derartige Isothermen sind selten und werden beispielsweise bei der Adsorption von Stickstoff auf Eis oder von Wasserdampf auf nichtporöse Kohlen beobachtet.^[B96-3] Da die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent stärker sind als diejenigen zwischen Adsorbat und Adsorbens, tritt ein Punkt B in diesen Fällen nicht auf.^[BET38]

Isothermen vom Typ IV treten bei vielen mesoporösen Materialien auf und zeigen eine Hystereseschleife, die durch Kapillarkondensationseffekte in den Mesoporen verursacht wird. Der Anfangsteil dieses Isothermentyps entspricht dem Typ II, bei höheren p/p_0 -Werten erreicht die Beladung jedoch ein Maximum.

Die Typ-V-Isothermen ähneln denen vom Typ IV bei mittleren und hohen Relativdrücken. Der Anfangsteil dieser Isothermen ist allerdings durch schwache Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkungen gekennzeichnet. Ein Beispiel für eine Typ V-Isotherme ist die Sorption von Wasserdampf auf Aktivkohle.^[BDD40]

Ein weiterer Isothermentyp VI beschreibt die schrittweise Ausbildung einer Multischicht auf einer gleichförmigen nichtporösen Oberfläche, wie sie zum Beispiel mit Argon oder Krypton auf Ruß bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff auftritt. Hier wird jede einzelne Adsorbatschicht zunächst komplett aufgebaut und erst daraufhin die jeweils folgende Schicht belegt.

Bei den Isothermentypen I, II und III handelt es sich um generell reversible Adsorptionsvorgänge. Lediglich mikroporöse Materialien, die eine Isotherme vom Typ I zeigen, können eine Hystereseschleife aufweisen. Isothermen des Typs IV und V, die auf eine Mesoporosität des untersuchten Materials hindeuten, besitzen gewöhnlich eine Hysterese zwischen dem Adsorption- und Desorptionszweig der Isotherme.

Die von Langmuir 1918 vorgestellte Isotherme^[L18] (Abbildung 3.1, Typ I) geht von folgenden Annahmen aus:

- Jedes Adsorbatmolekül belegt einen einzigen Adsorptionsplatz.
- Die Adsorptionsenergie ist für jeden Adsorptionsplatz identisch.
- Adsorbierte Moleküle behalten ihre Adsorptionsplätze bei und wandern nicht.
- Moleküle werden in einer einzigen Schicht, der Monoschicht, adsorbiert.

Für die meisten Systeme ist die Annahme der Adsorption einer Monoschicht durch das Adsorbens ungenügend. Die so genannte BET-Isotherme (Brunauer, Emmett und Teller) überträgt die Langmuir-Theorie der Monoschichtadsorption auf Systeme mit Multischichtadsorption. Die Adsorbatmoleküle können in diesem Fall das Adsorbens in mehreren Schichten bedecken. Abbildung 3.2 zeigt modellhaft die typische Stickstoffsorptionsisotherme eines mesoporösen Materials. Bei niedrigen relativen Drücken p/p_0 erfolgt die Adsorption einer Stickstoff-Monoschicht auf dem Substrat. Sobald der Relativdruck auf einen Wert von etwa 0.14 angestiegen ist (Punkt B in Abbildung 3.2), beginnt die Ausbildung einer Multischicht auf dem Probenmaterial. Dieser Bereich der Isotherme ist mit (a) gekennzeichnet. Der Verlauf der Isothermen im Bereich relativer Drücke von $p/p_0 = 0.05$ bis 0.35 lässt sich sehr gut mit der BET-Gleichung beschreiben:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad [3.5]$$

Das adsorbierte Gasvolumen ist dabei mit V bezeichnet, das Gasvolumen der Monoschicht mit V_m ; C ist eine gasspezifische Konstante.

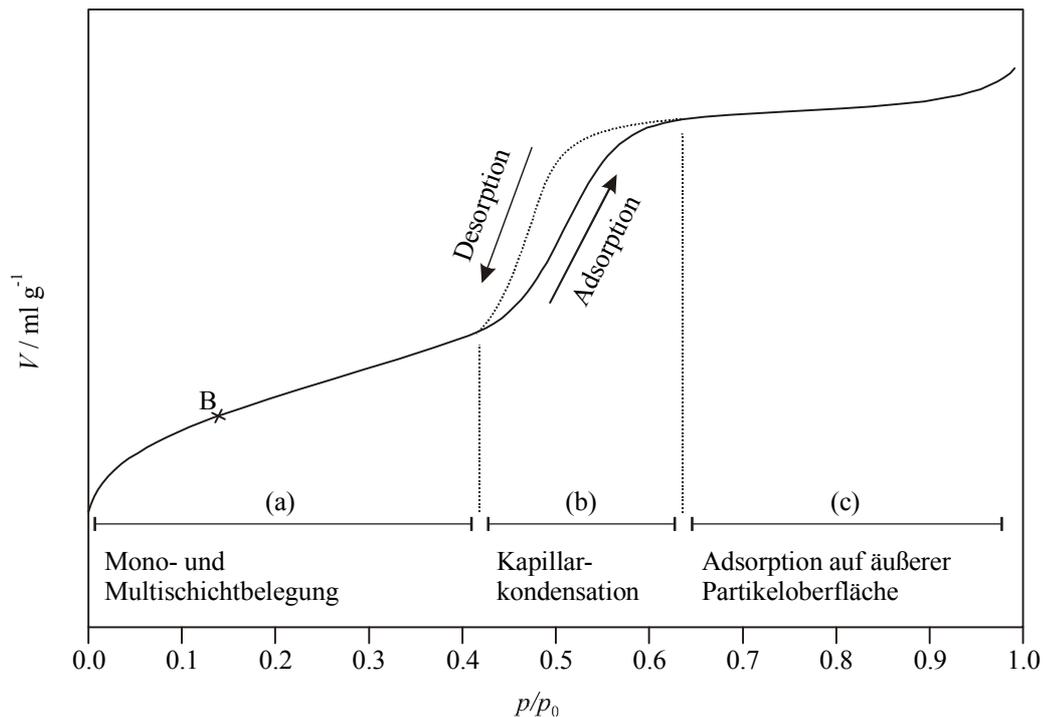


Abbildung 3.2. Stickstoffsorptionsisotherme eines mesoporösen Materials; durchgezogene Linie: Adsorptionszweig, gestrichelte Linie: Desorptionszweig.

Eine wichtige Anwendung dieser Gleichung ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern. Durch Auftragung von $p/V(p_0-p)$ gegen p/p_0 ergibt sich im Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,35 für die meisten Festkörper bei der Verwendung von Stickstoff als Adsorbat eine Gerade. Aus dem y-Achsenabschnitt

$$a_1 = \frac{1}{V_m C} \quad [3.6]$$

und der Steigung

$$a_2 = \frac{C-1}{V_m C} \quad [3.7]$$

ergibt sich durch Kombination

$$C = \frac{a_2}{a_1} + 1 \quad [3.8]$$

und

$$V_m = \frac{1}{a_1 + a_2}. \quad [3.9]$$

Die spezifische Oberfläche S_{BET} errechnet sich jetzt aus

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m a_{\text{N}_2} N_a}{m}, \quad [3.10]$$

wobei N_a die Avogadro-Konstante [$6.022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$] und a_{N_2} den Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls [16.2 \AA^2] bezeichnet; m ist die Masse der Probe. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der hier untersuchten Proben wurden zumeist fünf Messpunkte im Bereich des linearen Verlaufes der BET-Ausgleichsgeraden ausgewertet.

Im Bereich mittlerer Relativdrücke (in Abbildung 3.2 mit (b) bezeichnet) kommt es zu einer verstärkten Gasadsorption in den Poren des Systems, die sich in einem steilen Anstieg der Isothermen äußert.^[C96] Die mit (c) bezeichnete Region der Abbildung 3.2 zeigt einen sehr flachen Isothermenverlauf. Dies deutet auf das Fehlen von Strukturen hin, die deutlich größer als der Kanaldurchmesser sind. Sämtliche Poren und Hohlräume der Probe sind bereits vollständig gefüllt, es kann nur noch eine Kondensation auf der äußeren Oberfläche erfolgen. Ein erneuter steiler Anstieg der Isothermen ab einem Relativdruck von 0.9 wird durch die Kondensation des Adsorbates zwischen einzelnen Probeteilchen oder in vorhandenen Makroporen verursacht.^[GL98]

Um die Reversibilität der Adsorptionsprozesse zu prüfen, wird im allgemeinen auch eine Desorptionsisotherme aufgenommen (gestrichelte Linie in Abbildung 3.2). Der Verlauf dieser Isotherme ist abhängig vom untersuchten System Adsorbat/Adsorbens und kann entweder identisch mit dem der Adsorptionsisotherme sein – man spricht in diesem Fall von einer vollständig reversiblen Isotherme – oder eine Hystereseschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig aufweisen. Diese Hysterese tritt bei mesoporösen Materialien auf, deren Poren oder Hohlräume Durchmesser von mehr als 44 \AA besitzen,^[GL98] und kann durch das Phänomen der Kapillarkondensation erklärt werden. Eine mathematische Beschreibung liefert die Kelvin-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Gleichgewichtsdampfdrucks einer Flüssigkeit und dem Krümmungsradius ihrer Grenzfläche zur umgebenden Gasphase herstellt. Für konkav gekrümmte Flüssigkeitsoberflächen erniedrigt

sich der Dampfdruck, für konvex gekrümmte erhöht er sich im Vergleich zum normalen Dampfdruck der ungekrümmten Phase. Die Kelvin-Gleichung lautet:

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left[-\frac{\sigma V_L}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad [3.11]$$

Die Radien r_1 und r_2 beschreiben die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche, σ bezeichnet die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Das molare Volumen der Flüssigkeit ist V_L , p_0 und p bezeichnen deren Sättigungsdampfdruck sowie den Druck, bei dem die Kapillarkondensation eintritt. Die Akronyme R und T stehen für die universelle Gaskonstante [$8.314 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$] sowie die Temperatur. Um Kapillarkondensationsphänomene zu erklären, geht man zunächst von einem idealen porösen Festkörper aus, dessen Struktur aus einem Bündel unendlich langer, an den Enden offener Zylinder mit verschiedenen Innenradien r_{Zylinder} besteht. Bei der Füllung dieser Poren erfolgt die Kondensation des verwendeten Gases auf allen Oberflächen unter Ausbildung einer Multischicht mit zylinderförmigem, gegenüber der Gasphase konkavem Meniskus. Die Dicke t dieser Schicht wird nach der Frenkel-Halsey-Hill-Gleichung durch den Druck p bestimmt:^[F46]

$$\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) = \frac{b}{(t/t_m)^s} \quad [3.12]$$

Die Dicke einer adsorbierten Schicht bezeichnet hier t , die Dicke einer Monoschicht beschreibt t_m . Die Exponenten s und b sind materialabhängige Konstanten. Für Stickstoff wurde $s = 2.75$ bestimmt.^[A90] Mit Hilfe der aus Gleichung [3.12] bestimmten Multischichtdicke t und der BJH-Methode von Barrett, Joyner und Halenda^[BJH51] werden hier, entweder aus dem Adsorptions- oder Desorptionszweig der Isothermen, die Porenweitenverteilungen der untersuchten Materialien berechnet. Bei einer Analyse des Desorptionszweiges der Isothermen werden dabei folgende Annahmen gemacht:

- Der Desorptionszweig verkörpert das Gleichgewicht der Kapillarkondensation. Der Radius für den Meniskus wird dann durch die Kelvin-Gleichung wiedergegeben.
- Die Poren sind zylindrisch.
- Die Porenwände sind mit einer multimolekularen Adsorbatschicht bedeckt, deren Dicke vom relativen Druckgleichgewicht abhängt.

Bei der Untersuchung von Systemen mit sogenannten „Flaschenhals-Poren“ führt die Auswertung des Desorptionszweiges beispielsweise zur Verfälschung der tatsächlichen Porenweitenverteilung; die Form der Hysterese liefert in diesem Fall wichtige Hinweise auf die vorliegende Porengeometrie, und eine Analyse des Adsorptionszweiges führt zu einer korrekten Beschreibung der Porengrößen.

Die Oberfläche der in den Zylindern entstandenen Schicht besitzt in einer Richtung eine Krümmung $r_1 = r$, in der anderen Richtung ist $r_2 = \infty$. Die Kelvin-Gleichung für die Adsorption lautet nun also:

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\sigma V_L}{RT} \frac{1}{r}\right). \quad [3.13]$$

Bei der Desorption steht in den zylinderförmigen Poren Flüssigkeit und benetzt die Wände in Form eines Meniskus (Abbildung 3.3). Die Innenwand der Poren ist mit einer Multischicht

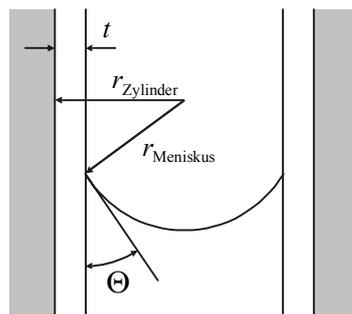


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung eines Flüssigkeitsmeniskus in einer zylinderförmigen Pore. Die Dicke der Multischicht beträgt t , die Benetzung erfolgt unter einem Kontaktwinkel Θ .

der Dicke t benetzt. Den Kontaktwinkel Θ beschreibt

$$r_{\text{Meniskus}} = \frac{r_{\text{Zylinder}} - t}{\cos \Theta}. \quad [3.14]$$

Dieser Kontaktwinkel Θ wird als sehr klein angenommen, d.h. $\cos \Theta \approx 1$. Für den Desorptionsprozess wird eine halbkugelförmige Oberfläche des Meniskus angenommen, daher gilt $r_{\text{Meniskus}} = r_1 = r_2$. Die Kelvin-Gleichung für die Desorption lautet also:

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left(-\frac{\sigma V_L}{RT} \frac{2}{r_{\text{Meniskus}}} \right). \quad [3.15]$$

Die Desorption findet also innerhalb eines Zylinders bei einem niedrigeren Relativdruck statt als die Adsorption, bei aufeinanderfolgenden Messungen von Adsorptions- und Desorptionsisotherme tritt Hysterese auf. Eine Übersicht über die dargestellten Prozesse gibt Abbildung 3.4. Die jeweilige Lage der Adsorbatoberfläche ist in den Bildern (b) und (e) dargestellt. Da hier einer der Radien, durch welchen die Oberfläche der Flüssigkeit beschrieben wird, unendlich ist, gilt Gleichung [3.13]. Bild (d) zeigt die Form eines zweidimensional gekrümmten Meniskus. Die Vorgänge bei der Desorption, für die Gleichung [3.15] gilt, sind in Bild (c) gezeigt. Eine Proben, in der einseitig geschlossene Poren vorliegen, skizziert Bild (a). Da sich in diesem Fall auch bei der Adsorption ein in beide Raumrichtungen gekrümmter Meniskus ausbilden kann, gilt hier ebenfalls Gleichung [3.15]. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen zeigen keine Hysterese.

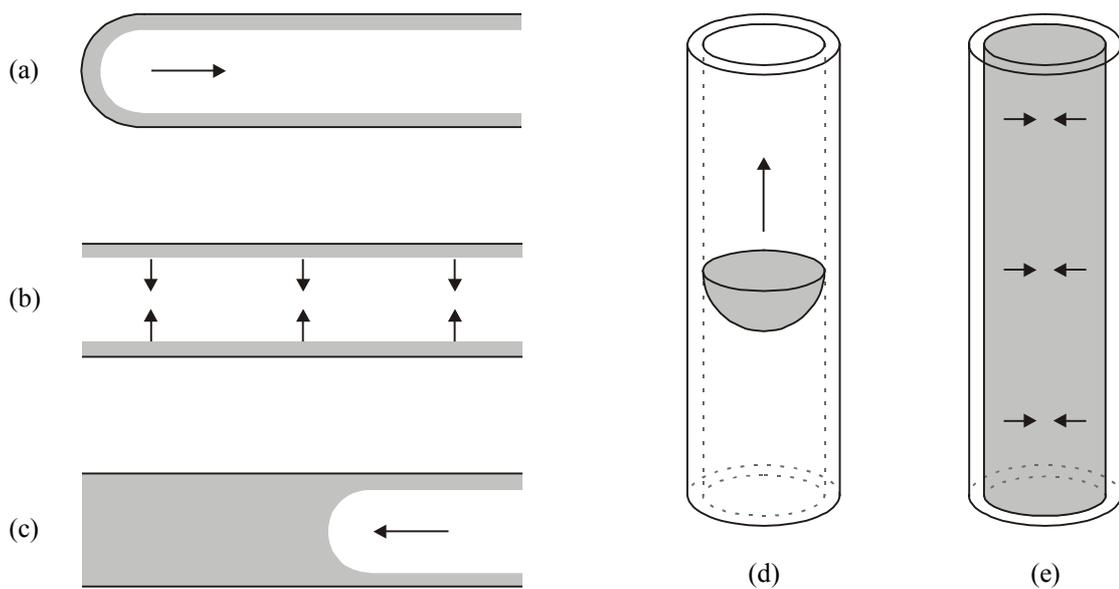


Abbildung 3.4. Schematische Darstellung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse in einem auf beiden Seiten offenen sowie einem auf einer Seite geschlossenen Zylinder.^[F96] Die Pfeilrichtung zeigt in Bild (a), (b), (d) und (e) die Richtung der Adsorption, in Bild (c) die Richtung der Desorption an. Weitere Erläuterungen im Text.

Da die Porenstrukturen im allgemeinen wesentlich komplizierter sind als im hier beschriebenen Fall, gibt es viele weitere Gründe, die das Auftreten einer Hystereseschleife verursachen können:

- Der Kontaktwinkel Θ ist bei der Adsorption und Desorption nicht gleich (sogenannte Kontaktwinkelhysterese).
- Die Substratstruktur verändert sich, beispielsweise durch Aufschwellen während der Messung oder die irreversible Einlagerung des Adsorbats. In diesen Fällen ist die Hystereseschleife auf der Seite kleiner Relativdrücke p/p_0 nicht geschlossen (sogenannte Niederdruckhysterese). Dieses Phänomen wird vor allem bei mikroporösen Systemen beobachtet.
- Es tritt das sogenannte „pore blocking“ auf (siehe Abbildung 3.5). Dieses wird bei Poren beobachtet, deren Zugang zum Gasraum deutlich kleiner ist als der Durchmesser der Poreninnenraums. Für die Füllung der Pore ist der Durchmesser des Innenraums d_1 entscheidend, bei der Entleerung steht jedoch im Zugangskanal ein Meniskus, dessen Radius durch den Kanaldurchmesser d_2 bestimmt wird. Die Desorption erfolgt also erst bei einem Druck p/p_0 , der dem Radius $d_2/2$ entspricht und weit unter dem Porenradius liegen kann.

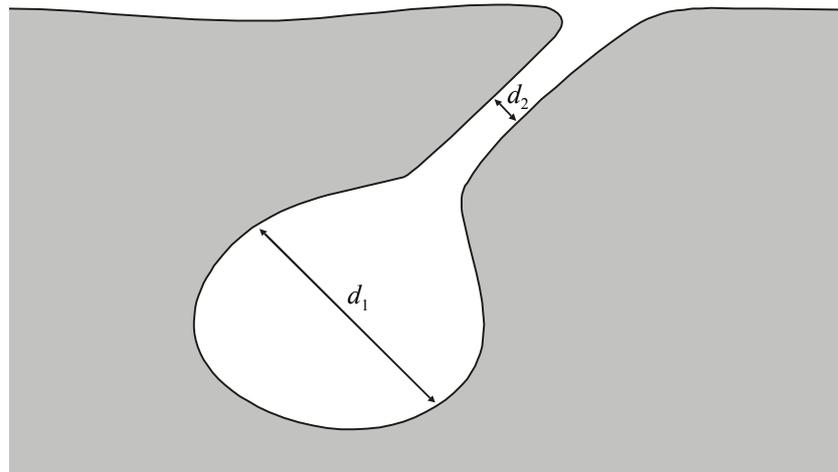


Abbildung 3.5. Sogenannte „ink bottle“ („tintenfassförmige“) Pore, deren Volumen mit dem Durchmesser d_1 nur durch einen engen Kanal mit dem Durchmesser d_2 zugänglich ist.

- Besitzt das untersuchte Material eine sehr uneinheitliche Strukturierung und eine starke Streuung der Porendurchmesser, kann sich die Hysterese über den gesamten Druckbereich erstrecken.

- In einigen Fällen tritt neben einer Hystereseschleife bei kleinen Relativdrücken im Druckbereich zwischen 0.8 und 1.0 eine zweite Hystereseschleife auf. Diese Hochdruckhysterese findet sich bei Materialien, die Makroporen und Mesoporen besitzen.

Die Form der Hystereseschleife^[SF98] (siehe Abbildung 3.6) hängt unter anderem vom sogenannten „pore blocking“ ab, einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Blockierung des Porensystems einer Probe.^[TV93] Die Blockierung wiederum ist auf unterschiedliche geometrische Verhältnisse im Probenmaterial zurückzuführen. Der Hysteresetyp H1 weist zwei fast vertikale und beinahe parallele Zweige auf, Typ H4 hingegen besitzt zwei über einen weiten Relativdruckbereich parallele, nahezu horizontal verlaufende Zweige. Die Hystereseformen H2 und H3 können als Zwischenformen zwischen diesen beiden Extremen

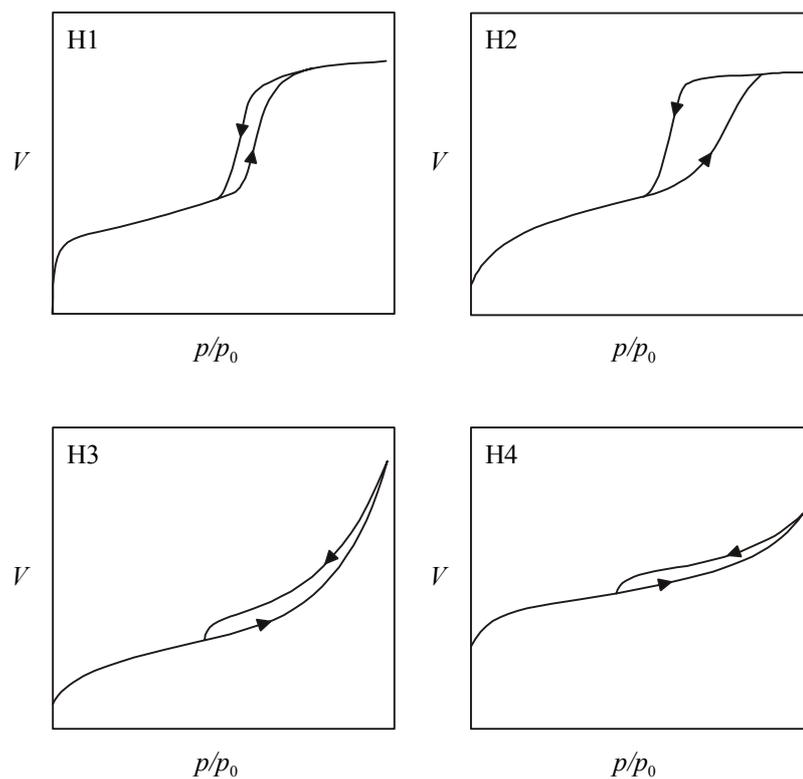


Abbildung 3.6. IUPAC-Klassifizierung der unterschiedlichen Hystereseschleifen für Typ-IV-Isothermen.^[SEH85]

aufgefasst werden. Das Schließen der Hystereseschleife nach dem steilen Bereich des Desorptionszweiges tritt bei einem Relativdruck auf, der fast unabhängig von der Natur des Adsorbens, ist aber stark von den Eigenschaften des Adsorbats abhängig.^[BHS94] Für Stickstoff bei einer Temperatur von -196 °C ist p/p_0 beispielsweise 0.42. Unterhalb dieses Relativ-

druckes wird keine Hysterese beobachtet, was auf eine Instabilität des Stickstoffmeniskus in Poren, die ein bestimmtes Größenlimit unterschreiten, zurückgeführt wird.^[BE70] Der Hysteresetyp H1 deutet auf relativ regelmäßige, zylinderförmige Porenstrukturen mit geringen Porenweitenverteilungen hin und findet sich bei Agglomeraten oder regelmäßigen Packungen einheitlicher kugelförmiger Partikel. Der Typ H2 wurde früher tintenfassförmigen Poren zugeschrieben (siehe Abbildung 3.5), neuere Untersuchungen lassen diese Interpretation jedoch als zu einfach erscheinen. Heute geht man von schlecht definierten, ungeordneten Porensystemen mit uneinheitlichen Porenweitenverteilungen aus, wie sie zum Beispiel bei anorganischen, oxidischen Gelen oder porösen Gläsern vorliegen. Hystereseschleifen vom Typ H3 werden bei Aggregaten plättchenförmiger Partikel beobachtet und lassen Rückschlüsse auf schlitzförmige Poren zu. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei H4-Schleifen, die allerdings sehr kleine Weiten andeuten; in diesem Fall weist das Auftreten einer Typ-I-Isotherme auf Mikroporosität hin.^[SEH85]

Die Standardtechniken zur Bestimmung von Porenweitenverteilungen gehen von stark vereinfachten Modellen zur Beschreibung eines porösen Materials aus, für dessen Gruppe voneinander unabhängiger Poren die einfachsten geometrischen Anordnungen angenommen werden (beispielsweise Zylinder, schlitzförmige Poren oder Kanäle zwischen regelmäßig gepackten sphärischen Partikeln). Aus diesem Grund können die aus dem Adsorptions- und Desorptionszweig einer Isotherme gewonnenen Porenweitenverteilungen nur eine Abschätzung der tatsächlichen Abmessungen eines Porensystems liefern. Wird der Adsorptionszweig einer Isotherme für diese Berechnungen herangezogen, erhält man, ausgehend von einseitig geschlossenen zylinderförmigen Poren, einen oberen Grenzwert für den Porendurchmesser; erfolgt die Adsorption in beidseitig offenen, zylinderförmigen Poren, ergibt sich ein unterer Grenzwert. Aus dem Desorptionszweig lassen sich Porenweitenverteilungen bestimmen, die zwar schmaler als das tatsächlich vorliegende Porengrößenspektrum sind, jedoch zumeist innerhalb des Bereiches der realen Kanaldurchmesser liegen.^[EF93]

Neben der BJH-Methode^[BJH51] existieren verschiedene weitere Modelle zur Bestimmung von Porenweiten. Der Ansatz von Horwath-Kawazoe^[HK83] wurde ursprünglich für schlitzförmige Poren entwickelt und später für zylinderförmige Poren erweitert^[SF91] und geht von der Annahme aus, dass bei einem Druckanstieg Poren einer bestimmten Größe zunächst vollkommen leer sind. Sobald der Kondensationsdruck für Poren dieser Größe erreicht ist, werden diese schlagartig komplett mit Adsorbat gefüllt. Einer neueren Methodik von Kruk, Jaroniec

und Sayari (KJS)^{[KJ00][JKS00]} liegen Sorptionsdaten mesoporöser Materialien mit einfacher Porengeometrie zugrunde. Quervernetzungen dieser Daten untereinander und deren Extrapolation auf den gesamten Relativdruckbereich p/p_0 ermöglichen dabei zusammen mit bekannten Methoden zur Auswertung von Sorptionsisothermen (BET, BJH) eine verbesserte Bestimmung der Porengrößenverteilung mesoporöser Materialien.

Die Bestimmung des gesamten (Meso-)Porenvolumens V_{ges} einer Probe erfolgt nach der Gurwitsch-Regel, die von der Annahme ausgeht, dass bei Abszissenparallelem Verlauf der Isothermen eines Gases (p/p_0 zwischen 0.9 und 1) alle Poren eines Adsorbens mit flüssigem Adsorbat gefüllt sind.^[U72] Das Porenvolumen errechnet sich aus:

$$V_{\text{ges}} = V \frac{M}{\rho V_G} \quad [3.16]$$

Dabei ist M die Molekülmasse von Stickstoff (28 g Mol^{-1}), ρ die Dichte von Stickstoff bei -196 °C (0.808 g ml^{-1}) und V_G das Molvolumen von Stickstoff bei 0 °C ($2.271 \cdot 10^4 \text{ ml Mol}^{-1}$). Für einen Festkörper ohne Makroporen zeigt die Isotherme dann einen weitgehend horizontalen Verlauf bei Relativdrücken nahe $p/p_0 = 1$ und das Porenvolumen des Materials ist eindeutig zu bestimmen. Werden jedoch Proben untersucht, die makroporöse Bereiche besitzen, steigt die Isotherme nahe $p/p_0 = 1$ durch die Füllung dieser Makroporen mit flüssigem Adsorbat steil an. Eine Bestimmung des gesamten Mesoporenvolumens muss in diesem Fall bei entsprechend niedrigeren Relativdrücken erfolgen.

Ein in der Entwicklung befindlicher, alternativer Ansatz zur Interpretation von Sorptionsdaten poröser Substanzen ist die Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory* – DFT).^[EMT86] Sie trägt der Tatsache Rechnung, dass die Packungsdichte von in den Poren adsorbierten Molekülen sowohl von der Stärke der Adsorption an der Oberfläche als auch der Wechselwirkung mit anderen Molekülen abhängt. Aus diesem Grund sind in kleinen Poren adsorbierte Moleküle weniger dicht gepackt als solche in großen Poren, woraus sich eine Abhängigkeit der molaren Dichte der adsorbierten Teilchen von der Porengröße ergibt. Die DFT-Methode findet unter anderem bei der Charakterisierung mikroporöser Kohlen mit Hilfe der Adsorption von Stickstoff bei 77 K breite Anwendung.^{[JV89][SWQ89][RL94]}

Apparatives

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem Gassorptionssystem Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt, die Auswertung der Daten wurde mit dem Programm Autosorb 1 vorgenommen.

Vor der Messung wurden die Proben im Feinvakuum ausgegast. Dazu wurden etwa 10-20 mg des Materials in eine zylindrische, reagenzglasförmige Messzelle mit einer Länge von 260 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm eingewogen. Bei einer Ausgastemperatur von 40 °C für extrahiertes Material* beziehungsweise 200 °C für calcinierte Proben betrug die Ausgasdauer zwischen 12 Stunden und zwei Tagen. Anschließend wurde die Probe erneut gewogen. Bei einer Standardmessung, die 79 Messpunkte beinhaltet, diente ein Füllstab in der Messzelle zur Minimierung des Totvolumens über der Probe. Der Messparameter „equilibration time“ war jeweils auf 3, die „Toleranzparameter“ auf 3 eingestellt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einer Probe wurden in den meisten Fällen fünf Messpunkte im BET-Bereich der Isotherme ausgewertet, die Porenweitenverteilung wurde nach der BJH-Methode aus dem Adsorptions- und Desorptionszweig der Isotherme berechnet.

* Die Desorption in Mono- und Multischichten oberflächenadsorbierter Wassermoleküle beeinflusst die Bedeckung der silicatischen Porenoberfläche mit Hydroxylgruppen zunächst nicht. Erst bei Temperaturen um etwa 190 ± 10 °C ist eine Dehydroxylierung und somit Kondensation von Silanolgruppen unter Veränderung der Geometrie der silicatischen Mesostruktur zu erwarten.^[Z00]

3.3 Kernresonanzspektroskopie

Grundlagen^{[EM87][B97][HLD98][G00]}

In der Puls-NMR-Spektroskopie wird durch einen in einer Hochfrequenzspule erzeugten, senkrecht zur Hauptmagnetfeldrichtung B_0 eingestrahlten magnetischen Puls B_1 (ein hochfrequentes Wechselfeld mit der Larmorfrequenz ν_0) die Gesamtmagnetisierung der Kernspins M um einen Winkel Θ aus der z -Richtung gedreht. Wird die Pulsdauer τ so gewählt, dass sich die Magnetisierung genau in die x - y -Ebene dreht, spricht man von einem 90° -Puls (Abbildung 3.7). Anschaulicherweise verwendet man bei der Betrachtung ein rotierendes Koordinatensystem (x', y', z') , das mit der Larmorfrequenz des Spinsystems um die z -Richtung des Laborkoordinatensystems präzediert.

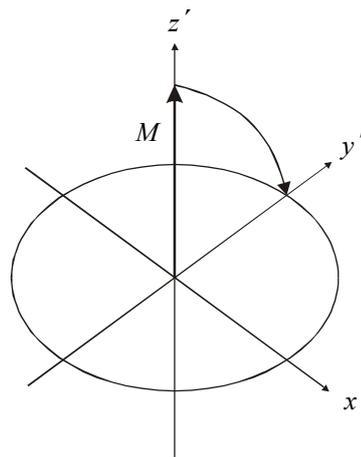


Abbildung 3.7. Drehung der Magnetisierung der Kernspins in die x' - y' -Ebene (90° -Puls).

Nach Abschalten des Hochfrequenzfeldes B_1 rotiert M nun in der x' - y' -Ebene und erzeugt in der Hochfrequenzspule eine oszillierende elektrische Spannung.

Die in der x' - y' -Ebene rotierende Magnetisierung setzt sich aus den magnetischen Momenten μ der Spins der einzelnen Kerne zusammen. Da jeder Kern durch seine individuelle Umgebung ein individuelles effektives Magnetfeld B_{eff} und somit auch jedes Kernmoment eine individuelle Präzessionsfrequenz ν_{eff} besitzt, rotieren die magnetischen Momente unterschiedlich rasch um B_0 . Nach ausreichend langer Wartezeit beobachtet man schließlich eine Gleichverteilung der Kernspins und ein Zerfallen der transversalen Magnetisierung (Abbildung 3.8). Dieser Vorgang wird als freier Induktionszerfall (*free induction decay* – FID) oder trans-

versale Relaxation bezeichnet und ist durch die Zeitkonstante T_2 (transversale Relaxationszeit) gekennzeichnet.

Der Zerfall der Magnetisierung wird in der Festkörper-NMR-Spektroskopie im Gegensatz zu Lösungen* durch dipolare Wechselwirkungen benachbarter magnetischer Momente untereinander verursacht. Daher ist T_2 in diesem Fall wesentlich kürzer als in Lösungen. Wegen der Art der Wechselwirkungen spricht man auch von Spin-Spin-Relaxation.

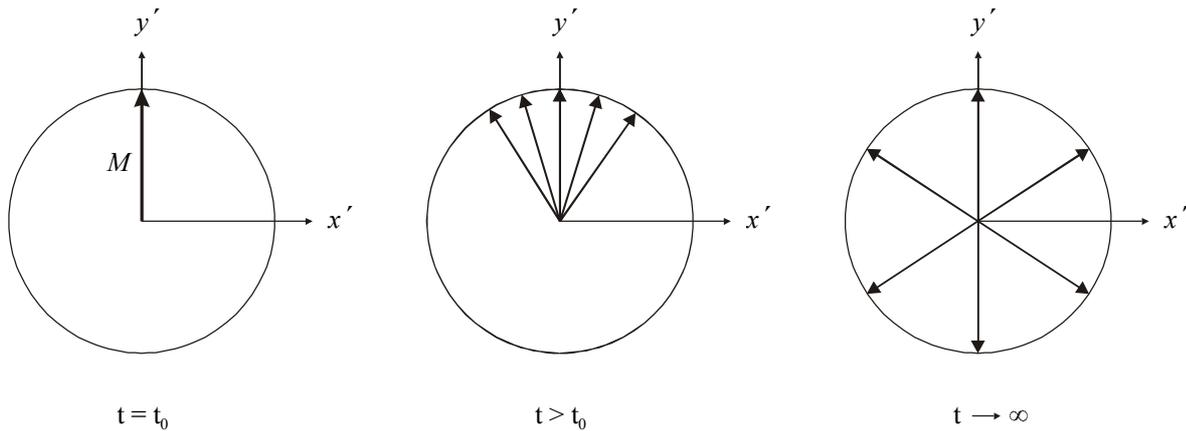


Abbildung 3.8. Freier Induktionszerfall der transversalen Magnetisierung M in der x' - y' -Ebene.

Ein erneuter 90° -Puls kann auf eine Probe erst eingestrahlt werden, wenn die thermodynamische Gleichgewichtsmagnetisierung in z -Richtung wieder hergestellt ist. Die beim Übergang vom höheren ins tiefere Niveau freiwerdende Energie kann dabei in Form von Wärme an die Umgebung (das Gitter) abgegeben werden. Je nach Probe, Aggregatzustand und Temperatur kann dieser Vorgang 1 msec bis zu mehreren Stunden dauern.** Dieser Prozess wird als Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxation bezeichnet. Weil dabei die Magnetisierung der Kerne in Feldrichtung geändert wird, nennt man T_1 die longitudinale Relaxationszeit.

Die unterschiedliche chemische Verschiebung einzelner Atome einer Atomsorte hängt von deren elektronischer Umgebung im untersuchten Material ab. Die exakte Resonanzfrequenz eines Kerns wird durch die am beobachteten Kern vorhandene effektive Magnetfeldstärke B_{eff} bestimmt und unterscheidet sich von B_0 um das induzierte Feld $B_0\sigma$.

* Für den Zerfall der Magnetisierung sind in Lösungen hauptsächlich Magnetfeldinhomogenitäten verantwortlich.

** Bei Festkörpern sind aufgrund der hohen Spin-Gitter-Relaxationszeiten einfache NMR-spektroskopische Aufnahmen in einigen Fällen nicht mehr sinnvoll durchzuführen; man bedient sich in diesem Fall besonderer experimenteller Anordnungen (siehe unten).

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) \quad [3.17]$$

Die Abschirmkonstante σ ist in Flüssigkeiten und Gasen isotrop, da sich durch eine schnelle Teilchenbewegung alle Richtungsabhängigkeiten zeitlich ausmitteln. Sie setzt sich aus drei Teilbeträgen zusammen:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma' \quad [3.18]$$

Der diamagnetische Anteil σ_{dia} rührt von der durch das äußere Magnetfeld in der Elektronenhülle des entsprechenden Kerns induzierte Gegenfeld her und kommt bei kernnahen s-Elektronen zum Tragen.* Der paramagnetische Term σ_{para} bezieht sich auf die Anregung von p-Elektronen und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen.** Im dritten Term σ' werden die Beiträge von intra- und interatomar induzierten Strömen anderer Kerne zusammengefasst.

Da die Resonanzfrequenz ν_{Substanz} eines Kernes eine Funktion der Feldstärke darstellt, lässt sich diese nicht durch einen Absolutwert darstellen. Aus diesem Grund wird die Lage der Frequenz auf die Signallage ν_{Standard} einer Referenzverbindung bezogen. Die chemische Verschiebung δ_{Substanz} wird dann in ppm angegeben:

$$\delta_{\text{Substanz}} = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Standard}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad [3.19]$$

Dabei ist ν_0 die Spektrometerfrequenz. Die Verschiebung δ_{Standard} der Standardsubstanz wird dabei gleich 0 ppm gesetzt. Als Standard für die Messung von ^1H -, ^{13}C - oder ^{29}Si -Spektren wird beispielsweise Tetramethylsilan (TMS) eingesetzt.

* Dieser Anteil nimmt bei Wasserstoffatomen eine tragende Rolle ein, da sie nur s-Orbitale besitzen.

** Dieser Term stellt für alle Kerne außer Wasserstoff den dominierenden Verschiebungsanteil dar.

Die in der NMR-Spektroskopie gemessenen Signale zeigen häufig eine (Fein-)Aufspaltung der Resonanzlinien. Ursache hierfür sind Spin-Spin-Wechselwirkungen der magnetischen Momente μ benachbarter Kerne, die am Ort eines Kernes ein zusätzliches lokales Magnetfeld B_{lokal} induzieren. Man unterscheidet direkte magnetische und indirekte elektronengekoppelte Dipol-Wechselwirkungen. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Gasen, bei denen eine direkte magnetische Dipolwechselwirkung über den Raum (Dipol-Dipol-Kopplung) aufgrund der schnellen Bewegung der Teilchen vollständig ausgemittelt wird, liefert sie bei Festkörpern einen großen Beitrag zum lokalen Magnetfeld.

Betrachtet man beispielsweise die dipolare Kopplung zweier beliebig ausgewählter Protonen im Abstand r in einem Magnetfeld B_0 , so bewirkt das magnetische Moment μ_z des einen Kernes in Feldrichtung am Ort des anderen ein zusätzliches Magnetfeld. Das effektive Gesamtmagnetfeld B_{eff} ergibt sich zu:

$$B_{\text{eff}} = B_0 \pm \frac{\mu_z}{r^3} (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad [3.20]$$

Der Winkel zwischen der Richtung des äußeren Magnetfeldes und dem Verbindungsvektor der beiden betrachteten Protonen wird dabei als Θ bezeichnet.

In einem Einkristall erscheint die NMR-Linie als Dublett, deren Aufspaltung von der Orientierung Θ des Interprotonenvektors (und damit von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld) und vom Abstand der Protonen r abhängt:

$$\nu_{\text{eff}} = \nu_0 \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar}{2\pi r^3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad [3.21]$$

Das gyromagnetische Verhältnis wird dabei mit γ bezeichnet. Nimmt die Protonenverbindungsline einen sogenannten „magischen Winkel“ bezogen auf die Magnetfeldrichtung B_0 ein, so verschwindet die dipolare Kopplung zwischen den beiden Kernen. Dies erreicht man durch eine geeignete Orientierung des Einkristalls im Magnetfeld.

In Pulvern sind die Interprotonenvektoren jedoch statistisch verteilt und der Winkel Θ nimmt alle Werte an. Die dipolaren Wechselwirkungen führen in diesem Fall zu einer Verbreiterung des Zwei-Linien-Spektrums des Einkristalls zu zwei ineinander übergehenden Linien. Zieht man außerdem die zusätzlichen magnetischen Wechselwirkungen zahlreicher Protonen unter-

einander in Betracht, erhält man NMR-Linien, die zu einem einzigen Übergang verbreitert sind.

Da die Ladungsverteilung chemischer Bindungen anisotrop ist, schirmen Elektronen in chemischen Bindungen das äußere Magnetfeld anisotrop diamagnetisch ab. In Festkörpern ist daher das effektive Magnetfeld B_{eff} eines Kerns abhängig von der Orientierung der Bindungen zum äußeren Magnetfeld. Dies führt ebenfalls zu einer starken Linienverbreiterung. Die Abschirmkonstante setzt sich in diesem Fall aus einem isotropen und einem anisotropen (richtungsabhängigen) Anteil zusammen.

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erzeugen zusätzliche Magnetfelder in Kernnähe, deren Winkelabhängigkeiten den Term $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ enthalten. Daher lässt sich auch in polykristallinen Pulvern die durch dipolare Kopplungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung hervorgerufene Linienverbreiterung praktisch vollständig ausschalten. Dazu lässt man die Probe schnell um eine Achse rotieren, die um den „magischen Winkel“ (54.44°) gegen die Richtung des äußeren Magnetfeldes B_0 geneigt ist. Der Term $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ nimmt dann den Wert 0 an. Diese Technik wird als *Magic Angle Spinning* (MAS) bezeichnet.

Die hohen Spin-Gitter-Relaxationszeiten der entsprechenden X-Kerne sind ein Nachteil der NMR-Spektroskopie an Festkörpern. Sie können jedoch mit Hilfe der *Cross Polarization* (CP) umgangen werden. Durch Kreuzpolarisation wird dabei ein Teil der Kernspinmagnetisierung von den Protonen der Umgebung auf das X-System übertragen. Die effektiven Relaxationszeiten werden dadurch stark verkürzt und man erhält durch die höheren Wiederholraten Spektren mit einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis.

In dieser Arbeit werden silicatische Materialien unter anderem mit Hilfe der Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht, die eine Kombination der oben beschriebenen Methoden darstellt. Da ein Polarisationstransfer im silicatischen System zum einen von Protonen aus Silanolgruppen erfolgt, unter bestimmten Umständen aber auch eine Übertragung der Kernspinmagnetisierung von Protonen aus Wasser oder organischen Molekülen im silicatischen Gerüst möglich ist, ist eine quantitative Auswertung der erhaltenen Spektren mit dieser Messmethode jedoch nicht zulässig.

Um hochaufgelöste Spektren von Festkörpern zu messen, müssen heteronukleare dipolare Kopplungen zwischen Protonen und (Silicium-)Atomen vermieden werden. Zu diesem Zweck wird das sogenannte *High Power Decoupling* (HPDEC) angewendet. Dieses erfordert zwar lange Messzeiten, gestattet allerdings auch eine quantitative Auswertung der erhaltenen Spektren.

Untersucht man silicatische Materialien mit Hilfe der ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie, erhält man Spektren, die im Bereich von etwa -120 bis -60 ppm verschiedene Signale aufweisen.

Abbildung 3.9 zeigt das ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektrum eines funktionalisierten mesostrukturierten Materials mit der Zuordnung der Signale.

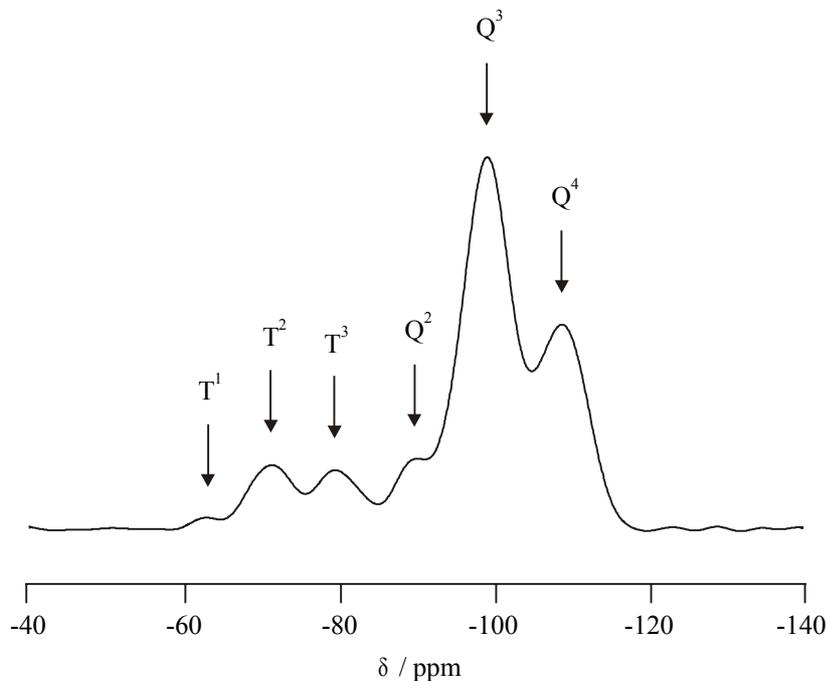


Abbildung 3.9. CP-MAS-NMR-Spektrum eines bei 50 °C synthetisierten templathaltigen mesostrukturierten Materials (90 % TEOS, 10 % PTMOS). Erklärungen im Text.

Die Bindungsverhältnisse an jedem einzelnen Si-Kern werden dabei mit den Akronymen Q^n und T^n beschrieben. In diesem Zusammenhang bezeichnet Q ein Siliciumatom, das an vier Sauerstoffatome gebunden ist $[\text{SiO}_4]$, T ein Siliciumatom mit drei Bindungen zu Sauerstoffatomen und einer Bindung zu einem Kohlenstoffatom $[\text{SiO}_3\text{C}]$. Der Exponent n gibt die Zahl der benachbarten Q- oder T-Einheiten an. Q^0 bezeichnet also das monomere Orthosilicatanion SiO_4^{4-} , Q^1 eine Gruppe $[\text{OSi}(\text{OH})_3]$ wie sie zum Beispiel in der Dikieselsäure vorliegt und Q^2 , Q^3 sowie Q^4 die Zentren $[\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2]$, $[\text{O}_3\text{SiOH}]$ und $[\text{SiO}_4]$. Analog steht T^0 für die Gruppierung $[\text{CSi}(\text{OH})_3]$ und T^1 , T^2 sowie T^3 für die Zentren $[\text{CSiO}(\text{OH})_2]$, $[\text{CSiO}_2(\text{OH})]$ und $[\text{CSiO}_3]$ (siehe Abbildung 3.10). Die NMR-Signale der Q^n -Zentren liegen typischerweise um -70, -80, -90, -100 und -110 ppm (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4), für die T^n -Zentren finden sich Verschiebungen von etwa -50, -60, -70 sowie -80 ppm (T^0 , T^1 , T^2 und T^3). Besitzen die untersuchten Materialien besondere geometrische Struktureinheiten, so können

sich die chemischen Verschiebungen der Silicium-Zentren jedoch deutlich verschieben. So fallen die Verschiebungen von Q³- und Q⁴-Atomen, die in Dreieringen aus Silicium-Sauerstoff-Tetraedern gebunden sind, mit der eines Silicium-Q²-Zentrums zusammen.

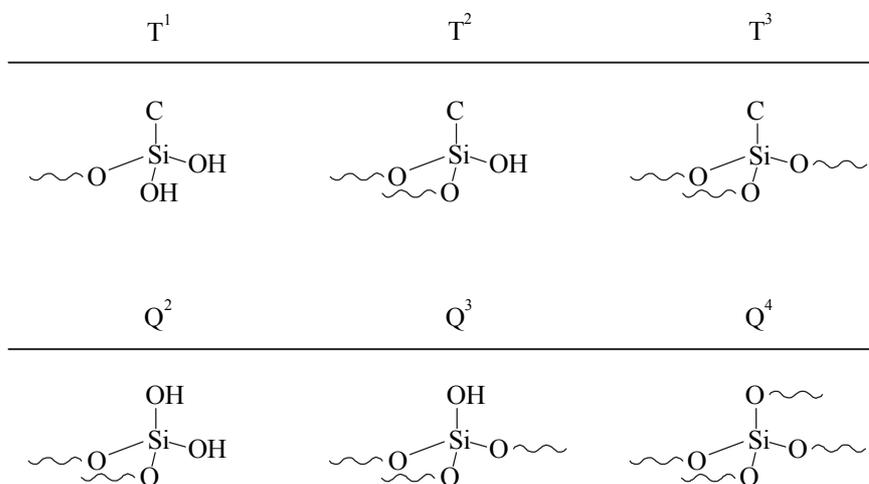


Abbildung 3.10. Bindungsverhältnisse an Q- und T-Zentren in modifizierten silicatischen Materialien. Die geschlängelte Linie deutet die Einbindung des Sauerstoffatoms in das silicatische Netzwerk an.

Apparatives

Die ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Fourier-Transformations-NMR-Spektrometer MSL 200 der Firma Bruker mit einem Messkopf für MAS-Messungen durchgeführt. Die Proben werden hierzu in Behälter aus Zirkondioxid mit einem Volumen von etwa 0.4 ml gepresst. Der Deckel des Probengefäßes (ebenfalls aus ZrO₂) wird im Messkopf mit Druckluft angeblasen und dient zusammen mit dem Behälter als Rotor, die Rotationsfrequenz beträgt 3-5 kHz.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von gelösten Proben wurden an einem FT-NMR-Spektrometer der Firma Bruker vom Typ AVANCE 400 gemessen.

Die Auswertung aller NMR-spektroskopischen Daten wurde mit dem Programm WIN-NMR der Firma Bruker vorgenommen.

3.4 Infrarotspektroskopie

Grundlagen

Eine Anregung von Molekülschwingungen erfolgt durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums und kann mit Hilfe der Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum wird in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [3.22]$$

Die Lichtgeschwindigkeit [$2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$] wird dabei mit c , die Frequenz mit ν und die Wellenlänge mit λ bezeichnet. Standardmäßig erfolgt die Messung eines IR-Spektrums bei Wellenzahlen zwischen 4000 und 400 cm^{-1} . Die untersuchten Materialien weisen in diesem Bereich charakteristische Schwingungen sowohl des silicatischen Materials als auch der organischen Bestandteile auf.^[BG98]

Im Bereich von etwa 3800 bis 3400 cm^{-1} finden sich die OH-Valenzschwingungen der Silanolgruppen des Gerüsts. Die meisten Proben zeigen hier nur ein Signal um 3450 cm^{-1} , das durch die Wasserstoffverbrückung von Silanolgruppen untereinander und mit Wasser stark verbreitert ist. Die um 960 und 790 cm^{-1} auftretenden Banden können der Si-O-Valenzschwingung sowie der zugehörigen Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Die Si-O-Si-Gruppierungen des silicatischen Gerüsts führen zu einem intensiven Signal um 1070 cm^{-1} , das durch unsymmetrische Valenzschwingungen hervorgerufen wird. Es ist relativ breit und besitzt eine Schulter bei 1200 cm^{-1} . Weitere Banden bei 810 und 450 cm^{-1} beruhen auf der symmetrischen Si-O-Si-Valenzschwingung und der Si-O-Si-Deformationsschwingung.

Die IR-Spektren templathaltiger Mesostrukturen weisen eine Reihe weiterer Signale auf, die zwischen 2900 und 700 cm^{-1} gefunden werden. Die Alkylkette des Tensids führt zu insgesamt fünf Banden bei 2920 , 2850 , 1480 , 730 and 720 cm^{-1} , die durch asymmetrische und symmetrische C-H-Valenzschwingungen, C-H-Deformationsschwingungen und H-C-H-Rocking-Schwingungen verursacht werden. Die C-N-Valenzschwingung der Trimethylammonium-

Kopfgruppe liegt im Bereich um 1100 cm^{-1} auf, wird aber von den Si-O-Si-Valenzschwingungen überlagert, die zugehörigen N-H-Deformationsschwingungen finden sich im Bereich um etwa 1600 und 1500 cm^{-1} .

Funktionalisierte mesostrukturierte Materialien zeigen neben den bereits beschriebenen Banden weitere charakteristische Signale, die natürlich von der Natur der eingeführten Gruppe abhängen. Sie werden in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert.

Apparatives

Zur Präparation wurden von den Proben KBr-Presslinge hergestellt. Die Messungen erfolgten an einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer der Firma Bruker vom Typ IFS 25. Die Datenauswertung wurde mit dem Programm OPUS 3.0.1 von Bruker durchgeführt.

Die Messungen an den mit Silicium und Germanium beladenen MCM-41-Materialien wurden an einem IR-Spektrometer Bruker Vector 22 durchgeführt.

3.5 UV-vis-Spektroskopie

Grundlagen^{[K69][BS89][HMZ91][P92-2][GH98]}

In der UV-vis-Spektroskopie erfolgt eine Anregung von Valenzelektronen eines Moleküls durch Absorption von ultravioletter oder sichtbarer Strahlung.* Die Valenzelektronen lassen sich in σ -, π - und n -Elektronen einteilen. In Abbildung 3.11 sind die relativen Energien der einzelnen elektronischen Zustände sowie die möglichen Übergänge zwischen ihnen dargestellt. Wird in einem Molekül ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) angeregt, spricht man wegen der geringen Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO vom „längstwelligen Übergang“.

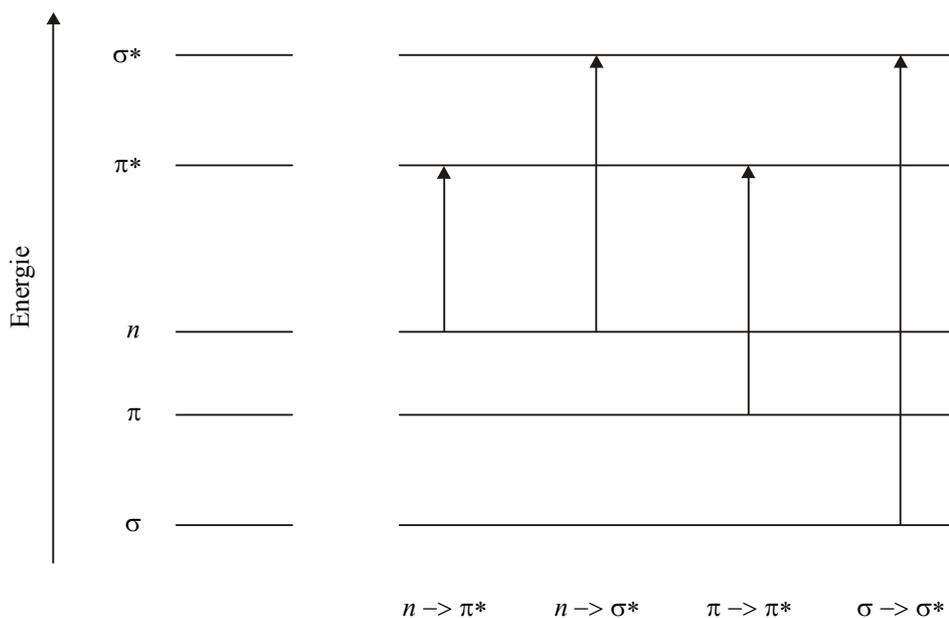


Abbildung 3.11. Relative Energien der Elektronenzustände und mögliche Übergänge zwischen ihnen.

Betrachtet man einen Lichtstrahl der Intensität I_0 , der auf eine zu untersuchende Probe trifft, so wird ein Teil dieser Strahlung an der Oberfläche reflektiert, ein weiterer Teil von in der Probe vorhandenen Teilchen gestreut und ein dritter Teil von den Molekülen absorbiert. Die Intensität des austretenden Lichtstrahls ist dann I . Misst man also beispielsweise Lösungen

* Neben der Anregung von Valenzelektronen werden auch in geringem Umfang Schwingungs- und Rotationsprozesse im Molekül ausgelöst.

von Farbstoffen, lässt sich der von der Probe absorbierte Anteil der Strahlung leicht bestimmen, indem man parallel zur eigentlichen Messung eine Vergleichsmessung durchführt. Aus der Intensitätsdifferenz der austretenden Lichtstrahlen errechnet sich dann unmittelbar die Absorptionsintensität für den untersuchten Farbstoff.

Die mathematisch-physikalische Grundlage für derartige Lichtabsorptionsmessungen im UV-vis ist das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz. Es ist gültig für monochromatisches Licht und ideale verdünnte Lösungen ($c \leq 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$):

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad [3.23]$$

Die Größe E wird als Extinktion (optische Dichte, engl.: absorbance) bezeichnet. Die Variablen c und d bezeichnen die Konzentration des gelösten Stoffes sowie die Schichtdicke der untersuchten Lösung, ε ist der molare Extinktionskoeffizient.

Das UV-vis-Absorptionsspektrum einer Substanz erhält man, indem man für alle λ beziehungsweise $\tilde{\nu}$ (siehe Abschnitt 3.4) das Intensitätsverhältnis I_0/I und daraus die Extinktion E respektive ε bestimmt. Durch Auftragung von ε gegen die Wellenlänge λ gewinnt man das Absorptionsspektrum der Verbindung.

Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz setzt Proben voraus, bei denen Strahlungsverluste durch Streuung oder Reflexion an Phasengrenzen entweder nicht auftreten oder durch die Messmethodik eliminiert werden.* Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Medium jedoch um eine stark streuende (Pulver) oder lichtundurchlässige Probe (Dispersion), so tritt neben dem (wellenlängenabhängigen) Absorptionsvermögen des Stoffes auch eine diffuse (ungerichtete) Reflexion des einfallenden Lichts an den die Trübung verursachenden Streuzentren in unterschiedliche Richtungen auf. Diese diffuse Reflexion wird beispielsweise durch Einfach- und Mehrfachstreuung sowie Beugung und Brechung des Lichts an den Oberflächen der einzelnen Partikel im Inneren einer pulverförmigen Probe hervorgerufen und führt zu einer Verringerung der Intensität des eingestrahlt Lichtes in Abhängigkeit von den Streu- und Absorptionseigenschaften des Festkörpers. Zur Beschreibung des Remissions-

* Die Streuverluste durch Absorptionsmessungen an Lösungen liegen weit unter der photometrischen Genauigkeit, Fehler durch Reflexionsverluste lassen sich durch das Zweistrahilverfahren minimieren.

vermögens eines optisch trüben Mediums sind also zwei charakteristische Materialkonstanten nötig: der Absorptionskoeffizient β und der Streukoeffizient s . Diese Zweikonstanten-Theorie führte zu den 1931 durch Kubelka und Munk veröffentlichten Überlegungen.^[KM31] Heute werden die Reflexionseigenschaften so unterschiedlicher Materialien wie Farbe, Papier, Textilien, Milchglas, Bananen (gelb oder grün?) oder Keramik durch die Kubelka-Munk-Theorie beschrieben und charakterisierbar.^{[V49][JW69]}

Bei der Reflexionsspektroskopie tritt an die Stelle des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen dem diffusen Reflexionsvermögen R_∞ sowie dem Absorptionskoeffizienten $K = 2\beta$ und dem Streukoeffizienten $S = 2s$ * her, welche die homogene, isotrop lichtstreuende Probe charakterisieren:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad [3.24]$$

Der Faktor R_∞ beschreibt im Rahmen der Theorie die Gesamtrefektivität einer unendlich dicken Probenschicht ($d = \infty$), bei der die Reflexion des Untergrundes R_g gleich Null wird. Der Faktor Zwei in der Definition von K und S nach Kubelka und Munk rührt daher, dass der Strahlungsfluss des eingestrahnten und gestreuten Lichts jeweils in beide Richtungen der Probe berücksichtigt werden muss.

Ist der Streukoeffizient S wellenlängenunabhängig, so ist $F(R_\infty)$ proportional zum Absorptionskoeffizienten K und zur Extinktion E :

$$F(R_\infty) \propto K \propto E \quad \text{mit} \quad S(\lambda) = \text{konst.} \quad [3.25]$$

Trägt man nun $F(R_\infty)$ gegen die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes auf, erhält man ein Reflexionsspektrum, das dem im Durchlicht gemessenen Absorptionsspektrum entspricht. Wichtige Voraussetzungen für die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Theorie sind in diesem Fall:

* Das Kubelka-Munk-Modell verwendet den Begriff Remissionskonstante. Seitlich gestreutes Licht wird dort der Absorption zugerechnet.

- Die Probe muss homogen sein, so dass K über die ganze Dicke der Probenschicht konstant ist.
- Die Probe darf nicht fluoreszieren.
- Die Probe muss eine unendliche Dicke besitzen. Bei stark streuenden Pulvern ist diese Voraussetzung bei einer Schichtdicke von etwa 3 mm erfüllt.
- An der Oberfläche der Probe muss der Anteil der diffusen Reflexion gegenüber der regulären (gerichteten) Reflexion („Spiegelung“) deutlich überwiegen. Reguläre Reflexion wird vor allem bei hohen Partikelgrößen und starker Absorption der Probe beobachtet, daher „verdünnt“ man den zu untersuchenden Stoff mit einem indifferenten, nicht absorbierenden Weiß-Standard (in diesem Fall: BaSO_4) und erreicht so, dass der reguläre Anteil der Remission bei Relativmessungen gegen den gleichen Standard herausfällt.
- Die Absorption einer Probe muss gering sein im Verhältnis zu ihrer Streuung.

Alle in der Kubelka-Munk-Funktion auftretenden Größen sind absolute Größen. Da das verwendete Spektrometer aber nur einen Teil der diffus reflektierten Strahlung detektiert, ist es nötig, diese gegen einen Vergleichsstandard zu messen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird ein Bariumsulfat-Weiß-Standard eingesetzt. Dieser absorbiert im relevanten Spektralbereich (praktisch) nicht und weist daher eine absolute Reflektivität R_{Standard} nahe 1 auf. Die absolute Reflektivität R_{∞} einer Probe ergibt sich dann als Quotient $R_{\text{Probe}}/R_{\text{Standard}}$. Weitere wichtige Weiß-Standards sind beispielsweise MgO oder TiO_2 .

Apparatives

Die UV-vis-Spektren wurden an einem CARY-5E-Spektralphotometer der Firma Varian gemessen.

Die Flüssigkeitsspektren wurden in Quarzglasküvetten mit einem Innendurchmesser von 10.0 mm im Zweistrahilverfahren gegen das reine Lösungsmittel aufgenommen.

Die Aufnahme der Festkörperspektren erfolgte in diffuser Reflexion mit einem *praying-mantis*-Aufsatz der Firma Harrick. Als Weiß-Standard wurde reines Bariumsulfat (p.a.) verwendet. Die Proben wurden in geeigneten Verhältnissen mit dem Weiß-Standard vermörsert und in Metallprobenträger mit einer Tiefe von 3.0 mm gefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, eine ebene und matte Oberfläche der Proben zu erzielen.

Zur Protonierung der azotensidhaltigen Materialien wurden die präparierten Proben statisch über konzentrierter Salzsäure im Exsiccator gelagert.

Die *cis-trans*-Photoisomerisierung der azofunktionalisierten Materialien erfolgte durch Bestrahlung mit einer 4-Watt-Phosphor-Fluoreszenz-Lampe des Typs Sylvania 350 Blacklight F4T5/350BL, die ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 356 nm zeigt und eine Strahlungsleistung von 0.05 mW cm^{-2} besitzt. Das im sichtbaren Bereich des Lichtes emittierte Wellenlängenspektrum ($\lambda > 380 \text{ nm}$) wird durch einen Cobaltglasfilter absorbiert. Die Bestrahlung wurde in einem Abstand von 10 cm zwischen Lampe und Probenmaterial durchgeführt. Die Beheizung des wassergekühlten Probenhalters zur Temperierung der Proben erfolgte mit einer Watlow ATC-30D-D-Temperatursteuerung, die Temperaturkonstanz lag bei $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6 Photolumineszenzspektroskopie

Grundlagen^{[BS89][P92-2][GH98][SS99]}

Werden Moleküle mit ultraviolettem Licht bestrahlt, erfolgt unter Lichtabsorption die Anregung von Valenzelektronen sowie eine Erhöhung der Molekülschwingung und -rotation. Die anschließende Desaktivierung kann entweder strahlungslos unter Energieabgabe an die Umgebung (IC – *internal conversion*) oder durch Strahlungsreemission erfolgen. Im zweiten Fall führt die Rekombination angeregter Elektronen zur Aussendung eines Lichtquants (Photolumineszenz). Man unterscheidet dabei zwischen zwei unterschiedlichen Prozessen:

- **Fluoreszenz:** Die Strahlungsemission erfolgt unter Übergang eines Elektrons aus einem angeregten Singulettzustand (meist S_1) in den Singulett-Grundzustand S_0 . Diese Emission bricht mit dem Abschalten der ultravioletten Strahlungsquelle ab.
- **Phosphoreszenz:** Ein Elektron geht aus einem höheren Singulettzustand in den ersten angeregten Triplettzustand T_1 über (ISC – *intersystem crossing*). Anschließend erfolgt auch hier unter Strahlungsemission eine Rückkehr des Elektrons in den Singulett-Grundzustand. Da der Übergang von S_1 nach T_1 unter Spinumkehr verboten ist, erfolgt er langsam; daher weist die Phosphoreszenz eine relativ große Abklingzeit auf.

Die Vorgänge sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Wie aus dem Termschema ersichtlich ist, erfolgt die Fluoreszenz immer bei größeren Wellenlängen als die Absorption. Dies liegt zum einen daran, dass sich bei Molekülen nach dem Franck-Condon-Prinzip bei einem Übergang aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand der Atomabstand nicht ändert und bei einer Elektronenanregung daher diejenigen Schwingungsübergänge (z.B. $v_1=1$) am wahrscheinlichsten sind, die ohne Änderung des Kernabstandes erfolgen. Zum anderen findet eine Lichtemission nicht unmittelbar von dem bei der Anregung erreichten Schwingungszustand, sondern immer vom untersten Schwingungsniveau des ersten elektronischen Anregungszustands aus statt.

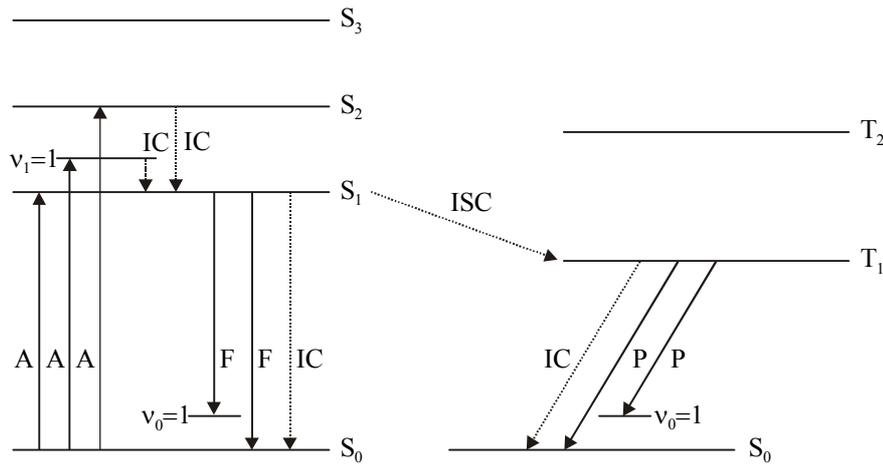


Abbildung 3.12. Jablonski-Termschema zur Erläuterung der Prozesse bei Anregung und Desaktivierung von Valenzelektronen in Molekülen. A: Absorption, IC: internal conversion, ISC: intersystem crossing, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz.

Da der Abstand der Schwingungszustände in S_1 und S_0 häufig sehr ähnlich ist (z.B. v_1 und v_0), verhalten sich resultierende Absorptions- und Emissionsbanden annähernd wie Bild und Spiegelbild und man erhält ein typisches Photolumineszenzspektrum (siehe Abbildung 3.13). Die Spiegelebene entspricht dabei der Wellenlänge des 0-0-Übergangs (Übergang aus dem untersten Schwingungsniveau in S_1 nach S_0 und umgekehrt).

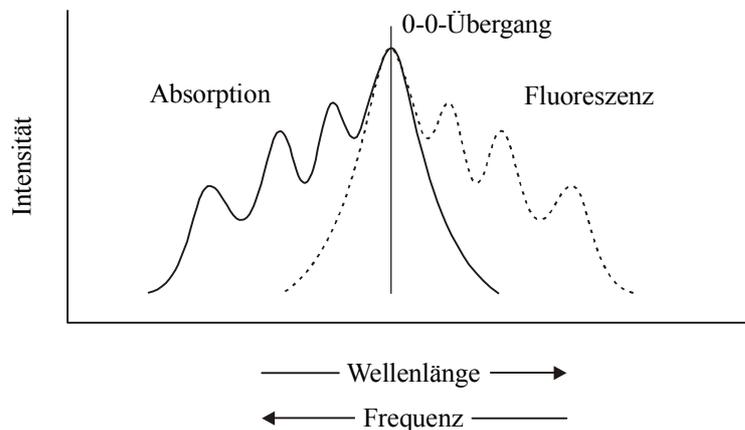


Abbildung 3.13. Illustration der spiegelbildlichen Beziehung zwischen Absorption und Fluoreszenz bei identischen Abständen zwischen den Schwingungsniveaus im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand anhand idealisierter Spektren.

Bei der Lumineszenzanregungsspektroskopie werden nach der Anregung eines Moleküls die strahlenden Desaktivierungsvorgänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) gemessen. Dazu wird eine Probe bei einer Wellenlänge, die ihrem Absorptionsmaximum entsprechen sollte,

angeregt und das von ihr emittierte Licht detektiert. Die hier untersuchten Silicium- und Germanium-haltigen Materialien weisen ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 300 nm auf, daher erfolgt die Anregung bei dieser Wellenlänge. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Photonenenergie hoch genug ist, um alle im Probenmaterial vorhandenen Halbleiterpartikel anzuregen. Die erhaltenen Emissionsspektren sind dann nahezu unabhängig von der Anregungsenergie.

Apparatives

Die Aufnahme der Photolumineszenzspektren erfolgte an einem Lumineszenzspektrometer LS 50 B der Firma Perkin-Elmer. Die Auswertung der Daten wurde mit dem zugehörigen Programm Revision 2.00 von Perkin-Elmer durchgeführt.

Sämtliche Proben wurden als Suspension in THF gemessen, die Messtemperatur betrug dabei 17 °C.

3.7 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalytik

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) wurden an einem Gerät vom Typ XL 30 der Firma Philips angefertigt, das mit einer W-Haarnadelkathode ausgestattet ist. Die Beschleunigungsspannung betrug 25 kV, der Arbeitsabstand lag bei 10 mm.

Die energiedispersive Röntgenanalytik (*energy dispersive X-ray analysis* – EDX) wurde mit einem DX4-Analysator und einem S-UTW-Detektor New XL 30 der Firma EDAX durchgeführt, die Auswertung der anfallenden Daten erfolgte mit dem zugehörigen Programm Genesis der gleichen Firma.

Zur Präparation der Proben werden die tellerförmigen Aluminium-Probenträger (Durchmesser etwa 1 cm) mit einer selbstklebenden Graphitfolie versehen und die Probe aufgestäubt. Da die untersuchten Substanzen nichtleitend sind, wurden sie anschließend mit Gold bedampft.

3.8 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem mit einem Gaschromatographen 3400 CX der Firma Varian gekoppelten Massenspektrometer SSQ 7000 der Firma Finnigan durchgeführt. Als Hochtemperatursäule kam das Modell BPX (5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) der Firma SGE GmbH mit einer Länge von 25 m, einem Durchmesser von 0.25 mm und einer Schichtdicke von 0.25 μm zur Anwendung. Das Trägergas (He 5.0 der Firma Linde) wurde mit einem Vordruck von 10 psi eingesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Typ GF-MS 1/8'' (zur Trocknung), Typ GFO (Entfernung von O₂-Resten) und Typ AT-P (Beseitigung organischer Restspuren) der Firma SGE GmbH. Die Datenverarbeitung wurde mit dem Programm ICIS der Firma Finnigan durchgeführt.

3.9 Autoklaven und Teflonfläschchen

Die verwendeten 10-ml-Autoklaven wurden von der feinmechanischen Werkstatt im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt. Einige ältere 10- und 40-ml-Autoklaven stammen aus der feinmechanischen Werkstatt der Ludwig-Maximilians-Universität München. Als Material für die 10-ml-Autoklaven wurde V2A-Stahl (4305) verwendet, der als Legierung 18 % Chrom, 8 % Nickel, 2 % Mangan, 1 % Silicium, 0.12 % Kohlenstoff, 0.15-0.35 % Schwefel und 0.045 % Phosphor enthält. Sämtliche Autoklaven besitzen Einsätze mit Deckeln, die entweder aus hochverdichtetem PTFE (Teflon) oder aus PFA (Perfluoralkoxycopolymer) bestehen. Die Innenabmessungen der Einsätze betragen hierbei 14x56 respektive 33x43 mm. Die tatsächlich erzielbaren Füllstände liegen für beide Autoklaventypen bei etwa 80 % der Ausgangsvolumina.

Für einige der bei 50 und 90 °C synthetisierten Materialien wurden dicht schließende 25-ml-Teflonfläschchen verwendet.

Abbildung 3.14 zeigt einen 10-ml- und einen 40-ml-Autoklaven samt Einsätzen sowie ein Teflonfläschchen.



Abbildung 3.14. 40- und 10-ml-Autoklaven (rechts und Mitte) mit zugehörigen Einsätzen sowie Teflonfläschchen (rechts).

3.10 Umlufttrockenschränke

Sämtliche Hydrothermalsynthesen bei erhöhter Temperatur wurden in Labor-Umlufttrockenschränken Typ UT6 der Firma Heraeus durchgeführt, in denen die Autoklaven oder Teflonfläschchen statisch gelagert wurden. Die räumliche Temperaturabweichung der Öfen beträgt (nach DIN 12880 Teil 2/11.'78) bei $70\text{ °C} \pm 1.0\text{ °C}$, bei $150\text{ °C} \pm 3.0\text{ °C}$ und bei $250\text{ °C} \pm 6.0\text{ °C}$.

4 Direkte Funktionalisierung von M41S-Materialien

Um die Eigenschaften mesostrukturierter M41S-Materialien auf unterschiedliche Anforderungen und Einsatzgebiete anzupassen, bietet sich neben der in Abschnitt 2.4.3.2.5 beschriebenen postsynthetischen Modifizierung auch eine direkte Funktionalisierung der Porenwände an, wie sie in identischer Form bei amorphen silicatischen Systemen bereits angewendet wurde (siehe Abschnitt 2.4.3.1). Durch die Einbringung spezieller Organoalkoxysilane des allgemeinen Typs $R-Si(OR')_3$ in das Synthesegel lassen sich Materialien herstellen, in denen organische Gruppierungen gleichmäßig verteilt vorliegen.^{[SMS00][SH01]} Ebenfalls denkbar ist auf diesem Weg die Synthese gemischt funktionalisierter anorganisch-organischen Compositstrukturen. Ein möglicher Nachteil, der im Rahmen dieser Arbeit einen Untersuchungsgegenstand darstellt, ist die Beeinflussung der Strukturierungsgüte isolierter hybridischer Materialien durch eingebrachte Spezialsilaneinheiten. Diese können je nach Molekülgestalt wie ein Cotensid wirken und so natürlich eine erhebliche Störung der Micellenbildung hervorrufen.^[AB03]

In diesem Kapitel soll zunächst ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung sowie ein Vergleich der eingesetzten Synthesestrategien gegeben werden. Dabei steht neben dem tatsächlich erzielten Beladungsgrad der verschiedenen Produkte insbesondere die für spätere Anwendungen äußerst wichtige Extraktionsstabilität der einzelnen Materialien im Vordergrund.

Im zweiten Abschnitt werden eigene systematische Untersuchungen zum Einbau von Phenyltrimethoxysilan (PTMOS) vorgestellt.^{[A98][ANB00]} Über eine Variation der Tensid- und Silankonzentration im Synthesegel sowie die Reaktionstemperatur und -dauer lassen sich verschiedene mesostrukturierte Systeme darstellen. Fasst man die Untersuchungsergebnisse in sogenannten Synthesefelddiagrammen zusammen, so sind Aussagen über den Einfluss eines Spezialsilans $R-Si(OR')_3$ auf die ablaufenden Strukturierungsprozesse möglich.

Die Funktionalisierung von M41S-Materialien durch die Verwendung von Phenyltrimethoxysilan in variierenden Anteilen und bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen steht im Mittelpunkt des dritten Abschnitts. Durch systematische Untersuchungen der resul-

tierenden Strukturen konnten Hinweise auf die geometrische Situation an der anorganisch-organischen Grenzschicht gefunden werden.

Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss unterschiedlicher Anteile verschiedener Spezialsilane auf den Strukturierungsprozess analysiert.

Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse zusammenfassend interpretiert. Eine modellhafte Betrachtung der anorganisch-organischen Grenzschicht in as-synthesized Materialien liefert Rückschlüsse auf den Aufbau funktionalisierter M41S-Materialien.

Im letzten Abschnitt werden die Synthese und der Einbau eines trialkoxysilylsubstituierten, optisch schaltbaren Azofarbstoffs beschrieben. Ziel dieser Arbeiten ist die Entwicklung eines mesoporösen Materials, in dem sich der Stofftransport oder die molekulare Diffusion von Molekülen in geordneten Kanalsystemen beeinflussen lässt (siehe auch Kapitel 5).

4.1 Funktionalisierte mesostrukturierte Materialien – ein Überblick

Die ersten Arbeiten, die sich mit der direkten Funktionalisierung mesostrukturierter M41S-Materialien befassen, sind 1996 erschienen und beschreiben die Einbringung einfacher organischer Reste (beispielsweise Phenyl- oder Alkylgruppierungen) in anorganisch-organische Composite durch die Verwendung entsprechend substituierter Trialkoxysilane. In neueren Veröffentlichungen kommen unter anderem verankerbare Thioether, Chromophore oder Farbstoffe (Rhodamin B, Azobenzol) sowie mehrfach alkoxy-silylsubstituierte aromatische und aliphatische Verbindungen als ergänzende oder alleinige Silicatquelle zum Einsatz. Insbesondere der Einbau von Farbstoffmolekülen erschließt damit mögliche neue Anwendungsgebiete mesostrukturierter Materialien (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.3.2.8). Zur Thematik der direkten Funktionalisierung mesostrukturierter Materialien finden sich einige Übersichtsartikel.^{[SMS00][SH01]}

Durch die Verwendung relativ einfach gebauter organischer Reste R bei der Synthese von Compositmaterialien lassen sich mesoporöse Systeme mit erhöhter Hydrophobizität darstellen. In diesem Fall bietet sich der Einsatz von Spezialsilanen des Typs $R_n\text{-Si(OR}')_{4-n}$ ($n = 1, 2$; R, R' z.B. Me, Et) an.

Durch fünftägige Alterung eines Synthesegels aus TEOS, Dimethyldiethoxysilan (molarer Anteil 0, 20, 25 sowie 33 %), C_{18} TMACl und wässriger HCl bei 60 °C sind Composite zugänglich, deren Wandstärken und Gitterkonstanten bei vergleichbaren Werten für spezifische Oberfläche und Porendurchmesser mit steigendem Anteil des Spezialsilans zunehmen. Eine Quantifizierung des Anteils methylgruppentragender Silicium-D-Zentren mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit nicht vorgenommen.^[JHH00]

Die Umsetzung eines Gemisches von TEOS und Methyltriethoxysilan (MeTEOS) in einer basischen, templatdirigierten Synthese bei 80 °C erlaubt bei Spezialsilananteilen von bis zu 50 Mol-% die Isolierung mesostrukturierter Produkte, deren Röntgendiffraktogramme zumindest einen mit steigendem Spezialsilananteil zu größeren Beugungswinkeln verschobenen Reflex aufweisen und die nach der Entfernung des Tensids ihre strukturelle Ordnung beibehalten. Für die extrahierte Probe mit einem MeTEOS-Anteil von 50 Mol-% in der Ausgangsmischung konnte NMR-spektroskopisch der Nachweis erbracht werden, dass 46 % aller Siliciumatome Methylgruppen tragen, der Einbau von MeTEOS erfolgte also fast quantitativ.^[KAC02]

Basische Synthesen bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von drei Tagen liefern mit $C_{16}TMABr$ und TEOS sowie einem der Spezialsilane MeTEOS, Methyltrimethoxysilan (MeTMOS) oder Vinyltriethoxysilan (VTEOS) durchgängig sehr gut strukturiertes, extraktionsstabiles MCM-41; der Zusatz eines Organoalkoxysilans zum Synthesegel bewirkt dabei eine Verringerung der Gitterkonstante des resultierenden Produkts verglichen mit dem spezialsilanfreien Material. Der molare Anteil an Organoalkoxysilan betrug für alle Synthesegle 20 % und verringerte sich im Reaktionsverlauf auf Werte, die je nach Probenbehandlung (pH-Einstellung des Gels, hydrothermale Nachbehandlung) zwischen sieben und 16 Mol-% lagen. Da das Siliciumzentrum in Organoalkoxysilanen aufgrund gebundener organischer Gruppen eine höhere Basizität aufweist als in Tetraalkoxysilanen, ist die Hydrolyserate ersterer unter basischen Bedingungen geringer und bewirkt eine Verringerung des Organikanteils im mesostrukturierten Produkt. Die NMR-spektroskopisch beobachtete Erhöhung des Anteils organischer Gruppen in MCM-41 durch pH-Einstellung des Synthesegels mit Essigsäure führen die Autoren auf eine Abschwächung dieses Effekts zurück.^[IHT02]

Hydrophobisierte mesostrukturierte Materialien lassen sich auch durch zweistündiges Rühren eines Gemisches von TEOS mit MeTEOS oder Ethyltriethoxysilan (EtTEOS) sowie $C_{16}TMABr$ in wässriger HCl darstellen (Verhältnis TEOS:XTAOS 80:20 Mol-%). Die resultierenden Produkte weisen allerdings einen sehr niedrigen Ordnungsgrad auf und zeigen nur einen relativ breiten Röntgenreflex. Mittels Elementaranalyse und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie konnte für beide templathaltigen Composite ein Funktionalisierungsgrad von 24 % bestimmt werden.^[BLF99]

In einer neueren Arbeit wird in wässriger ethanolischer Lösung *n*-Hexadecylamin als strukturdirigierendes Agens verwendet. Mit TEOS und Alkyltrimethoxy- oder -ethoxysilan in molaren Verhältnissen von 95:5 bis 90:10 entstehen dabei mesostrukturierte Produkte, die einen relativ breiten (100)-Reflex aufweisen. Alle Produkte sind extraktionsstabil und besitzen Netzebenenabstände zwischen 44 Å (Octyltrimethoxysilan, OTMOS) und 53 Å (Octadecyltriethoxysilan).^[SBB02]

Eine saure Synthese mit TEOS und Octyltriethoxysilan (OTEOS) (Verhältnis TEOS:OTEOS 80:20 Mol-%) sowie $C_{16}TMABr$ führt zur Darstellung von templathaltigem Compositmaterial mit einer niedrigen mesoskopischen Ordnung (ein Röntgenreflex) und einem Beladungsgrad von 26 %. Die Extraktionsstabilität der Produkte wurde in dieser Arbeit nicht analysiert.^[BLF99]

Eine umfassende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Einsatz von OTEOS, Butyltrimethoxysilan (BuTMOS), Propyltrimethoxysilan (PrTMOS) und EtTEOS in molaren Anteilen von etwa zwei bis zehn Mol-% als zusätzliche Silicatquelle neben TEOS. In einer

sauren Synthese werden bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Octylamin funktionalisierte mesostrukturierte HMS-Materialien mit einer wurmartigen Kanalstruktur und relativ breiter Porengrößenverteilung gebildet. Insbesondere die Verwendung der kurzkettigen Alkyltrialkoxysilane PrTMOS sowie EtTEOS bewirkt eine starke Gerüstfehlordnung, während die Struktur der unter Zusatz von Octyl- oder Butylalkoxysilan synthetisierten Produkte praktisch der des spezialsilanfreien Materials entspricht. Elementaranalytische Untersuchungen der extrahierten Composite deuten darauf hin, dass unter den Versuchsbedingungen unabhängig vom XTAOS-Anteil im Synthesegel die maximal erzielbare Organosilanbeladung des funktionalisierten Produkts zwischen 5.3 und 5.5 % liegt.^[MP00]

In einer anderen Veröffentlichung wird über die Synthese von octylfunktionalisierten Mesostrukturen aus einer basischen Lösung von C₁₆TMABr berichtet. Als Silicatquelle wurden TEOS und OTEOS im molaren Verhältnis von 90:10 eingesetzt, bei Raumtemperatur betrug die Synthesedauer zwei Tage. Das Röntgendiffraktogramm des isolierten Produkts weist nur einen Reflex auf und wurde als fehlgeordnete, hexagonale Phase interpretiert. Der Funktionalisierungsgrad ist mit 20.2 % (²⁹Si-NMR-Spektroskopie) sehr hoch, allerdings kollabiert das System infolge Detemplatisierung,^{[BSM96][SBM96]} ein experimenteller Befund, der sich mit eigenen Versuchsergebnissen deckt.^[A98]

Wird TMOS mit *n*-Alkyltrimethoxysilan (Kettenlänge 6, 8, 10 oder 12 C-Atome) im molaren Verhältnis von 80:20 in einem salzsauren THF-Wasser-Gemisch zwölf Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt, lassen sich lamellar aufgebaute, transparente Filme isolieren. Der Abstand der Schichten lässt sich dabei durch die Länge des Kohlenwasserstoffrests variieren. Besteht die Kette allerdings aus 14 oder mehr C-Atomen, werden fehlgeordnete, nicht transparente Materialien gebildet.^[SSK98]

Auch in unserem Arbeitskreis wurden bereits derartige Untersuchungen durchgeführt. Die Hydrolyse von Hexadecyltrimethoxysilan oder -ethoxysilan erfolgte in salzsaurem Ethanol und führte zur Bildung von lamellar strukturierten Materialien. Beim zweiminütigen Erwärmen auf Temperaturen von 90 °C schmelzen diese auf und man erhält eine zähflüssige Substanz, die nach dem Abkühlen röntgenamorph erscheint. Die hohe Viskosität der Hybridmaterialien wird offensichtlich durch größere Aggregate kondensierter Alkylsiloxyspezies verursacht.^[H00]

Die experimentellen Daten aussagekräftiger Untersuchungen zu hydrophobisierten Mesostrukturen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1. Experimentelle Daten zu in der Literatur beschriebenen, hydrophobisierten mesostrukturierten Materialien (f-MCM-41 / f-SBA-3 / f-HMS: fehlgeordnetes MCM-41 / SBA-3 / HMS).

Literatur- stelle	XTAOS	XTAOS-Anteil / Mol-%		extraktions- stabil	Syntheseparameter	Struktur a.-s.
		Synthesegel	extrahiert			
[KAC02]	MeTEOS	20	n.b.	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NH ₃ 80 °C, 4 d	MCM-41
		33	n.b.	ja		MCM-41
		43	n.b.	ja		f-MCM-41
		50	46	ja		f-MCM-41
		100	n.b.	nein		amorph
[IHT02]	MeTEOS	20	12.5	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 25 °C, 3 d	MCM-41
		40	34.8	ja		MCM-41
	MeTMOS	20	9.4	ja		MCM-41
[BLF99]	MeTEOS	20	24 (a.s.)	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, EtOH, 25 °C, 2 h	f-SBA-3
	EtTEOS	20	24 (a.s.)	n.b.		f-SBA-3
	OTEOS	20	26 (a.s.)	n.b.		SBA-3
[MP00]	EtTEOS	8.0	1.8	ja	TEOS, <i>n</i> -Octylamin, 25 °C, 24 h	f-HMS
	PrTMOS	5.0	4.2	ja		f-HMS
	BuTMOS	7.5	5.6	ja		HMS
	OTEOS	6.6	5.7	ja		HMS
		11.0	5.4	ja		HMS
[BSM96] [SBM96]	OTEOS	10	20.2 (a.s.)	nein	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 25 °C, 2 d	f-MCM-41

Eine Anbringung von Vinyl-^{[BLF99][MJT00][IHT02]} oder Allylgruppen^[HFL99] in den Kanälen mesoporöser Materialien ist beispielsweise interessant, wenn Modifizierungen mit sperrigen Resten erfolgen sollen, die aufgrund ihrer Größe beim direkten Einbau den Strukturierungsprozess negativ beeinflussen würden.

Eine Arbeit, die den Einbau von Vinylgruppen in MCM-41 beschreibt, verwendet in einer basischen Hydrothermalsynthese TEOS und VTEOS im molaren Verhältnis von 80:20. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur und Erhitzen auf 87 °C während 24 Stunden wurde ein Hybridmaterial isoliert, dessen Bromierung Aufschluss über die Lokalisierung der Vinylgruppen an der Oberfläche der Porenwände liefert; eine Quantifizierung des Einbaugrades erfolgte nicht.^[LBS97]

Allyltrimethoxysilan (ATMOS) konnte in einer Synthese bei Raumtemperatur (Reaktionsdauer 24 Stunden) erfolgreich als Spezialsilan eingesetzt werden. Im basischen Milieu und mit C₁₆TMABr als strukturdirigierendem Agens wurden bei molaren Ausgangsverhältnissen für TEOS:ATMOS von 90:10, 80:20 und 60:40 mesostrukturierte Produkte dargestellt. Die Strukturierungsgüte war jedoch nur für das Material mit dem geringsten ATMOS-Anteil hoch und nimmt bereits beim Zusatz von 20 Mol-% Spezialsilan drastisch ab. Der Funktionali-

sierungsgrad der as-synthesized Proben betrug mit steigendem ATMOS-Gehalt im Synthesegel 11, 24.7 beziehungsweise 38.3 %.^[FBM97]

Tabelle 4.2 zeigt die experimentellen Daten Vinyl- beziehungsweise Allyl-funktionalisierter Hybridmaterialien.

Tabelle 4.2. Experimentelle Daten zu in der Literatur beschriebenen, Vinyl- sowie Allyl-funktionalisierten mesostrukturierten Materialien (f-MCM-41: fehlgeordnetes MCM-41).

Literatur- stelle	XTAOS	XTAOS-Anteil / Mol-%		extraktions- stabil	Syntheseparameter	Struktur a.-s.
		Synthesegel	as-synthesized			
[LBS97]	VTEOS	20	n.b.	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 25 °C, 2 d + 87 °C, 1d	MCM-41
[FBM97]	ATMOS	10	20.2	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr,	MCM-41
		20	24.7	n.b.	NaOH, 25 °C, 1 d	f-MCM-41
		40	38.3	n.b.		f-MCM-41

Die Auskleidung der Porenwände von M41S-Materialien mit basischen Gruppierungen ist für einen Einsatz in basisch katalysierten Reaktionen wie beispielsweise der Knoevenagel-Kondensation^[MJT00] oder zur Komplexierung von Metallen wünschenswert.

Derartige Systeme wurden unter anderem durch Hydrolyse von TEOS und (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMOs, molares Verhältnis 90:10) in einer Mischung aus *n*-Dodecylamin, Wasser und Ethanol hergestellt und erfolgreich katalytisch angewendet. Leider machen die Autoren keine Angaben hinsichtlich der Strukturierungsgüte und des Funktionalisierungsgrades der Hybridmaterialien.^{[M96][MJ97]}

Wird die Synthese während 24 Stunden bei Raumtemperatur und in Gegenwart von C₁₆TMABr im basischen Milieu und mit TEOS sowie (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTEOS, molares Verhältnis TEOS:APTEOS 80:20) als Silicatquelle durchgeführt, resultiert hoch geordnetes as-synthesized MCM-41 mit einem Organik-Beladungsgrad von 13 Mol-%. Eine identische Umsetzung mit dem neutralen Tensid *n*-Dodecylamin führt zur Bildung von schwächer geordnetem, extrahierbarem MCM-41, das zwei Röntgenreflexe aufweist (Funktionalisierungsgrad 11 %).^[FBM97]

Hinsichtlich einer Immobilisierung von Schwermetallen in Lösung, für Ionenaustauschprozesse oder katalytische Anwendungen interessant sind mesostrukturierte Materialien, deren Porenwände Mercapto-,^{[HFL99][FLS00][MJT00][MP00][SKM03]} Thioether- oder Sulfonsäurefunktionalitäten tragen.

Ein derartiges System ist beispielsweise durch Cokondensation von TMOS und (3-Mercaptopropyl)triethoxysilan (MPTEOS, Ausgangsverhältnis TEOS:MPTEOS 71.4:28.6 Mol-%) in Gegenwart von C₁₆TMABr in wässriger methanolischer NaOH zugänglich. Nach dreitägiger Alterung bei 95 °C und Extraktion kann Thiolgruppen-funktionalisiertes MCM-41 isoliert werden, das zur Adsorption von Hg²⁺ oder nach Oxidation der Mercaptofunktion zur Sulfonsäuregruppe als saurer Ionenaustauscher einsetzbar ist.^[LBS98]

Durch eine ähnliche Umsetzung von TEOS und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMOS, molares Verhältnis 80:20) bei Raumtemperatur während 24 Stunden lässt sich ebenfalls mercaptopropylhaltiges MCM-41 isolieren. Nach der Extraktion erhält man ein Material mit verminderter struktureller Ordnung, das nur einen Röntgenreflex aufweist, dessen Funktionalisierungsgrad allerdings dem der Ausgangszusammensetzung entspricht.^[FBM97] Verwendet man unter ansonsten identischen Bedingungen als Templat Blockcopolymer, entstehen MSU-1- oder MSU-2-Mesostrukturen mit zwei relativ breiten Röntgenreflexen. Ausgehend von einem MPTMOS-Gehalt des Synthesegels von 2 beziehungsweise 5 Mol-% beträgt der Funktionalisierungsgrad der templathaltigen Materialien 2.6 und 5.8 % (MSU-1) respektive 3.0 und 7.7 % (MSU-2).^[RM98]

Durch saure Synthese von hexagonal strukturiertem SBA-15 aus TEOS und MPTMOS in Gegenwart eines Blockcopolymer bei 100 °C ist ein mesoporöses Material darstellbar, in dem nach Extraktion der Anteil kovalent gebundener Mercaptopropylgruppen bei 9 Mol-% liegt (Ausgangsverhältnis TEOS:MPTMOS 90:10 Mol-%). Vergleichbare Ergebnisse liefert die Verwendung von 2-(4-Chlorsulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan; das resultierende hexagonal strukturierte Produkt enthält nach der Entfernung des Templats 8.7 Mol-% Phenylsulfonsäuregruppen und zeigt katalytische Aktivität bei der *Fries*-Umlagerung von Phenylacetat.^[MSV02]

Die Immobilisierung von Quecksilber gelingt ebenfalls durch den Einsatz von Thioethern. Ein entsprechend funktionalisiertes, extraktionsstabiles SBA-15-Material ist durch Hydrolyse von TEOS und 1,4-Bis(triethoxysilyl)propantetrasulfid in wässriger HCl darstellbar; als Tensid kommt dabei ein Triblockcopolymer zum Einsatz. Die molaren Anteile des Tetrasulfids liegen für die einzelnen Ansätze bei 2, 6, 8, 10, 12 beziehungsweise 15 %. Die Röntgen-

diffraktogramme der fehlgeordneten Produkte weisen einen Reflex auf, der mit zunehmender XTAOS-Menge stark verbreitert ist.^[ZZS03]

In Tabelle 4.3 sind die experimentellen Ergebnisse zu Mercapto-, Thioether- oder Sulfonsäure-funktionalisierten Systemen zusammengestellt.

Tabelle 4.3. Experimentelle Daten zu in der Literatur beschriebenen, Mercapto-, Thioether- oder Sulfonsäure-funktionalisierten, mesostrukturierten Materialien (f-SBA-15: fehlgeordnetes SBA-15).

Literatur- stelle	XTAOS	XTAOS-Anteil / Mol-%		extraktions- stabil	Syntheseparameter	Struktur a.-s.
		Synthesegel	extrahiert			
[FBM97]	MPTMOS	20	19.8	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 25 °C, 1 d	MCM-41
[RM98]	MPTMOS	2	2.6 (a.s.)	n.b.	TEOS, Blockcopoly- mer, NaF, 25 °C, 1 d	MSU-1
		5	5.8 (a.s.)	n.b.		MSU-1
		2	3.0 (a.s.)	n.b.		MSU-2
		5	7.7 (a.s.)	n.b.		MSU-2
[MSV02]	MPTMOS	10	9	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, 40 °C, 20 h + 100 °C, 1 d	MCM-41
[ZZS03]	Bis-triethoxy- silylfunktionali- siertes Tetra- sulfid	2	n.b.	ja	TEOS, Triblockco- polymer, HCl, 25 °C	f-SBA-15
		6	n.b.	ja		f-SBA-15
		8	n.b.	ja		f-SBA-15
		10	n.b.	ja		f-SBA-15
		12	n.b.	ja		f-SBA-15
		15	n.b.	ja		f-SBA-15

Da die Synthese phenylsubstituierter mesostrukturierter Materialien ein zentrales Thema dieser Arbeit ist, werden die zu diesem Thema erschienenen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben.

Bei Raumtemperatur und Synthesezeiten von ein bis zwei Tagen lassen sich unter Einsatz von TEOS und Phenyltriethoxysilan (PTEOS) sowie C₁₆TMABr in wässriger NaOH aryl-funktionalisierte Composite darstellen.^{[BSM96][SBM96][BSW98-2]} Übersteigt der PTEOS-Anteil im Synthesegel dabei 10 Mol-% nicht, werden gut ausgebildete und extraktionsstabile hexagonale Phasen isoliert. Beträgt das Verhältnis TEOS:PTEOS hingegen 80:20, wird ein Hybridmaterial erhalten, dessen Röntgendiffraktogramm nach extraktiver Detemplatisierung nur noch einen Reflex aufweist. Gleichzeitig wird – verglichen mit spezialsilanfreiem Material – mit steigendem Funktionalisierungsgrad eine deutliche Abnahme der Gitterkonstante, des Porendurchmessers sowie der spezifischen Oberfläche beobachtet. Arbeiten einer anderen Forschergruppe kommen an einem ähnlichen System zu vergleichbaren Ergeb-

nissen.^[BSW98] Für die templathaltigen Materialien mit einem Ausgangs-PTEOS-Gehalt von 10 beziehungsweise 20 Mol-% wurden ²⁹Si-NMR-spektroskopisch Beladungsgrade von 19.5 sowie 31.9 % bestimmt, die einer Anreicherung von PTEOS im Composit entsprechen. Sie lässt sich plausibel durch den hydrophoben Charakter des Organoalkoxysilans erklären und deutet möglicherweise auf dessen Einschluss in ebenfalls hydrophoben Bereichen der Micellen hin. Wird die ansonsten identische Synthese bei 100 °C und unter Zusatz von 10 Mol-% PTEOS durchgeführt, bildet sich kubisch strukturiertes, phenylsilyliertes MCM-48. Die Extraktion des Strukturdirektors induziert in diesem Fall interessanterweise eine Phasenumwandlung von MCM-48 zu MCM-41; eine Quantifizierung des Beladungsgrads erfolgte für dieses Material nicht.^[HFL99]

Ein deutlich anderes Verhalten zeigt das System TEOS/PTEOS/C₁₆TMABr im salzsauren Milieu, für das Proben mit einem Organoalkoxysilananteil zwischen etwa 9 und 84 % hergestellt wurden. Bei niedriger PTEOS-Konzentration und Raumtemperatur entsteht nach einer Reaktionsdauer von mehreren Stunden eine hexagonal strukturierte SBA-3-Phase; wird die Menge an Spezialsilan erhöht, bilden sich gemischte Phasen aus SBA-3 und SBA-1 aus. Bei einem Verhältnis TEOS:PTEOS von 80:20 wird schließlich die reine kubische SBA-1-Struktur mit sehr hoher Grenzflächenkrümmung isoliert. Eine weitere Steigerung des PTEOS-Gehalts (33 beziehungsweise 50 %) hat wiederum die Ausbildung hexagonaler Phasen zur Folge; bei noch höheren Spezialsilanmengen entstehen amorphe Produkte. Diese auf den ersten Blick verblüffenden Resultate können im Sinne einer zunächst erfolgenden Zunahme und einer anschließenden Abnahme der Grenzflächenkrümmung interpretiert werden. Durch eine Erhöhung des PTEOS-Gehalts könnte es demnach zunächst zu einer schrittweise erfolgenden Anreicherung der Phenylreste im Bereich der Tensidkopfgruppen kommen und damit deren effektiver Platzbedarf erhöht werden. Bei einer weiteren Zunahme des PTEOS-Anteils im Synthesegel auf Werte von mehr als 20 % sind in elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Produkte zwei verschiedene Typen von Teilchenmorphologien zu erkennen, die von den Autoren im Sinne einer Phasentrennung zwischen amorphen, phenylsiloxanreichen sowie hexagonal strukturierten, phenylsiloxanarmen Spezies gedeutet werden. Eine Quantifizierung des Beladungsgrades der einzelnen Proben sowie Daten zu den röntgen-diffraktometrischen Aufnahmen finden sich in dieser Arbeit nicht.^[GIB00]

In einer Abwandlung der im obigen Absatz beschriebenen Synthese kann 2D-hexagonal strukturiertes SBA-3 hergestellt werden, wenn die Silicatprecursoren zunächst in wässrigem Ethanol vorkondensiert werden. Das templathaltige Produkt zeigt drei scharfe Reflexe und enthält 20 % Phenylgruppen-tragende Siliciumatome. Nach der kontrollierten Calcination des

Compositmaterials bei 350 °C wird nur ein leichter Verlust struktureller Ordnung beobachtet; der Beladungsgrad beträgt schließlich 18 %. Verglichen mit einer spezialsilanfreien Probe (Porendurchmesser 24 Å) liegen die Kanalgrößen des modifizierten Systems um etwa 8 Å niedriger und entsprechen damit den für ähnliche Materialien im basischen Milieu erhaltenen Ergebnissen.^[BLF99]

Auch neutrale Strukturdirektoren wie Octylamin lassen sich zur Darstellung von phenyl-modifizierten Compositen einsetzen, die dann wurmartige Kanäle mit einer relativ breiten Porengrößenverteilung besitzen und als HMS bezeichnet werden. Die Variation des molaren Verhältnisses TEOS:PTEOS erfolgt im Bereich zwischen 98:2 und 92.5:7.5 %. Nach Extraktion beträgt der Funktionalisierungsgrad der Produkte bei einem Ausgangsanteil von 7.5 Mol-% PTEOS noch 5.3 %. Anders als bei den oben vorgestellten Systemen führt der PTEOS-Zusatz nicht zu einer Änderung der Produktstruktur. Vielmehr kommt es zu einer Verschiebung der Porengrößen in den mikroporösen Bereich sowie zu einer Verringerung der Gitterkonstanten. Dieser Effekt wird von den Autoren mit einer zwischen Phenylrest und Tensidkopfgruppe erfolgenden sterischen Abstoßung erklärt, welche durch eine Erhöhung des effektiven Kopfgruppenplatzbedarfs der Tensidmoleküle wiederum eine Vergrößerung der Grenzflächenkrümmung bewirkt.^[MP00]

In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der unter Verwendung von Phenyltrialkoxysilanen hergestellten mesostrukturierten Systeme zusammengefasst.

Neben der postsynthetischen Funktionalisierung mesoporöser Materialien mit Farbstoffen oder Chromophoren^[FLS00] (Abschnitt 2.4.3.2.8) existieren mittlerweile auch einige Arbeiten, die eine direkte Anbringung derartiger Verbindungen in den Kanälen der Mesostrukturen beschreiben. Handelt es sich bei den eingebauten Farbstoffen beispielsweise um Rhodamin-derivate, so lässt sich durch eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle in der Mesostruktur intermolekulares Fluoreszenzquenching vermeiden; ganz prinzipiell gelten für die direkt mit „intelligenten“ organischen Gruppen modifizierten Materialien natürlich ebenfalls die in Abschnitt 2.4.3.2.8 skizzierten Eigenschaften und Vorteile postsynthetisch funktionalisierter Systeme.

Ein einfaches Beispiel ist die Verankerung des Alkoxy-substituierten Chromophors 2,4-Dinitrophenylamin in MCM-41. Wird eine Mischung aus TEOS und [3-(2,4-Dinitrophenyl-amino)propyl]triethoxysilan (DNPTEOS) im molaren Verhältnis von 90:10 zusammen mit

Tabelle 4.4. Experimentelle Daten zu in der Literatur beschriebenen, Phenylgruppen-funktionalisierten meso-strukturierten Materialien.

Literatur- stelle	XTAOS	XTAOS-Anteil / Mol-%		extraktions- stabil	Syntheseparameter	Struktur a.-s.
		Synthesegel	as-synthesized			
[BSM96]	PTEOS	10	19.5	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr,	MCM-41
[SBM96]		20	31.9	ja	NaOH, 25 °C, 2 d	MCM-41
[BSW98-2]						
[HFL99]	PTEOS	10	n.b.	Umwandlung in MCM-41	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 100 °C, 3 d	MCM-48
[GIB00]	PTEOS	20	n.b.	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, 25 °C, ca. 3 h	SBA-1
		20	n.b.	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, EtOH, 25 °C, ca. 3 h	SBA-3
		9	n.b.	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl,	SBA-3
		17	n.b.	n.b.	25 °C, ca. 3 h	SBA-1 + 3
		20	n.b.	n.b.		SBA-1
		25	n.b.	n.b.		SBA-1 + 3
		33	n.b.	n.b.		SBA-3
		50	n.b.	n.b.		SBA-3
		66	n.b.	n.b.		amorph
		83	n.b.	n.b.		amorph
	PTMOS	20	n.b.	n.b.	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, 25 °C, ca. 3 h	SBA-3
[BLF99]	PTEOS	20	18 (calciniert)	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, HCl, EtOH, 25 °C, 2 h	SBA-3
[MP00]	PTEOS	2.0	n.b.	ja	TEOS, <i>n</i> -Octylamin,	HMS
		3.8	n.b.	ja	25 °C, 24 h	
		5.7	n.b.	ja		
		7.5	5.3 (extrahiert)	ja		

C₁₆TMABr und wässriger HCl 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, erhält man extraktionsstabiles MCM-41 mit Porendurchmessern von 20 Å und einer spezifischen Oberfläche von 760 m² g⁻¹. Infrarotspektroskopische Aufnahmen belegen, dass die Extraktion ohne Verlust des Chromophors verläuft; aus elementaranalytischen Daten schließen die Autoren auf einen Einbaugrad des Spezialsilans von 20 Mol-%.^{[FLM98][LFM98]}

Durch Hydrolyse von TEOS und DNPTEOS (molares Verhältnis 90:10) in einem HCl-sauren Ethanol-Wasser-Gemisch und anschließende Zugabe einer ethanolischen Lösung von C₁₆TMABr lässt sich nach viertägiger Alterung bei Raumtemperatur ein Synthesegel herstellen, aus dem sich durch langsame Verdunstung von Ethanol und wiederholte Alterung bei 150 °C transparente dünne Filme oder monolithische Materialien mit fehlgeordneter hexagonaler Struktur gewinnen lassen. Durch den Zusatz von Mesitylen zum Synthesegel können

die Porengrößen der so synthetisierten Proben variiert werden; eine Extraktion der Filme und Monolithen wurde nicht durchgeführt.^[LFH99] Ein ähnlicher Prozess verwendet monodisperse Polystyrol-Sphären mit Durchmessern von 1400 Å als Makrotemplate bei der Synthese eines anorganisch-organischen Hybridmaterials mit bimodaler Porenweitenverteilung. Das wie oben beschrieben gealterte Synthesegel wird dazu mit den Polystyrolkugeln versetzt; anschließend wird das Makrotemplat durch Extraktion mit Toluol und das Tensid durch Behandlung mit salzsaurem Ethanol entfernt. Das mesoskopisch geordnete Produkt besitzt ein dreidimensional angeordnetes, wurmartiges Kanalsystem und weist kovalent an das silicatische Gerüst gebundene Dinitrophenylaminopropyl-Chromophore auf; eine Quantifizierung des Funktionalisierungsgrades wurde jedoch nicht vorgenommen.^[LFM00]

Die Umsetzung Alkoxysilyl-funktionalisierter Azo- oder Rhodamin B-Farbstoffe mit TEOS, 1-Butanol und C₁₆TMABr in ammoniakalischer Lösung und anschließende Mikrowellenbehandlung des Synthesegels führen zur Bildung von extraktionsstabilem MCM-41. Die molaren Verhältnisse von TEOS:Farbstoff im Synthesegel lagen zwischen etwa 97.7:2.3 und 99.93:0.07; für eine Quantifizierung des Einbaugrades waren die eingesetzten Farbstoffmengen offensichtlich zu gering.^[GWW00]

Verwendet man eine Kombination von TEOS und einem Bis-trimethoxysilyl-funktionalisierten Azofarbstoff (molares Verhältnis 82:18 beziehungsweise 98.5:1.5) in einer basischen Hydrothermalsynthese mit C₁₆TMABr, erhält man nach viertägiger Alterung bei 80 °C als Produkt hexagonal strukturierte Materialien, in denen die Azogruppierungen parallel zur Richtung der Kanäle orientiert sind. Der Anteil an kovalent gebundenem Azofarbstoff in den extrahierten Proben liegt je nach Ausgangskonzentration zwischen einem und 24 Mol-%. Durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe lässt sich eine *cis-trans*-Isomerisierung der Azoeinheit in templatfreiem MCM-41 induzieren. Diese Photoaktivität resultiert in einer Veränderung der physikalischen Daten (spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser) der Hybridmaterialien.^[AFG02] Löst man einen Bis-trimethoxysilyl-funktionalisierten Azofarbstoff in THF und bringt diesen beispielsweise als dünnen Film auf ein Siliciumsubstrat auf, erhält man nach Behandlung der so hergestellten Probe mit Wasserdampf ein lamellar strukturiertes anorganisch-organisches Hybridmaterial. Eine Belichtung mit UV- oder Raumlicht bewirkt durch eine *cis-trans*-Isomerisierung die reversible Veränderung des *d*-Wertes des Compositfilms.^[LYS02] Dieser Schaltvorgang lässt sich auch mit einem Film durchführen, der durch dip-coating und nachfolgende Hydrolyse eines Gemisches von triakoxysilyliertem Azobenzol und einem Alkyltriethoxysilan auf eine Quarzplatte aufgebracht wurde.^[AKS92]

Die experimentell bestimmten Daten einiger Chromophor- beziehungsweise Farbstoff-haltiger Composite sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5. Experimentelle Daten von zu in der Literatur beschriebenen, Chromophor- sowie Farbstoff-funktionalisierten, mesostrukturierten Materialien.

Literatur- stelle	XTAOS	XTAOS-Anteil / Mol-%		extraktions- stabil	Syntheseparameter	Struktur a.-s.
		Synthesegel	extrahiert			
[FLM98] [LFM98]	DNPTEOS	10	etwa 20	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NaOH, 25 °C, 1 d	MCM-41
[AFG02]	Bis-trimethoxy- silyl-funktionali- siertes Azo- benzol	1 bis 18	1 bis 24	ja	TEOS, C ₁₆ TMABr, NH ₃ , 80 °C, 4 d	MCM-41

Ein interessantes Verhalten lässt sich beobachten, wenn als Spezialsilan eine Verbindung zur Anwendung kommt, die sowohl kationischen, tensidischen Charakter aufweist als auch eine Trialkoxysilyl-Ankergruppe besitzt: Wird beispielsweise *n*-Octadecyldimethyl-(3-trimethoxysilylpropyl)ammoniumchlorid in Gegenwart von NaOH oder HCl hydrolysiert, erhält man ein lamellares mesostrukturiertes Produkt, dessen *d*-Wert sich durch Intercalation anionischer Spezies wie zum Beispiel Dodecylsulfat und unter Abnahme struktureller Ordnung erhöhen lässt. Führt man die Hydrolyse des Spezialsilans zusammen mit TEOS in wässriger NaOH durch (molares Verhältnis 31:69), wird ein hexagonal strukturiertes Produkt isoliert. Auch dieses Material zeigt die Fähigkeit zur Aufnahme anionischer oder hydrophober Spezies in das Innere der Micellen; dieser Vorgang verläuft wieder unter Zunahme des *d*-Werts und Abnahme der Strukturierungsgüte.^[RLP02]

Die Synthese hochgeordneter, bifunktionalisierter Mesophasen aus TEOS, PTEOS und einem weiteren Organoalkoxysilan ist möglich, wenn der Gesamtanteil an Spezialsilan im Synthesegel 20 Mol-% nicht übersteigt (Reaktionsparameter: C₁₆TMABr, wässrige NaOH, 25 °C, 24 Stunden); höhere XTAOS-Anteile bewirken eine strukturelle Fehlordnung der erhaltenen Produkte. Kombinationen von PTEOS mit ATMOS, APTEOS oder MPTEOS führten zu as-synthesized Produkten mit vier Röntgenreflexen, die sich hexagonal strukturiertem MCM-41 zuordnen lassen; nach Extraktion des Tensids sind die Materialien generell schwächer geordnet und ihre Röntgendiffraktogramme weisen nur noch einen Reflex auf. Die erfolgreiche Funktionalisierung wurde für die detemplatisierten Proben mit Hilfe von ¹³C-CPMAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen.^[HFL99]

Neben Arbeiten zu mono-trialkoxysubstituierten Silanen sind mittlerweile eine große Zahl von Veröffentlichungen über den Einsatz von Bis-trialkoxysilanen erschienen. Als Silicatquelle kommen hier neben den reinen Bis-trialkoxysilanen auch Gemische dieser Verbindungen mit TEOS zur Anwendung.^[FLS00] Die Bandbreite strukturdirigierender Agentien ist hoch und umfasst neben den üblichen kationischen Alkylammoniumtensiden mit Alkylkettenlängen von 16 oder 18 C-Atomen beispielsweise auch Alkylamine wie *n*-Dodecylamin und nichtionische Blockcopolymere. Die Synthese wird meist im wässrigen, basischen Reaktionsmedium durchgeführt, jedoch erlauben auch saure Systeme die Darstellung mesostrukturierter Hybridmaterialien. Untersuchungen an derartigen Compositen deuten darauf hin, dass die organischen Einheiten R im gemischt anorganisch-organischen Gerüst als verbrückende Komponenten fungieren,^[HM02] dies entspricht einer Substitution der Gruppierung $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ durch die Anordnung $\equiv\text{Si}-\text{R}-\text{Si}\equiv$. Diese Substanzen werden auch als PMOs (*periodic mesoporous organosilicas*) bezeichnet.^[AYM00]

Als Bis-trialkoxyl-funktionalisierte Silane wurden unter anderem 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethen,^[AMC99] 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan,^{[IGF99][LPC01][HK02]} 1,4-Bis-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethyldiamin^[HM02] sowie Bis(trimethoxysilyl)benzol^{[YAC99][GI02]} oder -thiophen verwendet.^[YAC99]

Eine interessante Arbeit beschreibt die Darstellung eines mesoporösen Hybridmaterials aus 1,4-Bis-(triethoxysilyl)benzol in Gegenwart von Octadecyltrimethylammoniumchlorid in wässrigem, alkalischem Medium bei einer Reaktionstemperatur von 95 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Stunden. Das resultierende Material ist extraktionsstabil und weist eine hexagonale Anordnung von Mesoporen sowie kristallähnliche Porenwände auf, deren periodische Struktur entlang der Kanalrichtung durch sich abwechselnde hydrophile und hydrophobe Schichten aus Silicat und Benzol verursacht werden. Mit Hilfe von ²⁹Si-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Si-C-Bindung des Spezialsilans auch im hybridischen Produkt intakt ist.^[IGO02]

Durch Cokondensation von TEOS und einer vierfach Trialkoxysilyl-funktionalisierten Cyclamineinheit in Gegenwart eines Triblockcopolymers sowie Decan lässt sich ein mesostrukturiertes, extraktionsstabiles Material herstellen. Das molare Verhältnis TEOS:Spezialsilan betrug bei diesen Arbeiten 90:10, die resultierenden Produkte wiesen spezifische Oberflächen von 400 bis 700 m²/g und enge Porenweitenverteilungen auf.^[CMR02]

4.2 Synthesefelddiagramme

Führt man sich die Eigenschaften tensidischer Lösungen sowie silicatischer Lösungen und Suspensionen vor Augen, so wird deutlich, dass sich aus einer Kombination beider Systeme sehr komplizierte Gemische ergeben. Dabei findet eine physikalische oder chemische Einflussnahme auf die Synthese mesostrukturierter tensidisch-silicatischer Compositmaterialien nicht nur von außen durch eine Festlegung von Reaktionstemperatur oder -dauer sowie des pH-Wertes statt, sondern auch durch Dekomposition und Kondensation der einzelnen Edukte während der Synthese (beispielsweise die Freisetzung von Alkohol durch Hydrolyse der Silicatquelle).

Für ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge bei der Darstellung von M41S-Materialien ist es zweckmäßig, die bei deren Herstellung zur Verfügung stehenden Syntheseparameter systematisch zu variieren. Zu diesen gehören neben der eingesetzten Menge an Tensid und Silicatprecursor die Tensidkettenlänge, die Basizität des Synthesegels sowie die Reaktionstemperatur und -dauer. Ziel systematischer Untersuchung ist die Freigabe eines dieser Parameter, während gleichzeitig alle anderen Variablen des komplexen Gesamtsystems eingefroren bleiben. Ein geeignetes Werkzeug für derartige Reihenversuche ist die Erstellung von Synthesefelddiagrammen (SFDs) dar. In unserem Arbeitskreis wurden derartige SFDs bereits für unterschiedliche Tenside und Basizitäten und verschiedene Synthesetemperaturen sowie -dauern konstruiert.^{[BGH97][A98][G99][T99-2][AB03]} Ein Vergleich der Resultate erlaubt beispielsweise Rückschlüsse auf mechanistische Vorgänge während der Synthese der mesostrukturierten Festkörper vom M41S-Typ.

In einem Synthesefelddiagramm sind typischerweise die Ergebnisse von etwa 100 Einzelversuchen zusammengefasst. Jeder Punkt im Diagramm repräsentiert dabei eine bestimmte Zusammensetzung des Synthesegels, die zu dem entsprechenden Produkt führt. Auf der x-Achse des SFD wird der Gehalt an TEOS beziehungsweise an TEOS + Spezia-silan in Mol pro Kilogramm Lösungsmittel (wässrige KOH) aufgetragen. Die y-Achse gibt den molaren Anteil an Tensid, ebenfalls pro Kilogramm Lösungsmittel, an. Aus Gründen der Praktikabilität bewegt sich die Molalität* von Silicatquelle und Strukturdirektor dabei im Bereich von null bis zwei Mol kg⁻¹. Die anderen, oben beschriebenen Syntheseparameter,

* Da man sich in SFDs im Konzentrationsbereich stark verdünnter Lösungen bis hin zu hoch konzentrierten, gelartigen Systemen bewegt, in denen der Konzentrationsbegriff nicht mehr gültig ist, werden Tensid- und Silicatgehalt in Molalitäten angegeben.

bleiben innerhalb eines SFD konstant. Um den Einfluss dieser Parameter zu untersuchen, werden Synthesefelddiagramme erstellt, in denen jeweils eine der zusätzlichen Variablen verändert wird.

Die erhaltenen Synthesefelddiagramme dürfen keinesfalls mit Phasendiagrammen verwechselt werden. Während SFDs Informationen über verschiedene Produkte enthalten, die man in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bei genau festgelegten Synthesebedingungen erhält, zeigen Phasendiagramme die thermodynamische Stabilität verschiedener Phasen unter Veränderung physikalischer Variablen.

In den im Rahmen dieser Arbeit erstellten Synthesefelddiagrammen kommen als Tensid sowie Lösungsmittel ausschließlich Tetradecyltrimethylammoniumbromid ($C_{14}TMABr$) beziehungsweise 0.33 M wässrige KOH zum Einsatz. Die Synthesetemperaturen liegen bei 90, 110 beziehungsweise 130 °C, die Reaktionsdauer beträgt zwischen 48 und 96 Stunden. Um den Einfluss eines zugesetzten Spezialsilans auf die Struktur des isolierten Produkts beurteilen zu können, wurde neben Synthesefelddiagrammen, in denen als alleinige Silicatquelle TEOS zum Einsatz kam, eine Serie von SFDs erstellt, in denen ein Gemisch aus 90 Mol-% TEOS und 10 Mol-% PTMOS als gerüstbildendes Material verwendet wurde.

Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft ein Synthesefelddiagramm, das bei 130 °C und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden erstellt wurde. Als Tensid kam $C_{14}TMABr$ zur Anwendung, 0.33 M KOH stellte die wässrige Phase dar und als Silicatquelle dienten TEOS und PTMOS im molaren Verhältnis von 90:10. Jeder einzelne Punkt im SFD repräsentiert die Zusammensetzung eines Syntheseansatzes. Die Struktur des daraus erhaltenen pulverförmigen M41S-Materials wird anschließend röntgenographisch ermittelt und an der entsprechenden Position im Diagramm eingetragen. Durch Abgrenzung der unterschiedlichen aufgebauten Produkte voneinander ergeben sich dann Synthesefelder für die verschiedenen Strukturen.

Zwar erscheint die strikte Aufteilung des SFDs in Abbildung 4.1 zunächst plausibel, jedoch muss man sich vor Augen halten, dass die Grenzen zwischen den einzelnen Synthesefeldern keineswegs derart klar verlaufen.^[G99] Vielmehr sind die Übergänge zwischen den einzelnen Mesostrukturen fließend, weswegen im „Grenzgebiet“ zweier Systeme stets Mischphasen zu erwarten sind. Augenscheinlich wird dies im vorliegenden Fall beispielsweise im Bereich niedriger Tensid- und Silicatkonzentrationen unterhalb 0.6 Mol kg^{-1} . Hier finden sich binäre Mischphasen der lamellaren Struktur mit MCM-48, MCM-41 oder LMU-1. Diese werden im Synthesefelddiagramm durch die entsprechenden, leicht horizontal versetzt angeordneten Symbole der jeweils auftretenden Mesostrukturen symbolisiert.

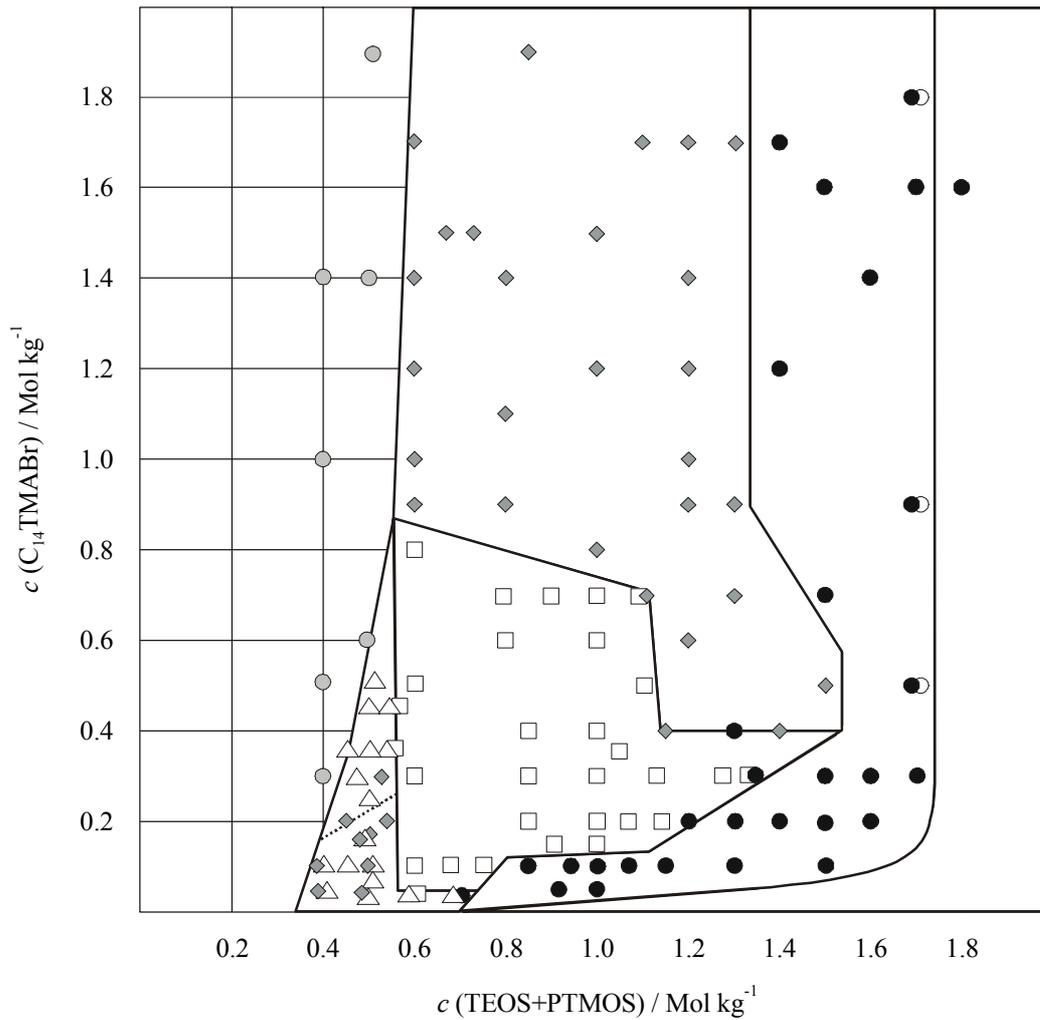


Abbildung 4.1. Synthesefelddiagramm des Systems $C_{14}TMABr / 0.33 M KOH$ bei einer Synthesetemperatur von $130\text{ }^{\circ}C$ und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden. Silicatquelle: TEOS/PTMOS 90:10 Mol-%. \blacklozenge MCM-41, \square MCM-48, \triangle lamellare Phase, \bullet LMU-1, \circ nur Lösung, \circ röntgenamorphe Produkte.

Grundsätzlich lassen sich Synthesefelddiagramme in drei Bereiche einteilen. Ist die Silicatkonzentration im Synthesegel niedrig und liegt unter ca. 0.6 Mol kg^{-1} , wird kein Produkt isoliert. In diesem Fall bleiben der Strukturdirektor und auch das Silicat in Lösung. Ist hingegen die Silicatkonzentration sehr hoch (oberhalb etwa $1.7\text{ bis }1.8\text{ Mol kg}^{-1}$) oder die Tensidmenge bei entsprechendem Silicatanteil zu gering, erhält man ein Produkt, das bei röntgen-diffraktometrischer Analyse amorph* erscheint, also praktisch keinerlei regelmäßige Strukturierung aufweist. Im Gegensatz zur Grenze Lösung-Mesostruktur bei niedrigen Silicatkonzentrationen

* Zwar erscheinen bei hohen Silicatkonzentrationen synthetisierte Materialien häufig völlig röntgenamorph oder besitzen nur einen einzigen Röntgenreflex, der gleichzeitig sehr schwach und breit ist, trotzdem konnten Stickstoffsorptionsmessungen zeigen, dass auch diese Substanzen mesoporösen Charakter besitzen. Sie werden daher auch als „amorphes“ oder „ungeordnetes mesoporöses Siliciumdioxid“ bezeichnet.

trationen handelt es sich im Bereich der Phasenumwandlung *LMU-1* → *amorph* um einen stark fließenden Übergang. Weil dieser unter anderem von röntgendiffraktometrischen Gegebenheiten (u.a. Alter der Röntgenröhre) abhängt, ist er in jedem Fall als sehr breit und flexibel auszulegen.

Zwischen diesen beiden Regionen finden sich die Synthesefelder der unterschiedlichen Produkte vom M41S-Typ; deren Ausdehnung soll hier nur kurz beschrieben werden, wird aber in den darauffolgenden Abschnitten detaillierter behandelt. Typischerweise findet sich das Synthesefeld von MCM-41 bei niedrigen bis mittleren Silicatkonzentrationen und sehr geringen oder mittleren bis hohen Tensidanteilen; für MCM-48 ergibt sich ein hinsichtlich der Silicatkonzentration ähnliches Verhalten, der Tensidanteil liegt dabei allerdings im niedrigen bis mittleren Konzentrationsbereich. Die LMU-1-Struktur bildet sich prinzipiell bei höheren Silicatanteilen und über den gesamten Konzentrationsbereich des Tensids sowie bei niedrigen Tensid- und mittleren Silicatmengen. Das Synthesefeld der lamellaren Struktur tritt allgemein bei niedrigen Silicat- und niedrigen bis mittleren Tensidkonzentrationen auf.

Die experimentelle Vorgehensweise sowie die röntgendiffraktometrische Charakterisierung der im Rahmen der Erstellung von Synthesefelddiagrammen isolierten Materialien werden in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt.

4.2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Jeder Ansatz für die Erstellung von Synthesefelddiagrammen wurde nach folgender Standardprozedur dargestellt: Die entsprechenden Mengen Kaliumhydroxidlösung und Tetraethoxysilan werden miteinander verrührt, bis die TEOS-Tröpfchen infolge der Hydrolyse nicht mehr zu erkennen sind. Anschließend wird die berechnete Menge Tensid zugegeben und bis zur Auflösung weiter gerührt. Das erhaltene Synthesegel wird in einen Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt, wobei ein Füllstand von 90 bis 95 % eingehalten wird. In einem vorgewärmten Umluftofen wird nun das Gemisch für die Dauer der Synthese statisch gelagert. Die Synthese aller bei 90 °C hergestellten Ansätze wird in dicht schließenden 25-ml-Teflonfläschchen durchgeführt. Nach dem Öffnen der Autoklaven bei einer Temperatur von 60 - 80 °C wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Inhalt mit Wasser aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Produkt wird mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Anschließend lässt man das so erhaltene, weiße Pulver bei Raumtemperatur an der Luft trocknen. Die Detemplatisierung der Materialien erfolgt durch zweistündiges Erhitzen an Luft bei einer Temperatur von 600 °C.

Die Synthese der Hybridmaterialien erfolgt in einer leicht abgewandelten Prozedur: Nachdem die TEOS-Hydrolyse abgeschlossen ist, gibt man die entsprechende Menge PTMOS zu und setzt das Rühren bis zu dessen vollständiger Hydrolyse fort. Die weitere Darstellung und Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu den spezielsilanfreien Materialien. Zur Detemplatisierung der spezielsilanhaltigen Proben wird 1 g des Materials in einer Lösung von 1.43 ml Eisessig in 250 ml Ethanol über Nacht unter Rückfluss gekocht. Anschließend filtriert man ab, wäscht mit Ethanol und Aceton nach und lässt den Rückstand bei Raumtemperatur trocknen.

4.2.2 Charakterisierung der Produkte

4.2.2.1 Hexagonal strukturiertes MCM-41

Abbildung 4.2 zeigt auf der linken Seite die Röntgenpulverdiffraktogramme von spezialsilanfreiem und PTMOS-haltigem MCM-41 sowie rechts die Beugungsdiagramme der entsprechenden calcinierten beziehungsweise extrahierten Materialien mit den zugehörigen d -Werten des (100)-Reflexes. Zusätzlich sind für ein Material exemplarisch die Indizierungen der ersten vier Reflexe der hexagonalen Struktur angegeben (Abbildung 4.2 a).

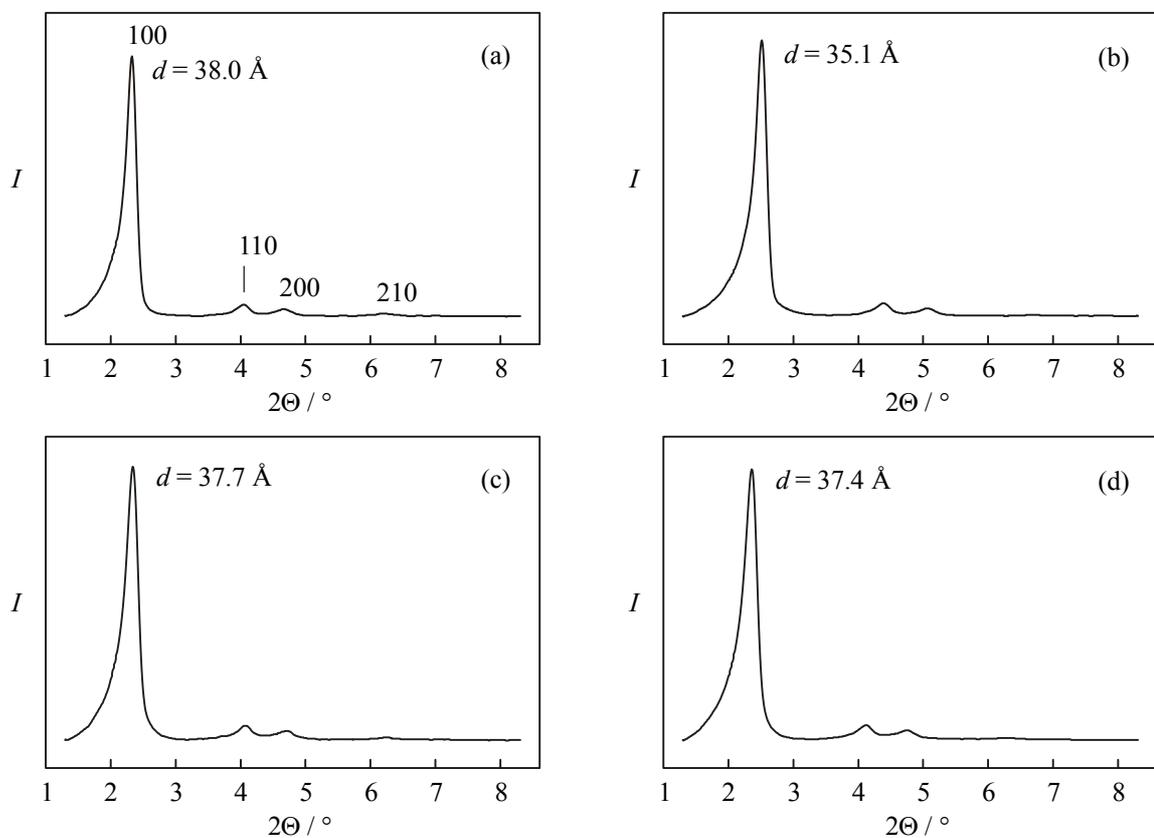


Abbildung 4.2. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41. (a) 100 % TEOS, (b) 100 % TEOS, calciniert, (c) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, (d) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, extrahiert.

Alle abgebildeten Materialien weisen zumindest drei gut ausgebildete Reflexe aus, je nach Zusammensetzung des Synthesegels lässt sich im Diffraktogramm auch noch der (210)-Reflex erkennen. Die Detemplatisierung der spezialsilanfreien Proben durch Calcination führt zu einer Abnahme des d -Wertes um etwa 3 Å. Diese kann als Kontraktion des silicatischen Gerüsts infolge der Kondensation freier Silanolgruppen interpretiert werden.^{[BVR92][KLR92][BS93]}

Wird das Tensid hingegen extraktiv entfernt, kommt es wegen der bei diesem Prozess niedrigen Temperaturen zu keiner Kontraktion der spezialsilanhaltigen Probe; bei einem vergleichbaren Massenverlust Δm (Tabelle 4.6) bleibt der d -Wert des Materials in diesem Fall praktisch konstant. In Tabelle 4.6 sind die Gitterkonstanten a der in Abbildung 4.2 gezeigten templathaltigen sowie detemplatisierten Materialien und der durch die Entfernung des Tensids verursachte Massenverlust aufgeführt.

Tabelle 4.6. Gitterkonstanten a der templathaltigen und detemplatisierten Materialien sowie Massenverlust Δm infolge Detemplatisierung.

Silicatquelle / Mol-%	$a / \text{\AA}$		$\Delta m / \%$
	templathaltig	detemplatisiert	
100 TEOS	43.9	40.5	45
90 TEOS / 10 PTMOS	43.5	43.2	44

4.2.2.2 Kubisch strukturiertes MCM-48

Die Diffraktogramme spezialsilanfreier und -haltiger Materialien mit kubischer Struktur und die d -Werte des ersten Reflexes zeigt Abbildung 4.3. Die Indizierungen der Reflexe mit den höchsten Intensitäten sind für Diffraktogramm (a) in Abbildung 4.3 beispielhaft angegeben.

Wie schon bei den hexagonal strukturierten Proben führt eine Calcination des aus TEOS hergestellten MCM-48 zu einer deutlichen Abnahme des d -Wertes, während bei einer Extraktion des spezialsilanhaltigen Materials bei wiederum ähnlichem Massenverlust Δm (siehe Tabelle 4.7) praktisch keine Kontraktion des Silicatgerüsts zu beobachten ist.

Der Massenverlust und die Gitterkonstanten a der kubisch strukturierten templathaltigen sowie detemplatisierten Materialien sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

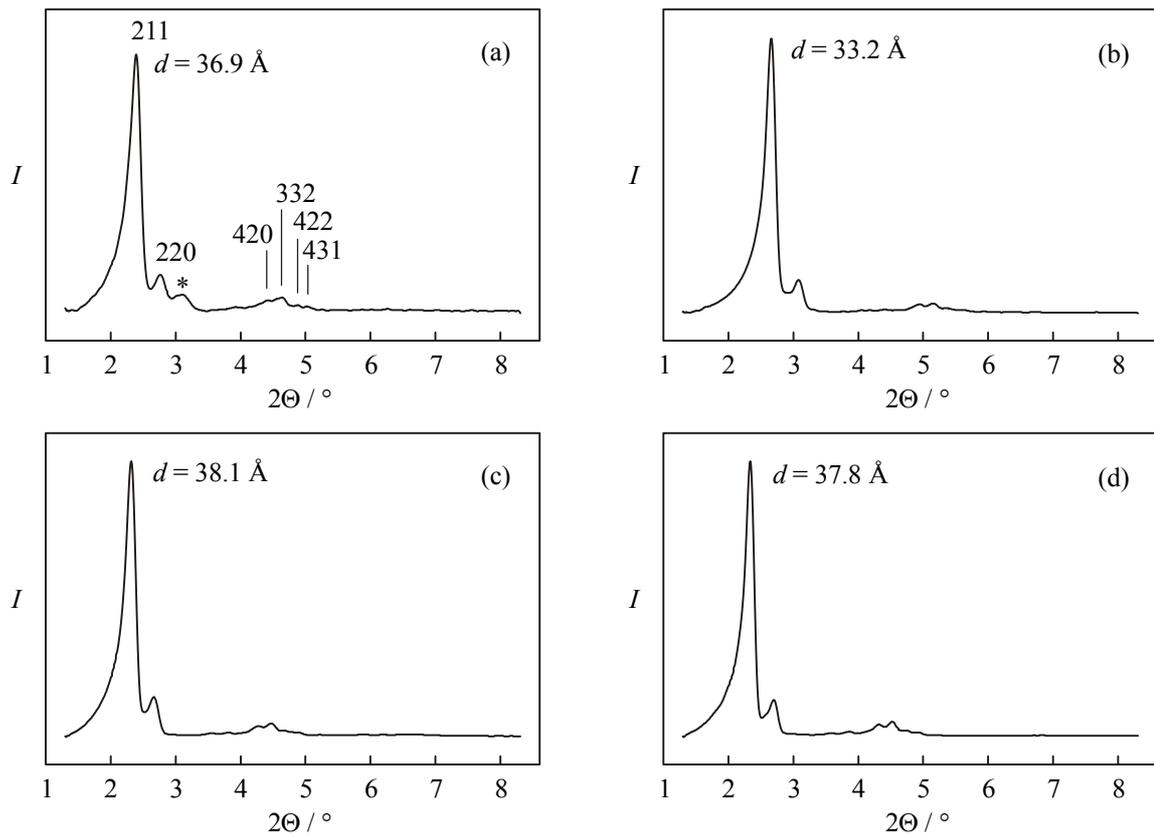


Abbildung 4.3. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-48. (a) 100 % TEOS, (b) 100 % TEOS, calciniert, (c) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, (d) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, extrahiert. Der in (a) mit einem Sternchen (*) markierte Reflex gehört zu einer zweiten Phase mit lamellarer Struktur.

Tabelle 4.7. Gitterkonstanten a der templathaltigen und detemplatisierten Materialien sowie Massenverlust Δm infolge Detemplatisierung.

Silicatquelle / Mol-%	$a / \text{Å}$		$\Delta m / \%$
	templathaltig	detemplatisiert	
100 TEOS	90.4	81.3	47
90 TEOS / 10 PTMOS	93.3	92.6	50

4.2.2.3 Lamellare Phasen

Die Diffraktogramme templathaltiger, lamellar strukturierter Materialien, die mit TEOS sowie TEOS/PTMOS hergestellt wurden, sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Da diese Materialien keine Verstreubungen zwischen den silicatischen Schichten besitzen, führt die Entfernung des Strukturdirectors zu einer Zerstörung der Struktur; eine Detemplatisierung wurde daher in diesem Fall nicht durchgeführt.

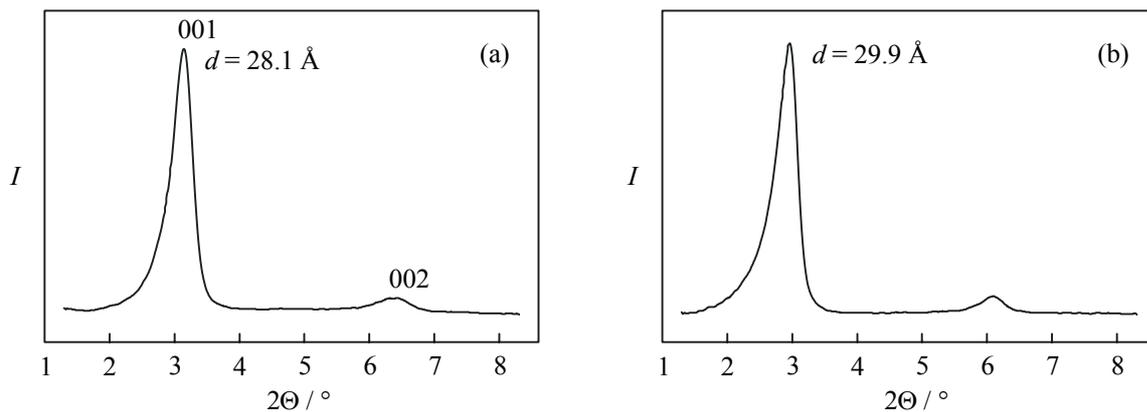


Abbildung 4.4. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der lamellaren Struktur. (a) 100 % TEOS, (b) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS.

Sämtliche bei der Erstellung der Synthesefeldidiagramme isolierten lamellaren Phasen weisen zwei Reflexe auf, die mit (001) beziehungsweise (002) indiziert werden können (siehe Abbildung 4.4 a). In Abbildung 4.4 sind die d -Werte beziehungsweise Schichtabstände eines speziilsilanfreien und eines speziilsilanhaltigen lamellaren Materials angegeben.

4.2.2.4 LMU-1-Phasen

Abbildung 4.5 zeigt die Diffraktogramme von LMU-1 für eine speziilsilanfreie sowie eine Probe, die unter Verwendung von 90 Mol-% TEOS sowie 10 Mol-% PTMOS synthetisiert wurde.

Die fehlgeordnete LMU-1-Struktur weist zwei relativ breite Reflexe auf, ihr Diffraktogramm ähnelt dem Beugungsmuster der lamellaren Phase. Im Gegensatz zu lamellarem Material sind die Reflexe allerdings breiter, außerdem ist der zweite Reflex zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben. Da es sich bei dem Material nicht um eine Schichtverbindung handelt,

sondern sich die Struktur als eine stark fehlgeordnete kubische Phase interpretieren lässt, ist eine Entfernung des Tensids durch Calcination oder Extraktion des as-synthesized Materials bei wiederum annähernd identischem Massenverlust (Tabelle 4.8) unter Erhalt der Struktur möglich. In Tabelle 4.8 werden neben dem Massenverlust Δm die d -Werte des ersten Reflexes der einzelnen Proben angegeben; aufgrund der strukturellen Fehlordnung von LMU-1 lässt sich in diesem Fall keine Gitterkonstante berechnen.

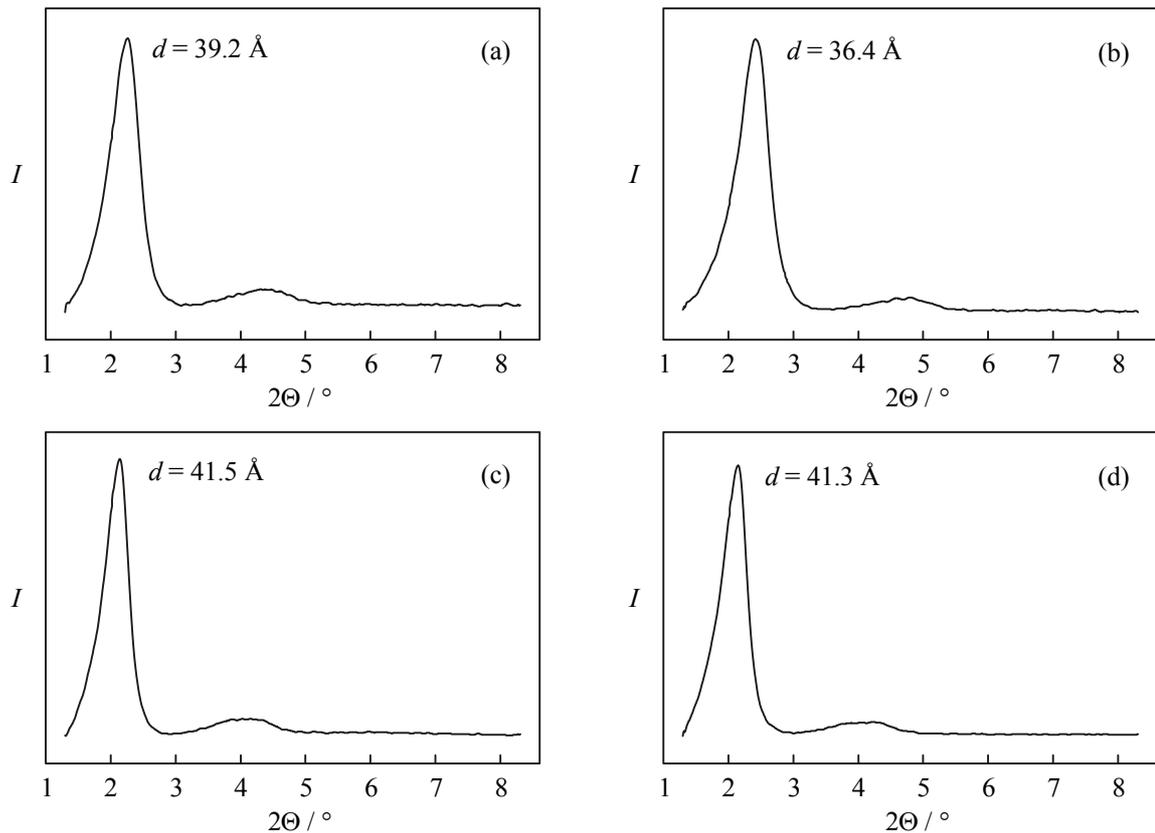


Abbildung 4.5. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von LMU-1. (a) 100 % TEOS, (b) 100 % TEOS, calciniert, (c) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, (d) 90 Mol-% TEOS/10 Mol-% PTMOS, extrahiert.

Tabelle 4.8. d -Werte der templathaltigen und detemplatisierten Materialien sowie Massenverlust Δm infolge Detemplatisierung.

Silicatquelle / Mol-%	$d / \text{\AA}$		$\Delta m / \%$
	templathaltig	detemplatisiert	
100 TEOS	39.2	36.4	44
90 TEOS / 10 PTMOS	41.5	41.3	41

4.2.2.5 Ausbildung gemischter Strukturen

Liegt die Zusammensetzung des Synthesegels auf oder in der Nähe einer Grenzlinie zweier Synthesefelder, so kommt es zur Ausbildung gemischtstrukturierter Produkte. Unterscheiden sich die d -Werte des jeweils ersten Reflexes eines derartigen binären Gemisches deutlich voneinander und sind beide Phasen gut ausgeprägt, so finden sich im Diffraktogramm die Beugungsmuster beider Strukturen. Ist die Lage des ersten Reflexes zweier Phasen ähnlich oder identisch und/oder ist der Anteil einer der beiden Strukturen im Produkt gering, so ergeben sie Beugungsdiagramme, die von den Reflexen einer Phase dominiert werden. Natürlich finden sich in der Realität auch die unterschiedlichsten Varianten dieser beiden Extreme. Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft die Diffraktogramme von Mischphasen, die bei der Erstellung des Synthesefeldendiagramms bei 130 °C erhalten wurden. Als Silicatquelle fungierte

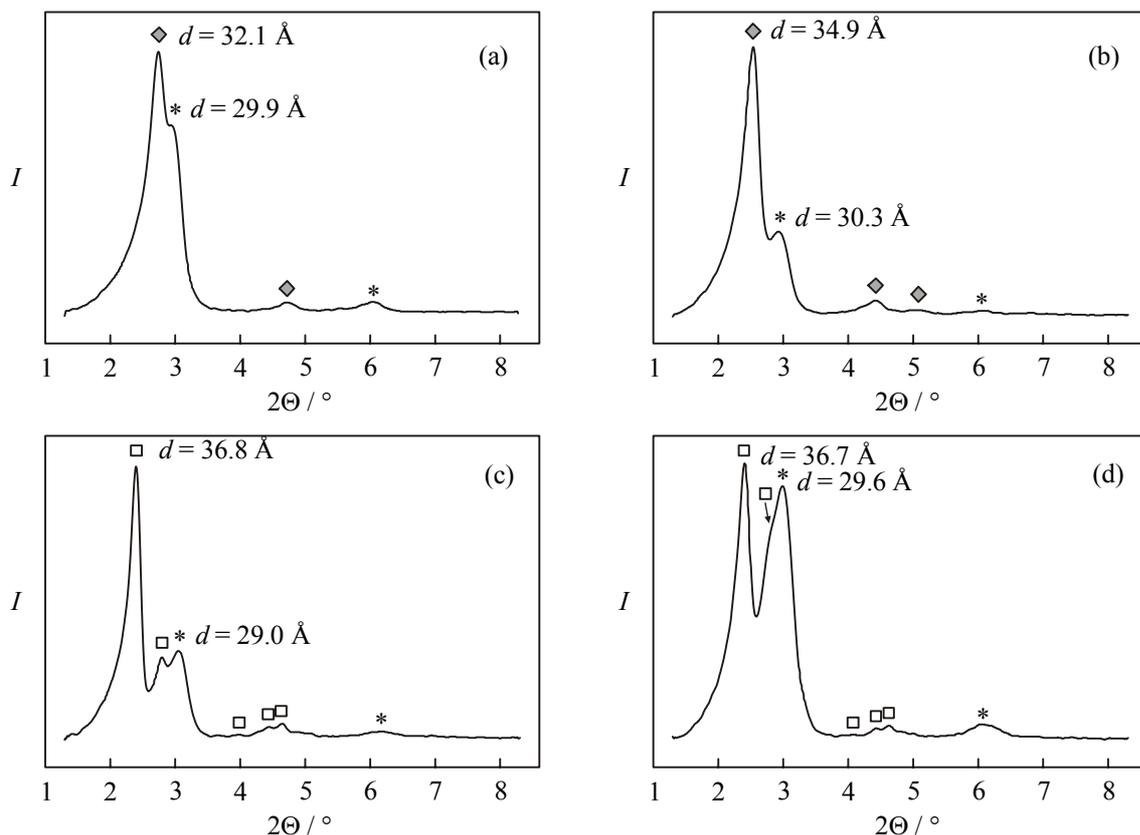


Abbildung 4.6. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigen, gemischtstrukturierten Produkten mit jeweils unterschiedlichen Gehalten der beiden Phasen (Silicatquelle TEOS, Synthesetemperatur 130 °C). (a) und (b) hexagonal + lamellar, (c) und (d) kubisch + lamellar. Die Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Strukturen erfolgt durch folgende Symbole: \diamond MCM-41, \square MCM-48, $*$ lamellare Struktur.

in diesem Fall allein TEOS. Die in Abbildung 4.6 (a) und (b) dargestellten Diffraktogramme weisen Reflexe auf, die sich hexagonalen sowie lamellaren Strukturen zuordnen lassen, für die Reflexe in den Abbildungen 4.6 (c) und (d) ergibt sich eine kubische sowie lamellare Indizierung.

Ähnliche gemischtstrukturierte Systeme konnten bei der Erstellung des SFD mit TEOS/PTMOS im molaren Verhältnis von 90:10 als Silicatquelle und bei identischer Synthesetemperatur erhalten werden. Abbildung 4.7 zeigt drei Mischphasen, deren Reflexe einer hexagonalen sowie lamellaren Indizierung entsprechen (a, b und c), Abbildung 4.7 (d) ein kubisch-lamellares Produkt.

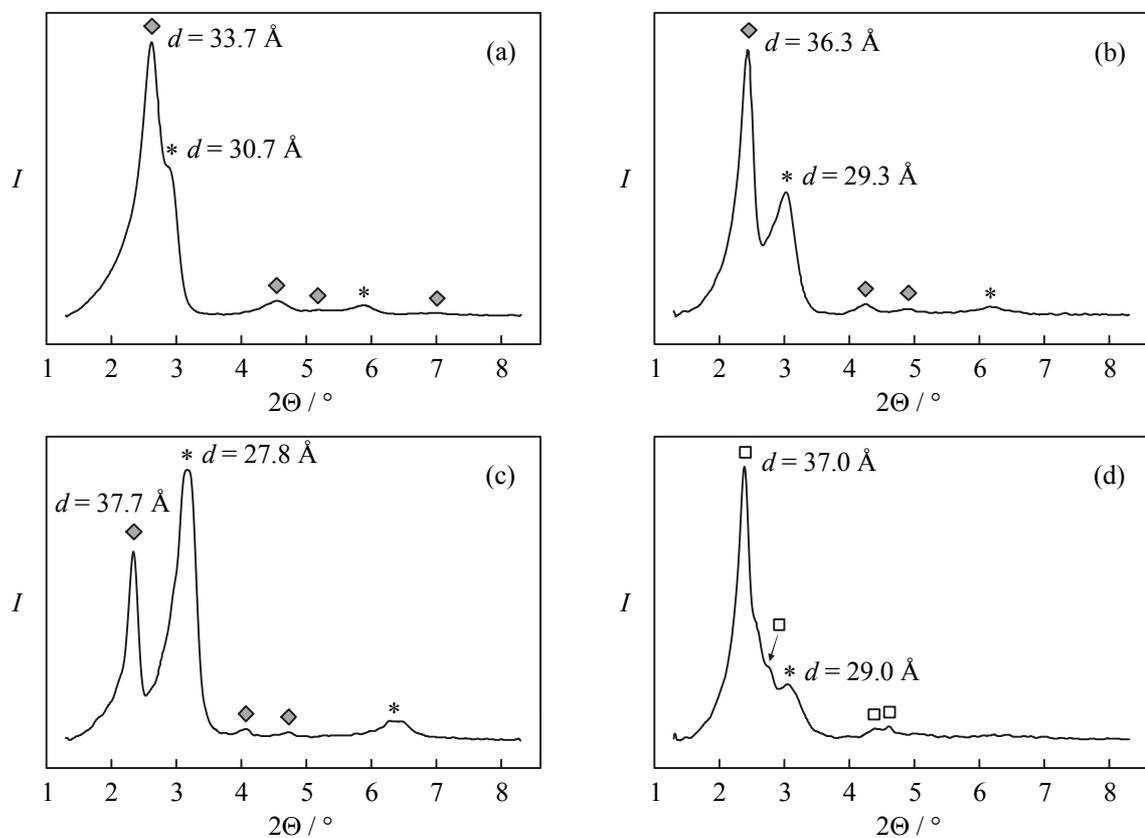


Abbildung 4.7. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigen, gemischtstrukturierten Produkten mit jeweils unterschiedlichen Gehalten der beiden Phasen (Silicatquelle TEOS/PTMOS 90:10, Synthesetemperatur $130 \text{ }^\circ\text{C}$). (a), (b) und (c) hexagonal + lamellar, (d) kubisch + lamellar. Die Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Strukturen erfolgt durch folgende Symbole: \diamond MCM-41, \square MCM-48, * lamellare Struktur.

Sehr häufig treten bei der Erstellung von Synthesefelddiagrammen außerdem Produkte auf, die Mischungen von MCM-41 und LMU-1 darstellen. Da der (110)- sowie (200)-Reflex der hexagonalen Phase im gleichen Winkelbereich auftreten wie der zweite Reflex der LMU-1-Struktur, ist eine eindeutige Abgrenzung zwischen beiden Phasen sehr schwierig und erfordert

viel Erfahrung. Aus diesem Grund ist in SFDs die Grenze *MCM-41* → *LMU-1* ähnlich breit wie der Übergang *LMU-1* → *amorph*.

4.2.3 Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan – Der Einfluss der Temperatur

Um die Auswirkung einer Temperaturerhöhung auf Synthesemischungen zu untersuchen, wurde zunächst das Spezialsilan-freie System $C_{14}TMABr/TEOS$ bei Temperaturen von 90 sowie 130 °C untersucht. Zusammen mit einem in unserem Arbeitskreis bei einer Temperatur von 110 °C mit identischen Edukten erstellten SFD^{[BGH97][G99]} dient ein Vergleich dieser Diagramme zur grundlegenden Interpretation der bei der Synthese von silicatischen mesoporenen M41S-Materialien durch eine Temperaturerhöhung erzielbaren Veränderungen des Produktspektrums.

Abbildung 4.8 zeigt die bei Synthesetemperaturen von 90, 110 sowie 130 °C erhaltenen Synthesefelddiagramme. In 0.33 M wässriger KOH diente $C_{14}TMABr$ als strukturdirigierendes Agens, als Silicatquelle kam TEOS zur Anwendung.

Der Verlauf der Grenze zwischen den Bereichen *Lösung* und den Synthesefeldern mesostrukturierter Produkte ist ebenso wie der Übergangsbereich zwischen fehlgeordneten und ungeordneten mesostrukturierten Produkten nahezu unabhängig von der Temperatur. Eine genaue Betrachtung macht deutlich, dass die Löslichkeit der silicatischen Spezies mit steigendem Tensidgehalt zunimmt. Kationische Tensidmoleküle stabilisieren offensichtlich oligomere Silicatanionen und verhindern eine Aggregation kolloidaler SiO_2 -Teilchen. Deutliche Unterschiede lassen sich hingegen hinsichtlich der Größe der einzelnen Synthesefelder in den verschiedenen SFDs ausmachen. Bei einer Temperatur von 90 °C nimmt der hexagonale Bereich (*H*) nach der *LMU-1*-Struktur die größte Region des Synthesefelddiagramms ein; die kubische Phase (*C*) lässt sich nur in einem engen Tensid- und TEOS-Konzentrationsbereich isolieren. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Synthesefelder hexagonaler und kubischer Strukturen zu höheren TEOS-Konzentrationen hin, während die *LMU-1*-Struktur nur noch in einem vergleichsweise engen Konzentrationsbereich entsteht. Bei der höchsten Synthesetemperatur (130 °C) findet man schließlich auch eine lamellare Phase (*L*).

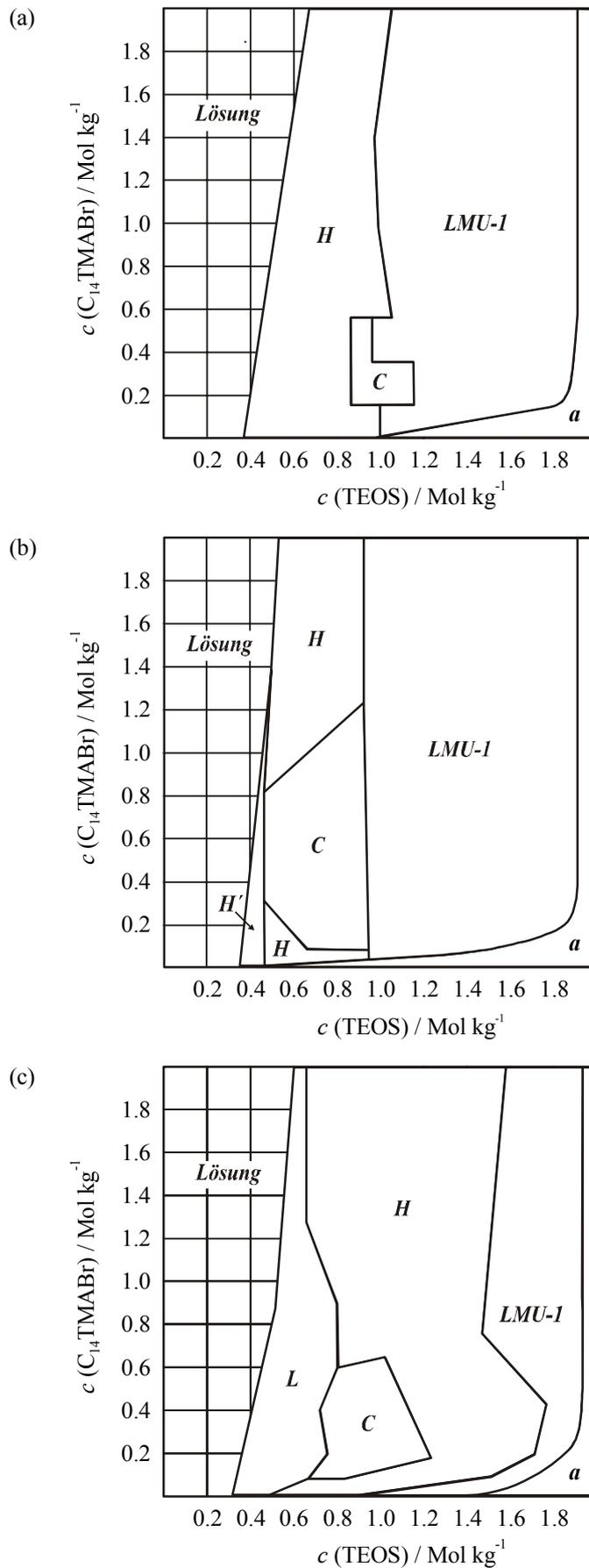


Abbildung 4.8. Synthesefelddiagramme des Systems $C_{14}TMABr / 0.33 \text{ M KOH}$ mit TEOS als Silicatquelle bei einer Synthesedauer von zwei Tagen. Die Synthesetemperatur betrug (a) $90 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und (c) $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

H: hexagonale Phase

H': hexagonale Phase mit kleinerer Gitterkonstante

C: kubische Phase

L: lamellare Phase

LMU-1: fehlgeordnete mesostrukturierte Phase

a: ungeordnete mesostrukturierte Phase.

In einigen Bereichen der Synthesefeldidiagramme lassen sich mit steigender Temperatur erfolgende Umstrukturierungen beobachten. Dies sind Übergänge von LMU-1 zur hexagonalen oder kubischen Struktur, von MCM-41 zu MCM-48 oder der lamellaren Phase, sowie von der kubischen zur lamellaren Struktur. Für bestimmte Punkte in den SFDs ergibt sich mit einer Temperaturerhöhung sogar eine sukzessive Umwandlung entsprechend der Phasenfolge $H - C - L$.

Dieses Verhalten der Systeme lässt sich durch einen Rückgriff auf Abschnitt 2.1.1.2 qualitativ erklären. Der dort eingeführte Packungsparameter P ist gemäß

$$P = \frac{V}{a \cdot l} \quad [4.1]$$

definiert als das Verhältnis von V zu a und l von Tensidmolekülen. Bestimmte Packungsparameter können unterschiedlichen Micellenformen zugeordnet werden und entsprechen somit verschiedenen Krümmungen der Grenzfläche zwischen polarem und unpolarem Medium ($P \leq 1/3$: Bildung von Kugelmicellen; $1/3 \leq P \leq 1/2$: Ausbildung stäbchenförmiger Micellen; $P \leq 1$: Bildung lamellarer Aggregate). Der Packungsparameter hängt entsprechend Gleichung 4.1 von der Geometrie des Tensidmoleküls ab, die durch die Zahl der C-Atome und den Sättigungsgrad der Alkylkette sowie die Größe und Ladung der Kopfgruppe bestimmt wird. Ebenfalls einen indirekten Einfluss auf V , a und l üben die Ionenstärke (beispielsweise Elektrolytkonzentration), der pH-Wert, die Konzentration eines Cosolvens (hier: Ethanol) und die Temperatur aus.

Wird beispielsweise die Ionenstärke eines Systems durch Elektrolytzugabe erhöht, so werden die geladenen Tensidkopfgruppen besser voneinander abgeschirmt. Als Folge nehmen die repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen ab, und mit sinkendem effektivem Kopfgruppenplatzbedarf steigt P . Führt man die Synthese eines M41S-Materials bei hohen basischen pH-Werten durch, wird bevorzugt lamellar strukturiertes Produkt gebildet. Liegt jedoch der pH-Wert eines ansonsten identisch zusammengesetzten Synthesegels im niedrigen basischen Bereich, lässt sich ein hexagonal strukturiertes Material isolieren.^{[MSH93][SMS94][MVP96][FAO97]}

Dieser experimentelle Befund lässt sich wie folgt erklären: Da die silicatischen Spezies bei hohen pH-Werten einen geringen Polymerisationsgrad aufweisen, besitzen sie eine hohe Ladungsdichte. Aus diesem Grund kann durch eine Erniedrigung der effektiven Debye-Länge, also der Ausdehnung der diffusen Ionendoppelschicht, ein höherer Assoziationsgrad der Tensidkopfgruppen realisiert werden; somit bewirkt die Verringerung von a eine Er-

höhung des Packungsparameters P . Bei erniedrigten (basischen) pH-Werten hingegen nimmt die Ladungsdichte ab und der effektive Kopfgruppenplatzbedarf der Tensidmoleküle muss ansteigen, um den Ladungsausgleich in der anorganisch-organischen Grenzschicht aufrecht zu erhalten. Somit sinkt P und eine Struktur mit höherer Grenzschichtkrümmung wird bevorzugt. Der Einfluss von Cotensiden oder Cosolventien ist abhängig von deren Natur und kommt wie folgt zustande: Handelt es sich bei den Molekülen um unpolare Teilchen, fungieren diese als Cosolvens und lösen sich im hydrophoben Kern der Tensidmicellen. Dieses Verhalten bewirkt eine Zunahme des hydrophoben Volumens und des Radius der Micelle – die Gitterkonstante nimmt also zu. Beobachtet wurde ein derartiges Verhalten zum Beispiel bei der Bildung von MCM-41 in Gegenwart von Mesitylen.^[HMS96] Ist das Cotensid polarer Natur (beispielsweise kurzkettige Alkohole), kann dieses in die hydrophil-hydrophobe „Palisadenregion“ der Micelle zwischen Kopfgruppe und hydrophobem Kern eindringen, ein relativ starkes Anwachsen des Volumens des hydrophoben Micellenkerns verursachen und somit die Bildung von Tensidaggregaten mit niedrigerer Krümmung der anorganisch-organischen Grenzfläche bewirken. Ein Beispiel hierfür ist der Übergang von SBA-1 (kubisch, $Pm\bar{3}n$) zu SBA-3 (2D hexagonal, $P6m$) bei Zugabe von *t*-Amylalkohol.^[HLP95] Wird als Silicatquelle TEOS verwendet, entsteht infolge dessen Hydrolyse Ethanol. Dieses Cosolvens lagert sich in der Palisadenregion in die Micelle ein und erhöht durch ein Anwachsen des hydrophoben Volumens V den Packungsparameter.^[HMS96] Die Verwendung von Kieselgel führt beispielsweise zur Ausbildung von MCM-41. Setzt man einem identischen Ansatz jedoch Ethanol zu, bildet sich MCM-48.^[GL97] Umgekehrt entsteht durch Verflüchtigung von Ethanol aus einer Synthesemischung mit TEOS, die normalerweise das Entstehen von MCM-48 bewirkt, hexagonal strukturiertes MCM-41 mit einer erhöhten Grenzflächenkrümmung.^[GL97] Eine Arbeit, die diese Problematik ebenfalls aufgreift, verwendet zwei unterschiedliche Darstellungsmethoden zur Synthese funktionalisierter M41S-Materialien aus TEOS, PTEOS (molares Verhältnis 80:20) sowie $C_{16}TMABr$ in wässriger HCl: Weg A, eine Cokondensation von TEOS und PTEOS in saurer Tensidlösung, und Weg B, der eine Vorkondensation der Silicatprecursoren in wässrigem Ethanol vor der Vereinigung mit der $C_{16}TMABr$ -Lösung beinhaltet. Während Weg A die Bildung von kubischem SBA-1 bewirkt, führt Weg B in Gegenwart von Ethanol zur Darstellung von 2D-hexagonal strukturiertem SBA-3. Werden statt der Ethoxyverbindungen TEOS und PTEOS deren Methoxyanaloga TMOS und PTMOS verwendet, entsteht auch über Weg A eine hexagonale Phase. Letzteres Ergebnis ist auf den stark hydrophilen und hoch polaren Charakter des gebildeten Methanols zurückzuführen, der dessen Eindringen in die Micellenoberfläche verhindert. Führt man die Synthese gemäß Weg

A unter Zusatz von Alkohol durch, so wird mit steigendem Ethanolgehalt ein sukzessiver Übergang von SBA-1 zu SBA-3 beobachtet. Der zugegebene Alkohol agiert also in beiden Fällen als ein die Grenzflächenkrümmung verringerndes Teilchen,^[GIB00] ein Effekt der in ähnlicher Weise bereits früher beobachtet wurde.^[HMS96]

Hierzu widersprüchliche Ergebnisse liefert eine Veröffentlichung über Tensid-templatisierte, silicatische Mesophasen, die in Wasser-Cosolvens-Mischungen hergestellt wurden. Ausgehend von einem Cosolvens-freien, MCM-41 generierenden Synthesegel wurde der Einfluss unpolarer, polar-protischer sowie polar-aprotischer Cosolventien auf die Strukturierungsgüte des isolierten Produkts untersucht. Unpolare Teilchen (z.B. Diethylether, THF, Dichlormethan) bewirken mit steigendem Anteil die Phasenübergänge *MCM-41* → *MCM-48* sowie *MCM-48* → *lamellare Struktur*, also eine Abnahme der Grenzflächenkrümmung. Für polare, protische Verbindungen (Methanol, Ethanol, Formamid) ergibt sich zunächst eine Abnahme der Gitterkonstante des gebildeten MCM-41 und bei höheren Konzentrationen eine erhöhte Fehlordnung des Systems. Polar-aprotische Zusätze wie Aceton oder Acetonitril führen zu prinzipiell gleichen Ergebnissen, weiten allerdings die Micelle auf.^[AMO98] Auch bei der Synthese funktionalisierter HMS-Materialien konnte eine durch Ethanolzugabe induzierte Verringerung von Porendurchmessern, also eine Zunahme der Grenzflächenkrümmung, beobachtet werden.^[MJT00] Die oben beschriebenen Resultate stehen ebenfalls in Einklang mit einer Arbeit, die eine Zugabe von Ethanol zu reinen flüssigkristallinen Systemen von C₁₆TMABr in Wasser beschreibt: Ein Schrumpfen des *d*-Wertes eines hexagonalen Flüssigkristalls wird durch den Einschub von Alkoholmolekülen in den Kopfgruppenzwischenraum erklärt und bewirkt einen Anstieg des effektiven Platzbedarfs *a* dieser Gruppe.^[FKL91]

Da sich die Beweglichkeit und somit das Volumen *V* der tensidischen Alkylkette mit steigender Temperatur erhöht und Konformationsdefekte im Micellenkern zunehmen, ist auf diesem Weg ebenfalls eine Vergrößerung von *P* möglich. Ein Temperaturanstieg bewirkt noch einen weiteren Effekt: Die verstärkte Kondensation silicatischer Spezies bei erhöhten Synthesetemperaturen führt zu einer Abnahme der negativen Ladungsdichte im anorganischen Gerüst gemäß



und kann eine Erhöhung der Konzentration negativer Ladungsträger (Hydroxidionen oder Silanolatgruppen) innerhalb der Grenzschicht und somit eine Abnahme der Grenzschichtkrümmung bewirken. Wird die Synthese silicatischer M41S-Materialien in Medien unterschiedlich hoher Basizität durchgeführt, so zeigt sich in den entsprechenden Systemen mit zunehmendem pH-Wert ein analoges Verhalten – der Packungsparameter nimmt zu.^[G99]

Beschränkt man die Diskussion der Synthesefeldiagramme in Abbildung 4.8 auf die Umwandlungen von MCM-41 zu MCM-48 oder von MCM-41 in die lamellare Phase sowie von der kubischen zur lamellaren Struktur, kann ein Trend zur Abnahme der anorganisch-organischen Grenzschichtkrümmung beobachtet werden. Entsprechend den oben geschilderten Mechanismen lässt sich dieser durch eine zunehmende Konformationsfehlordnung der tensidischen Alkylketten im Composit sowie eine durch Kondensationsprozesse erhöhte negative Ladungsdichte in der silicatisch-tensidischen Grenzschicht erklären. Abbildung 4.9 zeigt schematisch den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die resultierende Produktstruktur mesoporöser silicatischer Materialien.

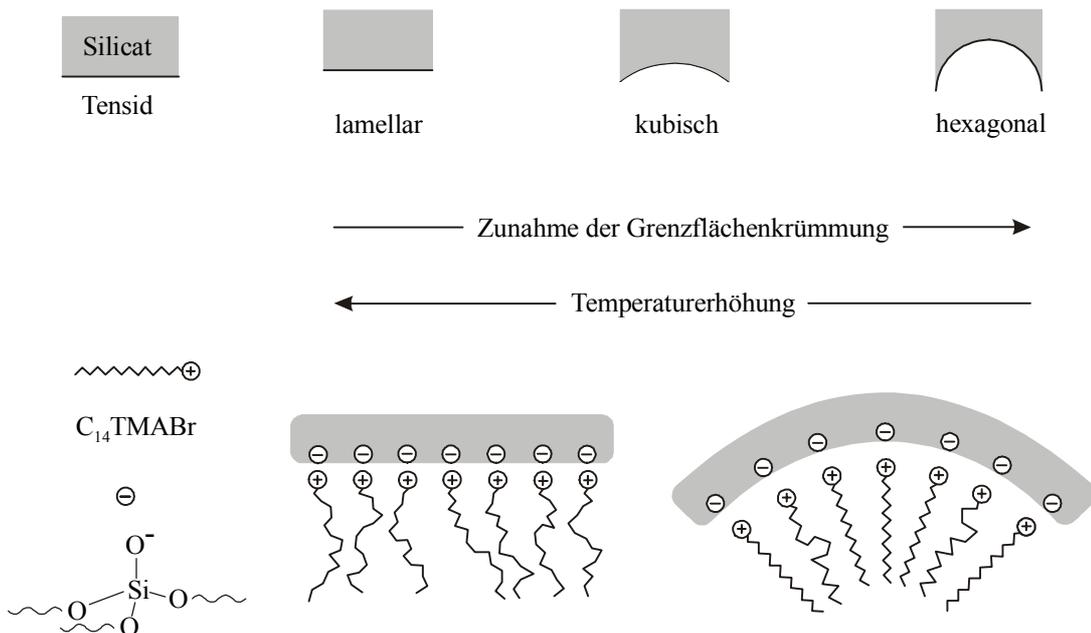


Abbildung 4.9. Einfluss der Synthesetemperatur auf die Struktur mesoporöser silicatischer Materialien.

Eine Interpretation der Umwandlung von LMU-1 in höher geordnete Materialien wie MCM-41 und MCM-48 ist schwieriger. Da die Bildung von LMU-1 ausschließlich bei TEOS-Konzentrationen oberhalb 1.0 Mol kg^{-1} – und somit bei hohen Anteilen von Ethanol im Synthesegel – erfolgt und nahezu unabhängig von der Tensidkonzentration ist, scheint der Einfluss des Alkohols beim Strukturierungsprozess von entscheidender Bedeutung zu sein.

Verschiedene Veröffentlichungen belegen, dass flüssigkristalline Phasen in Gegenwart von Alkoholen entweder eine strukturelle Beeinträchtigung erfahren oder sogar komplett zerstört werden; wird die Synthese mesoporöser M41S-Materialien in Gegenwart von Alkoholen durchgeführt, nimmt die langreichweitige Ordnung der Produkte mit steigendem Alkoholgehalt des Synthesegels ab.^{[FKL91][AMO98][AMO98-2]} Schlüssig erscheint demnach eine Beeinträchtigung des Strukturierungsprozesses durch in situ generiertes Ethanol.

Generell kann im Verlauf der kinetisch kontrollierten Synthese bei gleicher Reaktionsdauer ein höherer Ordnungsgrad erreicht werden, wenn dem System entweder mehr Energie zugeführt wird oder die Löslichkeit des Silicats durch Erhöhung der Temperatur oder der Basenkonzentration heraufgesetzt wird. In diesem Fall ist also die Erhöhung der Temperatur die Triebkraft für die Ausbildung von Produkten mit höherer struktureller Qualität.

4.2.4 Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan

Zur direkten Funktionalisierung mesoporöser Materialien wurden 10 Mol-% der Silicatquelle TEOS durch PTMOS ersetzt. Um den Einfluss des Spezialsilans auf die Strukturierungsprozesse zu untersuchen, wurden Gruppen von Synthesefelddiagrammen erstellt, die sich hinsichtlich der Synthesetemperatur als auch der Synthesedauer voneinander unterscheiden.

4.2.4.1 Der Einfluss der Temperatur

In Abbildung 4.10 sind die bei Synthesetemperaturen von 90, 110 sowie 130 °C erstellten Synthesefelddiagramme gezeigt. Als strukturdirigierendes Agens diente C₁₄TMABr in 0.33 M wässriger KOH, als Silicatquelle kam eine Mischung aus TEOS und PTMOS im molaren Verhältnis von 90:10 zur Anwendung.

Wie schon bei der qualitativen Bewertung der ohne Spezialsilan erstellten Synthesefelddiagramme ist auch nach PTMOS-Zusatz der Verlauf der Grenze zwischen den Bereichen *Lösung* und den Synthesefeldern mesostrukturierter Produkte ebenso wie der Übergangsbereich zwischen fehlgeordneten und ungeordneten mesostrukturierten Produkten nahezu unabhängig von der Temperatur. Auch die Löslichkeit der silicatischen Spezies nimmt mit steigender Tensidkonzentration wiederum leicht zu. Bei einer Temperatur von 90 °C können

nur Produkte mit hexagonaler oder LMU-1-Struktur isoliert werden, erst bei einer Temperaturerhöhung auf 110 °C wird bei mittleren Silicat- und niedrigen Tensidkonzentrationen eine kubische Phase ausgebildet. Bei der höchsten Synthesetemperatur (130 °C) hat sich das Synthesefeld der hexagonal strukturierten Materialien auf Kosten der LMU-1-Phase zu deutlich höheren Silicatkonzentrationen verschoben; auch kubische Systeme lassen sich vermehrt isolieren. Bei niedrigen Eduktkonzentrationen wird neben der hexagonalen eine lamellare Struktur gebildet. Auffällig ist eine leichte Verkipfung der Grenze *MCM-41* → *LMU-1* zu erhöhten Silicat- und Tensidkonzentrationen hin, die bei der Betrachtung aller SFDs ins Auge sticht und die in geringerem Umfang auch bei den Spezialsilan-freien SFDs zu Tage tritt. Eine Erklärung hierfür liefert möglicherweise die Vorgehensweise bei der Synthese: Das Tensid wird zunächst gelöst, anschließend erfolgt die Zugabe des Silicat-Precursors. Da dessen Hydrolysegeschwindigkeit bei hohen C₁₄TMABr-Anteilen im Synthesegel wegen der grenzflächenaktiven Eigenschaften des Tensids deutlich erhöht ist, entweichen während der Umsetzung von TEOS/PTMOS bereits signifikante Mengen an Ethanol aus der Mischung. Dies bewirkt einen vergleichsweise geringeren Anstieg des Packungsparameters durch in der Palisadenregion gelösten Alkohol und damit die bevorzugte Bildung der hexagonalen Phase.

Mit Ausnahme von Umstrukturierungen der LMU-1-Phase zu hexagonalen oder kubischen Produkten lassen sich die mit einer Erhöhung der Synthesetemperatur einhergehenden Phasenumwandlungen ($H \rightarrow C$, $H \rightarrow L$) wiederum im Sinne einer Abnahme der Grenzschichtkrümmung interpretieren und somit auf Temperatur-induzierte Konformationsfehlordnungen der tensidischen Alkylketten im Composit sowie eine durch Kondensationsprozesse erhöhte negative Ladungsdichte in der silicatisch-tensidischen Grenzschicht zurückführen.

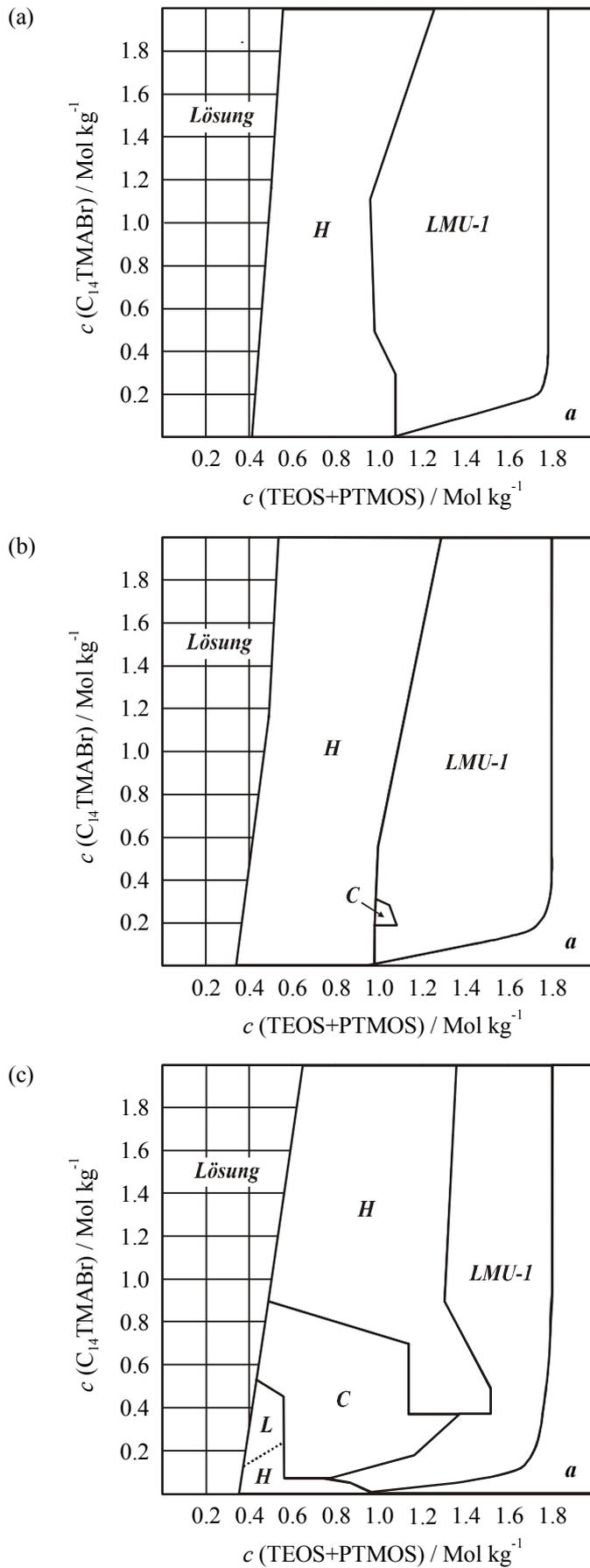


Abbildung 4.10. Synthesefelddiagramme des Systems $\text{C}_{14}\text{TMABr} / 0.33 \text{ M KOH}$ mit TEOS und PTMOS im molaren Verhältnis 90 : 10 als Silicatquelle bei einer Synthesedauer von zwei Tagen. Die Synthesetemperatur betrug (a) 90 °C, (b) 110 °C und (c) 130 °C.

H: hexagonale Phase

C: kubische Phase

L: lamellare Phase

LMU-1: fehlgeordnete mesostrukturierte Phase

a: ungeordnete mesostrukturierte Phase.

4.2.4.2 Der Einfluss der Synthesedauer

Abbildung 4.11 zeigt bei einer Temperatur von 110 °C und Synthesedauern von zwei beziehungsweise vier Tagen erstellte Synthesefelddiagramme. Das molare Verhältnis von TEOS zu PTMOS betrug 90:10, als Tensid fungierte $C_{14}TMABr$ in 0.33 M KOH-Lösung.

Diese Synthesefelddiagramme belegen klar, dass die Synthese von M41S-Materialien in einer stark kinetisch kontrollierten Reaktion erfolgt und viele Phasen, die nach einer Synthesedauer von zwei Tagen erhalten werden, tatsächlich nur Zwischenprodukte für eine sich später ausbildende Struktur darstellen. Auffällig ist, dass ungeordnete Reaktionsprodukte (*a*) praktisch nicht mehr isoliert werden und nur bei sehr niedrigen Tensid- und hohen Silicatkonzentrationen auftreten. Stattdessen wird die fehlgeordnete LMU-1-Struktur gebildet. Neben einer Ausweitung des Synthesefelds der hexagonalen Phase zu höheren Silicatkonzentrationen ist bei niedrigen Silicatanteilen gleichzeitig eine frappierende Vergrößerung der Region kubisch strukturierter Materialien zu Ungunsten des Bereichs der hexagonalen Phase zu verzeichnen. Diese Phasenumwandlung *hexagonal* → *kubisch* entspricht wiederum einer Abnahme der Grenzflächenkrümmung und kann entsprechend Abschnitt 4.2.3 mit einer durch verlängerte Synthesenzeiten fortgeschrittenen Kondensation des silicatischen Gerüsts erklärt

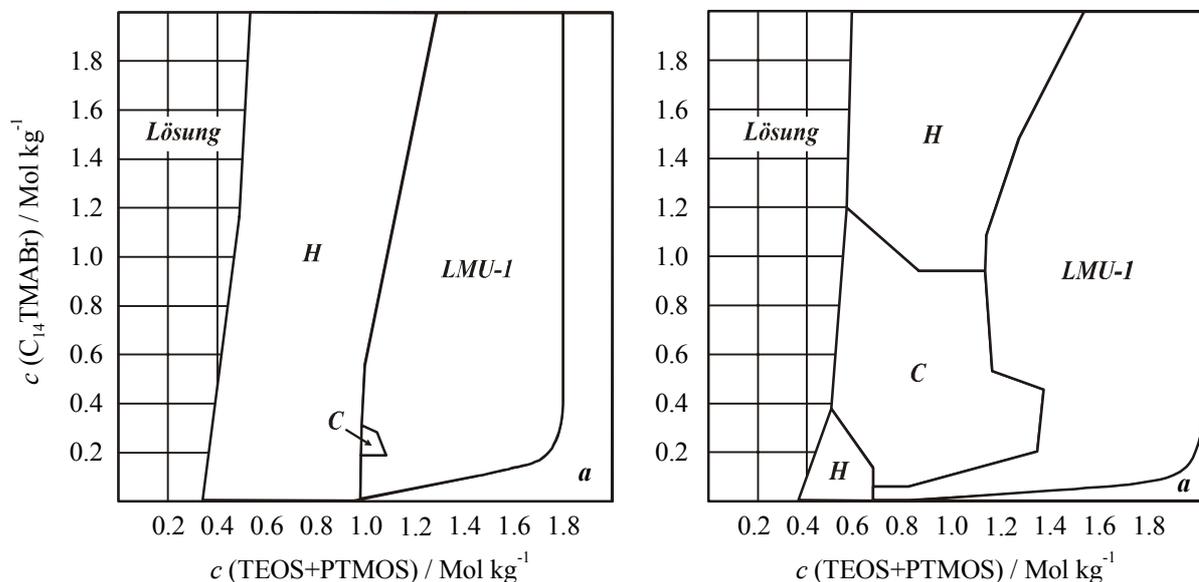


Abbildung 4.11. Synthesefelddiagramme des Systems $C_{14}TMABr$ / 0.33 M KOH mit TEOS und PTMOS im molaren Verhältnis 90 : 10 als Silicatquelle bei einer Synthesetemperatur von 110 °C. Die Synthesedauer betrug (links) zwei beziehungsweise (rechts) vier Tage. *H*: hexagonale Phase, *C*: kubische Phase, *L*: lamellare Phase, *LMU-1*: fehlgeordnete mesostrukturierte Phase, *a*: ungeordnete mesostrukturierte Phase.

werden. Ganz allgemein ist im Verlauf der Synthesen eine Zunahme der Strukturierungsgüte der isolierten Produkte zu beobachten. Während der kinetisch kontrollierten Reaktion kann ein derartiger erhöhter Ordnungsgrad bei gleicher Reaktionstemperatur erreicht werden, indem entweder dem System mehr Energie zugeführt wird oder die Löslichkeit des Silicats durch Erhöhung der Temperatur oder der Basenkonzentration heraufgesetzt wird.

4.2.5 Vergleich der Synthesefelddiagramme

Aus einem Vergleich der bei 90, 110 beziehungsweise 130 °C jeweils mit sowie ohne Spezialsilan erstellten Synthesefelddiagramme lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss des eingesetzten Spezialsilans ableiten (Abbildungen 4.8 und 4.10). Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem die Klärung der Frage, ob das Spezialsilan während der Synthese in die hybridische Struktur eingebaut wurde und ob eine gleichmäßige Verteilung innerhalb des Materials stattgefunden hat.

Der Verlauf und die Form der Grenzen zwischen den Bereichen *Lösung* und den Synthesefeldern mesostrukturierter Produkte sind ebenso wie der Übergangsbereich zwischen fehlgeordneten und ungeordneten mesostrukturierten Produkten für alle drei SFD-Paare annähernd identisch. Folglich wird durch den Zusatz von PTMOS zum Synthesegel insbesondere die bei hohen Silicatkonzentrationen erfolgende Bildung der fehlgeordneten LMU-1-Phase nicht beeinflusst; bei niedrigen Konzentrationen ähnelt das Lösungsverhalten des TEOS/PTMOS-Gemisches dem von TEOS.

Die zwischen diesen beiden Grenzen liegenden Synthesefelder der mesostrukturierten Produkte weisen hingegen zum Teil große Unterschiede auf. So lässt sich bei der Verwendung von TEOS als Silicatquelle bereits bei einer Synthesetemperatur von 90 °C ein kubisch strukturiertes Produkt isolieren; setzt man dem Gemisch PTMOS zu, so gelingt erst bei 110 °C und in einem sehr engen Edukt-Konzentrationsbereich die Darstellung einer kubischen Phase; bei gleicher Temperatur im spezialsilanfreien SFD ist deren Region bereits stark ausgeweitet. Lamellare Produkte, die sich bei 130 °C herstellen lassen, werden in einem wesentlich größeren Bereich des Synthesefelddiagramms isoliert, wenn die Synthese ohne den Zusatz von PTMOS durchgeführt wird. Die Größe des Gebietes wiederum, in dem die LMU-1-Phase dargestellt werden kann, ist in allen SFD-Paaren ähnlich.

Aufgrund der deutlichen Unterschiede innerhalb der jeweiligen Paare von Synthesefeldern kann davon ausgegangen werden, dass das Spezialsilan bei der Synthese gleichmäßig im

resultierenden Hybridmaterial verteilt wird. Durch den anteiligen Ersatz von TEOS durch PTMOS werden die Strukturänderungen $C \rightarrow H$ sowie $L \rightarrow C$ beobachtet, die jeweils einer Erhöhung der Grenzflächenkrümmung zwischen anorganischer und organischer Phase entsprechen. Wird diese Beobachtung entsprechend den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Grundlagen interpretiert, ergibt sich folgender schlüssiger Zusammenhang: Durch die Hydrolyse des Spezialsilans in basischer Lösung entstehen anionische, organosilicatische Spezies (unter den Synthesebedingungen in der Hauptsache $\text{Ph-Si(OH)}_2\text{O}^-$). Diese können im Reaktionsverlauf entweder durch Kondensationsprozesse in die anorganische Struktur eingebaut werden oder aber in ionischer Form in der anorganisch-organischen Grenzschicht verbleiben. Tritt ersteres Szenario ein, muss zur Erhöhung der Grenzflächenkrümmung (beziehungsweise Erniedrigung des Packungsparameters) der effektive Kopfgruppenplatzbedarf steigen. Dies geschieht, wenn der kovalent gebundene Phenylrest aufgrund sterischer Einflüsse ein Auseinanderdrängen der Kopfgruppen bewirkt. Liegt der Phasenumwandlung jedoch das zweite Modell zugrunde und befindet sich das anionische $\text{Ph-Si(OH)}_2\text{O}^-$ -Molekül im Bereich der tensidischen Ammoniumgruppen, sind prinzipiell zwei Auswirkungen dieser Anordnung denkbar. Diese kann einerseits durch sterische Einflüsse des Spezialsilans eine Erhöhung des Kopfgruppenabstands und somit eine Erhöhung der Grenzflächenkrümmung bewirken. Andererseits ist eine Reduktion repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen der kationischen Kopfgruppen infolge der Einbringung des silicatischen Anions denkbar, die wiederum aufgrund des sinkenden effektiven Kopfgruppenplatzbedarfs eine Erniedrigung der Grenzflächenkrümmung nach sich zieht. Da die in den Synthesefelddiagrammen infolge PTMOS-Einsatz beobachteten Strukturänderungen jeweils unter Erniedrigung des Packungsparameters ablaufen, stellen die sterischen Einflüsse der anionischen $\text{Ph-Si(OH)}_2\text{O}^-$ -Einheiten in den untersuchten Systemen offensichtlich den strukturbeeinflussenden Faktor dar. In Abbildung 4.12 sind die geometrischen Situationen an der anorganisch-organischen Grenzfläche am Beispiel nichtfunktionalisierter Produkte sowie PTMOS-haltiger Systeme zusammenfassend dargestellt.

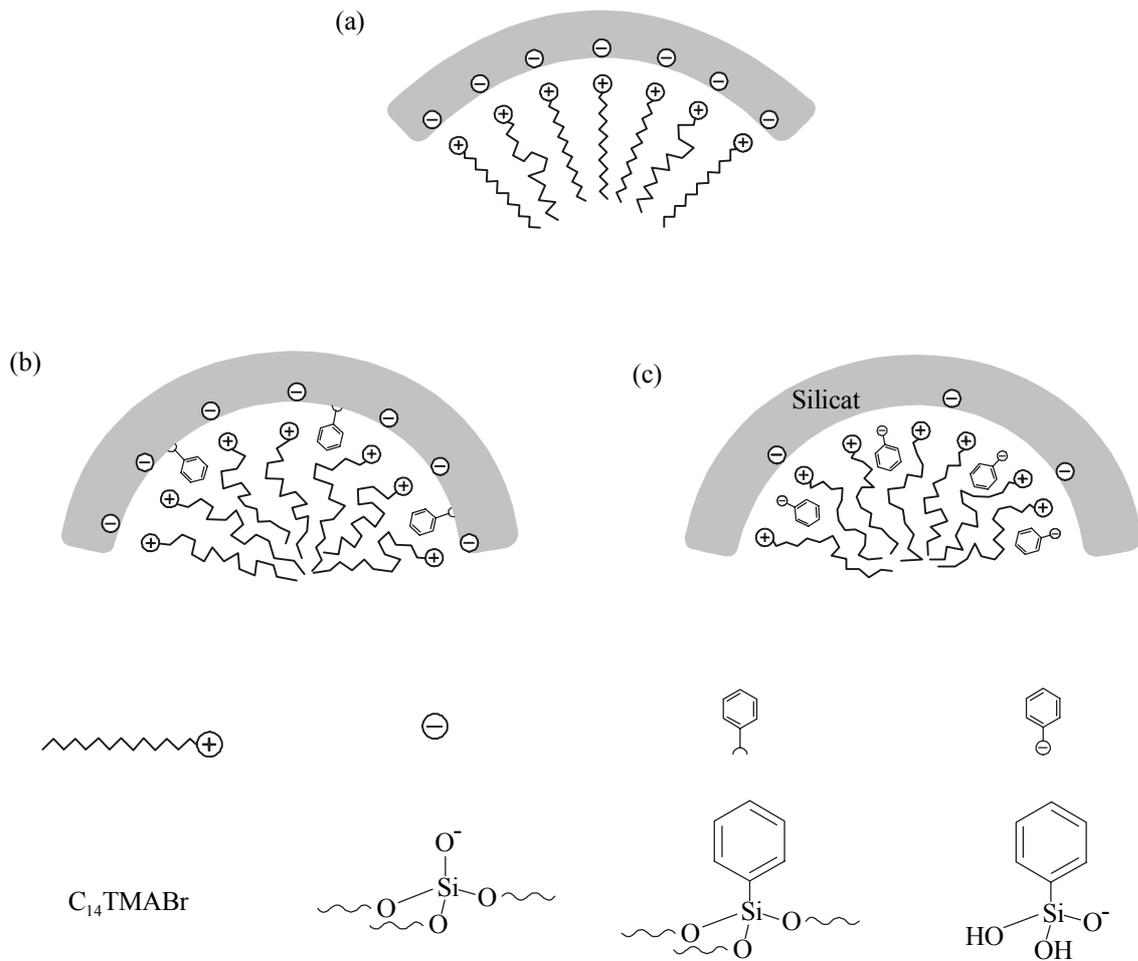


Abbildung 4.12. Mögliche Wechselwirkungen von Phenylsiloxeinheiten mit tensidischen Kopfgruppen in der anorganisch-organischen Grenzschicht, die zu einer Erhöhung der Grenzschichtkrümmung führen können. (a) Spezialsilanfreies M41S-Material, (b) funktionalisiertes Material mit kovalent an die Porenwände gebundenen Phenylsiloxeinheiten, (c) funktionalisiertes Material mit im Tensidkopfguppenbereich lokalisierten anionischen Phenylsiloxygruppierungen.

4.3 Detaillierte Untersuchungen des Systems Tetraethoxysilan/Phenyltrimethoxysilan

In diesem Abschnitt werden Arbeiten vorgestellt, die eine genauere Charakterisierung funktionalisierter M41S-Materialien ermöglichen und in Ergänzung zu Abschnitt 4.2 weitere Anhaltspunkte hinsichtlich der geometrischen Situation in der anorganisch-organischen Grenzschicht liefern. Insbesondere soll geklärt werden, inwieweit das Spezialsilan während der hydrothermalen Synthese in das silicatische Gerüst eingebaut wird. Zu diesem Zweck wurden bei Temperaturen von 25, 50 sowie 110 °C jeweils drei Proben hergestellt. Das molare Verhältnis TEOS/PTMOS betrug dabei in den Ausgangsmischungen 100:0, 90:10 sowie 80:20.

Die Proben wurden anschließend mit einer Kombination von Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie, Stickstoffsorptionsanalyse sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht.^[AB03] Insbesondere letztere Methode erlaubt bei der Aufnahme von HPDEC-Spektren eine Quantifizierung des Funktionalisierungsgrades der einzelnen Produkte und ist daher ein äußerst wertvolles spektroskopisches Verfahren.

4.3.1 Synthese der Compositmaterialien

Die experimentelle Vorgehensweise zur Synthese der Phenyl-modifizierten Materialien bei 50 sowie 110 °C entspricht der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode. Die Darstellung der Proben erfolgte in Autoklaven, in 0.33 M KOH kam C₁₄TMABr als Tensid zur Anwendung. Zur Synthese des bei Raumtemperatur (25 °C) hergestellten Hybridmaterials wird in einem Weithals-Erlenmeyerkolben zunächst eine Lösung von C₁₄TMABr in 0.22 M KOH hergestellt.* Nach der anschließenden Zugabe von TEOS und PTMOS wird der Kolben mit einem Uhrglas abgedeckt und über Nacht für 24 Stunden gerührt. Dann filtrierte man den ausgefallenen, weißen Feststoff ab und spült mit heißem destilliertem Wasser nach, bis die Waschflüssigkeit neutral reagiert. Der Rückstand wird dann bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und gemörsert. Man erhält das Produkt als weißes, feines Pulver.

* Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen^{[BSM96][FBM97]} wurde für die bei Raumtemperatur hergestellten Proben eine von den bei erhöhter Temperatur synthetisierten Materialien abweichende Zusammensetzung verwendet.

Die Entfernung des Tensids erfolgt bei allen Materialien durch Extraktion mit einer Lösung von Eisessig in Ethanol (siehe 4.2.1).

In Tabelle 4.9 sind die Zusammensetzungen aller in diesem Abschnitt charakterisierten Proben zusammengefasst. Die Probenbezeichnung besteht aus einem Kürzel, das sich aus einer Zahl, einem „P“ sowie einer weiteren Zahl zusammensetzt. Die erste Zahl bezeichnet die Synthesetemperatur, das „P“ steht für Phenyltrimethoxysilan und die zweite Zahl steht für den molaren Anteil von PTMOS an der Gesamtmenge zugesetzter Silicatquelle; ein „E“ nach der Probenbezeichnung steht für extrahiertes Material. Als Referenzproben werden im folgenden die bei jeweils gleicher Temperatur, aber ohne Spezialsilan hergestellten Materialien bezeichnet.

Tabelle 4.9. Zusammensetzungen der PTMOS-funktionalisierten Materialien sowie der Referenzproben.

Probenbezeichnung	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
25P0	2.19	-	22.81*	0.38
25P10	1.97	0.180	22.81*	0.38
25P20	1.75	0.370	22.81*	0.38
50P0	4.06	-	25.95	5.24
50P10	3.65	0.339	25.95	5.24
50P20	3.24	0.678	25.95	5.24
110P0	4.55	-	25.46	6.00
110P10	4.09	0.380	25.46	6.00
110P20	3.64	0.760	25.46	6.00

* die Darstellung dieser Materialien erfolgte unter Verwendung von 0.22 M KOH

4.3.2 Charakterisierung der Compositmaterialien

4.3.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Um die Strukturierungsgüte der verschiedenen funktionalisierten Materialien beurteilen zu können, wurden von allen as-synthesized Proben Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Da die anorganisch-organischen Hybridmaterialien beispielsweise einen Einsatz als Katalysatorträger ermöglichen sollen, ist es wünschenswert, dass die Mesostruktur auch nach der Extraktion der Tensidmoleküle nicht kollabiert. Aus diesem Grund wurden alle Materialien nach der Detemplatisierung erneut röntgendiffraktometrisch untersucht.

Abbildung 4.13 zeigt die Röntgendiffraktogramme der templathaltigen sowie extrahierten Proben 25P0, 25P10 und 25P20. Sämtliche Materialien zeigen mindestens einen intensiven Reflex im Winkelbereich um etwa $2 - 3^\circ 2\Theta$, der charakteristisch für mesostrukturierte Systeme ist. Während ohne PTMOS-Zusatz eine sehr gut strukturierte hexagonale Phase isoliert wird, führt der sukzessive Zusatz von PTMOS zunächst zur Bildung von leicht fehl-

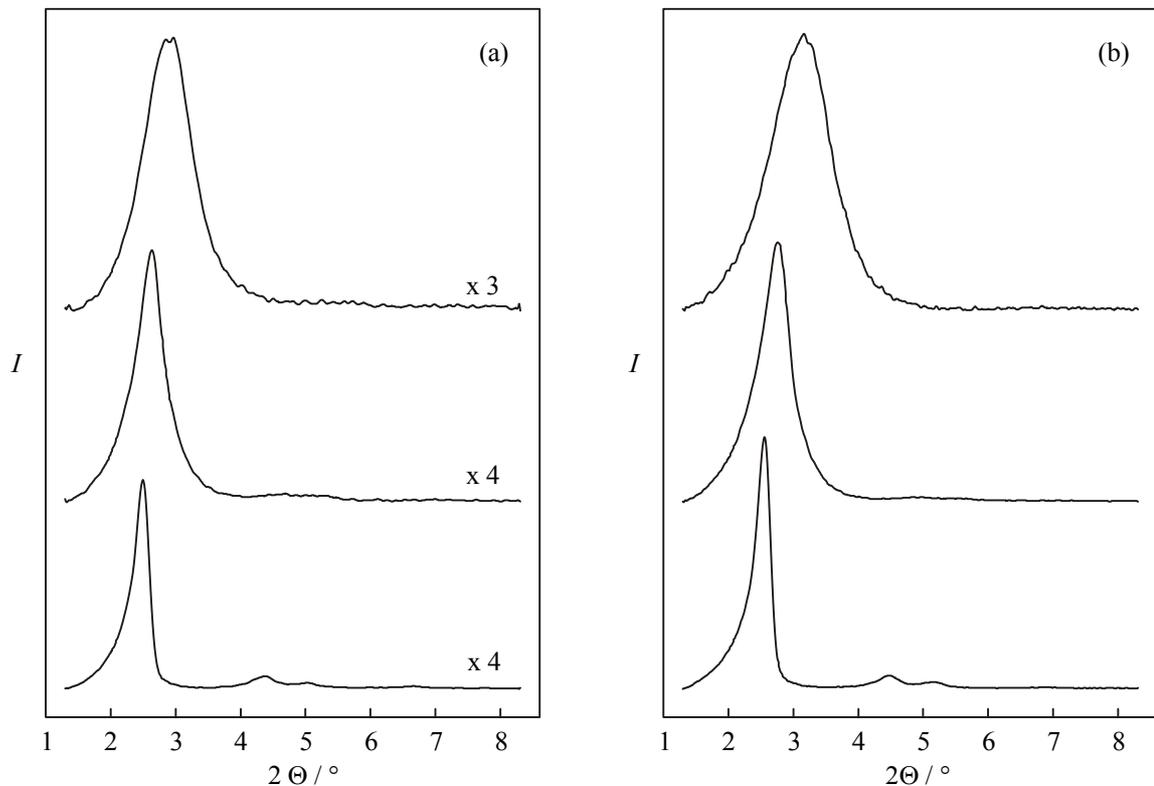


Abbildung 4.13. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 25°C hergestellten Proben. (a) as-synthesized, (b) extrahiert; unten: 0 Mol-% PTMOS, Mitte: 10 Mol-% PTMOS, oben: 20 Mol-% PTMOS.

geordnetem MCM-41 und schließlich zur Generierung der fehlgeordneten Struktur LMU-1. Im Laufe dieser Phasenumwandlung sinkt der aus dem jeweils ersten Reflex der einzelnen Diffraktogramme bestimmte d -Wert der templathaltigen Proben von etwa 35 Å auf knapp 30 Å; für die extrahierten Systeme ergeben sich ähnliche Tendenzen, die absoluten Werte liegen allerdings aufgrund einer im Laufe der Extraktion erfolgenden leichten Kontraktion des silicatischen Gerüsts um 1 bis 2 Å niedriger. Ähnliche experimentelle Ergebnisse finden sich auch in der Literatur.^{[BSM96][SBM96][BSW98-2]}

In Abbildung 4.14 sind die Röntgendiffraktogramme der templathaltigen sowie extrahierten Proben 50P0, 50P10 und 50P20 dargestellt. Die Strukturierungsgüte der bei 50 °C synthetisierten Materialien ist verglichen mit den bei Raumtemperatur hergestellten Proben etwas besser, ein Umstand, der sich mit der basen- und temperaturinduziert verstärkten Kondensation des Silicatgerüsts erklären lässt. Die Abnahme der d -Werte ist innerhalb der as-synthesized-Systeme insgesamt etwas weniger stark ausgeprägt als in der Reihe der extrahierten Substanzen; deren d -Werte liegen wiederum etwas niedriger als die der a.-s.-Proben. Da die Synthese mesostrukturierter, funktionalisierter Systeme bei 50 °C bisher nicht beschrieben wurde, fehlen hierzu Vergleichsdaten.

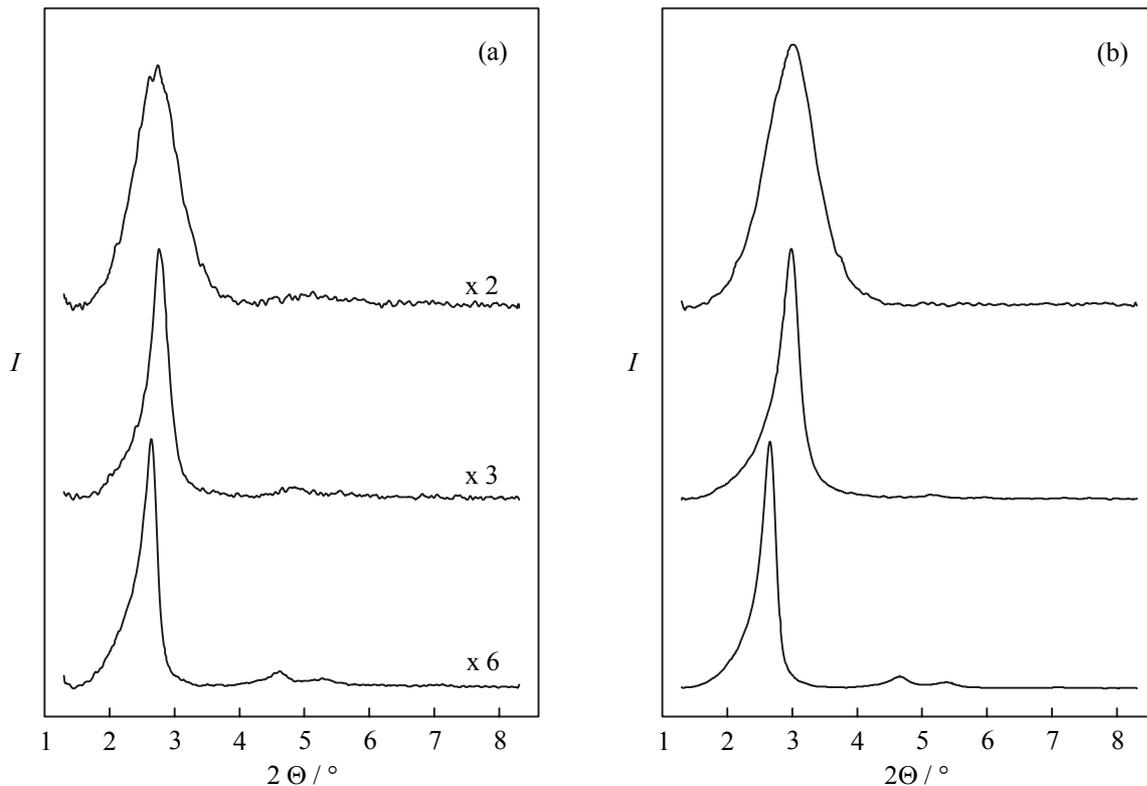


Abbildung 4.14. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 50 °C hergestellten Proben. (a) as-synthesized, (b) extrahiert; unten: 0 Mol-% PTMOS, Mitte: 10 Mol-% PTMOS, oben: 20 Mol-% PTMOS.

Abbildung 4.15 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der as-synthesized und extrahierten Proben 110P0, 110P10 und 110P20. Wird die Synthesetemperatur auf 110 °C erhöht, werden unabhängig vom Funktionalisierungsgrad ausschließlich hoch geordnete MCM-41-Materialien erhalten. Da bei diesen Temperaturen die Kondensation der silicatischen Spezies schon weit fortgeschritten ist, besitzen die Proben eine außerordentlich hohe strukturelle Stabilität. Dies äußert sich in einer marginalen Abnahme von d infolge PTMOS-Zusatz und/oder bei der Extraktion.

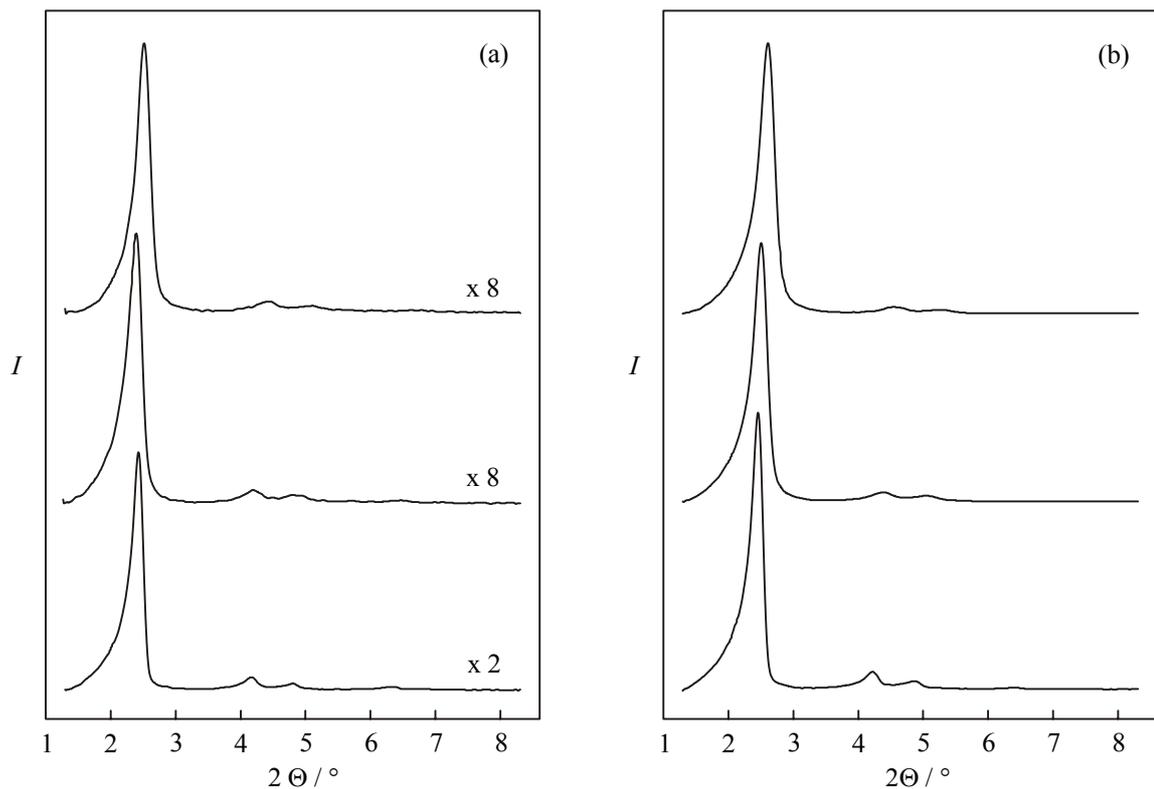


Abbildung 4.15. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 110 °C hergestellten Proben. (a) as-synthesized, (b) extrahiert; unten: 0 Mol-% PTMOS, Mitte: 10 Mol-% PTMOS, oben: 20 Mol-% PTMOS.

Klammert man die bei 110 °C hergestellten Materialien aus, zeichnet eine Auswertung der röntgendiffraktometrischen Daten insgesamt folgendes Bild: Erhöht man den Spezialsilananteil eines Synthesegels und/oder erniedrigt man (gleichzeitig) die Reaktionstemperatur, so kommt es zur verstärkten Formierung fehlgeordneter Produkte. Der durch Extraktion des Tensids erfolgende Massenverlust (Tabelle 4.10) ist zwar nur schwer quantitativ zu interpretieren; da er allerdings für alle Materialien annähernd gleich hoch ist, kann angenommen werden, dass der Detemplatisierungsschritt durch mögliche Fehlorderungen in den Proben nicht beeinträchtigt ist.

In Tabelle 4.10 sind die aus dem (110)-Reflex berechneten d -Werte und Gitterkonstanten a aller templathaltigen und extrahierten Proben sowie der durch Extraktion beobachtete Massenverlust Δm aufgeführt. Handelt es sich um Materialien mit LMU-1-Struktur, wird a behelfsmäßig ebenfalls aus dem (110)-Reflex anhand der für hexagonale Systeme gültigen Gleichung bestimmt. Diese Methode stellt zwar eine äußerst grobe Vereinfachung dar, ermöglicht aber eine ungefähre Abschätzung der Porenweiten (siehe Abschnitt 4.3.2.3). Eine detaillierte Diskussion der Daten aus Tabelle 4.10 findet sich zusammen mit den sorptionsanalytisch ermittelten Werten in Abschnitt 4.3.2.3.

Tabelle 4.10. d -Werte sowie Gitterkonstanten a der templathaltigen und extrahierten funktionalisierten Materialien sowie Massenverlust Δm infolge Extraktion.

Temperatur	Probe	$d(110) / \text{Å}$		$a(110) / \text{Å}$		$\Delta m / \%$
		templathaltig	extrahiert	templathaltig	extrahiert	
25 °C	25P0	35.4	34.6	40.9	39.9	55
	25P10	33.6	32.0	38.7	36.9	56
	25P20	30.2	28.0	34.8	32.3	51
50 °C	50P0	33.4	33.2	38.6	38.4	61
	50P10	31.8	29.6	36.7	34.2	58
	50P20	32.2	29.3	37.2	33.8	62
110 °C	110P0	36.4	36.0	42.0	41.5	56
	110P10	35.9	35.3	41.4	40.7	52
	110P20	34.6	33.8	40.0	39.1	53

4.3.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ermöglicht über die Detektion der Schwingungen von Si-C-Bindungen sowie aromatischen C=C- und C-H-Gruppierungen Rückschlüsse auf den erfolgreichen Einbau aromatischer Funktionalitäten innerhalb der silicatischen Hybridmaterialien. Abbildung 4.16 zeigt die Infrarotspektren des bei Raumtemperatur hergestellten templathaltigen Materials 25P20 sowie der nicht funktionalisierten Referenzprobe 25P0. Um auszu-

schließen, dass die Banden der aromatischen Funktionalitäten von micellar gelösten PTMOS-Gruppierungen herrühren, wurde zusätzlich ein Spektrum der extrahierten Probe 25P20E aufgenommen. Das PTMOS-freie Material (c) zeigt die charakteristischen Banden des silicatischen Grundgerüsts bei 1219, 1053 und 445 cm^{-1} sowie der Silanolgruppen bei 3446, 965 und 788 cm^{-1} . Weitere Signale bei 2923, 2852, 1480 und 720 cm^{-1} können diversen tetraedischen CH_2 - und CH_3 -Schwingungen zugeordnet werden. Durch die Funktionalisierung des Materials treten in den IR-Spektren zusätzliche Banden auf, die durch aromatische C-H- (3049, 741 und 701 cm^{-1}) und C=C-Gruppen (1594 und 1430 cm^{-1}) sowie die Si-C-Schwingung (bei 1133 cm^{-1}) verursacht werden. Diese Signale finden sich sowohl in den Spektren der templathaltigen (Abbildung 4.16 b) als auch der extrahierten Probe (Abbildung 4.16 a) und belegen die erfolgreiche Funktionalisierung des Materials mit Phenylgruppen.

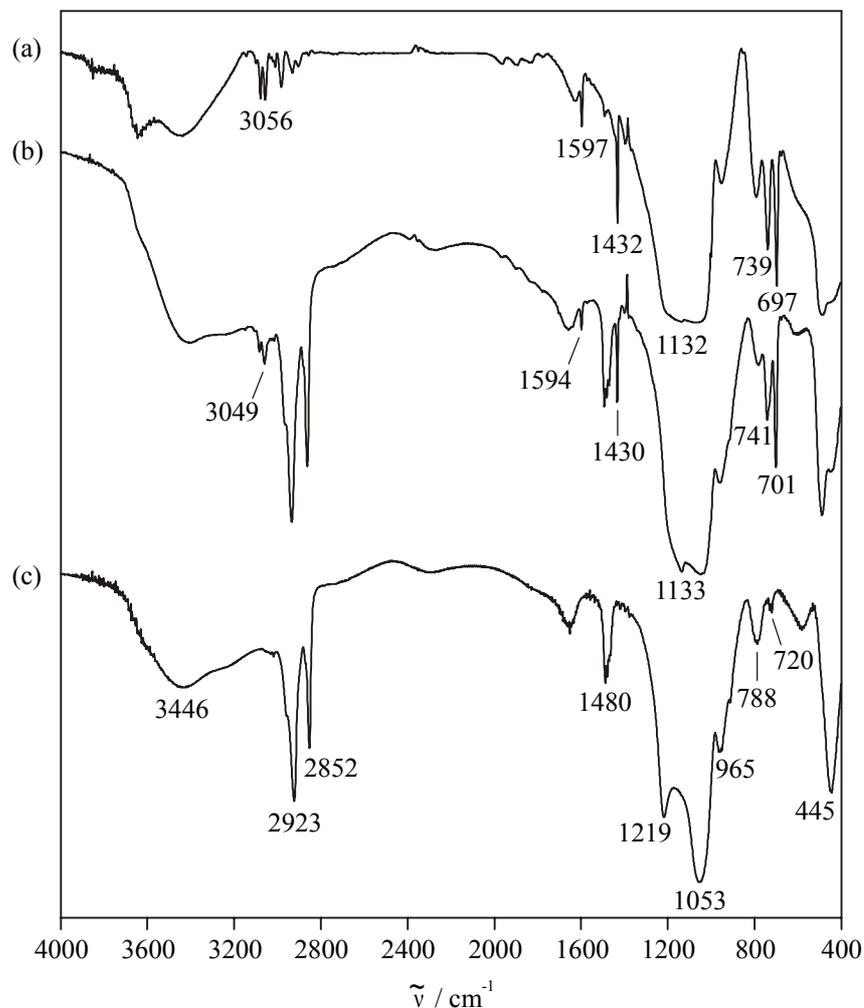


Abbildung 4.16. Infrarot-spektroskopische Aufnahmen der bei 25 °C hergestellten Proben. (a) 20 Mol-% PTMOS, extrahiert; (b) 20 Mol-% PTMOS, as-synthesized; (c) 0 Mol-% PTMOS, as-synthesized.

Identische Untersuchungen wurden an den Proben 110P0, 110P20 sowie 110P20E durchgeführt. Nach der Extraktion der mit 20 Mol-% synthetisierten Probe 110P20E (Abbildung 4.17 a) finden sich im IR-Spektrum jedoch die aromatischen C=C-Valenz- sowie C-H-Deformationsschwingungen bei 1432, 744 und 702 cm^{-1} nur noch angedeutet. Diese experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Funktionalisierungsgrad der Hybridmaterialien bei einer Synthesetemperatur von 110 °C wesentlich geringer ist als der für die bei 25 °C dargestellten Materialien. Abbildung 4.17 zeigt die Infrarotspektren der templathaltigen Probe 110P0 (c) sowie der templathaltigen und extrahierten Materialien mit einem Synthesegel-PTMOS-Gehalt von 20 Mol-% (b und a).

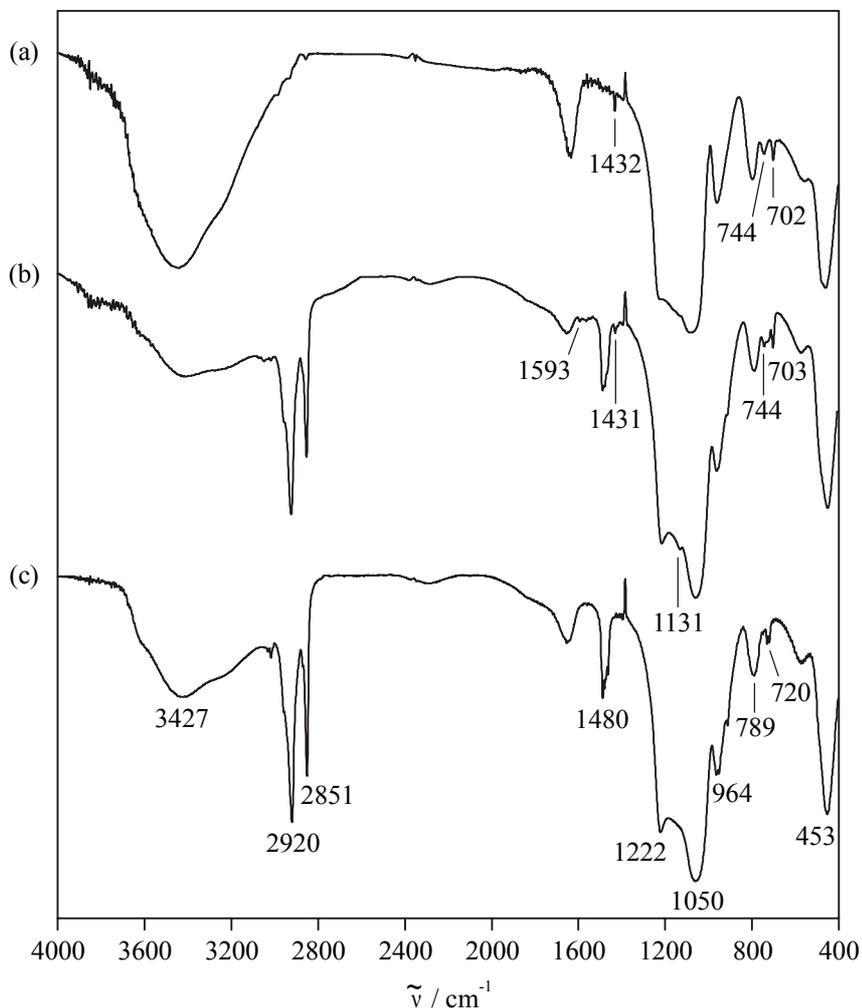


Abbildung 4.17. Infrarot-spektroskopische Aufnahmen der bei 110 °C hergestellten Proben. (a) 20 Mol-% PTMOS, extrahiert; (b) 20 Mol-% PTMOS, as-synthesized; (c) 0 Mol-% PTMOS, as-synthesized.

4.3.2.3 Stickstoffsorptionsanalyse

Die Stickstoffsorptionsisothermen der bei 25 °C hergestellten Proben sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Isotherme des unmodifizierten Materials entspricht dem Typ IV, wie er für mesoporöse Materialien charakteristisch ist. Die Kapillarkondensation tritt bei kleinen Relativdrücken von etwa 0.2 bis 0.25 p/p_0 ein; da der Stickstoffmeniskus in derart kleinen Poren

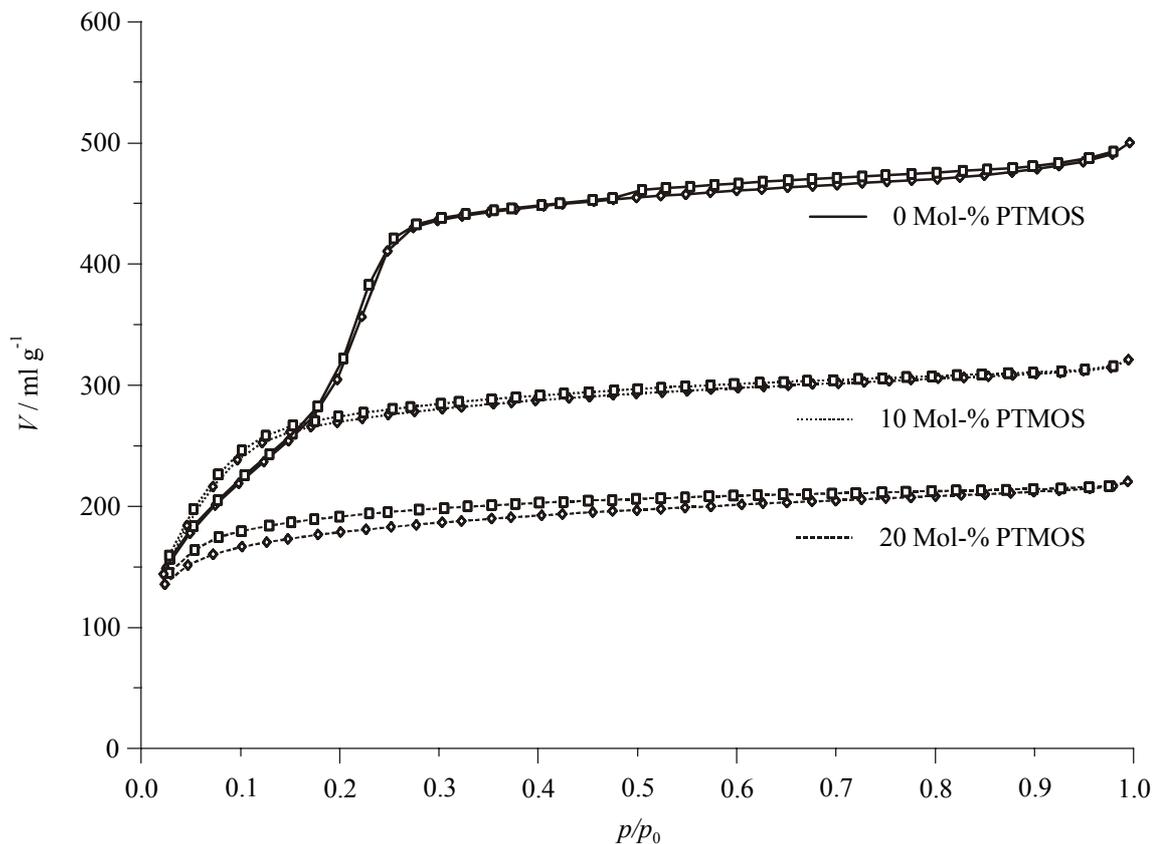


Abbildung 4.18. Stickstoffsorptionsisothermen der Proben 25P0E, 25P10E und 25P20E. \diamond Adsorptionszweig, \square Desorptionszweig.

instabil ist, weist die Isotherme in diesem Bereich keine Hysterese auf. Eine im Druckbereich zwischen 0.5 und 1.0 p/p_0 vorhandene, sehr flache Hystereseschleife vom Typ H4 deutet auf das Vorhandensein plättchenförmiger Partikel mit schlitzförmigen Poren hin. Die aus dem Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen gewonnenen BJH-Porenweitenverteilungen sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Neben einem Porensystem, das mit Durchmessern von 21.7 beziehungsweise 21.4 Å im Grenzbereich zwischen Mikro- und Mesoporosität liegt, lässt sich durch Auswertung des Desorptionszweigs ein weiteres Porensystem mit einer Porengröße von 39.4 Å nachweisen. Die Form der Hysterese im Druckbereich zwischen 0.5 und

1.0 p/p_0 deutet auf tintenfassförmige Strukturen im untersuchten Material hin, weswegen für diesen Wert offensichtlich eine verzögerte Desorption des Adsorbens ursächlich ist. Aus diesem Grund können die ermittelten Abmessungen bestenfalls als unterer Grenzwert für den Kanaldurchmesser eines zweiten, eigentlich makroporösen Porensystems herangezogen werden.

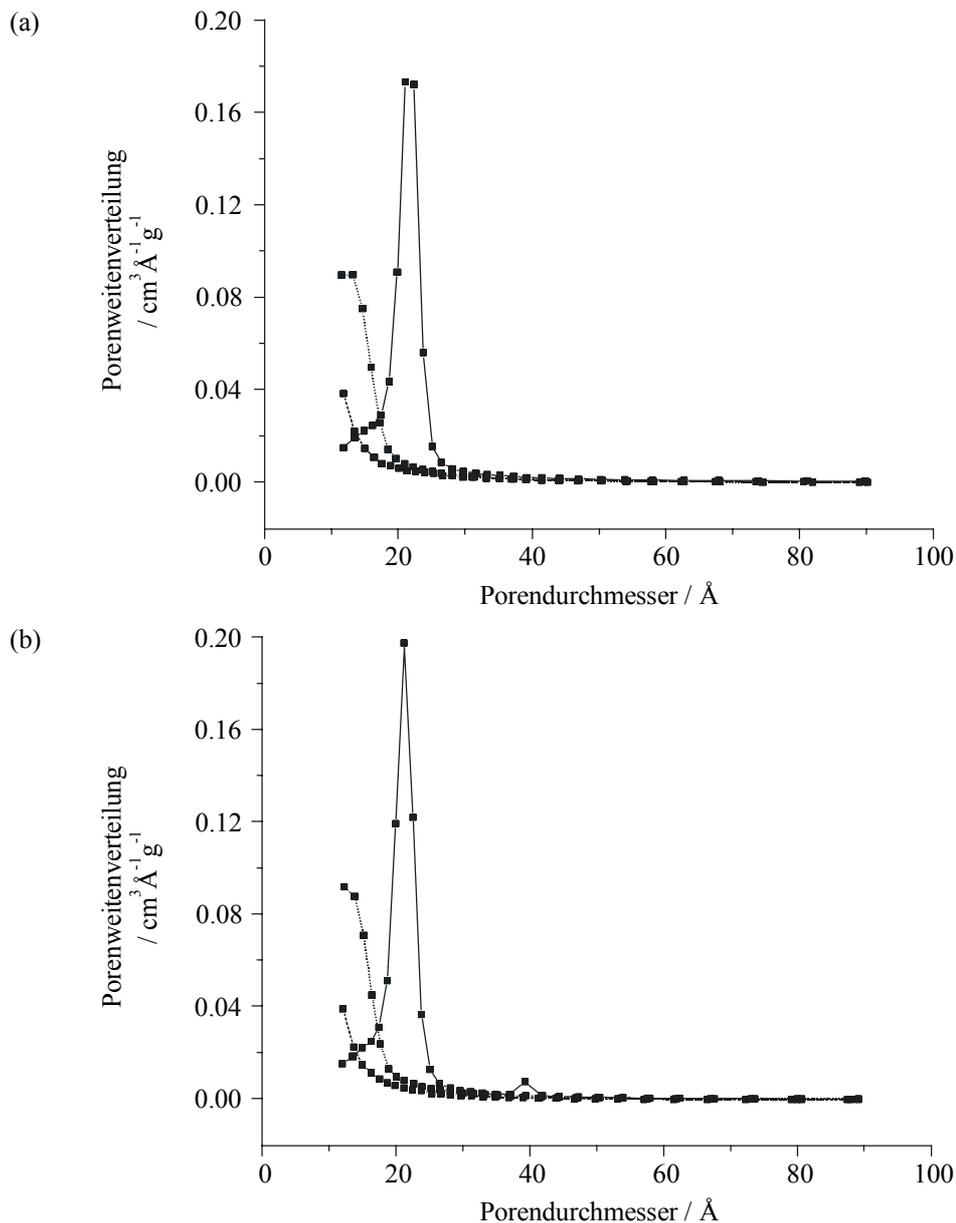


Abbildung 4.19. Aus dem Adsorptions- sowie Desorptionszweig der Isothermen ermittelte Porenweitenverteilungen der Proben 25P0E (durchgezogene Linie), 25P10E (gepunktete Linie) und 25P20E (gestrichelte Linie). (a) Adsorption, (b) Desorption.

Wird dem Synthesegel PTMOS zugesetzt, lassen sich Materialien isolieren, deren Isothermenverlauf dem Typ I entspricht und der bei mikroporösen Materialien beobachtet wird. Beide Isothermen sind konvex zur p/p_0 -Achse über den gesamten Druckbereich, die Probe 25P20E weist eine H4-Hysterese auf, die plättchenförmigen Partikel mit schlitzförmigen Poren entspricht. Eine Ermittlung der Porengrößen der funktionalisierten Proben mit der BJH-Methode ist hier nicht möglich (siehe Abbildung 4.19), lässt sich aber behelfsmäßig überschlagen. Dazu werden die Wandstärken aller Materialien durch Subtraktion der aus dem Desorptionszweig bestimmten Porenweiten von den jeweiligen Gitterkonstanten a (siehe Tabelle 4.10) der entsprechenden Proben errechnet (Tabelle 4.11 auf Seite 166). Mit der über alle Proben gemittelten Wandstärke von 19 \AA ergeben sich die auf Werte von 17.9 und 13.3 \AA verringerten Kanaldurchmesser von 25P10E und 25P20E. Die Abnahme der Porendurchmesser sowie eine Erniedrigung der Werte für die spezifische Oberfläche (von 1069 auf 552 ml g^{-1}) und für das Porenvolumen (von 0.75 auf 0.33 ml g^{-1}) infolge der Funktionalisierung mit Phenylgruppen wurden in ähnlicher Form bereits von anderen Forschern beobachtet.^{[BSM96][SBM96][BSW98][BSW98-2]}

Abbildung 4.20 zeigt die Isothermen der bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten Materialien. Die Stickstoffsorptionsanalyse der spezielsilanfreien Probe 50P0E liefert eine Typ-IV-Isotherme. Das Material zeigt eine sehr große Hystereseschleife, deren Form sich am ehesten als Kombination der Typen H2 und H3 beschreiben lässt und tintenfassförmigen Porensystemen zugeschrieben wird, allerdings auch auf schlitzförmige Poren hindeutet. Der Kapillarkondensationsschritt bei Relativdrücken um 0.2 weist aus den bereits beschriebenen Gründen keine Hysterese auf. Aus der Bestimmung der Porenweitenverteilung ergibt sich für die Adsorption ein Durchmesser der Kanäle von 21.1 \AA , aus der Desorption errechnen sich Werte von 20.9 sowie 39.3 \AA . Das zusätzliche Porensystem mit Porengrößen von 39.3 \AA stellt ein Messartefakt dar und wird durch pore-blocking-Effekte an makroporösen Kanal- oder Porensystemen oder verursacht (siehe Abschnitt 3.2).

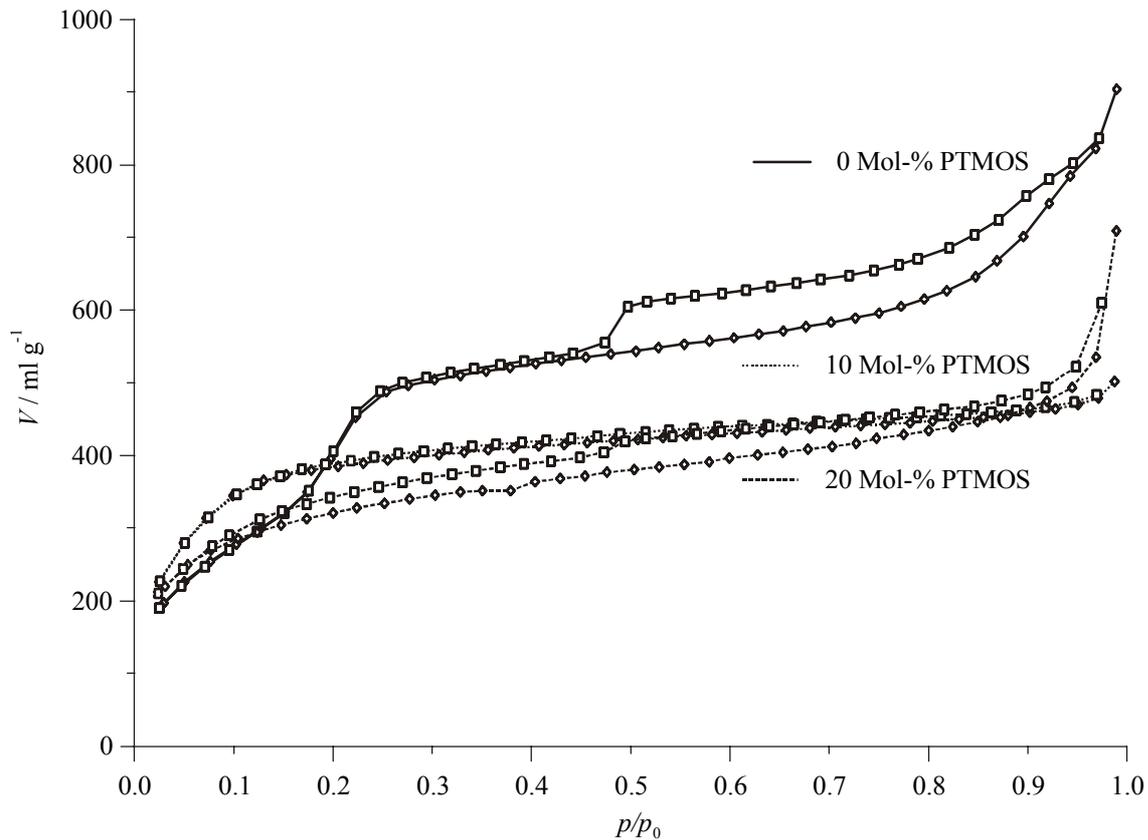


Abbildung 4.20. Stickstoffsorptionsisothermen der Proben 50P0E, 50P10E und 50P20E. \diamond Adsorptionszweig, \square Desorptionszweig.

Die unter PTMOS-Zusatz hergestellten Materialien weisen Typ-I-Isothermen auf, die wiederum mikroporösen Systemen entsprechen. Während die Probe 50P10E keine Hysterese zeigt und sich ein wie oben beschrieben ermittelter, behelfsmäßiger Porendurchmesser von 15.2 \AA ergibt, besitzt 50P20E eine schwach ausgeprägte H4-Schleife. Die zusätzliche, sich praktisch über den gesamten Relativdruckbereich erstreckende Hysterese wird vermutlich durch die hohe Fehlordnung des vorliegenden Kanalsystems verursacht. Die BJH-Methode liefert durch Auswertung des Desorptionszweigs der Isotherme eine bimodale Porenweitenverteilung mit Kanaldurchmessern von 13.6 und 39.3 \AA – letzterer Wert wird wiederum durch das tintenfassförmige Porensystem verursacht (Abbildung 4.21).

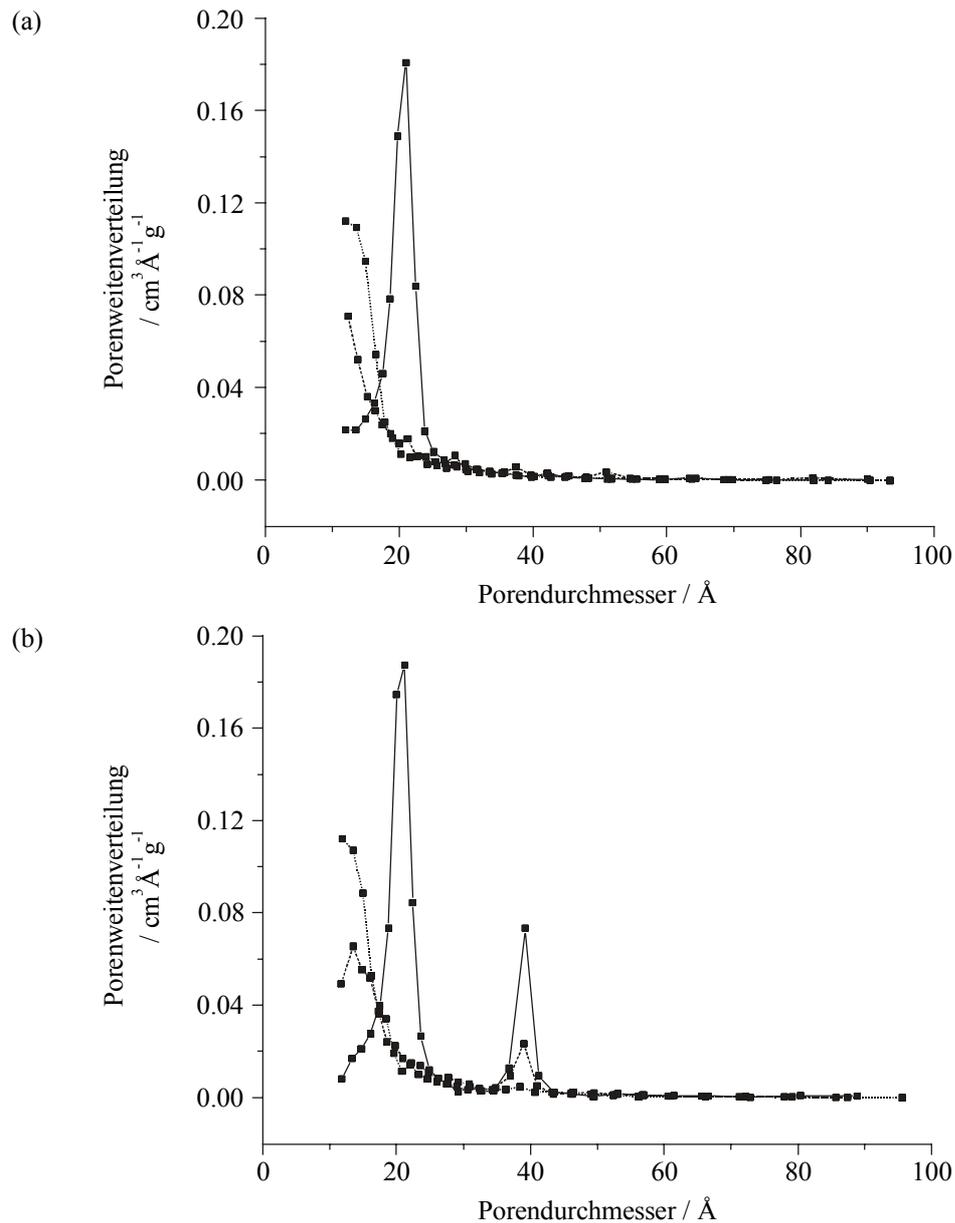


Abbildung 4.21. Aus dem Adsorptions- sowie Desorptionszweig der Isothermen ermittelte Porenweitenverteilungen der Proben 50P0E (durchgezogene Linie), 50P10E (gepunktete Linie) und 50P20E (gestrichelte Linie). (a) Adsorption, (b) Desorption.

Die Mesoporosität der bei 110 °C hergestellten Proben belegen die Typ-IV-Isothermen aller Substanzen (Abbildung 4.22). Der Kapillarkondensationschritt um $0.25 p/p_0$ verläuft für alle drei Materialien ohne Hysterese, im Relativdruckbereich zwischen 0.5 und 1.0 p/p_0 kann bei allen Systemen eine langgezogene, schmale H4-Hystereseschleife beobachtet werden, die auf plättchenförmige Partikel mit schlitzförmigen Poren hindeutet. Zusätzlich wird dieses experimentelle Ergebnis durch die Porengrößenverteilungen der Proben unterstützt.

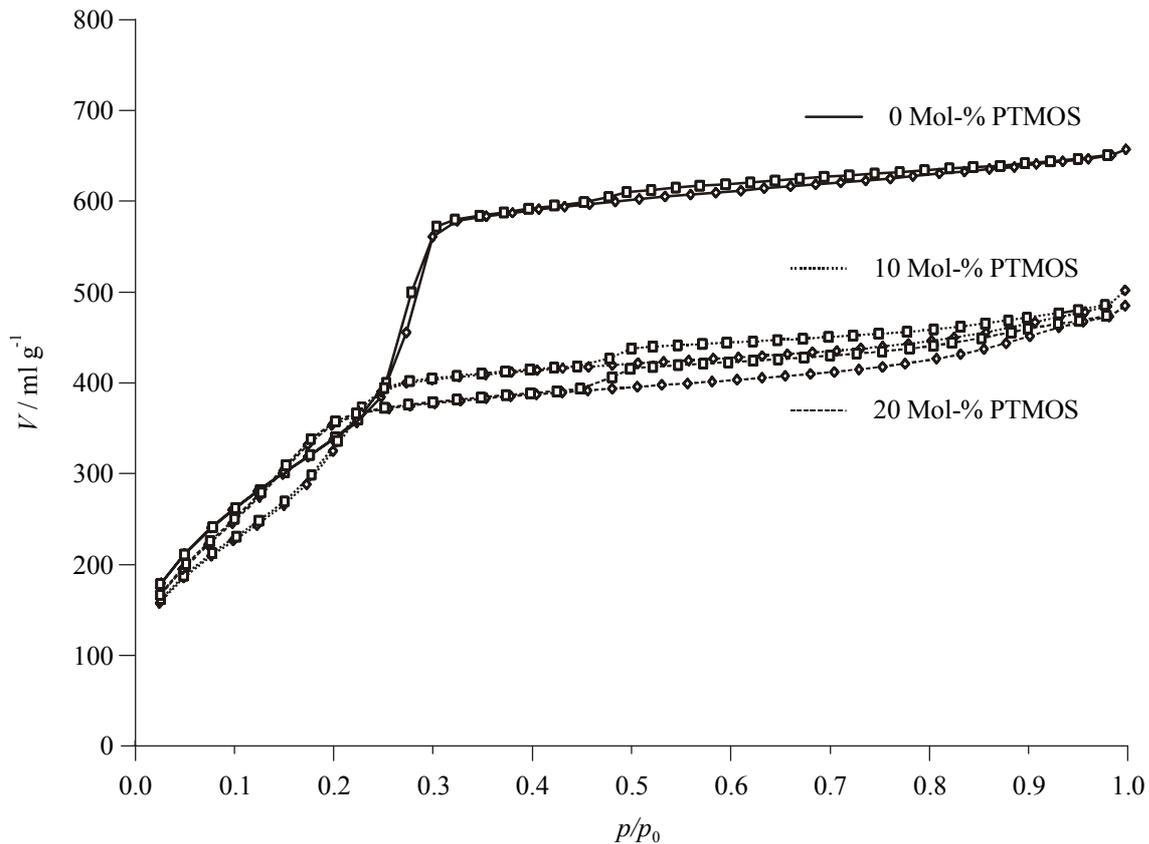


Abbildung 4.22. Stickstoffadsorptionsisothermen von 110P0E, 110P10E und 110P20E. \diamond Adsorptionszweig, \square Desorptionszweig.

Abbildung 4.23 zeigt die aus dem Adsorptions- sowie Desorptionszweig der Isothermen ermittelten Porenweitenverteilungen der bei 110 °C hergestellten Materialien. Mit Hilfe der BJH-Methode errechnen sich aus dem Adsorptions- und Desorptionszweig Kanaldurchmesser von 25,1 und 23,9 Å (110P0E), 21,1 und 21,4 + 39,3 Å (110P10E) sowie 18,7 und 18,1 + 39,3 Å (110P20E), die im Grenzbereich zwischen Meso- und Mikroporosität liegen. Das bei den Proben 110P10E und 110P20E vorhandene zweite Porensystem lässt sich nur durch BJH-Auswertung des Desorptionszweigs nachweisen. Dieser Umstand deutet auf tintenfassförmige Strukturen in beiden Materialien sowie ein zweites, eigentlich makroporöses Porensystem hin.

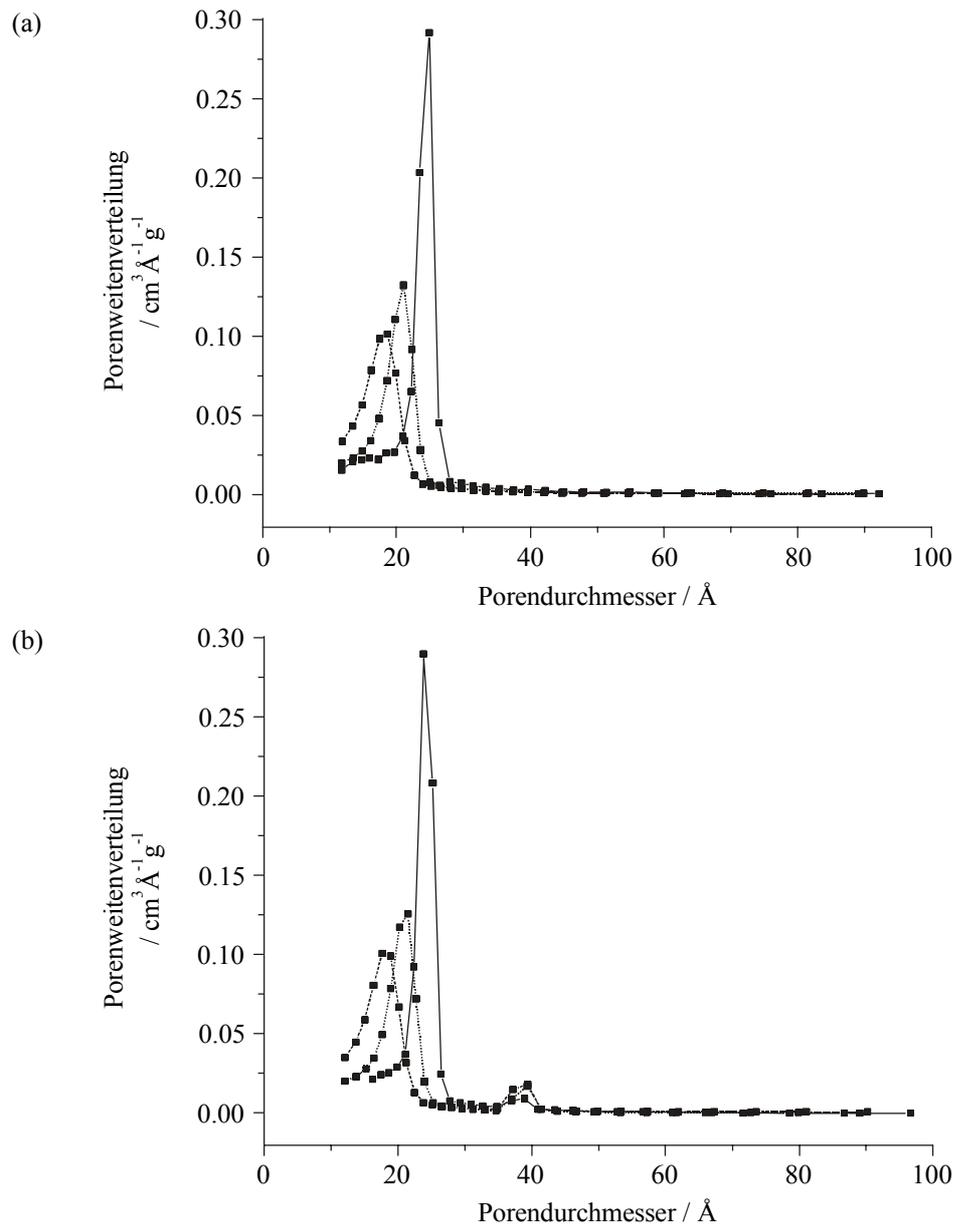


Abbildung 4.23. Aus dem Adsorptions- sowie Desorptionszweig der Isothermen ermittelte Porenweitenverteilungen der Proben 110P0E (durchgezogene Linie), 110P10E (gepunktete Linie) und 110P20E (gestrichelte Linie). (a) Adsorption, (b) Desorption.

Tabelle 4.11 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die durch Sorptionsanalytik bestimmten physikalischen Größen der funktionalisierten Materialien sowie der Referenzproben. Die Porendurchmesser wurden aus dem Adsorptions- sowie Desorptionszweig der Isothermen mit Hilfe der BJH-Methode bestimmt. Die mit steigendem PTMOS-Anteil für alle Proben verringerten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina bestätigen die aus den Röntgendiffraktogrammen gewonnenen Daten: Je höher der Funktionalisierungsgrad der iso-

Tabelle 4.11. Physikalische Größen PTMOS-haltiger Materialien sowie der Referenzproben.

Proben- bezeichnung	Spezifische Oberfläche / m ² g ⁻¹	Poren- volumen / ml g ⁻¹	Poren- durchmesser Adsorption / Å	Poren- durchmesser Desorption / Å	Wand- stärke / Å
25P0E	1069	0.75	21.7	21.4 + 39.4	18.5
25P10E	855	0.52	-	-	-
25P20E	552	0.33	-	-	-
50P0E	1299	1.03	21.1	20.9 + 39.3	17.5
50P10E	1183	0.73	-	-	-
50P20E	1077	0.72	-	13.6 + 39.1	20.2
110P0E	1321	1.00	25.1	23.9	17.6
110P10E	1154	0.74	21.1	21.4 + 39.3	19.3
110P20E	1155	0.72	18.7	18.1 + 39.3	21.0

lierten Materialien ist, desto niedriger sind der Ordnungsgrad und die Extraktionsstabilität der einzelnen Proben; dieser Umstand bedingt parallel einen zum Teil drastischen Rückgang der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Vergleicht man die physikalischen Daten der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Proben untereinander, so fällt ein starker Anstieg der entsprechenden Parameter bei einer Erhöhung der Synthesetemperatur von 25 auf 50 °C auf. Offensichtlich bilden sich durch Kondensationsreaktionen bereits in diesem Temperaturbereich Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina, also Systeme mit großer Extraktionsstabilität, aus. Eine weitere Temperaturerhöhung führt anschließend zwar zu einer Verbesserung der röntgendiffraktometrisch nachweisbaren Strukturierung, die zum Beispiel für Anwendungen in der Katalyse oder der Stofftrennung wichtigen Eckdaten der Porosität bleiben dabei allerdings nahezu konstant. Die ermittelten Stickstoffsorptionsisothermen lassen leider nur in einigen Fällen die Bestimmung der Porendurchmesser zu. Für die bei 110 °C hergestellten Proben ergibt sich allerdings ein stimmiges Bild: Die Porendurchmesser sinken mit steigendem PTMOS-Gehalt des Synthesegels, ein experimenteller Befund, der sich gut mit einer Zunahme der Grenzflächenkrümmung infolge erhöhter Spezialsilankonzentration erklären lässt. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben.^{[BSM96][SBM96][BSW98][BSW98-2][BLF99][MP00]}

4.3.2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Der Einbau von Phenylsiloxy-Einheiten in die mesostrukturierten Materialien wird zunächst mit Hilfe der ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR verfolgt. Abbildung 4.24 zeigt die ^{13}C -CPMAS-NMR-spektroskopische Aufnahme der templathaltigen Probe 25P20. Das Spektrum besteht aus einer Reihe von Signalen im Bereich zwischen etwa 10 bis 70 ppm, die von den tensidischen Kohlenstoffatomen herrühren. Zusätzlich finden sich zwei Tieffeld-verschobene Peaks um 130 ppm, die von den aromatischen C-Atomen der eingeführten Phenylfunktionalität stammen.

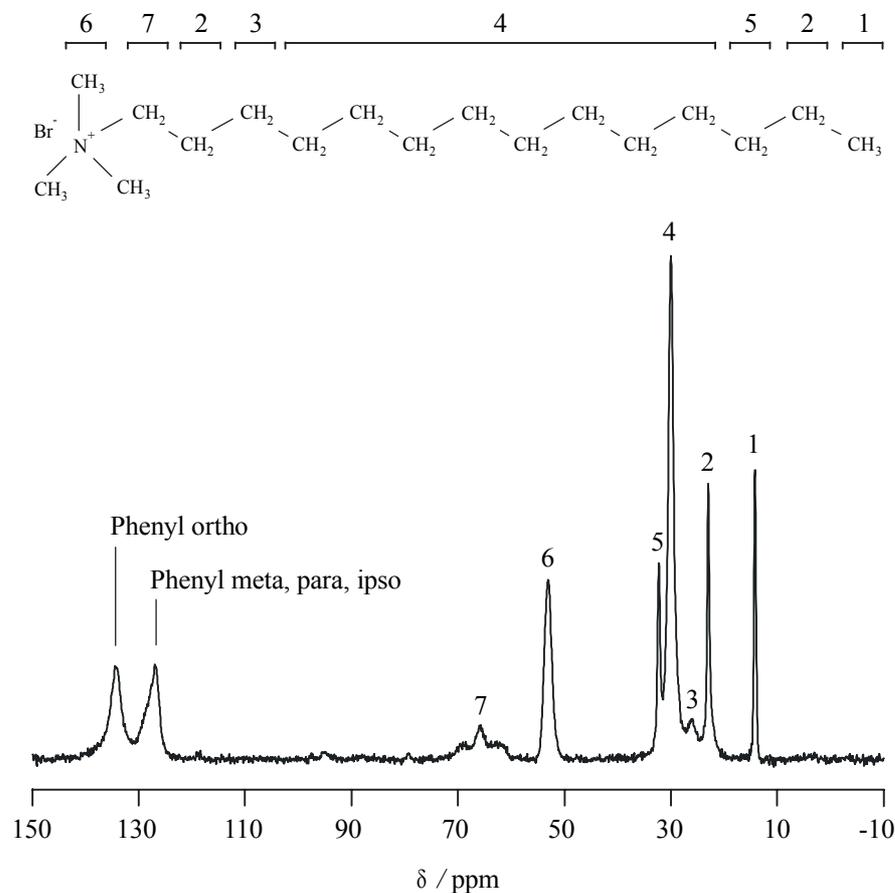


Abbildung 4.24. ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren von 25P20 mit der Zuordnung der einzelnen Signale zu den entsprechenden Kernen.

In Abbildung 4.25 sind die ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren der bei 25 °C hergestellten Proben 25P0 (a), 25P10 (b) und 25P20 (c) zusammengefasst. Eine quantitative Auswertung dieser Spektren ist zwar wegen des durchgeführten Polarisationsstransfers nicht möglich; trotzdem weist eine sukzessive Intensitätszunahme der den aromatischen Kohlenstoffatomen

entsprechenden Signale auf eine mit steigendem PTMOS-Anteil erhöhte Funktionalisierung des silicatischen Hybridmaterials.

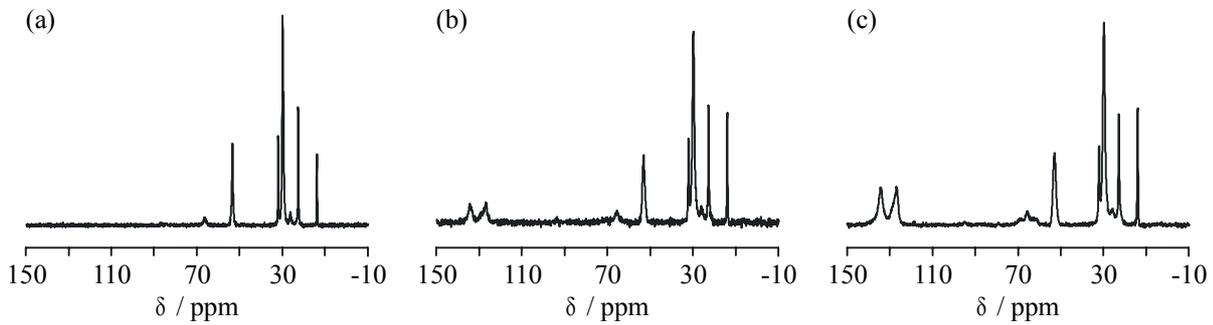


Abbildung 4.25. ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 25P0, (b) 25P10 und (c) 25P20 .

Vergleicht man die Intensitätszunahme der um 130 ppm liegenden Signale der bei 50 sowie 110 °C synthetisierten Proben (Abbildung 4.26 und 4.27) mit der für die bei Raumtemperatur dargestellten Systeme, so fällt der Zuwachs für 50P10 und 50P20 deutlich geringer aus. Für die Probe 110P10 ergeben sich keine Unterschiede zum spezialsilanfreien Referenzmaterial 110P0 und auch eine Untersuchung der Substanz mit einem Ausgangsgehalt an PTMOS von 20 Mol-% liefert zwei nur sehr schwache Peaks.

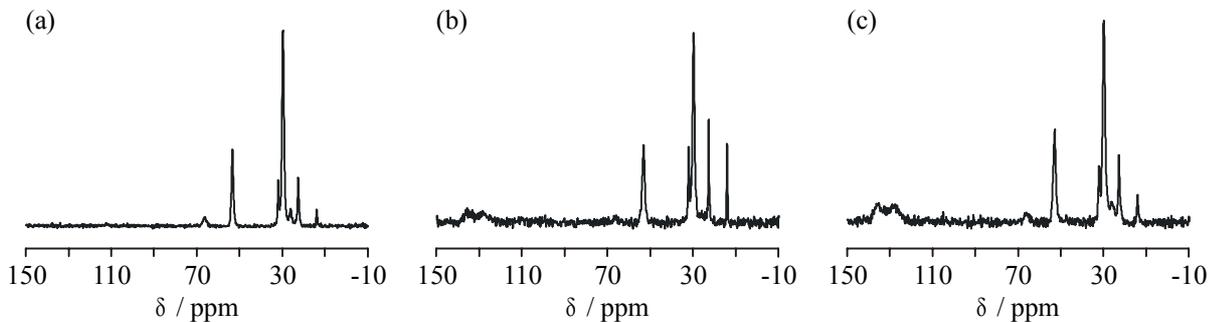


Abbildung 4.26. ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 50P0, (b) 50P10 und (c) 50P20 .

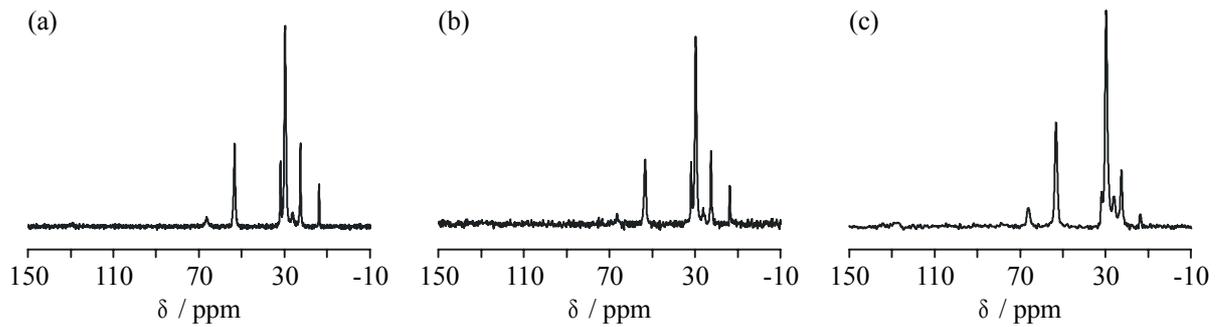


Abbildung 4.27. ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 110P0, (b) 110P10 und (c) 110P20.

Um eine Quantifizierung des tatsächlichen Funktionalisierungsgrades der verschiedenen Proben vornehmen zu können, ist die Aufnahme von ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren nötig. Aus ihnen lässt sich durch eine Gauß-Fit-Analyse der zu unterschiedlich gebundenen Siliciumatomen gehörenden Q- und T-Signale und der Auswertung der Signalfächen der Anteil Phenylgruppen-tragenden Si-Zentren bestimmen (siehe dazu Abschnitt 3.3 sowie die Abbildungen 3.9 und 3.10). Um nur kovalent an das silicatische Gerüst gebundene Silicium-T-Zentren zu detektieren und im Tensidkopfgruppenbereich oder Micelleninneren gelöste Phenylsiloxy-Spezies zu entfernen, wurden die Proben vor der Aufnahme der Spektren extrahiert.

Abbildung 4.28 zeigt die ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren der bei 25 °C hergestellten Proben. Gut zu erkennen sind bei allen Materialien die im Bereich zwischen etwa -90 und

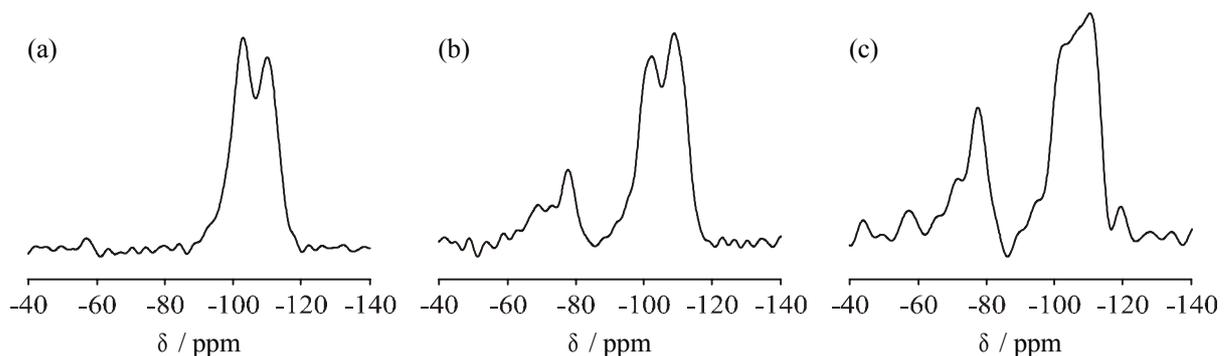


Abbildung 4.28. ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 25P0E, (b) 25P10E und (c) 25P20E.

-110 ppm liegenden Q-Signale, die zu aus der TEOS-Hydrolyse stammenden Siliciumatomen gehören. Der Q^4 -Peak um -102 sowie der Q^3 -Peak um -110 ppm sind sehr intensiv und bilden ein großes und breites Doppelsignal, während Q^2 -Zentren nur einen schwachen, als tieffeldverschobene Schulter erkennbaren Peak verursachen. Werden die Proben durch den Zusatz

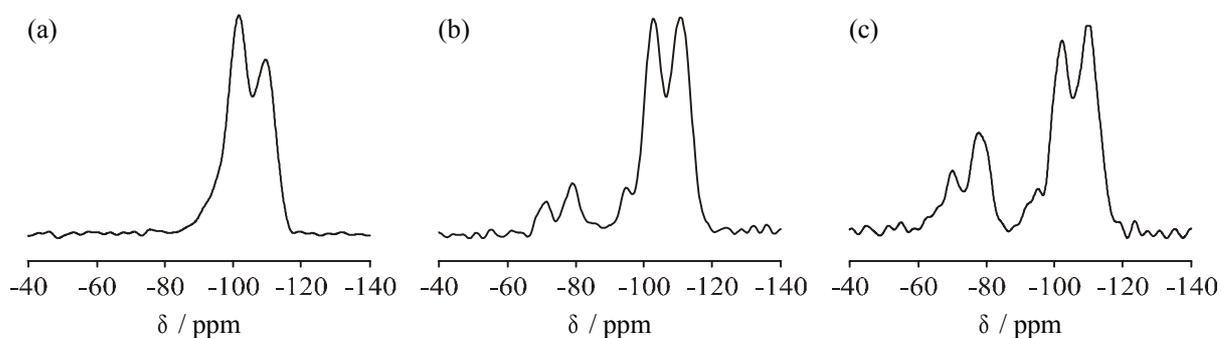
von PTMOS zum Synthesegel funktionalisiert, treten weitere Signale mit Verschiebungen zwischen -60 und -80 ppm auf, die Silicium-T-Zentren zugeordnet werden können. Die höchsten Intensitäten weisen der T³-Peak um -80 sowie der T²-Peak um -70 ppm auf. Ein T¹-Signal wird nur selten beobachtet und ist als schwache Schulter des T²-Signals ausgebildet. Eine quantitative Auswertung der ²⁹Si-HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren der bei Raumtemperatur hergestellten PTMOS-haltigen Proben zeigt überraschende Ergebnisse, da das Verhältnis der summierten Signalintensitäten aller T-Zentren zu den Intensitäten der Q-Signale deutlich höher ist als im Synthesegel (siehe Tabelle 4.12 sowie Tabelle 4.13 auf Seite 173). Ähnliche Daten wurden bereits veröffentlicht, sind aber weniger aussagekräftig, da sie durch Untersuchung von as-synthesized Material gewonnen wurden.^{[BSM96][SBM96]} Während der Synthese bei Raumtemperatur wird – verglichen mit TEOS – offensichtlich ein höherer prozentualer Einbauanteil für PTMOS in das silicatische Gerüst erzielt; für 25P10 liegt der Funktionalisierungsgrad mit 21.8 % sogar in einem Bereich, der eigentlich dem für die Probe 25P20 entspricht; auch der Modifizierungsgrad von 25P20 liegt über den Ausgangsanteilen an PTMOS im Synthesegel und beträgt 25.2 %. Die NMR-spektroskopisch nicht erfassten, niedrig kondensierten Silicatspezies bleiben kolloidal gelöst. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Anbindung von Phenylsiloxeinheiten an die Porenwände bei Raumtemperatur erfolgreich und mit hohen Belegungsgraden durchgeführt werden kann. Allerdings bewirkt der hohe PTMOS-Anteil eine deutliche Beeinträchtigung der strukturellen Qualität der mesoporösen Produkte und äußert sich in der Isolierung fehlgeordneter Systeme mit LMU-1-Struktur, in denen die Zahl vierfach verknüpfter Q⁴-Zentren abgenommen hat (Tabelle 4.12). Damit einher geht außerdem eine verglichen mit den bei erhöhter Temperatur synthetisierten Materialien relativ geringe Extraktionsstabilität, die sich in einer Verringerung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens äußert.

Abbildung 4.29 zeigt die ²⁹Si-HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren der bei einer Temperatur von 50 °C synthetisierten Materialien 50P0E, 50P10E und 50P20E. Auch für diese Substanzen lassen sich ähnlich strukturierte Signale der Q-Zentren mit Verschiebungen im Bereich zwischen etwa -80 bis -110 ppm identifizieren. Während die Probe 50P0E naturgemäß keine T-Signale verursacht, zeigt 50P20E drei Peaks mit Verschiebungen von -67.1, -72.2 sowie -80.4 ppm, die sich T¹-, T²- sowie T³-Zentren zuordnen lassen; 50P10E weist aufgrund des niedrigeren Funktionalisierungsgrades nur die Signale der T³- und T²-Zentren auf. Die quantitative Auswertung der Peakflächen ergeben für die Probe 50P10E einen im Vergleich mit dem bei Raumtemperatur hergestellten Material 25P10E auf 10.7 % halbierten Funktio-

Tabelle 4.12. Aus ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren bestimmte relative Flächen der Signale PTMOS-haltiger M41S-Materialien sowie der Referenzsubstanzen.

Probenbezeichnung	relative Fläche des Signals / %					
	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴
25P0E	-	-	-	9	46	45
25P10E	-	9	13	3	37	38
25P20E	1	7	17	2	37	36
50P0E	-	-	-	13	45	42
50P10E	-	3	7	6	36	48
50P20E	2	8	17	4	30	39
110P0E	-	-	-	7	47	46
110P10E	-	-	-	10	38	52
110P20E	-	3	4	3	42	48

nalierungsgrad, während der Phenylsiloxyanteil der Substanzen 50P20E und 25P20E nahezu identisch ist (26.8 beziehungsweise 25.2 %, siehe Tabelle 4.12). Auch für die bei 50 °C hergestellten Proben ist der Phenylsiloxyanteil im Synthesegel also niedriger als im anorganisch-organischen Hybridmaterial und kann die bei Probe 50P20E röntgendiffraktometrisch beobachtete Fehlstrukturierung erklären. Dieses Ergebnis wird auch durch den für dieses Material verglichen mit dem PTMOS-freien System verringerten Anteil von Q⁴-Zentren untermauert.

**Abbildung 4.29.** ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 50P0E, (b) 50P10E und (c) 50P20E.

In Abbildung 4.30 sind die ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren der PTMOS-funktionalisierten Proben 110P10E und 110P20E sowie des spezialsilanfreien Referenzmaterials 110P0E dargestellt. Eine quantitative Auswertung der Signalflächen dieser Spektren führt zu überraschenden Ergebnissen und zeigt, dass die Hydrothermalsynthese funktionalisierter Composite in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur vollkommen unterschiedliche Ergebnisse

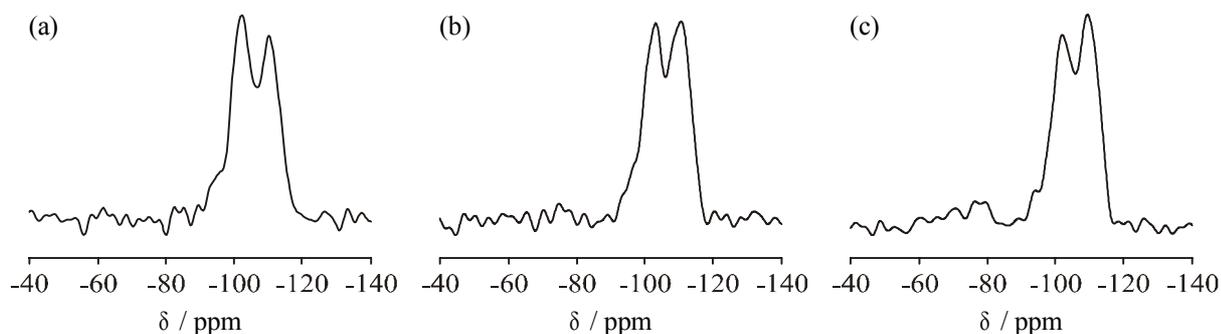


Abbildung 4.30. ^{29}Si -HPDEC-Festkörper-NMR-Spektren von (a) 110P0E, (b) 110P10E und (c) 110P20E.

liefert. Während das Muster der Q-Signale dem der bereits beschriebenen Systeme ähnelt, lassen sich für die mit einem PTMOS-Anteil von 10 Mol-% synthetisierte Probe keine für T-Zentren charakteristischen Signale beobachten. Erst bei einer Erhöhung des TEOS-Spezialsilan-Verhältnisses auf 80:20 treten T^2 - und T^3 -Peaks bei -70.4 sowie -78.9 ppm auf. Die Bestimmung der Signalfläche liefert einen Funktionalisierungsgrad von 6.6 % und liegt damit um etwa 60 % unterhalb des erwarteten Werts (Tabelle 4.12 sowie Tabelle 4.13 auf Seite 173 und Anhang E). Die niedrigen Beladungsgrade der bei 110 °C funktionalisierten Materialien lassen sich möglicherweise mit einer während der basischen Hydrothermalsynthese erfolgenden partiellen Separierung nicht funktionalisierter Siliciumzentren von Phenylgruppen-tragenden Zentren infolge deren unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften erklären. Eine schlüssigere Erklärung liefert ein Modell, nach dem sich anionische Phenylsiloxo-Spezies in den Tensidkopfgruppenbereich oder das Micelleninnere einlagern. Beide Ansätze erklären einleuchtend die röntgendiffraktometrisch sowie sorptionsanalytisch ermittelte hohe Strukturierungsgüte der in Gegenwart von PTMOS hergestellten Proben 110P10E und 110P20E, da beide die kovalente Anbindung der Phenylsiloxo-Gruppe und somit eine Störung des Bildungsmechanismus praktisch ausschließen.

Tabelle 4.13. Summen der Signalflächen für Silicium-T- und Q-Zentren sowie gefundene und erwartete Verhältnisse von Tⁿ : Qⁿ der funktionalisierten Materialien sowie der Referenzproben.

Probenbezeichnung	Σ [relative Signalflächen]		Verhältnis T ⁿ : Q ⁿ	
	Σ T ⁿ	Σ Q ⁿ	gefunden	erwartet
25P0E	0	100	0 : 100	0 : 100
25P10E	21.8	78.2	25 : 90	10 : 90
25P20E	25.2	74.8	30 : 80	20 : 80
50P0E	0	100	0 : 100	0 : 100
50P10E	10.7	89.3	11 : 90	10 : 90
50P20E	26.8	73.2	33 : 80	20 : 80
110P0E	0	100	0 : 100	0 : 100
110P10E	0	100	0 : 90	10 : 90
110P20E	6.6	93.4	6 : 80	20 : 80

4.4 Kombination von Tetraethoxysilan mit verschiedenen Alkyl- und Aryltrialkoxysilanen

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen über den Einfluss hoher Anteile verschiedener Spezialsilane auf den hydrothermalen Strukturierungsprozess vorgestellt. Als Alkyl- und Arylalkoxysilane wurden bei diesen Synthesen (2-Phenylethyl)trimethoxysilan (PETMOS), Benzyltriethoxysilan (BTEOS), Phenyltriethoxysilan (PTEOS), Phenyltrimethoxysilan (PTMOS), Vinyltriethoxysilan (VTEOS) und Octyltrimethoxysilan (OTMOS) verwendet.

4.4.1 Synthese der Compositmaterialien

Die Darstellung der in diesem Abschnitt untersuchten Materialien folgt der unter 4.2.1 beschriebenen Vorgehensweise. Als Tensid wurde C_{14} TMABr in 0.33 M KOH eingesetzt, die Reaktionstemperatur betrug 110 °C und die Synthesedauer lag bei 48 Stunden. In Anhang F sind die Zusammensetzungen aller Synthesen sowie die Gitterkonstanten a der resultierenden Materialien in Übersichten dargestellt; um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate zu ermöglichen, ist die Silicat- und Tensidkonzentration für alle Ansätze identisch, es wird lediglich der Anteil des Spezialsilans variiert. Die Ansatzberechnungen wurden so gestaltet, dass sich ohne den Zusatz eines Spezialsilans eine hexagonal strukturierte Phase bildet. Bei sämtlichen untersuchten Proben handelt es sich um templathaltige Systeme, die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

4.4.2 Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ist zwar eine relativ einfach anwendbare Untersuchungsmethode, erlaubt aber zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 und 4.3 trotzdem eine schlüssige Interpretation der gefundenen experimentellen Daten.

Abbildung 4.31 zeigt die Diffraktogramme hybridischer M41S-Materialien, für die der Spezialsilananteil im Synthesegel zwischen null und 40 Mol-% liegt. Als Aryltrialkoxysilan wurde Phenyltrimethoxy- beziehungsweise Phenyltriethoxysilan verwendet. Überraschend ist zunächst, dass trotz der zum Teil sehr hohen Spezialsilananteile fast ausschließlich gut

strukturierte MCM-41- oder MCM-48-Materialien erhalten werden. Setzt man PTMOS in der hydrothermalen Synthese ein, kann bis zu einem Anteil von etwa 20 - 25 Mol-% eine hexagonale Phase isoliert werden. Wird die Menge an zugesetztem Spezialsilan weiter erhöht, findet eine Umwandlung von MCM-41 in LMU-1 statt. Da LMU-1 als eine fehlgeordnete kubische Phase interpretiert werden kann und folglich eine vergleichbare Grenzflächenkrümmung aufweist, verläuft die beschriebene Umwandlung also unter Erhöhung des Packungsparameters. Sie lässt sich erklären, wenn man sich vor Augen hält, dass durch PTMOS-Hydrolyse erhebliche Mengen an Methanol freigesetzt werden. Anders als durch TEOS-Hydrolyse generierter Ethanol, der durch Eindringen in die Palisadenregion die Grenzflächenkrümmung des silicatischen Hybridmaterials erhöht,^{[FKL91][AMO98][MJT00]} bleiben Methanolköle aufgrund ihrer wesentlich geringeren Hydrophobizität in der wässrigen Phase gelöst und nehmen daher keinen Einfluss auf die Geometrie der anorganisch-organischen Grenzfläche.^[GIB00]

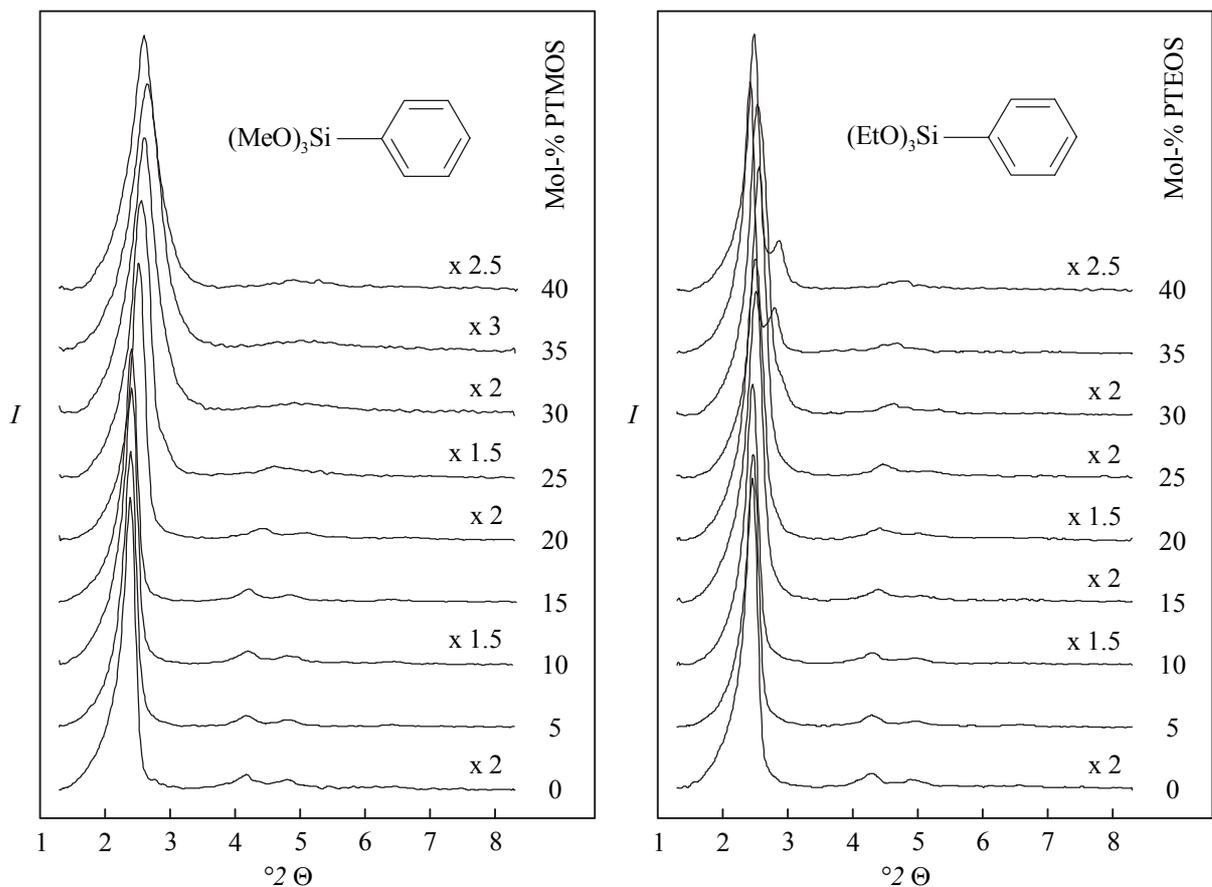


Abbildung 4.31. Röntgen-Pulverdiffraktogramme tensidhaltiger funktionalisierter M41S-Materialien mit einem Spezialsilananteil von null bis 40 Mol-%. Links: Phenyltrimethoxysilan (PTMOS), rechts: Phenyltriethoxysilan (PTEOS).

Setzt man dem Synthesegel als Silicatquelle statt PTMOS dessen Triethoxyanalogon PTEOS zu, wird bei Spezialsilananteilen, bei denen bei der Verwendung von PTMOS ein Übergang $MCM-41 \rightarrow LMU-1$ auftritt, ein Phasenübergang $MCM-41 \rightarrow MCM-48$ beobachtet, der ebenfalls einer Zunahme des Packungsparameters entspricht. Da bei diesen Synthesen jedoch kein Methanol generiert wird, ist eine Interpretation schwierig. Möglicherweise wirken sich schon die bei hohen PTEOS-Anteilen geringeren Mengen an freigesetztem Ethanol hinsichtlich einer Erniedrigung der Grenzflächenkrümmung aus, da sie nach erfolgter PTEOS-Hydrolyse in der Palisadenregion „fehlen“.

Der Einfluss des zugesetzten Spezialsilans scheint gegenüber der Rolle des Alkohols in beiden Systemen von untergeordneter Bedeutung zu sein, da die bei der Untersuchung der Synthesefeldidiagramme mit PTMOS-Zusatz beobachtete Zunahme der Grenzflächenkrümmung – im Fall der mit bis zu 40 Mol-% PTMOS beziehungsweise PTEOS hergestellten Materialien würde man zumindest eine Beibehaltung des Status Quo, also einer hexagonalen Strukturierung der Produkte, erwarten – in den hier diskutierten Arbeiten nicht auftritt.

Vergleichbare Ergebnisse sind für basische Systeme bisher nicht bekannt; eine saure Synthese bei Raumtemperatur beschreibt eine mit steigendem PTEOS-Gehalt erfolgende Umwandlung gemäß $SBA-3 \rightarrow SBA-1 \rightarrow SBA-3 \rightarrow amorphe Phase$.^[GIB00] Da die beobachteten strukturellen Änderungen bei hohen Organoalkoxyanteilen wahrscheinlich durch Phasentrennungen verursacht werden, ist eine Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich einer Variierung der Grenzflächenkrümmung schwierig. Bei niedrigen Funktionalisierungsgraden bewirkt der PTEOS-Zusatz aber offensichtlich eine Abnahme des Packungsparameters und kann in diesem Fall als treibende Kraft der Phasenumwandlung angesehen werden.

Die Diffraktogramme der unter Einsatz von Benzyltriethoxysilan beziehungsweise (2-Phenylethyl)trimethoxysilan hergestellten Proben sind in Abbildung 4.32 dargestellt.* Wird BTEOS als zusätzliche Silicatquelle verwendet, werden mit steigendem Spezialsilananteil zwei Phasenübergänge beobachtet, die beide einer Abnahme der Grenzflächenkrümmung entsprechen: $MCM-41 \rightarrow MCM-48$ sowie $MCM-48 \rightarrow fehlgeordnete Struktur$. Der Einfluss des fehlenden Alkohols ist hier nicht der tragende Effekt bei der Strukturierung der Produkte. Vielmehr bewirkt hier wohl die Einführung eines Methylen-Spacers zwischen den Phenylrest und die Alkoxysilylgruppe, dass der Phenylrest bereits in das hydrophobe Micelleninnere

* Die Strukturierung der jeweiligen Spezialsilan-freien Materialien ist in diesem Fall nicht identisch. Ursächlich hierfür ist eine Labilität des Systems gegenüber äußeren Einflüssen (Rührdauer des Synthesegels, Reaktionszeit).

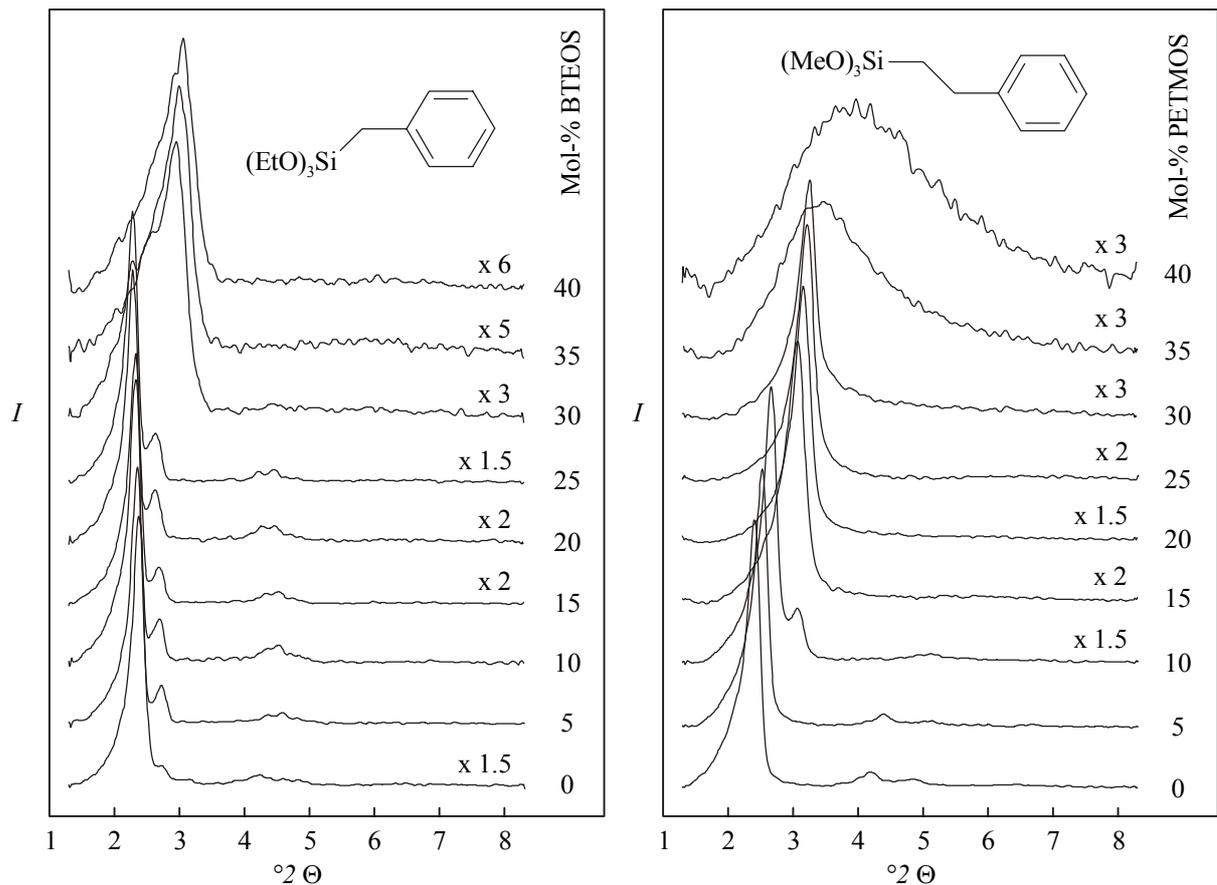


Abbildung 4.32. Röntgen-Pulverdiffraktogramme tensidhaltiger funktionalisierter M41S-Materialien mit einem Spezialsilananteil von null bis 40 Mol-%. Links: Benzyltriethoxysilan (BTEOS), rechts: (2-Phenylethyl)trimethoxysilan (PETMOS).

ragt. Aufgrund der so geschaffenen sterisch anspruchsvollen Situation bildet sich daher – ähnlich wie beispielsweise beim Zusatz des poren-schwellenden Agens Mesitylen zu Synthesegelen – mit zunehmendem BTEOS-Anteil eine Phase mit höherem Packungsparameter.^{[HLP95][HMS96]} Steigt der PTMOS-Anteil auf über 30 Mol-%, wird die micellare Anordnung durch die Phenylethylsiloxygruppierung offensichtlich stark beeinträchtigt und es kommt es zu einer deutlichen Fehlordnung des meso-strukturierten Systems, die sich in einer Zunahme der Reflexbreite äußert. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits früher bei Versuchen zur Porenaufweitung mit Mesitylen beobachtet.^{[BVR92][KLR92]}

Ähnliche Ergebnisse finden sich bei der Verwendung von (2-Phenylethyl)trimethoxysilan, auch in diesem Fall finden die bereits bei BTEOS-Zusatz beobachteten Phasenumwandlungen statt. Sie treten jetzt allerdings schon bei wesentlich geringeren Spezialsilananteilen auf, beispielsweise findet sich der Übergang *MCM-48* → *lamellare Struktur* schon bei 15 Mol-% PETMOS, verglichen mit einem Wert von 30 Mol-% für BTEOS. Dieser Effekt lässt sich durch zwei Umstände schlüssig erklären: erstens ein möglicher Einfluss des generierten

Methanols (siehe oben), zweitens die durch den Ethylenspacer erhöhte Eindringtiefe der Phenylgruppe in den hydrophoben Micellenkern. Ab PETMOS-Anteilen von 35 Mol-% kommt es durch zugesetztes Spezialsilan schließlich zur Ausbildung sehr stark fehlgeordneter Materialien.

Zwei Beispiele für die Verwendung von Alkyltrialkoxysilanen sind in Abbildung 4.33 dargestellt.* Die Modifizierung der M41S-Materialien erfolgte in diesem Fall durch Zusatz von Vinyltriethoxysilan oder Octyltrimethoxysilan zum Synthesegel. Der Einsatz von VTEOS scheint offensichtlich ebenso wie „fehlendes“ Ethanol keinen Einfluss auf die Struktur des gebildeten silicatischen Produkts zu haben und wurde für ein ähnliches System

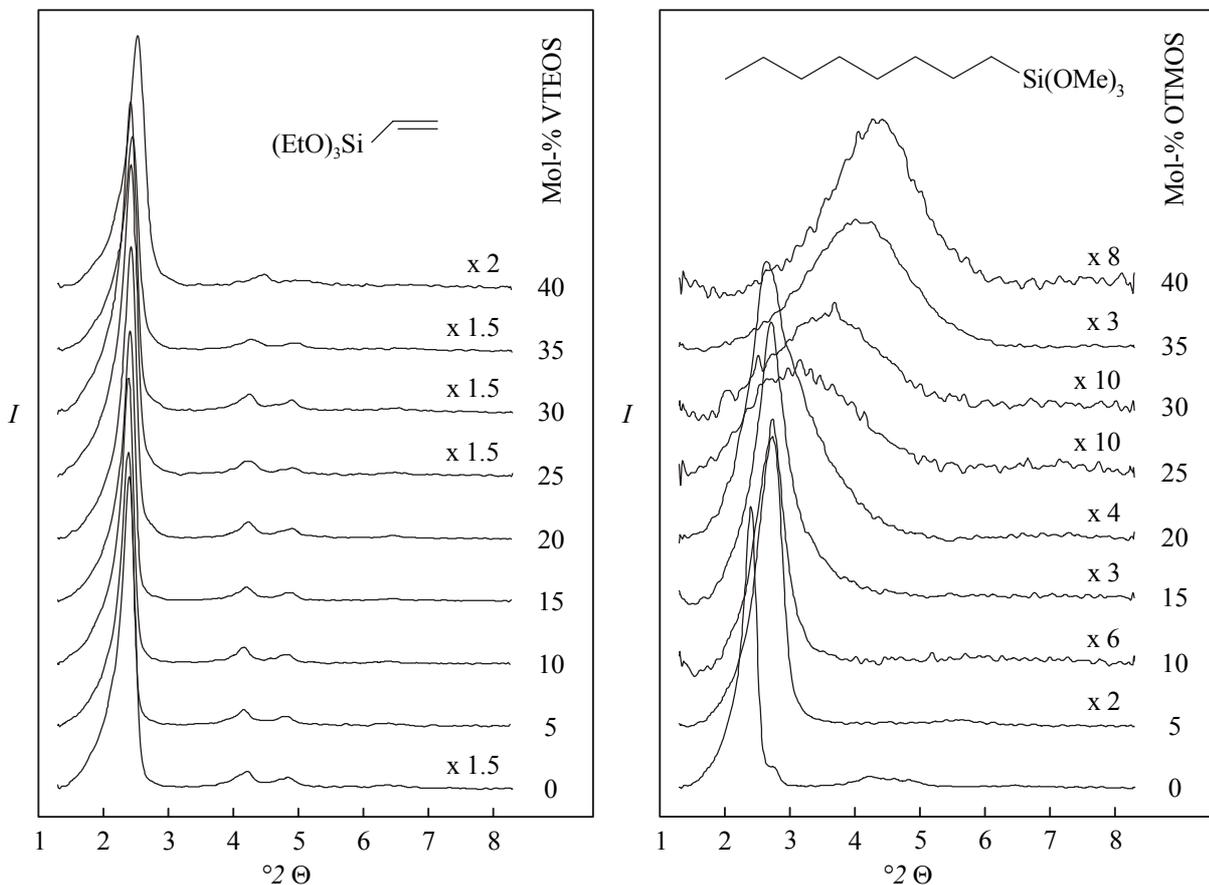


Abbildung 4.33. Röntgen-Pulverdiffraktogramme tensidhaltiger funktionalisierter M41S-Materialien mit einem Spezialsilananteil von null bis 40 Mol-%. Links: Vinyltriethoxysilan (VTEOS), rechts: Octyltrimethoxysilan (OTMOS).

* Die Strukturierung der jeweiligen Spezialsilan-freien Materialien ist in diesem Fall nicht identisch. Ursächlich hierfür ist eine Labilität des Systems gegenüber äußeren Einflüssen (Rührdauer des Synthesegels, Reaktionszeit).

bereits beschrieben.^[LBS97] Ein möglicher Grund hierfür kann im geringen Platzbedarf der Ethylengruppe liegen; die zweite Erklärung knüpft an das in Abschnitt 4.2 beschriebene Modell an, nach dem der eingeführte Rest infolge sterischer Effekte den Kopfgruppenplatzbedarf der Tensidmoleküle erhöht und damit die Bildung stark gekrümmter Grenzflächen bewirkt.

Ersetzt man die Silicatquelle TEOS sukzessive durch Octyltrimethoxysilan, so bildet sich schon bei einem molaren OTMOS-Anteil von nur 5 % eine lamellare, nicht extraktionsstabile Struktur aus. Dieses Verhalten entspricht wiederum einer Einlagerung des langkettigen Octylrests in das Micelleninnere und einer Erhöhung des Packungsparameters. Erhöht man die Menge an Speziälsilan auf mehr als 20 Mol-%, wird aufgrund einer starken Beeinflussung der micellaren Aggregate wie schon bei der Verwendung von PETMOS eine stark fehlgeordnete, lamellare Struktur isoliert. Ein ähnlicher Einfluss der Octylsiloxygruppe auf den Strukturierungsprozess silicatischer Mesophasen wurde von mehreren Forschergruppen bereits für Synthesen bei Raumtemperatur beschrieben.^{[BSM96][SBM96][BLF99][MP00]}

4.5 Zusammenfassende Diskussion

Der Einfluss von Spezialsilanen auf den Strukturierungsprozess silicatischer Compositmaterialien lässt sich generell als Erhöhung oder Erniedrigung der Grenzflächenkrümmung zwischen anorganischer und organischer Matrix interpretieren. In Abbildung 4.34 sind mögliche Anordnungen skizziert, die prinzipiell eine Variation der Grenzflächenkrümmung beziehungsweise des Packungsparameters bewirken können.

Die in den Abschnitten 4.2 sowie 4.3 und 4.4 vorgestellten Ergebnisse lassen sich auf dieser Basis wie folgt zusammenfassen:

- 1) In Synthesefelddiagrammen, die mit einem Gemisch von TEOS:PTMOS (im Verhältnis 90:10) als Silicatquelle erstellt wurden, lassen sich im Vergleich mit unter identischen Bedingungen, allerdings mit TEOS als alleiniger SiO₂-Quelle konstruierten Synthesefelddiagrammen eine Reihe von Änderungen beobachten, die einer Zunahme der Grenzflächenkrümmung zwischen anorganischer und organischer Spezies entsprechen.
- 2) Die systematische Untersuchung von phenylsiloxyhaltigen Materialien, die durch hydrothermale Behandlung eines Synthesegels mit einem PTMOS-Gehalt von 10 beziehungsweise 20 Mol-% erhalten wurden, belegt, dass der Funktionalisierungsgrad der isolierten Produkte bei niedrigen Reaktionstemperaturen hoch ist und zu teilweise extraktionsinstabilen mesoporösen Phasen führt, während mit steigender Synthesetemperatur der Anteil kovalent gebundener Phenylsiloxygruppen deutlich abnimmt und Materialien mit hoher Strukturierungsgüte und sehr guter Extraktionsstabilität gebildet werden.

Kombiniert man die Ergebnisse aus 1) und 2), so ergibt sich folgendes Modell: Da der Einfluss der Spezialsilane auf den Strukturierungsprozess beträchtlich ist und eine Zunahme der Grenzflächenkrümmung bewirkt, lassen sich die in Abbildung 4.34 (a) und (b) skizzierten Fälle ausschließen. Beide beschreiben Anordnungen, in denen eine Verringerung des Kopfgruppenplatzbedarfs der Tenside durch den Einschub von Phenylsiloxyeinheiten und eine damit einhergehende Abnahme der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen realisiert wird. Dies resultiert in Compositen mit erhöhten Packungsparametern. Abbildung 4.34 (a) verdeutlicht diesen Effekt für anionische Phenylsiloxy-Spezies, Abbildung 4.34 (b) für kovalent gebundene, aromatische Reste. In beiden Anordnungen ist der sterische Einfluss der Phenylgruppe auf das hydrophobe Volumen des Micellenkerns gering.

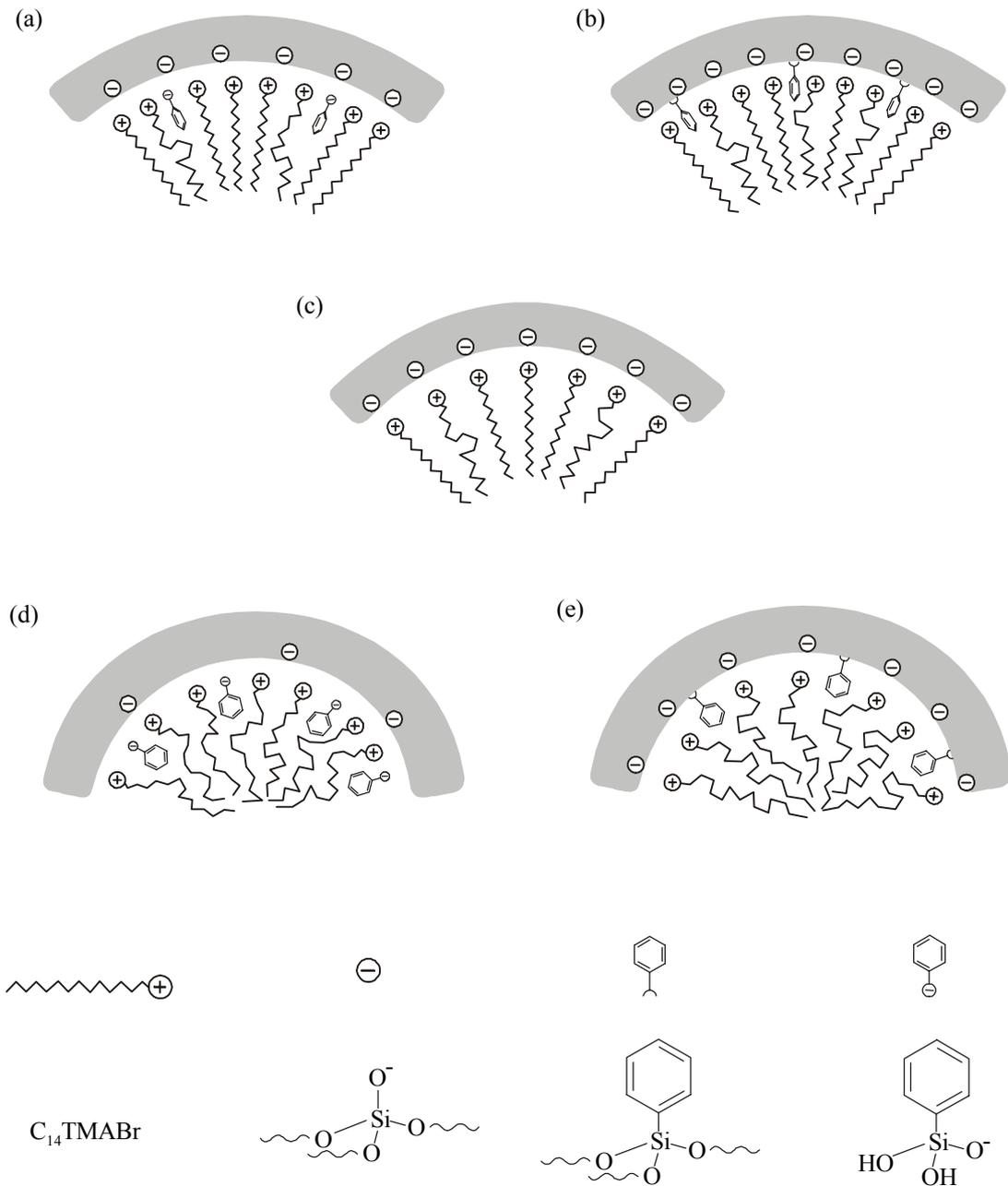


Abbildung 4.34. Mögliche Wechselwirkungen von Phenylsiloxyeinheiten mit tensidischen Kopfgruppen in der anorganisch-organischen Grenzschicht, die zu einer Veränderung der Grenzschichtkrümmung führen können. Wie in (a) ionisch beziehungsweise (b) kovalent gebunden vorliegende Phenylsiloxygruppen bewirken eine Abnahme, die entsprechend (d) ionisch beziehungsweise (e) kovalent gebunden vorliegenden Phenylsiloxygruppen führen zu einer Erhöhung der Grenzflächenkrümmung. (c) Spezialsilanfreies M41S-Material.

Die Abbildungen 4.34 (d) sowie (e) zeigen die Situation an der Grenzfläche für den Fall, dass die Geometrie der Grenzfläche stärker durch den sterischen Einfluss der Phenylsiloxyeinheit beeinflusst wird als durch eine Reduzierung der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Tensidkopfgruppen. Aus beiden Modellen resultiert daher unabhängig von der Natur der Phenylsiloxyeinheit (anionisch oder kovalent gebunden) eine

Zunahme der Grenzflächenkrümmung. Entsprechend 2) ist die Arylsiloxyeinheit bei hohen Reaktionstemperaturen jedoch nur zu einem geringen Prozentsatz kovalent gebunden, weswegen Abbildung 4.34 (e) ebenfalls praktisch ausgeschlossen werden kann. Für die anorganisch-organische Grenzschicht ergibt sich also ein Arrangement, das in Einklang mit den experimentellen Resultaten am besten mit der in Abbildung 4.34 (d) dargestellten Anordnung beschrieben werden kann, einem Modell, das sich ebenfalls zur Interpretation der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Arbeiten heranziehen lässt. Wird die Synthese von Compositmaterialien hingegen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, lässt sich NMR-spektroskopisch ein hoher Anteil von Silicium-T-Zentren nachweisen. In diesem Fall wird die Situation an der Grenzfläche daher gut durch die in Abbildung 4.34 (e) dargestellte Anordnung veranschaulicht.

Zusätzlich unterstützt wird die oben beschriebene These durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit der direkten Funktionalisierung mesostrukturierter Materialien beschäftigen (siehe Abschnitt 4.1). Abgesehen von einer Ausnahme, der Synthese eines phenylfunktionalisierten Systems mit kubischer MCM-48-Struktur,^[HFL99] führt der Einsatz von Organoalkoxysilanen ausschließlich zur Bildung von Materialien mit hohen (MCM-41, SBA-3, SBA-15) oder höchsten (SBA-1) Grenzflächenkrümmungen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Forschungsergebnisse wurden in ähnlicher Form in der Literatur bisher nicht beschrieben. Eine Auswertung der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Veröffentlichungen zu diesem Themenkomplex zeigt jedoch einige Parallelen zwischen eigenen Arbeiten und den Arbeiten anderer Forschergruppen. Da unterschiedliche Alkyl- oder Aryl-funktionalisierte Silicatprecursoren zum Teil drastische Variationen der Struktur des modifizierten Produkts verursachen (siehe Abschnitt 4.4), muss eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse auf das genau untersuchte Synthesystem TEOS/PTMOS beschränkt bleiben. Während die Synthese BTEOS- oder PETMOS-funktionalisierter Composite bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde, existieren eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Anbringung von Phenylresten an den Porenwänden mesostrukturierter Materialien beschäftigen. Mit Ausnahme einer Veröffentlichung, die eine templatdirigierte, basische Hydrothermalsynthese von MCM-48 bei 100 °C aus einem Gemisch von TEOS und PTEOS (molares Verhältnis 90:10) beschreibt, in der jedoch keine Quantifizierung des Einbaugrades vorgenommen wurde, erfolgten fremde Untersuchungen ohne Ausnahme bei Raumtemperatur. Da diese zum Teil im sauren Milieu^{[BLF99][GIB00]} oder unter Einsatz neutraler Template wie Octylamin durchgeführt wurden,^[MP00] ist eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse nur

unter Einschränkungen möglich. Eine Reihe von Arbeiten beschreiben die Darstellung Phenyl-funktionalisierter Materialien bei Raumtemperatur im basischen Reaktionsmedium.^{[BSM96][SBM96][BSW98][BSW98-2][HFL99]} Die röntgendiffraktometrischen Daten weisen darauf hin, dass die strukturelle Qualität der Produkte infolge einer Extraktion der Tensidmoleküle mit steigendem Anteil von PTEOS im Synthesegel abnimmt.^{[BSM96][SBM96]} Diese Ergebnisse decken sich ebenso wie die ²⁹Si-NMR-spektroskopische Quantifizierung von Silicium-T- und Silicium-Q-Zentren mit den Resultaten der eigenen Untersuchungen. Obwohl die Verläufe der Stickstoffsorptionsisothermen^{[SBM96][BSW98][BSW98-2]} sich ähneln und zum Teil auf eine Mikroporosität der Proben deuten, zeigen die Fremdmaterialien eine verglichen mit den hier vorgestellten Arbeiten auffällig höhere spezifische Oberfläche.

Der geringe Ordnungsgrad Octyl-funktionalisierter Materialien konnte für ein vergleichbares Synthesesystem bestätigt werden. Die mit 20 Mol-% OTEOS hergestellte Probe wies nur einen Reflex auf und besaß nach der Extraktion röntgenamorphen Charakter.^{[BSM96][SBM96]} Wurde eine vergleichbare Synthese im sauren Milieu durchgeführt, entstand ebenfalls ein fehlgeordnetes Produkt mit nur einem Röntgenreflex.^[BLF99] Die Verwendung von Octylamin als Templat erlaubt die Darstellung eines extraktionsstabilen Composites. Auch in diesem Fall entsteht allerdings ein fehlgeordnetes Produkt mit HMS-Struktur und einem wurmartigen Porensystem.^[MP00]

Auch die Arbeiten zu Vinyl-funktionalisierten Compositen wurden in ähnlicher Form in der Literatur beschrieben und führen zu extraktionsstabilem Material mit gut ausgebildeter MCM-41-Struktur.^[LBS97]

Die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Synthesefelddiagramme sind in Abbildung 4.35 zusammengefasst. Die bei einigen SFDs auffallenden Ähnlichkeiten in Größe und Position der Synthesefelder einzelner Phasen sind mit Doppelpfeilen gekennzeichnet. Diese „Schrägbeziehungen“ lassen sich in drei Fällen beobachten. Für eine Synthesedauer von zwei Tagen finden sich Analogien zwischen dem bei 90 °C mit TEOS und dem bei 110 °C mit TEOS und PTMOS erstellten Diagramm sowie den SFDs, für die TEOS bei 110 °C beziehungsweise TEOS und PTMOS bei 130 °C umgesetzt wurden. Ebenfalls große Ähnlichkeiten weisen die Synthesefelddiagramme auf, die mit TEOS und PTMOS bei 110 °C und vier Tagen Reaktionsdauer sowie bei 130 °C und einer Synthesezeit von zwei Tagen erstellt wurden.

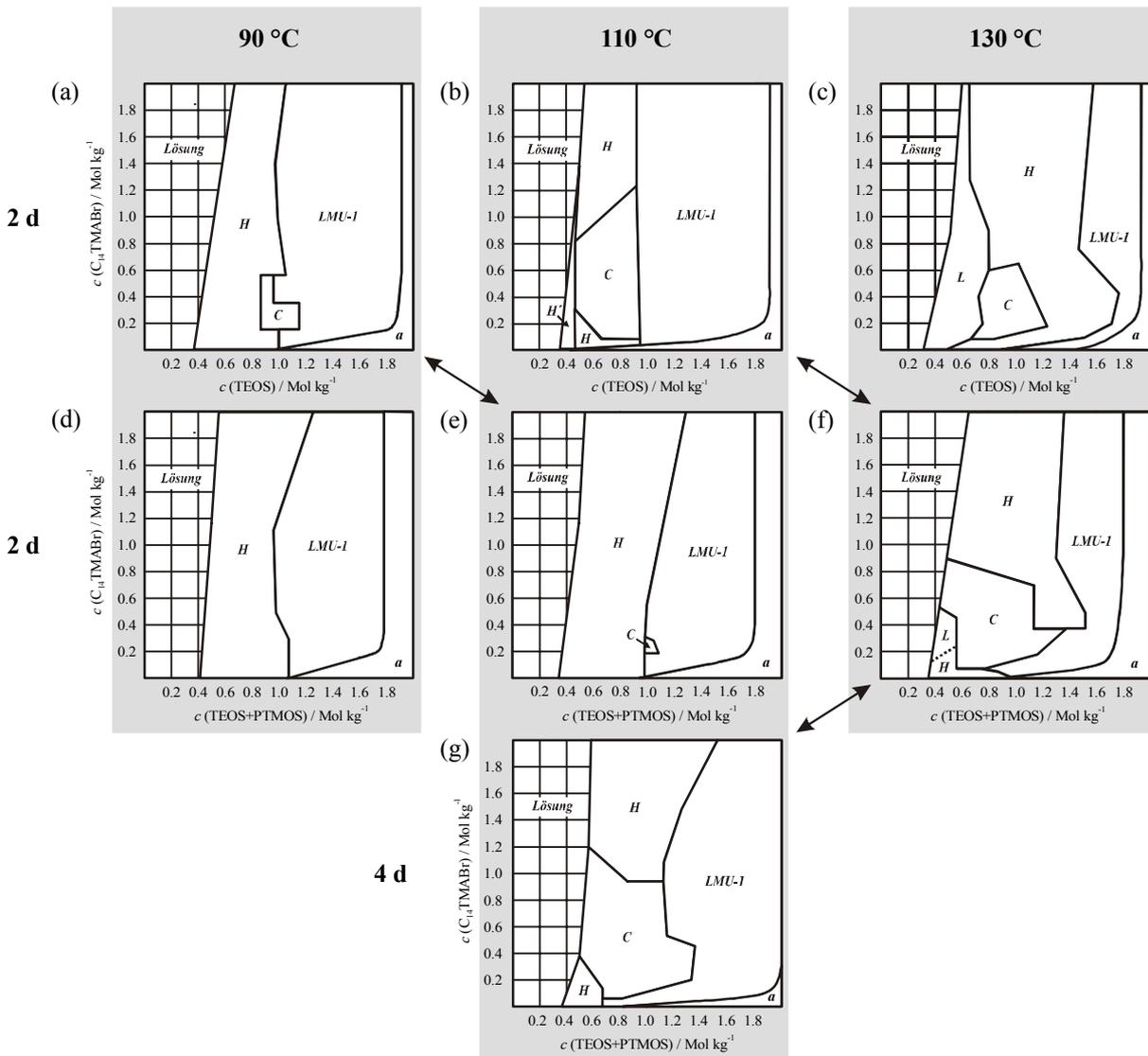


Abbildung 4.35. Übersicht über die bei 90, 110 sowie 130 °C mit $C_{14}TMABr$ sowie 0.33 M KOH hergestellten Synthesefelddiagramme. (a), (b), (c): Silicatquelle 100 Mol-% TEOS, Synthesedauer zwei Tage; (d), (e), (f): Silicatquelle TEOS + PTMOS im molaren Verhältnis 90 : 10, Synthesedauer zwei Tage; (g) Silicatquelle TEOS + PTMOS im molaren Verhältnis 90 : 10, Synthesedauer vier Tage. Die Doppelpfeile deuten Querbeziehungen zwischen einzelnen SFDs an; Erläuterungen im Text.

Diese Ergebnisse belegen die stark kinetisch kontrollierte Synthese von M41S-Materialien und lassen sich unter Berücksichtigung der oben vorgestellten Interpretationen mit Hilfe des in Abbildung 4.36 dargestellten Diagramms qualitativ erklären. Ausgehend von einem spezialilanfreien Synthesegel erfolgt, gesteuert im wesentlichen durch die Reaktionstempe-

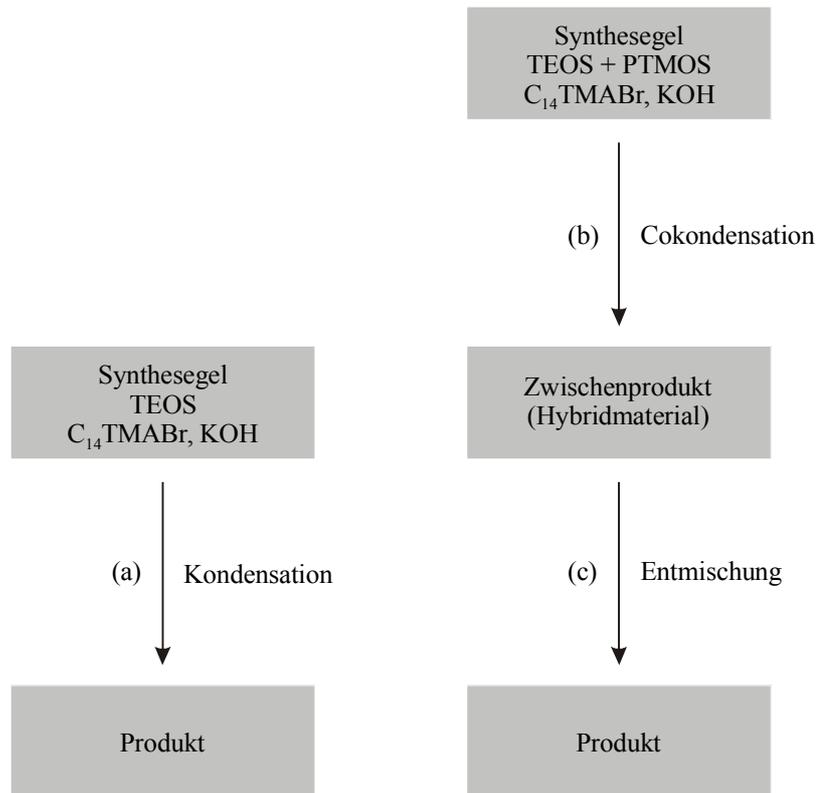


Abbildung 4.36. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Synthese von M41S-Materialien. Als Silicatquelle kommen TEOS (links) sowie eine Mischung von TEOS + PTMOS (rechts) zur Anwendung. Erläuterungen im Text.

ratur sowie die Synthesedauer,^{*} die Kondensation silicatischer Spezies und die Ausbildung eines mesostrukturierten Produkts (Abbildung 4.36 a). Eigene Untersuchungen deuten darauf hin, dass eine Erhöhung der Reaktionsdauer bei niedrigen Reaktionstemperaturen dabei nur einen marginalen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Materials hat.

Wird die Synthese in Gegenwart des Spezialsilans PTMOS durchgeführt, entsteht das Produkt offensichtlich in zwei Schritten. Durch Cokondensation der beiden Silicatquellen TEOS und PTMOS wird zunächst ein anorganisch-organisches Hybridmaterial gebildet (Abb. 4.36 b). Wie die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Untersuchungen gezeigt haben, ist der Anteil kovalent gebundener Phenylsiloxyspezies in diesem Composit dabei umso größer je niedriger die Reaktionstemperatur ist; bei Temperaturen zwischen 90 und 130 °C ist davon auszugehen, dass die durch Hydrolyse von PTMOS gebildeten Spezies entsprechend Abbildung 4.34 (d) im Compositmaterial vorliegen. Anschließend findet dann offensichtlich eine Entmischung

* Die Struktur der gebildeten Produkte wird natürlich auch durch die Basizität des Reaktionsmediums beeinflusst. Da sämtliche Synthesefeldiagramme unter Verwendung von 0.33 M KOH erstellt wurden, wird dieser Parameter in der Diskussion nicht behandelt.

von Silicium-T-Zentren und Silicium-Q-Kernen statt (Abb. 4.36 c). Dieser Vorgang kann durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder eine Verlängerung der Synthesedauer provoziert werden und erklärt die in Abbildung 4.35 skizzierten Schrägbeziehungen zwischen einzelnen Synthesefelddiagrammen: Bei gleicher Synthesedauer ist in Gegenwart des Spezialsilans eine höhere Temperatur notwendig, die zu einer Beschleunigung der Strukturbildung führt und den verlangsamenden Einfluss des Entmischungsschrittes ausgleicht.

4.6 Synthese und Einbau eines alkoxy-substituierten Azofarbstoffs

Die chromophore Azogruppe $-N=N-$ ist namensgebend für eine große Gruppe organischer, anorganischer und metallorganischer Verbindungen. In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Eigenschaften aromatischer Azofarbstoffe mit der allgemeinen Formel $Aryl-N=N-R$ ($R = Aryl$, Heteroaryl oder $-CH=C(OH)-Alkyl$) beschrieben. Diese Farbstoffklasse stellt mit etwa der Hälfte den Hauptanteil der gesamten Farbstoffproduktion. Ihre Synthese ist verhältnismäßig einfach und aufgrund einer breiten Variationsmöglichkeit der Edukte lassen sich Azofarbstoffe mit unterschiedlichsten spektroskopischen und physikochemischen Eigenschaften (Hydrophilie und Hydrophobie) sowie hoher Lichtechtheit herstellen.

Neben den historisch geläufigen Bezeichnungen *Azoverbindung* oder *Azobenzol* existieren außerdem die hinsichtlich einer systematischen Nomenklatur korrekten Bezeichnungen *Diazen* oder *1,2-Phenyldiazen* (IUPAC, Chemical Abstracts) sowie *Phenylazobenzol* (Genfer Nomenklatur).

Die Azogruppe ist isoster zur Ethylengruppe, daher lassen sich Azobenzole mit Stilbenen vergleichen. Sie besitzen zwei stabile stereochemische Konfigurationen, die mit *cis* und *trans* (beziehungsweise *Z* und *E*) bezeichnet werden (Abbildung 4.37). Sowohl das *trans*- als auch das thermodynamisch instabilere *cis*-Isomer konnten isoliert und charakterisiert werden.^{[H37][R39]} Die Isomerisierung ist reversibel und wird durch Licht oder Wärme induziert, weshalb man in diesem Zusammenhang auch von photochromen Eigenschaften spricht. Der Schaltvorgang wurde in vielen Übersichtsartikeln untersucht^{[W55][RB71][G72]} und lässt eine Anwendung von Azofarbstoffen in optisch schaltbaren Systemen denkbar werden.^{[R90][AKS92][WNR98]} Zur Synthese und den spektroskopischen Eigenschaften von Azoverbindungen sind zwei ausführlichen Bücher erschienen.^{[Z61][Z87]}

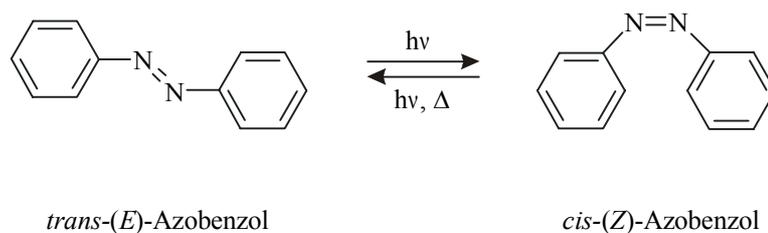


Abbildung 4.37. *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzol.

4.6.1 Spektroskopische Eigenschaften von Azofarbstoffen

4.6.1.1 Allgemeiner Überblick

Die Absorptionsspektren aromatischer Azoverbindungen weisen drei charakteristische Banden auf. Dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang wird die langwelligste Bande zugeschrieben, die auch als „Azo-Bande“ bezeichnet wird und keinerlei Schwingungsstruktur besitzt. Da $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge in planaren Molekülen symmetrieverboten sind, weist diese Bande nur geringe Intensität auf. Die dennoch beobachtete Intensität lässt sich durch eine Kopplung des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs mit dem benachbarten erlaubten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang oder durch eine Abweichung von der planaren Atomanordnung erklären. Zu kürzeren Wellenlängen verschoben liegt die $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande, der bei Azoverbindungen intensivste Übergang. Er besitzt häufig eine Schwingungsfeinstruktur, die durch die symmetrische Streck-schwingung der (-N=N-)-Gruppe verursacht wird. Eine weitere, energetisch am höchsten liegende Bande, wird dem $\phi\text{-}\phi^*$ -Übergang* zugeschrieben.^[G72] Abbildung 4.38 zeigt als Beispiel das UV-vis-Spektrum von 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol in ethanolischer Lösung mit der Zuordnung der beobachteten Banden.

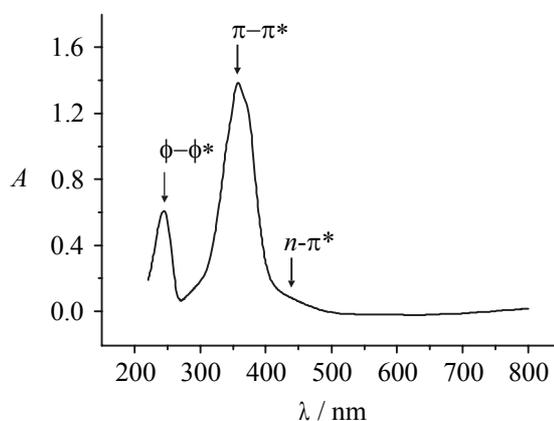


Abbildung 4.38. UV-vis-Absorptionsspektrum von 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol in ethanolischer Lösung.

Die UV-vis-Absorptionsspektren von Azoverbindungen werden in hohem Maß durch die Art des verwendeten Lösungsmittels sowie eine eventuell vorhandene Aggregation von mehreren Molekülen bestimmt. Abbildung 4.39 zeigt die UV-vis-Spektren des Azofarbstoffs

* Die Bezeichnung ϕ -Orbital wird für π - beziehungsweise π^* -Orbitale verwendet, die in den Phenylringen lokalisiert sind.

$C_{10}AzoC_6TMABr$ ($CH_3(CH_2)_9-O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-O-(CH_2)_6-N^+(CH_3)_3Br^-$) gemessen in Transmission (ethanolische und wässrige Lösung) sowie in diffuser Reflexion (Mischung des silicatischen Compositmaterials dieses Farbstoffs mit $BaSO_4$). In Abhängigkeit von der „Umgebung“ des Azofarbstoffs ergeben sich in den Spektren insbesondere im Hinblick auf die intensivste Bande, den $\pi-\pi^*$ -Übergang, erhebliche Verschiebungen. Wie Untersuchungen an

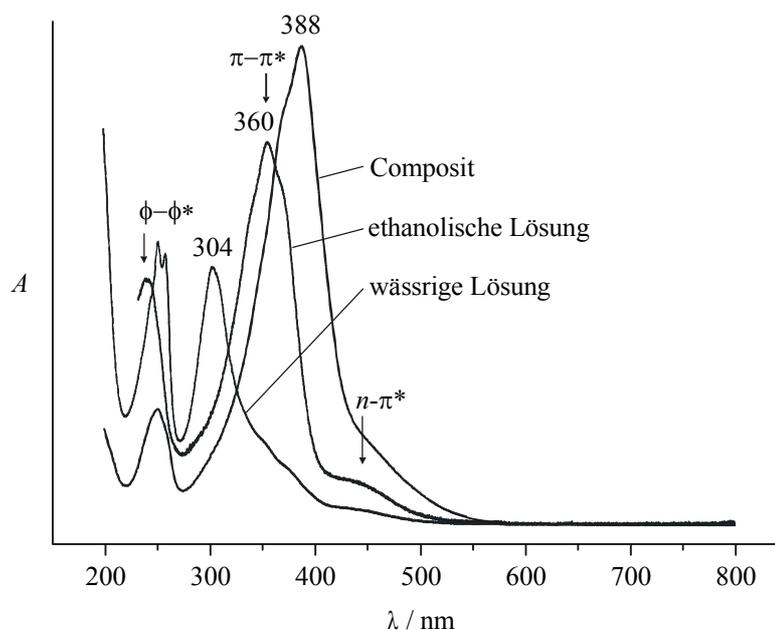


Abbildung 4.39. UV-vis-Absorptionsspektren des amphiphilen Azofarbstoffs $C_{10}AzoC_6TMABr$ in wässriger und ethanolischer Lösung (gemessen in Transmission) sowie eingebaut in ein silicatisches Composit (gemessen in diffuser Reflexion). Das Compositmaterial wurde durch hydrothermale Umsetzung des Azofarbstoffs mit TEOS in 0.33 M KOH hergestellt.^[G99]

wässrigen Lösungen und dünnen Filmen von amphiphilen Azofarbstoffen zeigen, hängt die Form der Absorptionsspektren stark von der Aggregation der Farbstoffmoleküle ab.^{[KOS81][SAK83][SA95]} Da das Azobenzolchromophor in verdünnter ethanolischer Lösung aufgrund eines fehlenden permanenten Dipolmomentes isoliert vorliegt und daher keine ausgeprägten Solvenseffekte zeigt, werden Veränderungen in den Absorptionsspektren intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Verbandes von Farbstoffmolekülen zugeschrieben. Der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen lichtabsorbierenden Spezies auf ihre spektroskopischen Eigenschaften lässt sich detailliert mit dem

Konzept der Molekülexcitonen* beschreiben,^[F31] dessen Weiterentwicklung ermöglicht eine Deutung von spektroskopischen Beobachtungen an Farbstoffaggregaten, Molekulkristallen sowie Membranen und Filmen.^{[K63][MK64]} Die Ergebnisse von UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen, die in unserem Arbeitskreis an Azotensid-Siliciumdioxid-Compositen durchgeführt wurden,^{[G99][O00]} konnten mit Hilfe dieses Modells interpretiert werden.

Stark verkürzt lassen sich die Ergebnisse der oben erwähnten Konzepte wie folgt beschreiben: Um spektroskopische Effekte beobachten zu können, ist das Auftreten eines Übergangsdipolmoments nötig. Dieses ist für die chromophore Einheit eines Azotensids in Abbildung 4.40 dargestellt. Sind in einem Aggregat von Farbstoffmolekülen die Übergangsdipolmomente der dieses Aggregat bildenden Moleküle parallel zueinander angeordnet (die Übergangsdipole liegen dann Seite an Seite), so findet bei einer elektronischen Anregung ein

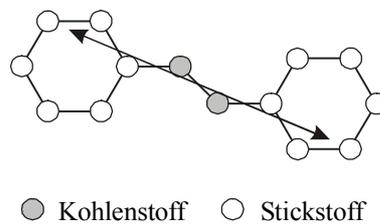


Abbildung 4.40. Chromophore Einheit eines Azotensidmoleküls mit eingezeichnetem Übergangsdipolmoment (Doppelpfeil).

Übergang statt, der gegenüber der Absorption des isolierten Chromophors hypsochrom verschoben ist. Das Absorptionsmaximum der resultierenden Bande findet sich also bei kürzeren Wellenlängen. Eine Anordnung von Molekülen, die eine derartige Bandenverschiebung bewirkt, wird als *H*-Aggregat bezeichnet. Der gegenteilige Effekt wird bei den sogenannten *J*-Aggregaten beobachtet. In diesem Fall sind die Chromophore in einer Art und Weise angeordnet, die eine starke Neigung der Übergangsdipolmomente gegen die Molekülverbindungsline nach sich zieht. Dann erfolgt die elektronische Anregung bei niedrigerer Energie als bei einem Monomeren. Im Absorptionsspektrum wird dies durch eine bathochrome Verschiebung (Verschiebung zu größeren Wellenlängen) des Absorptionsmaximums sichtbar. Die Aufnahme von UV-vis-Spektren kann also Informationen über die geometrische Anordnung von Farbstoffmolekülen liefern. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums eines Farbstoff-Siliciumdioxid-Composit in Abhängigkeit von der Neigung der

* Unter Excitonen versteht man allgemein elektronisch angeregte Zustände, die über eine kondensierte Phase delokalisiert sind.

Farbstoffmoleküle gegen die Verbindungslinie ihrer Zentren fasst Abbildung 4.41 für amphiphile Azofarbstoffe zusammen.^[G99]

Neben hypso- und bathochromen Effekten sind Aggregationen von Chromophoren auch für zwei weitere spektroskopisch nachweisbare Effekte ursächlich: eine Abnahme der Absorptionsbandenintensität beim Vorliegen von *H*-Aggregaten (Hypochromie) sowie eine Zunahme der Absorptionsbandenintensität bei der Untersuchung von *J*-Aggregaten (Hyperchromie).

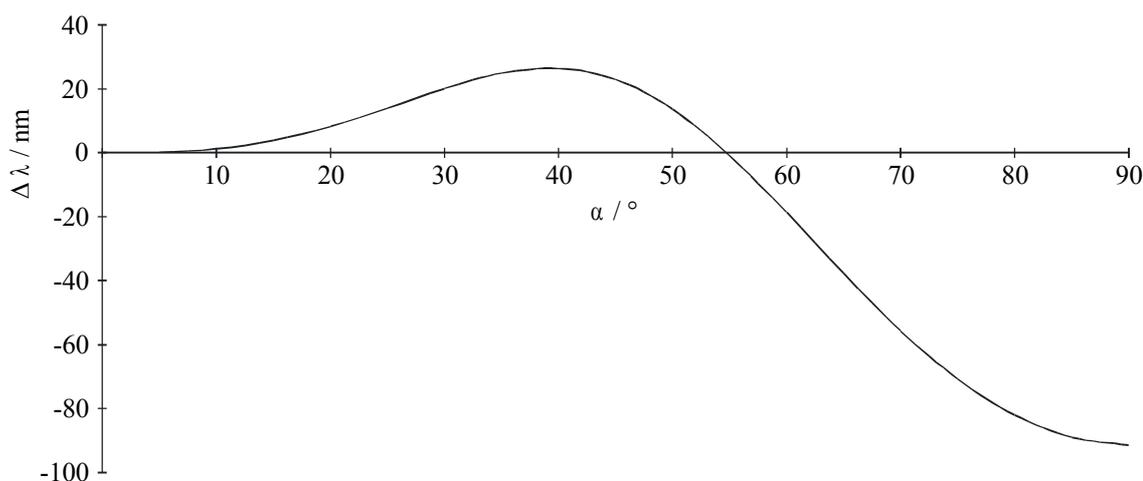


Abbildung 4.41. Verschiebung des Absorptionsmaximums der UV-vis-Bande in Aggregaten amphiphiler Azofarbstoffe (bezogen auf die Monomerenbande bei 358 nm) in Abhängigkeit vom Neigungswinkel α , den die Moleküle gegen die Verbindungslinie ihrer Zentren einnehmen.^[G99]

Wird die Azogruppierung von Azofarbstoffen protoniert, kommt es in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad zu starken Veränderungen hinsichtlich des Absorptionsverhaltens. Da die nichtbindenden Elektronen am Stickstoffatom eine σ -ähnliche Bindung mit den Protonen eingehen, wird der n - π^* -Übergang nicht mehr beobachtet. Die intensive π - π^* -Bande wird gleichzeitig um etwa 110 nm nach großen Wellenlängen verschoben. Da die beiden Azostickstoffatome jedoch nur eine sehr geringe Basizität aufweisen und beispielsweise in 33 %iger Schwefelsäure erst die Hälfte aller Azogruppierungen protoniert ist, findet sich bei den in dieser Arbeit untersuchten protonierten Materialien die π - π^* -Bande neben dem entsprechenden rotverschobenen Übergang auch bei der ursprünglichen Wellenlänge.^{[R67][R73]} In Abbildung 4.42 sind die UV-vis-Absorptionsspektren von unprotoniertem und protoniertem 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol dargestellt.

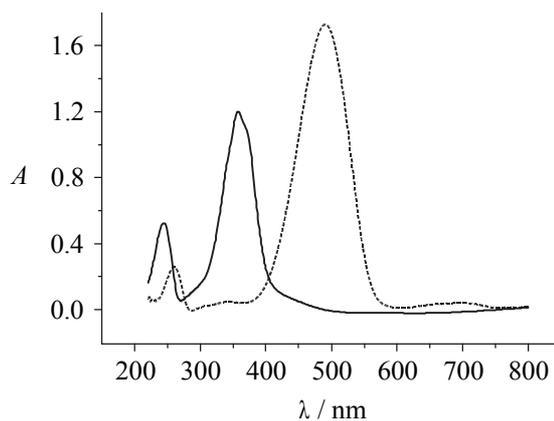


Abbildung 4.42. UV-vis-Absorptionsspektren von 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol in ethanolischer Lösung (durchgezogene Linie) sowie in konzentrierter Schwefelsäure (gestrichelte Linie).

4.6.1.2 *cis-trans*-Isomerisierung

Die Isomerisierung von Azobenzolen gemäß Abbildung 4.37 kann durch Licht erfolgen. Eine Umwandlung von *trans*-Azobenzol in die *cis*-Form lässt sich beispielsweise durch Einstrahlung von UV-Licht in den π - π^* -Übergang erreichen. Umgekehrt führt die Einstrahlung von Licht mit der Wellenlänge des n - π^* -Übergangs zu einer Rückisomerisierung von *cis* nach *trans*. Da die *cis*-Form von Azobenzolen thermodynamisch instabiler ist als die *trans*-Form, findet des weiteren eine thermisch induzierte Umwandlung dieses Isomeren in die *trans*-Form statt. Der Grund hierfür ist in sterischen Spannungen im *cis*-Azobenzol zu sehen. Da dieses durch eine Aktivierungsenergie von etwa 85 bis 100 kJ Mol⁻¹[TF67] kinetisch stabilisiert ist, ist jedoch eine Isolierung möglich. Bestrahlt man *trans*-Azobenzol über einen längeren Zeitraum hinweg, so stellt sich als photostationärer Zustand ein Gleichgewicht ein. Die Lage dieses Gleichgewichts ist abhängig von den Geschwindigkeiten der photoinduzierten Isomerisierung und der thermischen Rückreaktion („Dunkelreaktion“).

Der Isomerisierung liegt entweder ein Rotations- oder ein Inversionsprozess zugrunde. In ersterem Fall findet eine 180°-Drehung eines Phenylrings um die N-N-Verbindungsline statt, wobei eine nichtlineare Zwischenstufe durchlaufen wird. Im alternativen Inversionsmechanismus kann man sich ein Stickstoffatom als Scharnier vorstellen, um das sich der gebundene Phenylring um 120° dreht. In diesem Prozess behält das Farbstoffmolekül seine Planarität bei. Während der Inversionsmechanismus für die thermische Isomerisierung als allgemein anerkannt gilt, erfolgt die Photoisomerisierung von Azoverbindungen in Abhängigkeit vom jeweiligen angeregten Zustand gemäß verschiedenen Wegen.^{[R90][R90-2]} So wird ein

Inversionsmechanismus für Azobenzole im $n\text{-}\pi^*$ -Zustand bevorzugt, während die Isomerisierung aus dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Zustand über die Rotation führt.

Trans-Azobenzol ist im Gegensatz zum *cis*-Isomeren, in dem ein Phenylring aufgrund sterischer Wechselwirkungen aus der Molekülebene gedreht ist, planar gebaut. Diese geometrischen Voraussetzungen führen zu einem unterschiedlichen spektroskopischen Verhalten beider Isomere: Während der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang bei *trans*-Azobenzol symmetrieverboten ist, führt der nicht-planare Bau des *cis*-Azobenzols zu einer Aufhebung des Symmetrieverbots und zu einer Erhöhung der Intensität dieses Übergangs um etwa das dreifache.^[G72] Der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des *cis*-Isomeren ist schwächer als bei der entsprechenden *trans*-Verbindung und leicht blauverschoben.

Die photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzolen ist mit einer signifikanten Änderung der Molekülgeometrie und der spektroskopischen Eigenschaften verbunden. Aus diesem Grund bietet sich diese Farbstoffklasse zur Entwicklung neuer Funktionsmaterialien an. Denkbar ist beispielsweise eine Verwendung des Farbstoffs als molekularer Schalter im Nanometerbereich. Eine geeignete Funktionalisierung der beiden Azobenzol-Phenylgruppen sollte zum einen den Einsatz des Produkts in einer hydrothermalen Synthese silicatischer Mesostrukturen ermöglichen und gleichzeitig eine kovalente Anbindung der Azogruppierung bewirken; durch die Bestrahlung des Hybridmaterials mit ultraviolettem Licht und die so induzierte Isomerisierung zur *cis*-Verbindung ließe sich dann zum Beispiel die Steuerung von Diffusionsvorgängen in den mesoporösen Strukturen realisieren.

In den folgenden Abschnitten wird die Synthese und Charakterisierung eines kovalent verankerbaren Azofarbstoffs beschrieben. Nach dem Einbau dieses trimethoxysilylfunktionalisierten Farbstoffs in silicatische Mesostrukturen und der Charakterisierung der Produkte wird die *cis-trans*-Schaltbarkeit des Hybridmaterials UV-vis-spektroskopisch untersucht.

4.6.2 Synthese des Azofarbstoffs

Die Synthese des Trimethoxysilyl-funktionalisierten Azofarbstoffs (AzoTMOS) erfolgt in fünf Stufen, zum größten Teil nach Vorschriften, die in unserem Arbeitskreis ausgearbeitet wurden.^{[G99][O00]} Zur Einführung der Trimethoxysilylfunktion in den letzten beiden Syntheseschritten wird eine für diese Arbeit abgewandelte Prozedur verwendet. Als Edukte werden neben 4-Hydroxyacetanilid (**1**) 1-Brompropan, Phenol und (3-Brompropyl)trimethoxysilan (BPTMOS) eingesetzt.

4-Hydroxyacetanilid (**1**) wird im ersten Schritt in basischer, methanolischer Lösung alkyliert. Durch saure Hydrolyse von 4-(*n*-Propoxy)acetanilid (**2**) mit HCl/Ethanol erhält man 4-(*n*-Propoxy)anilinhydrochlorid (**3**). Die Diazotierung von (**3**) findet in Gegenwart von Natriumnitrit in einer salzsauren Mischung von Aceton und Wasser bei Temperaturen unter 5 °C statt. Das Zwischenprodukt wird sofort in einer Azokupplung umgesetzt, dabei dient Phenol in alkalischer wässriger Lösung als Kupplungsreagenz. Durch Eindampfen einer methanolischen Lösung von 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol (**5**) mit Kaliumhydroxid wird das Kaliumsalz von (**5**) isoliert. Die anschließende Kondensation mit (3-Brompropyl)trimethoxysilan in absolutem THF führt zum funktionalisierten Produkt (**7**).

4.6.2.1 4-(*n*-Propoxy)acetanilid (**2**)

In einem 500-ml-Rundkolben werden 30 g (198.5 mMol) 4-Hydroxyacetanilid (**1**) in 75 ml Methanol vorgelegt und es wird eine Suspension von 15.87 g (282.9 mMol) Kaliumhydroxid in 35 ml Methanol zugegeben. Unter Rühren tropft man während einer Stunde 28.9 ml (317.7 mMol) 1-Brompropan zu der schwach rötlich-braunen Lösung. Die überstehende Lösung ist danach klar und schwach rötlich-braun gefärbt. Nachdem der Ansatz über Nacht stehen gelassen wurde, zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und extrahiert den Rückstand mit Chloroform. Nach der Filtration der rotbraunen, klaren Lösung wird CHCl₃ abgezogen. Man erhält einen schwach rotbraunen, kristallinen Rückstand, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Das Produkt wird als schwach hellbrauner, feinkristalliner Niederschlag isoliert.

Ausbeute: 28.15 g (73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.78$ (s br., 1 H, NH), 7.37 (m, 2 H, Aromat), 6.83 (m, 2 H, Aromat), 3.89 [t, 2 H, OCH_2], 2.13 [s, COCH_3], 1.79 [m, CH_2], 1.13 [t, CH_3].

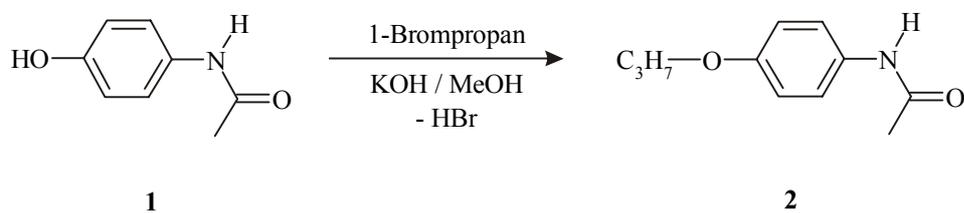


Abbildung 4.43. Synthese von 4-(*n*-Propoxy)acetanilid.

4.6.2.2 4-(*n*-Propoxy)anilinhydrochlorid (**3**)

In einem 500-ml-Einhalsrundkolben werden 28.0 g (144.9 mMol) 4-(*n*-Propoxy)acetanilid (**2**) in 150 ml Ethanol angelöst, mit 50 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und entstandene Essigsäure am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält das Ammoniumsalz als weiß gefärbten, trockenen Rückstand. Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

Ausbeute: 27.23 g (100 %).

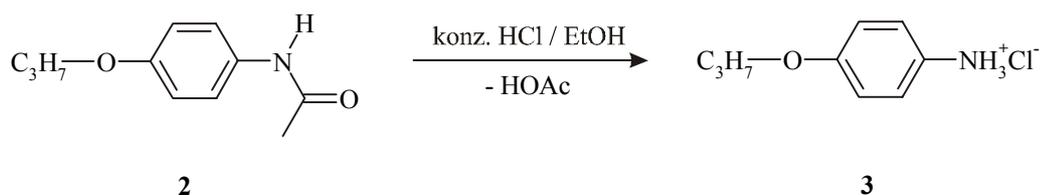


Abbildung 4.44. Synthese von 4-(*n*-Propoxy)anilinhydrochlorid.

4.6.2.3 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol (**5**)

a) Eine Mischung aus 27.23 g (145.1 mMol) 4-(*n*-Propoxy)anilinhydrochlorid (**3**) in 120 ml Aceton und 120 ml halbkonzentrierter Salzsäure wird in einem 1000-ml-Rundkolben unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung solange gerührt, bis sich das Ammoniumsalz fast vollständig gelöst hat. Zu dem gelblich-klaeren Ansatz wird nun über einen Tropftrichter mit

Druckausgleich innerhalb von 45 Minuten langsam eine Lösung von 12.5 g (181.2 mMol) Natriumnitrit in 25 ml Wasser gegeben; dabei darf die Temperatur des Kolbeninhalts nicht über 5 °C steigen. Die Lösung färbt sich dabei zunächst tiefblau, nach vollständiger Nitritzugabe entsteht ein bräunlich-trüber Ansatz, der weiter gekühlt wird.

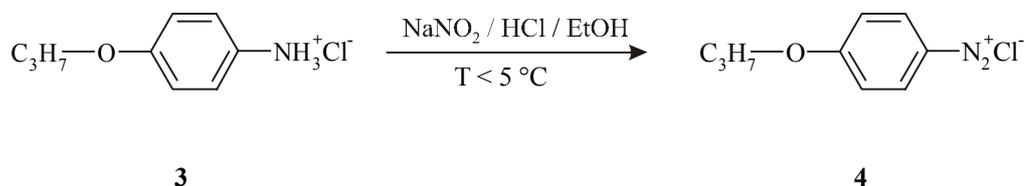


Abbildung 4.45. Synthese von 4-(*n*-Propoxy)benzoldiazoniumchlorid.

b) In einem zweiten 2000-ml-Rundkolben werden 20.48 g (217.6 mMol) Phenol, 20.35 g (362.7 mMol) Kaliumhydroxid und 20.05 g (145.1 mMol) Kaliumcarbonat in 130 ml Wasser gelöst. Anschließend kühlt man die Mischung auf unter 10 °C.

Zu diesem gelblich-klaaren Ansatz wird nun in 10-ml-Portionen die unter a) hergestellte Lösung gegeben; während der Zugabe darf die Temperatur 10 °C nicht übersteigen. Bereits nach dem ersten Tropfen von a) färbt sich das Gemisch tief orange-gelb. Nachdem etwa ein Drittel der Diazoniumlösung zugegeben wurde, beginnt sich ein blättriger, rot-schwarzer Niederschlag zu bilden. Der pH-Wert der Suspension wird im weiteren Reaktionsverlauf durch portionsweise Zugabe von K₂CO₃ basisch gehalten. Nachdem die Vereinigung beider Lösungen abgeschlossen ist, wird die Kühlung entfernt und die Mischung über Nacht weiter gerührt. Dann wird der Ansatz mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, das ausgefallene, dunkel-rotbraune Produkt abgenutscht und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das schwarz-violett gefärbte Pulver erhält man nach Trocknung bei 40 °C im Umluftofen und über P₄O₁₀ im Exsiccator.

Ausbeute: 34.36 g (79 %).

IR (KBr): $\nu = 3182\text{ cm}^{-1}$ br. m, 2966 m, 2938 m, 2877 m, 1600 vs, 1584 m, 1500 s, 1474 s, 1389 m, 1300 w, 1244 vs, 1150 s, 1105 m, 1047 w, 1020 m, 978 m, 843 vs, 728 w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.88$ (m, 2 H, Aromat), 7.83 (d, 2 H, Aromat), 7.28 (s, 1H, OH), 7.02 (m, 2 H, Aromat), 6.92 (d, 2 H, Aromat), 4.02 [t, 2 H, OCH_2], 1.87 [m, 2 H, CH_2], 1.08 [t, CH_3].

MS (70 eV): m/z (%) = 256 (83) [M^+], 242 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 213 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 163 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 157 (3), 135 (100) [$\text{M}^+ - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 121 (36) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4$], 93 (95) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2$], 79 (6), 65 (54), 52 (7).

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 244 \text{ nm}, 357$.

UV (konz. H_2SO_4): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 260 \text{ nm}, 345, 490$.

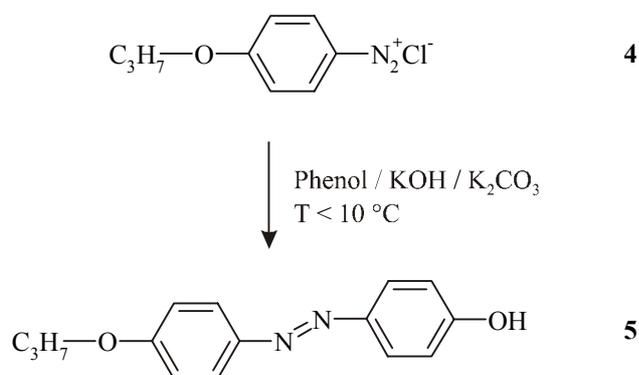


Abbildung 4.46. Synthese von 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol.

4.6.2.4 Kalium-4-(4'-*n*-propoxyphenylazo)phenolat (**6**)

Zur Darstellung des Kaliumsalzes von (**5**) werden 1.05 g (4.10 mMol) 4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenol (**5**) in einem 100-ml-Schlenkkolben vorgelegt. Dann werden 20 ml Methanol und 4.10 ml (4.10 mMol) 1 M wässrige KOH-Lösung zugegeben. Der Ansatz wird bei einer Ölbadtemperatur von 90 bis 100 °C eingedampft und restliches Wasser im Vakuum abgezogen. Das feste Produkt ist rostrot bis orange gefärbt.

Ausbeute: 1.21 g (100 %).

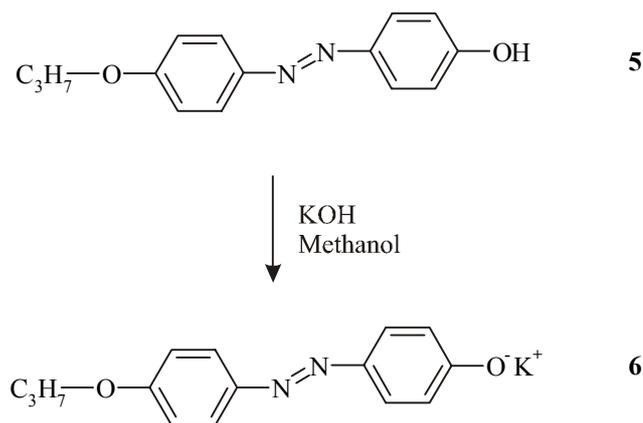


Abbildung 4.47. Synthese von Kalium-4-(4'-*n*-propoxyphenylazo)phenolat.

4.6.2.5 {3-[4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenyl]propyl}trimethoxysilan (7)

In einem ausgeheizten 100-ml-Schlenkkolben werden unter Argon 1.21 g (4.10 mMol) Kalium-4-(4'-*n*-propoxyphenylazo)phenolat (6) in 40 ml absolutiertem THF vorgelegt. Zu dieser klaren, dunkelorange-farbenen Lösung gibt man 3.08 ml (16.4 mMol) BPTMOS. Nach eintägigem Rühren der Mischung unter Rückfluss lässt man den dunkelroten Ansatz abkühlen, woraufhin ein orangeroter Feststoff ausfällt. Um diesen wieder in Lösung zu bringen, werden weitere 20 ml abs. THF zugegeben und zur Abtrennung von ausgefallenem KBr über eine Schlenkfritte abfiltriert. Zur Isolierung des Produkts wird das Lösungsmittel sowie überschüssiges (3-Brompropyl)trimethoxysilan bei etwa 80 °C im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand ist rostrot gefärbt.

Ausbeute: 1.66 g (97 %).

IR (KBr): $\nu = 3428 \text{ cm}^{-1}$ br. m, 2973 w, 2942 m, 2877 w, 2841 m, 1601 vs, 1582 m, 1499 s, 1470 m, 1392 w, 1296 w, 1246 vs, 1194 m, 1150 m, 1087 s, 1018 w, 975 w, 842 vs, 820 m, 783 w.

MS (70 eV): m/z (%) = 418 (23) $[M^+]$, 336 (1), 255 (2) $[M^+ - C_3H_7Si(OCH_3)_3]$, 242 (2) $[M^+ - C_3H_7Si(OCH_3)_3-CH_3]$, 183 (14), 213 (11) $[M^+ - C_3H_7Si(OCH_3)_3-C_3H_7]$, 183 (14), 163 (40) $[M^+ - C_6H_4OC_3H_7Si(OCH_3)_3]$, 135 (47) $[M^+ - N_2C_6H_4OC_3H_7Si(OCH_3)_3]$, 121 (100) $[M^+ - C_3H_7OC_6H_4N_2C_6H_4OC_3H_7]$, 91 (25) $[M^+ - OC_3H_7Si(OCH_3)_3-C_3H_7OC_6H_4N_2]$, 65 (54).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.89$ (m, 2 H, Aromat), 7.85 (d, 2 H, Aromat), 7.03 (m, 2 H, Aromat), 7.00 (d, 2 H, Aromat), 4.03 [t, 2 H, OCH_2], 3.60 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 3.44 [t, OCH_2], 1.99 [m, 2 H, CH_2OSi], 1.87 [m, 2 H, CH_2], 1.09 [t, CH_3], 0.81 [m, 2 H, CH_2].

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 243 \text{ nm}, 356$.

UV (konz. H_2SO_4): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 267 \text{ nm}, 364, 485$.

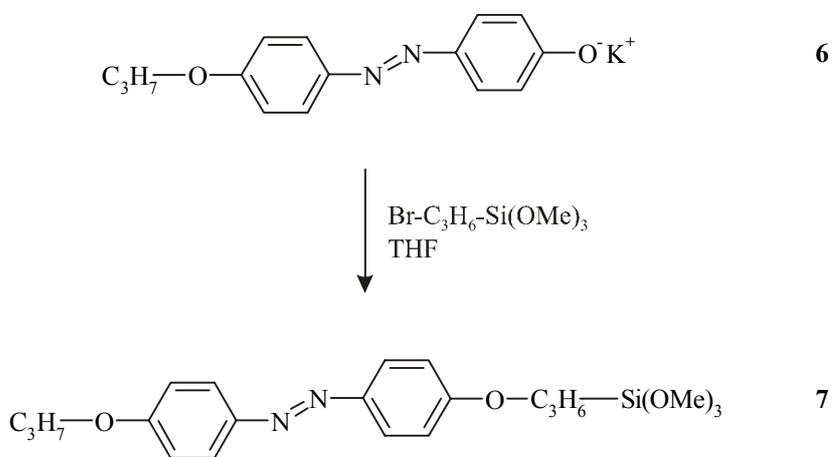


Abbildung 4.48. Synthese von {3-[4-(4'-*n*-Propoxyphenylazo)phenyl]propyl}trimethoxysilan.

4.6.3 Darstellung und Charakterisierung Azofarbstoff-funktionalisierter M41S-Materialien

4.6.3.1 Synthese der Compositmaterialien

Die Synthese der Azofarbstoff-dotierten M41S-Materialien erfolgte analog zur bereits in den Abschnitten 4.2 und 4.3 beschriebenen Darstellung funktionalisierter Materialien in einer basischen Hydrothermalsynthese bei Reaktionstemperaturen von 25, 50 sowie 110 °C. Das molare Verhältnis von Azofarbstoff/ TEOS beträgt 1 : 49, der Anteil des Farbstoffs liegt also in allen Synthesegelen bei 2 Mol-%. Diese Zusammensetzung ist sinnvoll, da die Löslichkeit des trialkoxysilylierten Azofarbstoffs im wässrigen basischen Milieu gering ist und eine Erhöhung des molaren Anteils von AzoTMOS in der Ausgangsmischung daher keine verstärkte Beladung des hybridischen Produkts zur Folge hat. Niedrigere Farbstoff-Anteile wiederum führen zu einer geringen Beladung des resultierenden Materials und damit zu Einschränkungen hinsichtlich der Einsetzbarkeit als optisch schaltbares Medium. Außerdem wäre eine ausreichende Detektierbarkeit der Silicium-T-Zentren mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie innerhalb sinnvoller Messzeiten nicht mehr gewährleistet.

Zur Synthese des bei Raumtemperatur (25 °C) hergestellten Hybridmaterials wird in einem Weithals-Erlenmeyerkolben zunächst eine Lösung von C₁₄TMABr in 0.22 M KOH hergestellt. Nach der anschließenden Zugabe von TEOS und AzoTMOS wird der Kolben mit einem Uhrglas abgedeckt, und man lässt den Ansatz über Nacht für 24 Stunden rühren. Dann filtriert man den ausgefallenen gelben Feststoff ab und spült mit heißem, destilliertem Wasser und Aceton nach, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Der Rückstand wird dann bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und gemörsert. Man erhält das Produkt als gelbes, feines Pulver.

Die Darstellung der Compositmaterialien bei erhöhter Temperatur erfolgt in einer etwas abgewandelten Prozedur. Dazu wird in einem 25-ml-Becherglas zunächst C₁₄TMABr in 0.33 M KOH gelöst. Im Anschluss fügt man TEOS und AzoTMOS zu und rührt den Ansatz, bis die Hydrolyse abgeschlossen ist. Das Synthesegel wird nun in Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt und bei Temperaturen von 50 °C beziehungsweise 110 °C für 48 Stunden statisch im Umluftofen gelagert. Der Autoklaveninhalt wird dann in 300 ml heißem Wasser aufgeschlämmt und abfiltriert und anschließend mit heißem Wasser und Aceton gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Der Filterrückstand wird bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und gemörsert. Das pulverförmige Produkt ist gelb gefärbt.

Für die Quantifizierung des AzoTMOS-Anteils im Endprodukt durch ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektroskopie sowie die Bestimmung von spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und Porenweitenverteilung ist eine Extraktion des farbstoffhaltigen Materials nötig. Diese erfolgt, wie bereits unter 4.2 bzw. 4.3 beschrieben, durch Rückflusskochen einer Suspension von 1 g Compositmaterial in einem Gemisch aus 1.43 ml Eisessig und 250 ml Ethanol über Nacht. Das Produkt wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist, und bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.

Um die an den farbstoffbeladenen Materialien gewonnenen spektroskopischen Daten besser interpretieren zu können, wurden zusätzlich Proben dargestellt, deren Zusammensetzung und Synthesebedingungen abgesehen von fehlendem Farbstoff identisch mit Azo25, Azo50 und Azo110 sind. Diese werden im folgenden mit TEOS25, TEOS50 sowie TEOS110 bezeichnet. In Tabelle 4.14 sind die Zusammensetzungen aller bei 25, 50 sowie 110 °C durchgeführten Synthesen aufgelistet.

Tabelle 4.14. Zusammensetzungen der Syntheseansätze für die Compositmaterialien mit einem AzoTMOS-Anteil von 2 Mol-%.

Probenbezeichnung	TEOS [ml]	AzoTMOS [g]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
Azo25	3.43	0.145	36.5*	0.61
Azo50	3.97	0.167	25.9	5.24
Azo110	4.74	0.199	25.2	11.85
TEOS25	2.19	-	22.81*	0.38
TEOS50	4.06	-	25.95	5.24
TEOS110	4.55	-	25.46	6.00

* die Darstellung dieser Materialien erfolgte unter Verwendung von 0.22 M KOH.

4.6.3.2 Charakterisierung der Compositmaterialien

4.6.3.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie lässt sich die Strukturierungsgüte der farbstoffbeladenen M41S-Materialien relativ einfach untersuchen. Zu Vergleichszwecken sind den Diffraktogrammen der as-synthesized und extrahierten AzoTMOS-haltigen Proben die Beugungsdiagramme der entsprechenden farbstofffreien Pulver gegenübergestellt.

Abbildung 4.49 zeigt die Diffraktogramme von as-synthesized und extrahiertem Azo25 sowie TEOS25. Das Beugungsdiagramm von a.-s. TEOS25 zeigt vier für hexagonal strukturiertes MCM-41 charakteristische Reflexe im Kleinwinkelbereich zwischen etwa 2.5 und $7^\circ 2\Theta$. Eine Extraktion des Materials führt zu einem Intensitätsanstieg der ersten drei Reflexe, während das (210)-Signal nicht mehr beobachtet wird. Der d -Wert verringert sich bei

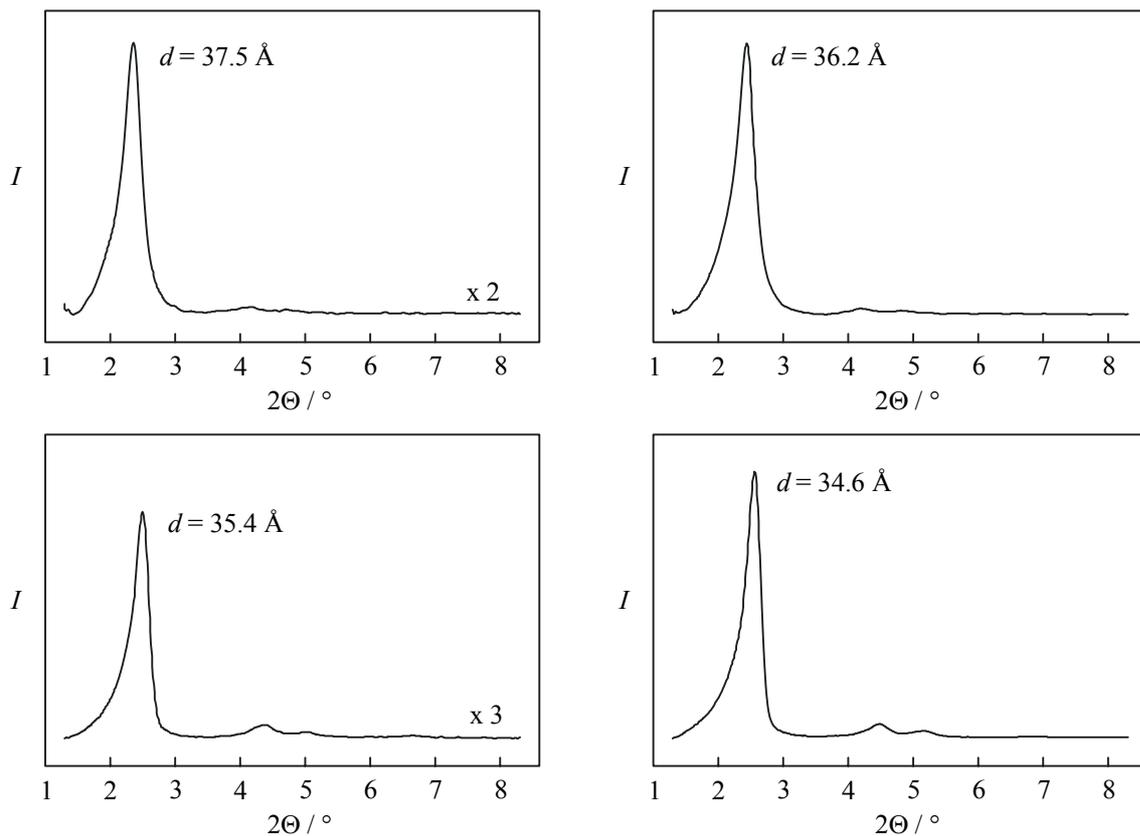


Abbildung 4.49. Röntgendiffraktogramme der bei 25°C synthetisierten Materialien; oben: Azo25, unten TEOS25; links: as-synthesized, rechts: extrahiert.

Der Detemplatisierung kaum. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Hybridmaterial Azo25, es besitzt jedoch eine im Gegensatz zur Probe TEOS25 schlechtere Strukturierungsgüte. Dies äußert sich einerseits in schwächer ausgeprägten Reflexen höherer Ordnung und andererseits in einer geringeren absoluten Intensität der einzelnen Signale.

Ein deutlich anderes Bild zeichnet sich für die bei 50 °C synthetisierten Materialien ab. Das farbstofffreie System behält auch nach der Extraktion des Strukturdirektors seine ausgezeichnete hexagonale Strukturierung bei, während ein Ersatz von 2 % TEOS durch AzoTMOS eine sichtliche Einbuße an struktureller Ordnung nach sich zieht (Abbildung 4.50). Sowohl as-synthesized als auch extrahiertes Material weisen zwei für LMU-1 charakteristische, relativ breite Reflexe um 2.5 und 4.5 ° 2 Θ auf.

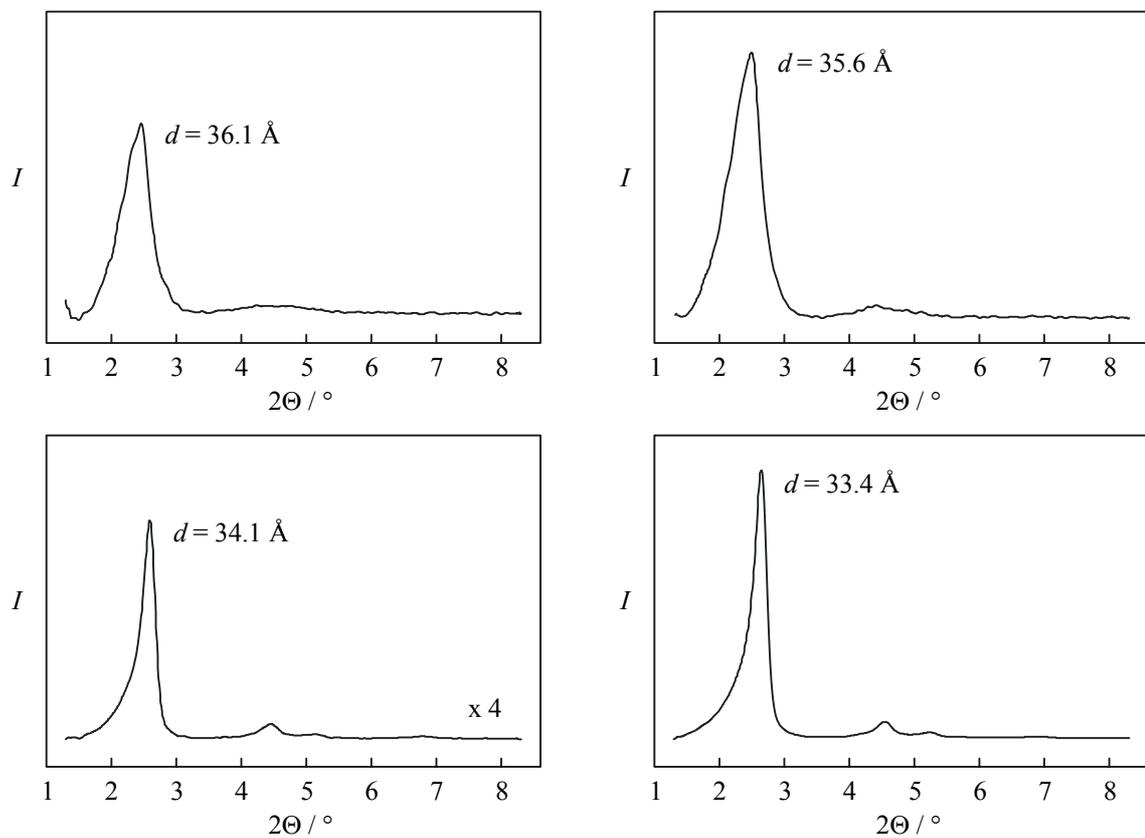


Abbildung 4.50. Röntgendiffraktogramme der bei 50 °C synthetisierten Materialien; oben: Azo50, unten TEOS50; links: as-synthesized, rechts: extrahiert.

Wird die Synthese der mesostrukturierten Materialien bei einer Temperatur von 110 °C durchgeführt, werden in allen Fällen Proben isoliert, die unabhängig von der Zusammensetzung eine herausragende strukturelle Ordnung besitzen (Abbildung 4.51). Die hohe Qualität der Systeme wird auch durch ihr Verhalten bei einer Extraktion der Templatmoleküle belegt: Der d -Wert ändert sich hier kaum und auch die Reflexe höherer Ordnung bleiben erhalten.

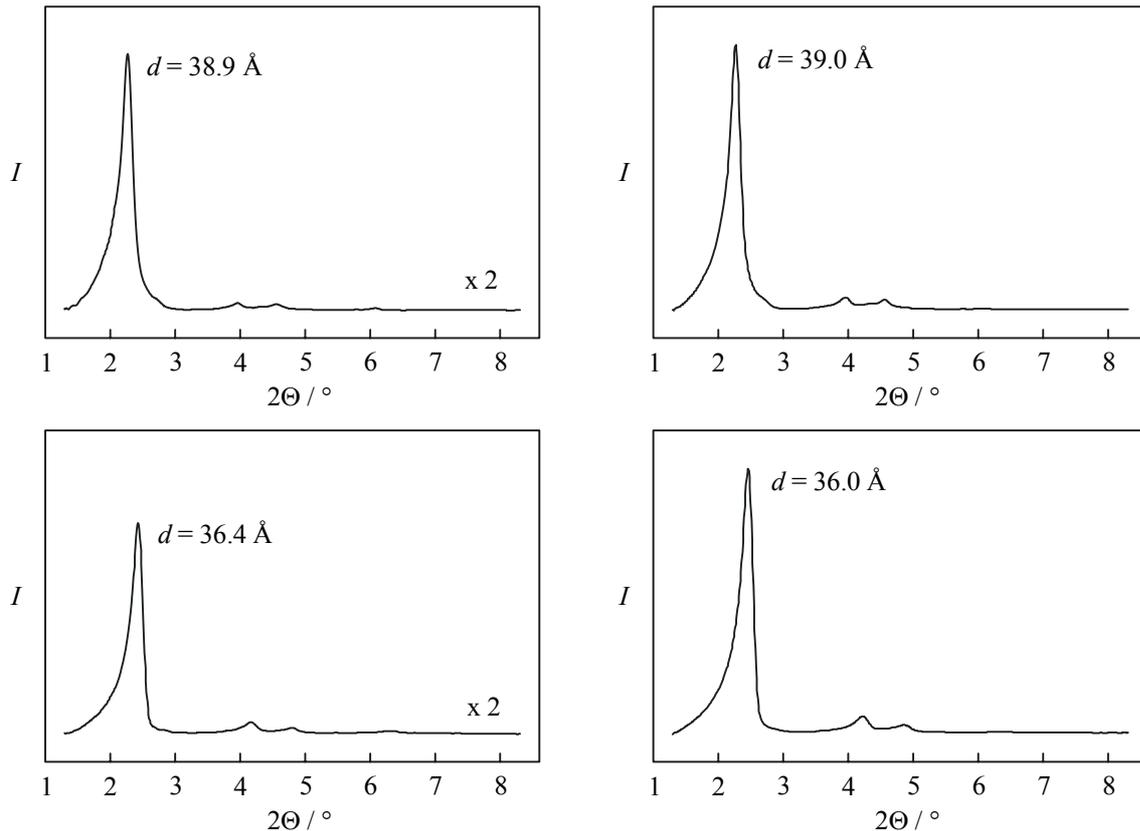


Abbildung 4.51. Röntgendiffraktogramme der bei 110 °C synthetisierten Materialien; oben: Azo110, unten TEOS110; links: as-synthesized, rechts: extrahiert.

Um die unterschiedlichen Materialien besser vergleichen zu können, sind in Tabelle 4.15 die d -Werte für den ersten Reflexes aller untersuchten Proben aufgelistet. Alle as-synthesized und extrahierten farbstoffhaltigen Materialien weisen dabei einen im Gegensatz zu den AzoTMOS-freien Substanzen um etwa 2 bis 3 Å erhöhten d -Wert auf. Zieht man zusätzlich den Verlust an struktureller Ordnung in Betracht, den insbesondere die bei tieferen Temperaturen (25 sowie 50 °C) hergestellten Proben aufweisen, so lassen sich die Beobachtungen gut mit einem cotensidischen Verhalten des AzoTMOS erklären: Das hydrophobe Molekül löst sich zu Beginn der Hydrothermalsynthese zunächst im Inneren der bereits gebildeten supra-

molekularen Tensidaggregate und führt dadurch zu einer Störung des sensiblen Synthesemechanismus. Bei der anschließenden Kondensation des silicatischen Gerüsts kann die azotensidische Funktion entweder homogen verteilt und kovalent an die entstehenden Porenwände gebunden werden, im Micelleninneren gelöst bleiben oder heterogen verteilt in Form isolierter, azotensidischer „Inseln“ im Material vorliegen. Der im Vergleich zu den AzoTMOS-freien Materialien zum Teil deutlich geringere Massenverlust azotensidhaltiger Proben bei der Extraktion lässt insbesondere für das System Azo110 das Vorliegen von „Inseln“, die beim Detemplatisierungsprozess nicht angegriffen werden, schlüssig erscheinen.

Tabelle 4.15. *d*-Werte der AzoTMOS-haltigen und farbstofffreien Proben sowie Massenverlust bei der Extraktion.

Probenbezeichnung	<i>d</i> -Wert (100) / Å		Massenverlust durch Extraktion / %
	templathaltig	extrahiert	
Azo25	37.5	36.2	37
TEOS25	35.4	34.6	55
Azo50	36.1	35.6	41
TEOS50	34.1	33.4	50
Azo110	38.9	39.0	28
TEOS110	36.4	36.0	56

4.6.3.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Funktionalisierung des mesostrukturierten Materials durch die Einbringung von AzoTMOS in das Synthesegels wurde zunächst mit Hilfe der Infrarotspektroskopie überprüft. Zu Vergleichszwecken wurde dazu zunächst ein Spektrum der hexagonal strukturierten Probe TEOS110 angefertigt (Abbildung 4.52).

Die charakteristischen Banden des silicatischen Grundgerüsts liegen bei 1084 und 462 cm^{-1} , die der Silanolgruppen finden sich bei 3440 und 958 und 797 cm^{-1} .

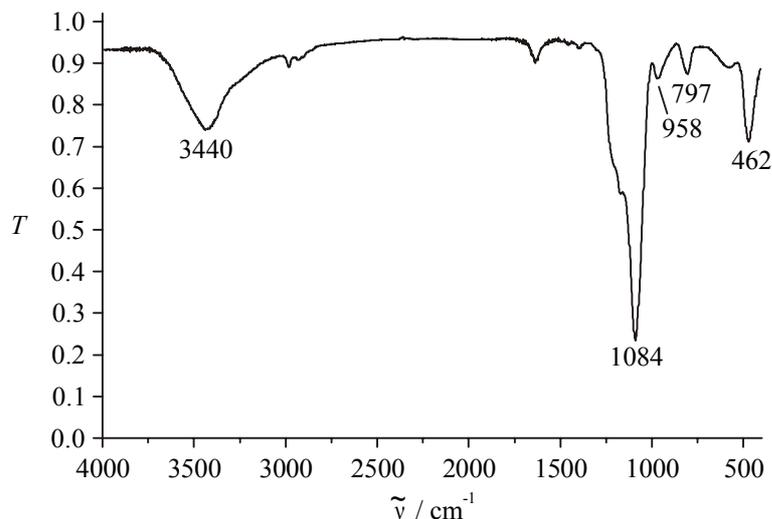


Abbildung 4.52. IR-Spektrum von extrahiertem, farbstofffreiem TEOS110.

Das IR-Spektrum der bei 110 °C synthetisierten Probe Azo110 findet sich in Abbildung 4.53. Neben den bereits bei farbstofffreiem Material beobachteten Banden tauchen weitere Signale bei 1603 und 1502 cm^{-1} auf, die durch aromatische C=C-Valenzschwingungen der Farbstoff-Phenylgruppen verursacht werden. Überlagert wird das Signal bei 1602 cm^{-1} von einer Bande um 1630 cm^{-1} , die auch in Abbildung 4.52 zu erkennen ist und die durch die N-H-Deformationsschwingung der Ammoniumtensidkopfgruppe verursacht wird. Da der Anteil an AzoTMOS bereits im Synthesegel sehr gering ist, findet sich die ohnehin schwache Bande der Diazogruppierung um 1580 cm^{-1} in diesem Spektrum nicht.

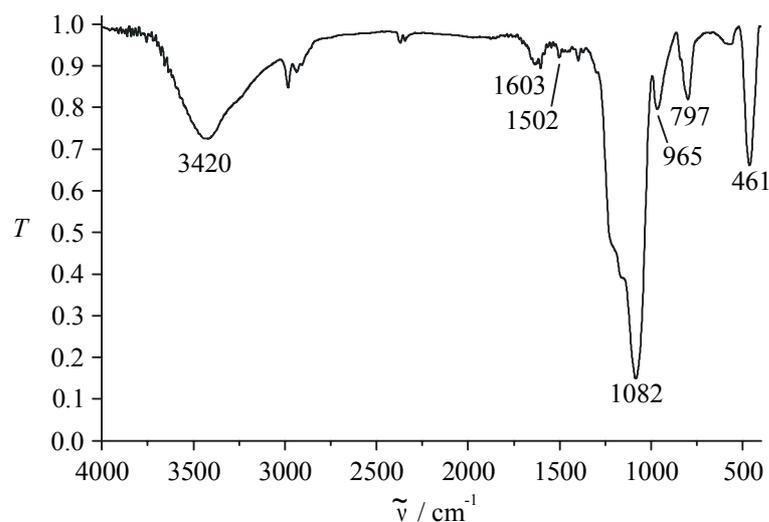


Abbildung 4.53. IR-Spektrum der extrahierten Probe Azo110.

Eine Interpretation der IR-Spektren, die von den Substanzen Azo25 und Azo50 erhalten wurden, liefert Ergebnisse, die mit den aus den oben dargestellten Spektren gewonnenen Resultaten korrelieren.

4.6.3.2.3 Stickstoffsorptionsanalyse

Die Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 4.54 sowie 4.55 bis 4.57) lassen sich aufgrund ihrer Form dem Typ IV zuordnen, der für Materialien mit mesoporösen Strukturen charakteristisch ist. Die BET-Oberflächen der einzelnen Proben liegen in einem für mesoporöse Substanzen typischen Bereich und betragen zwischen 1153 (Azo110) und 1293 m² g⁻¹ (Azo50), die Porenvolumina liegen bei 0.91 bis 1.30 ml g⁻¹. Der mehr oder weniger steile Anstieg der Isothermen im mittleren und höheren Relativdruckbereich ist auf die verstärkte Gasadsorption in den Poren der Systeme zurückzuführen. Die zwischen Adsorption- und Desorptionszweig der Isotherme auftretende Hysterese ist typisch für mesoporöse Strukturen mit Porendurchmessern zwischen 20 und 500 Å und lässt sich mit Hilfe des Phänomens der Kapillarkondensation erklären (siehe Abschnitt 3.2). Liegt der steile Bereich der Isothermen jedoch wie im Fall der azofunktionalisierten Materialien in einem Relativdruckbereich unterhalb 0.42 p/p_0 , wird sie aufgrund einer Instabilität des Stickstoffmeniskus in den kleinen Poren nicht beobachtet.

Eine genaue Betrachtung des Verlaufs der einzelnen Isothermen macht einige Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten, azofunktionalisierten Materialien deutlich. Abbildung 4.54 fasst die Isothermen der Proben Azo25, Azo50 und Azo110 im Volumenbereich zwischen 100 und 1000 ml g⁻¹ zusammen. Alle Isothermen zeigen im Relativdruckbereich zwischen 0.0 und 0.3 p/p_0 , also in der Region der Mono- und Multischichtbelegung sowie der Kapillarkondensation, ein qualitativ ähnliches Verhalten. Wird der Relativdruck weiter erhöht, ergeben sich qualitativ und quantitativ unterschiedliche Isothermenverläufe, die teilweise auf die verschiedenen makrostrukturierten Porensysteme der einzelnen Materialien zurückzuführen sind.

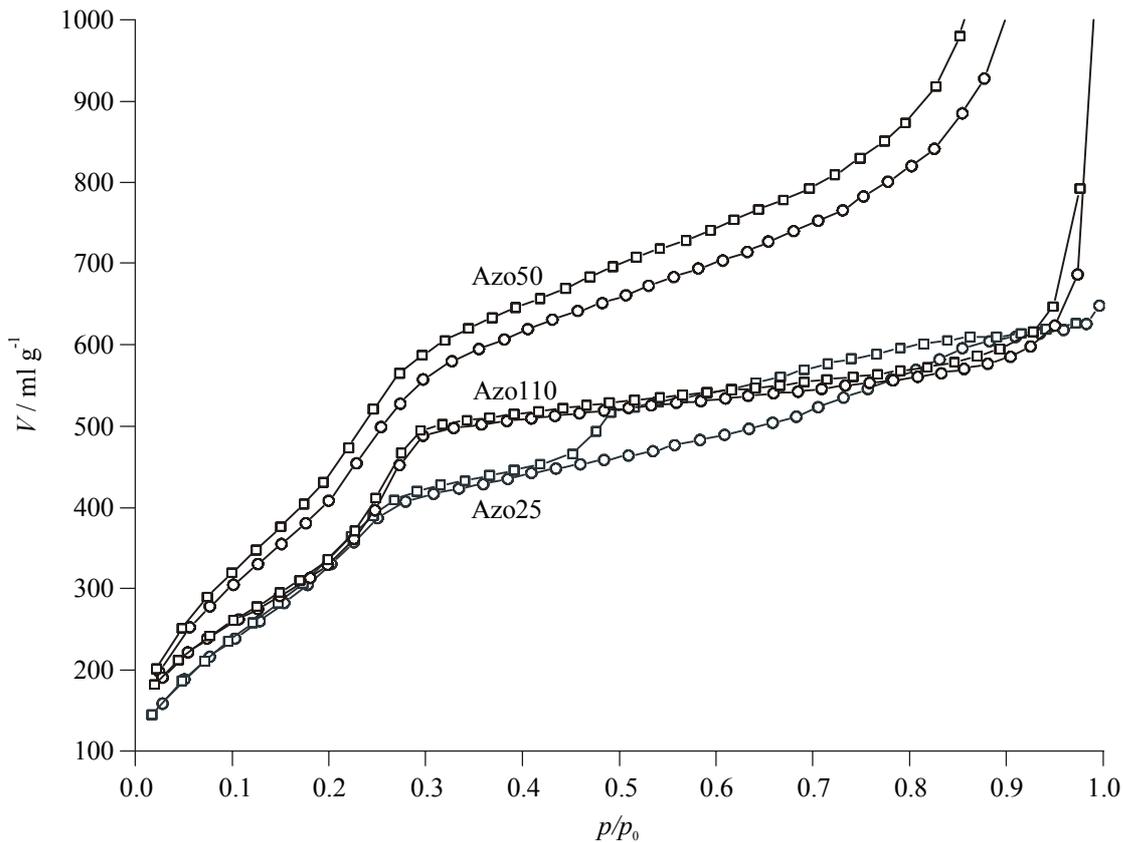


Abbildung 4.54. Stickstoffsorptionsisothermen der extrahierten Proben Azo25, Azo50 sowie Azo110 (Ausschnitt des Volumenbereichs zwischen 100 und 1000 ml g⁻¹). ○ Adsorption, □ Desorption.

Die Isotherme von Azo25 (Abbildung 4.55) weist eine Hystereseschleife auf, die sich über den Relativdruckbereich von etwa 0.45 bis 0.85 p/p_0 erstreckt. Deren Verlauf ist leicht ansteigend und zeichnet sich durch eine relativ große Hysterese aus. Am besten lässt sie sich durch eine Kombination der Hysteresetypen II und IV beschreiben, die sowohl auf tintenfassförmige als auch auf schlitzförmige Poren mit niedrigen Weiten schließen lassen. Eine Betrachtung der Porengrößenverteilungen in Abbildung 4.55 stützt eine derartige Interpretation: Die Porendurchmesser liegen sowohl bei einer Auswertung des Adsorptions- als auch des Desorptionszweiges in der Region um 22 Å, also im Übergangsbereich zwischen Mikro- und Mesoporosität. Ein zusätzliches Mesoporensystem mit einem Durchmesser von etwa 39 Å, das sich durch Auswertung des steilen Bereichs des Desorptionszweiges um 0.45 p/p_0 errechnet, lässt sich wegen des steilen Abfalls der Isotherme eindeutig durch „pore-blocking“-Effekte erklären und deutet auf ein zweites, makroporöses Porensystem hin.

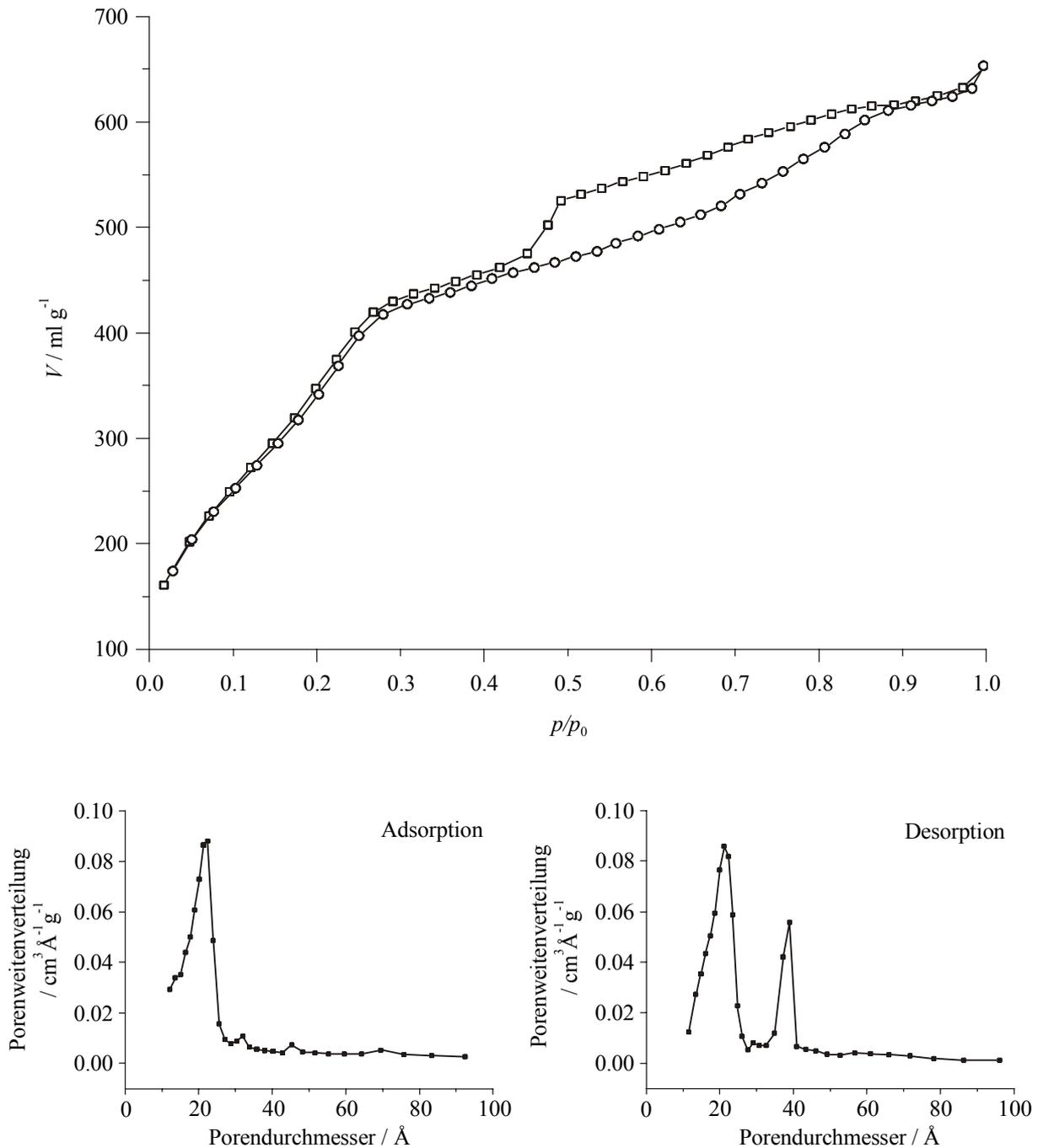


Abbildung 4.55. Stickstoffsorptionsisotherme von extrahiertem Azo25 und zugehörige Porenweitenverteilungen.

Die Probe Azo50 weist eine LMU-1-Struktur mit niedrigem Ordnungsgrad auf und besitzt eine mit $1293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hohe spezifische Oberfläche und ein mit 1.30 ml g^{-1} hohes Porenvolumen (siehe Abbildung 4.56). Auch hier taucht aus den bereits beschriebenen Gründen im niedrigen Relativdruckbereich keine Hysterese auf. Die im Druckbereich zwischen 0.85 und $1.0 p/p_0$ auftretende sogenannte Hochdruckhysterese weist auf ein Material hin, das neben

Mesoporen auch Makroporen besitzt. Die Darstellung der Porengrößenverteilung in Abbildung 4.56 deutet auf ein Mesoporensystem mit einer sehr engen Porenweitenverteilung und einem Durchmesser um 22.5 \AA . Sowohl eine Auswertung des Adsorptions- als auch des Desorptionszweigs der Isotherme bestätigen die Existenz eines weiteren Porensystems mit einer breiten Porenweitenverteilung um etwa 250 \AA .

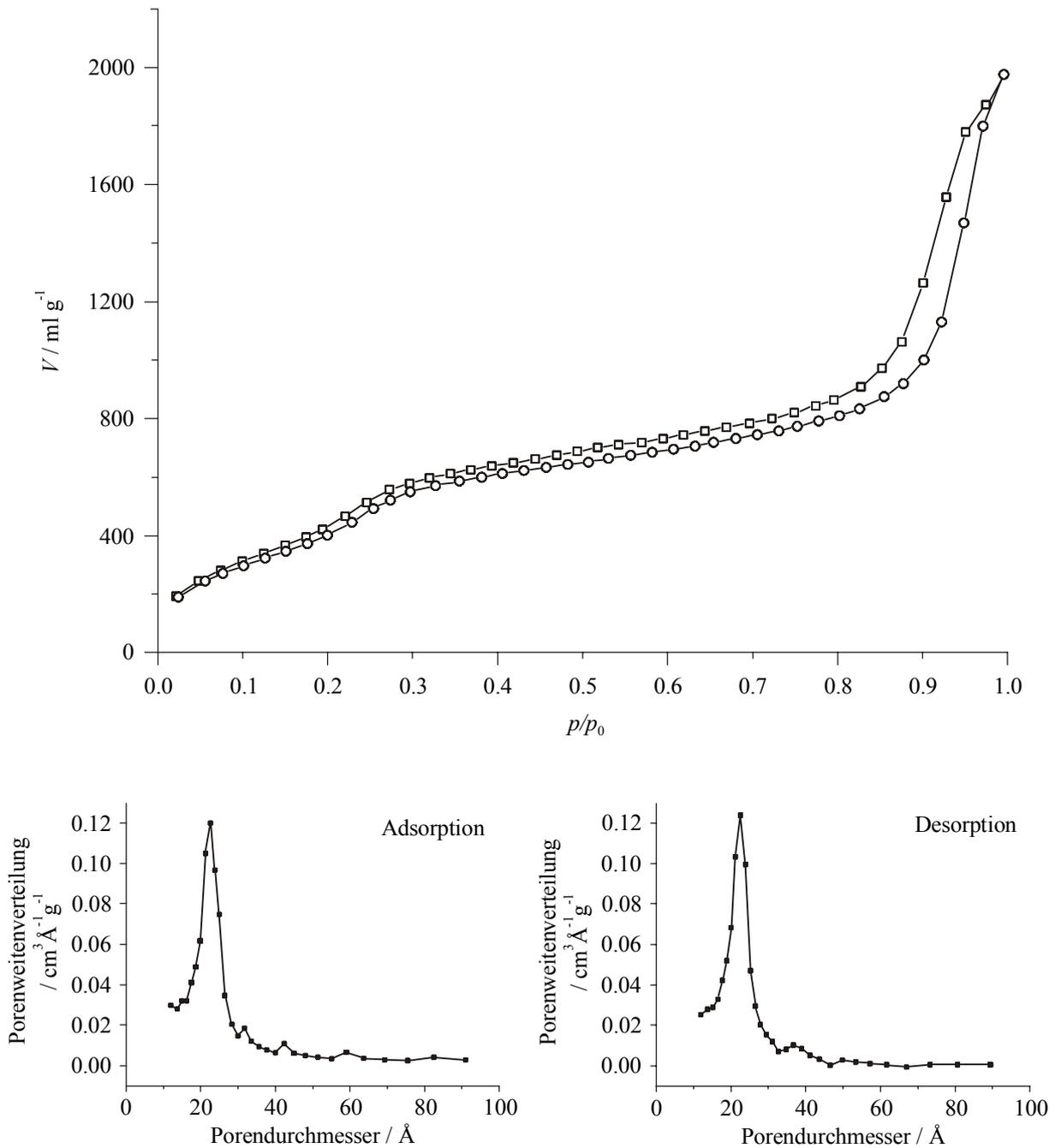


Abbildung 4.56. Stickstoffsorptionsisotherme von extrahiertem Azo50 und zugehörige Porenweitenverteilungen.

Die Probe Azo110 zeigt einen eindeutigen Typ IV-Isothermenverlauf (Abbildung 4.57). Im Gegensatz zu Probe Azo50 wird der steile Anstieg der Isotherme bei hohen Relativdrücken jedoch nicht durch makroporöse Kanalsysteme in den Probenpartikeln verursacht, sondern durch die Kondensation von Stickstoff in den Hohlräumen zwischen einzelnen Probenpartikeln. Die Porenweitenverteilung des Materials ist sehr schmal und die Porendurchmesser mit etwa 23-24 Å etwas größer als für die anderen beiden Systeme.

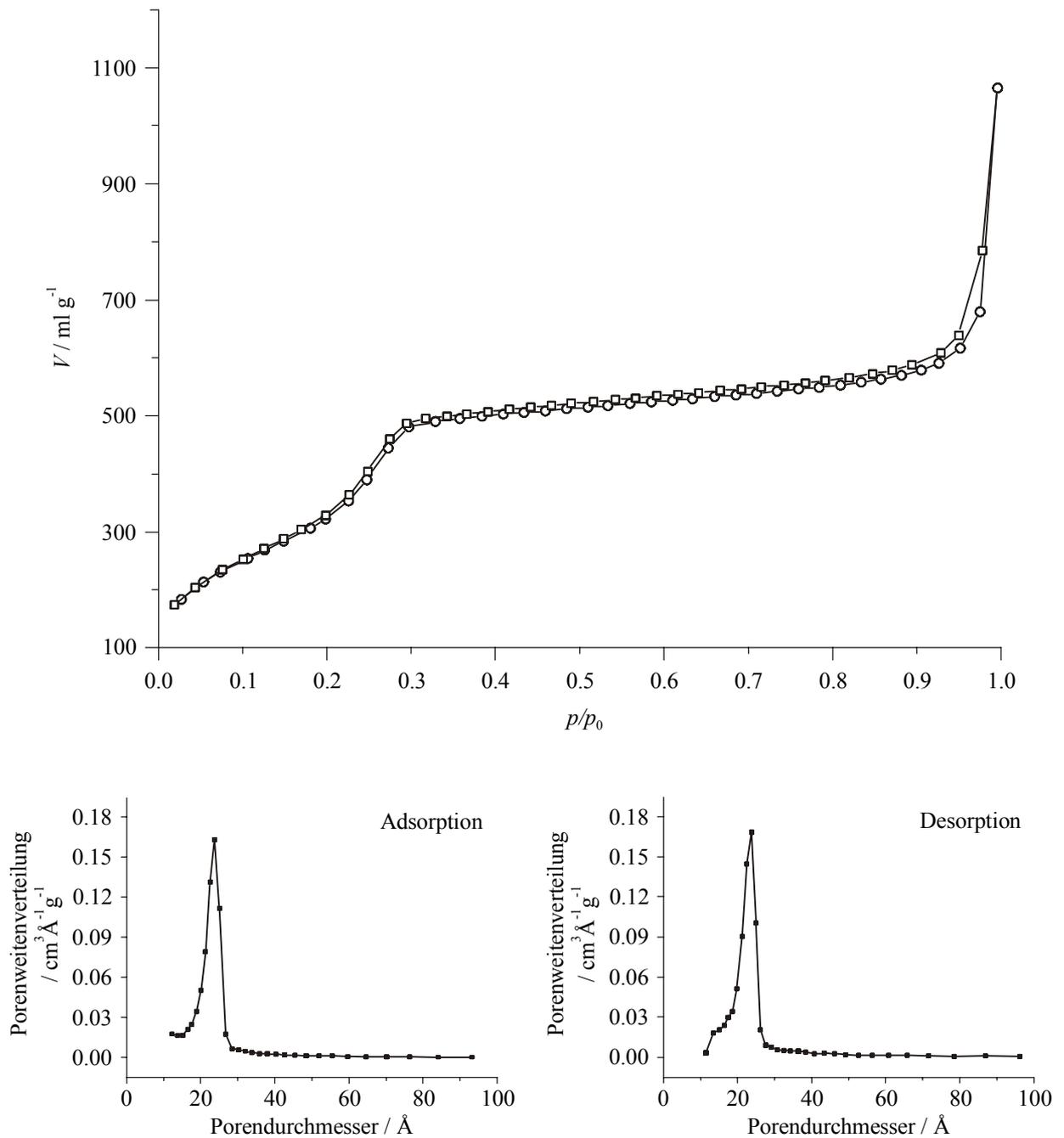


Abbildung 4.57. Stickstoffsorptionsisotherme von extrahiertem Azo110 und zugehörige Porenweitenverteilungen.

In Tabelle 4.16 sind die aus den Sorptionsmessungen bestimmten physikalischen Größen der einzelnen azofunktionalisierten Proben den farbstofffreien Materialien gegenübergestellt.

Tabelle 4.16. Physikalische Größen von extrahierten azofunktionalisierten und farbstofffreien Materialien.

Probenbezeichnung	Spezifische Oberfläche / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / ml g ⁻¹	Porendurchmesser Adsorption / Å	Porendurchmesser Desorption / Å
Azo25	1162	0.95	22.5	21.1 + 39.0
Azo50	1293	1.30	22.7	22.3
Azo110	1153	0.91	23.7	23.7
TEOS25	1069	0.75	21.7	21.4
TEOS50	1299	1.03	21.1	20.9 + 39.3
TEOS110	1321	1.00	25.1	23.9

Zwar ist eine quantitative Auswertung der physikalischen Daten schwierig, da sich alle Parameter in ähnlichen Größenordnungen bewegen, trotzdem überraschen die im Vergleich mit den farbstofffreien Materialien hohen oder sogar höheren spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der AzoTMOS-haltigen Proben. Diese experimentellen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Zusatz des Azotensids zwar eine deutliche Störung der Micellenbildung verursacht und die strukturelle Qualität der Materialien zum Teil deutlich beeinträchtigt, die Mesoposität der isolierten Produkte jedoch nicht beeinflusst wird.

4.6.3.2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Um den Einbau des trimethoxysilylfunktionalisierten Azofarbstoffs in das mesoporöse Produkt nachzuweisen, werden ²⁹Si-Festkörper-NMR-spektroskopische Aufnahmen durchgeführt. Die Detektion von Silicium-T-Zentren in farbstoffmodifizierten M41S-Materialien mit Hilfe der ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Zahl von Kernen allerdings schwierig und erfordert lange Messzeiten. Neben der Bestimmung des Anteils an eingebautem AzoTMOS ermöglicht die HPDEC-NMR-Spektroskopie an Festkörpern allerdings auch wichtige Aussagen über den Kondensationsgrad des untersuchten Materials.

Das ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum der extrahierten Probe Azo25 (Abbildung 4.58) zeigt zwei intensive Signale bei -102.9 und -110.1 ppm sowie eine schwach ausgeprägte Schulter bei etwa -96.4 ppm, die sich Silicium-Q-Zentren zuordnen lassen. Zwei schwächere Signale bei -63.2 und -71.4 ppm rühren von niedrig kondensierten T^1 - sowie T^2 -Atomen her und sind ein deutliches Indiz für den erfolgreichen Einbau der azotensidischen Funktion in das mesoporöse Hybridmaterial.

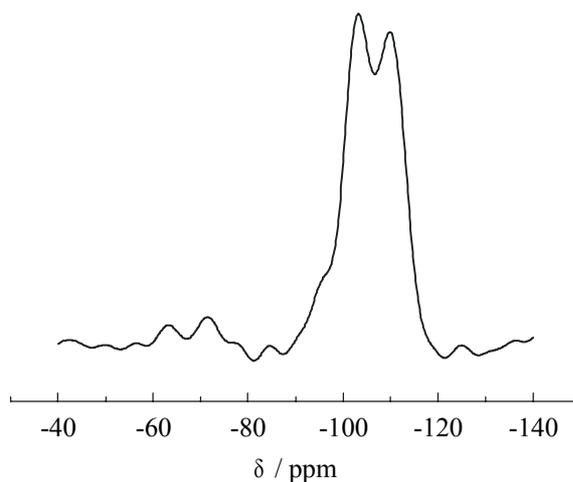


Abbildung 4.58. ^{29}Si -HPDEC-NMR-spektroskopische Aufnahme von extrahiertem Azo25.

Die Verschiebung der Q-Atome von extrahiertem Azo50 ist mit denen von Azo25 vergleichbar, auch das schwach vernetzte Q^2 -Siliciumzentrum findet sich als Schulter des Q^3 -Signals (Abbildung 4.59). Im Bereich zwischen -50 und -80 ppm treten im Gegensatz zu Azo25 jedoch keinerlei T-Signale auf. Eine quantitative Auswertung insbesondere der T-Signale ist zwar aufgrund ihrer naturgemäß geringen Intensität schwierig, jedoch ergibt sich aus deren vollständigem Fehlen zusammen mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ein schlüssiges Bild: Geht man davon aus, dass die azotensidische Funktion während der Synthese als Cotensid fungiert und neben dessen kovalenter Anbindung an die Kanalwände ein großer Anteil im Inneren der Micellen gelöst wird, so ist aus sterischen Gründen eine Abnahme der Krümmung der Micellenoberfläche zu erwarten. Ausgehend von einem Synthesegel, das in AzoTMOS-freier Form zur Bildung von MCM-41 mit einer hohen Krümmung der Grenzfläche führt, entsteht unter den veränderten Synthesebedingungen mit LMU-1 ein Material mit niedrigerer Krümmung. Bei einer anschließenden Extraktion wird neben dem tensidischen Strukturdirektor auch das gelöste Azotensid entfernt und ist Festkörper-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen.

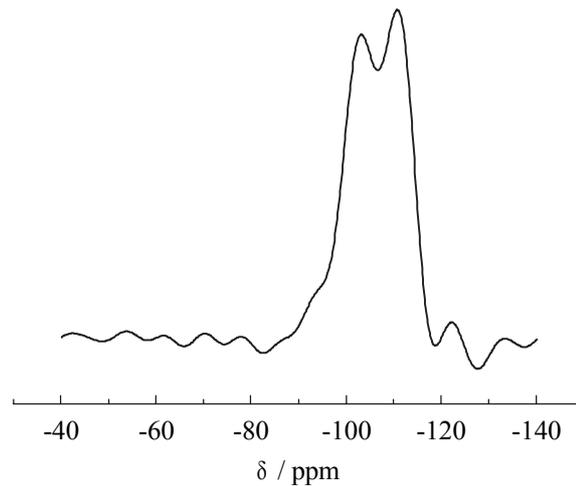


Abbildung 4.59. ^{29}Si -HPDEC-NMR-spektroskopische Aufnahme von extrahiertem Azo50.

Im Festkörper-NMR-Spektrum von Azo110 (Abbildung 4.60) ist ein deutlicher Intensitätszuwachs des Q^4 -Signals bei -110.8 ppm verglichen mit dem der Q^3 -Atome bei -102.9 ppm zu beobachten. Dies entspricht einer verstärkten Kondensation des silicatischen Gerüsts. Neben der Q^2 -Schulter bei -96.4 ppm findet sich ein schwaches T^1 -Signal bei -64.1 ppm, das durch azotensidische Siliciumkerne verursacht wird.

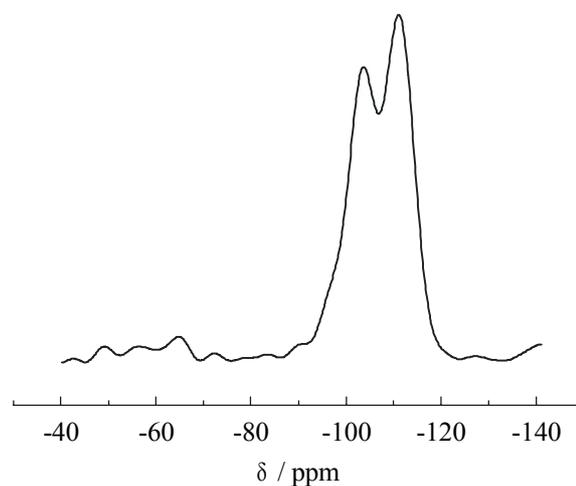


Abbildung 4.60. ^{29}Si -HPDEC-NMR-spektroskopische Aufnahme von extrahiertem Azo110.

Vergleicht man das Verhältnis $\text{Q}^3:\text{Q}^4$ (siehe Tabelle 4.17) als Maß für den Kondensationsgrad der einzelnen Materialien, so liegt dieses für die Proben Azo25, Azo 50 sowie Azo 110 bei 0.97, 0.96 und 0.77. Mit zunehmender Synthesetemperatur entstehen demnach erwartungsgemäß höher vernetzte silicatische Hybridsysteme, die wie die reinen silicatischen Phasen (Daten nicht aufgeführt) eine sukzessive verbesserte Hydrolysestabilität besitzen. Diese

konnte für die Azotensid-beladenen Proben relativ einfach nachgewiesen werden: Vermisst man die extrahierten Materialien nach einem Jahr erneut röntgendiffraktometrisch, so besitzt Azo25 keinerlei strukturelle Ordnung mehr und erscheint vollkommen röntgenamorph. Auch bei Azo50 lässt sich nur ein schwacher und sehr breiter Reflex detektieren, entsprechend einem mit Azo25 vergleichbaren $Q^3:Q^4$ -Verhältnis. Lediglich die bei 110 °C dargestellte Probe Azo110 weist auch nach einem Jahr noch drei relativ scharfe Reflexe auf, die sich entsprechend einem hexagonalen Material indizieren lassen. Unabhängig von der Synthesetemperatur bleibt der Anteil an niedrig vernetzten Q^2 -Spezies bei allen Materialien in etwa konstant.

Tabelle 4.17. Aus ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen und relative Flächen der Signale azotensidhaltiger sowie farbstofffreier M41S-Materialien.

Probenbezeichnung	chemische Verschiebung / ppm [relative Fläche Signal]					
	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴
Azo25	-63.2	-71.4	-	-95.6	-102.9	-110.1
	[2.3]	[3.3]		[7.3]	[42.8]	[44.3]
Azo50	-	-	-	-93.7	-102.6	-110.8
				[6.3]	[45.8]	[47.9]
Azo110	-64.1	-	-	-96.4	-102.9	-110.8
	[2.2]			[7.0]	[39.6]	[51.2]

Für die Proben Azo25 und Azo110 konnte mit Hilfe der ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektroskopie das Vorliegen azotensidischer Einheiten nachgewiesen werden. Das Fehlen von T⁰-Signalen deutet darauf hin, dass diese kovalent an das mesostrukturierte silicatische Gerüst gebunden sind. Legt man die im Zusammenhang mit dem Material Azo50 ausgeführte Argumentationskette zugrunde, lässt sich auf diesem Weg auch die hexagonale Strukturierung der bei 25 und 110 °C hergestellten Hybridmaterialien erklären: Die sperrigen Azoeinheiten schieben sich in der anorganisch-organischen Grenzschicht zwischen die kationischen Kopfgruppen der Tensidmoleküle, erhöhen damit den Kopfgruppenabstand und gleichzeitig die Krümmung der Grenzschicht und bewirken letztlich die Bildung der hexagonalen Struktur. Diese Interpretation steht in Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 und 4.3.

4.6.3.2.5 UV-vis-Spektroskopie

Um die Eignung der eingeführten azotensidischen Funktionalität als schaltbare Einheit zu untersuchen, wurden UV-vis-spektroskopische Untersuchungen der verschiedenen Proben durchgeführt. Neben der Aufnahme von Lösungsmittelspektren des reinen AzoTMOS und Spektren der unbehandelten sowie protonierten Feststoffe stand die Untersuchung von optisch induzierten Schaltvorgängen im Vordergrund.

Protonierung

In Abbildung 4.61 ist das UV-vis-Spektrum von AzoTMOS in ethanolischer Lösung sowie in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. In unprotonierter Form findet sich eine Bande für den π - π^* -Übergang bei 356 nm, daneben treten weitere Absorptionsmaxima bei 243 und 441 nm auf, die durch ϕ - ϕ^* - beziehungsweise n - π^* -Übergänge hervorgerufen werden. Protoniert man die Azogruppierung durch Lösen des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure, so kommt es zu einer Verschiebung der π - π^* -Bande auf 485 nm. Aus den in Abschnitt 4.6.1 beschriebenen Gründen werden unter den Bedingungen jedoch nicht sämtliche Azogruppierungen protoniert, weswegen ein schwacher π - π^* -Übergang bei 364 nm erhalten bleibt. Das ϕ - ϕ^* -Absorptionsmaximum ist leicht rotverschoben, der n - π^* -Übergang wird vom intensiven Signal bei 485 nm vollständig überlagert. Qualitativ ähnliche Ergebnisse liefert die Auswertung der Festkörper-UV-vis-Spektren der extrahierten Proben Azo25,

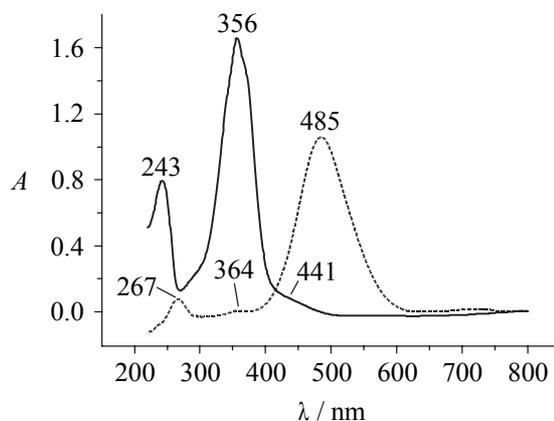


Abbildung 4.61. UV-vis-Spektrum von AzoTMOS in ethanolischer Lösung (durchgezogene Linie) sowie in konzentrierter Schwefelsäure (gestrichelte Linie).

Azo50 und Azo110 (Abbildung 4.62 und 4.63). Interessant ist die Tatsache, dass die Intensität des π - π^* -Übergangs um 355 nm nach der Protonierung mit Salzsäuregas nur wenig abnimmt. Diese experimentellen Ergebnisse lassen zwei Interpretationsmöglichkeiten zu. Denkbar ist einerseits, dass an der Oberfläche des festen Probenmaterials eine im Vergleich zur Behandlung mit Schwefelsäure ungenügend hohe Protonenkonzentration vorliegt, andererseits befinden sich möglicherweise azotensidische Einheiten in isolierten Bereichen des silicatischen Gerüsts und sind folglich nicht protonierbar.

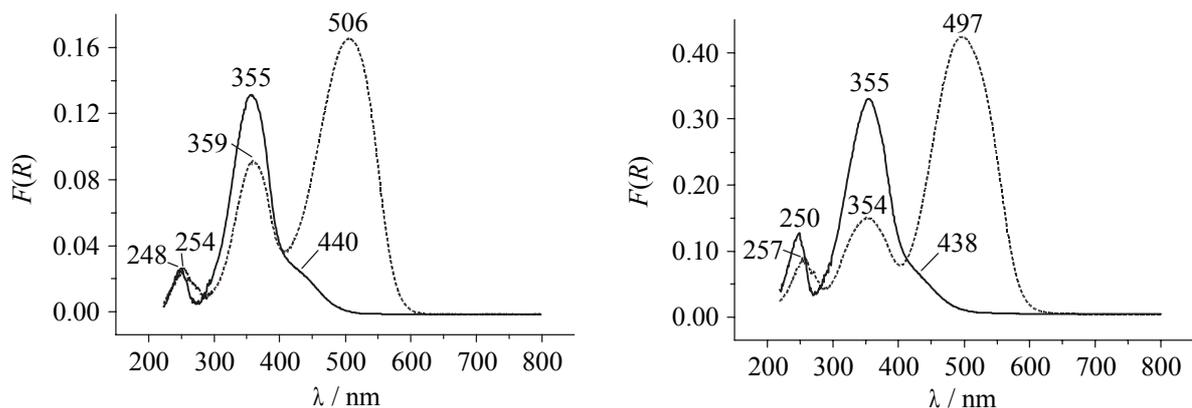


Abbildung 4.62. Festkörper-UV-vis-Spektrum von Azo25 (links) und Azo50 (rechts) in unprotonierter Form (durchgezogene Linie) sowie nach partieller Protonierung mit HCl-Gas (gestrichelte Linie).

Ein besonderes spektroskopisches Verhalten zeigt die bei 110 °C hergestellte Probe Azo110 (Abbildung 4.63). In den UV-vis-Spektren sowohl des unprotonierten als auch des protonierten Materials findet sich eine für eine Festkörperabsorption scharfe Bande bei 313 nm, deren Blauverschiebung gegenüber monomeren Farbstoffmolekülen sich durch das

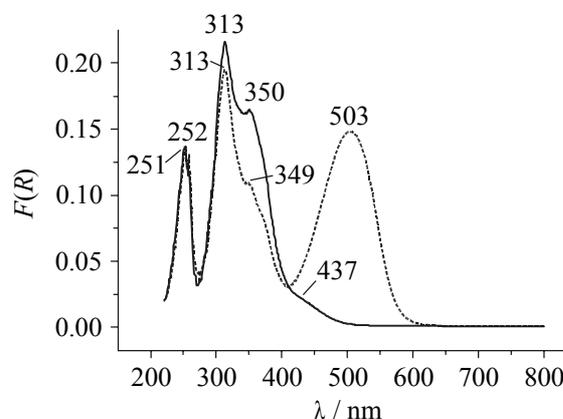


Abbildung 4.63. Festkörper-UV-vis-Spektrum von Azo110 in unprotonierter Form (durchgezogene Linie) sowie nach partieller Protonierung mit HCl-Gas (gestrichelte Linie).

Packen der Azofarbstoffmoleküle in Form eines *H*-Aggregates ergibt. Sie besitzt eine gut strukturierte Schulter im längerwelligen Bereich, die sich nicht aggregierten Farbstoffmolekülen zuschreiben lässt und um 350 nm liegt. Zusätzlich treten hier auch die bereits bei den Proben Azo25 und Azo50 beobachteten Übergänge auf.

Die aus den Untersuchungen von Azo25 und Azo50 gewonnenen Ergebnisse deuten auf eine außerordentlich gleichmäßige Verteilung der Azofarbstoffmoleküle in den silicatischen Systemen hin, da sich in beiden Fällen keine im Vergleich zur Monomerenbande rot- oder blauverschobenen Übergänge finden, die auf eine *J*- oder *H*-Aggregation von Farbstoffmolekülen hindeuten. Zwar finden sich auch bei Azo110 die für die untersuchten Systeme typischen Absorptionsmaxima, zusätzlich tritt allerdings eine weitere Bande bei 313 nm auf, die sich als *H*-Aggregat azotensidischer Einheiten interpretieren lässt. Eine vollkommen gleichmäßige Verteilung des Farbstoffs konnte also bei einer Synthesetemperatur von 110 °C nicht erzielt werden. Da sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Porenvolumen von Azo110 etwa um den Faktor 0.92 unterhalb der Werte für TEOS110 liegen, ist das Vorhandensein isolierter Aggregate von Azofarbstoffmolekülen (Azotensid-, „Inseln“) im Hybridmaterial eine schlüssige Erklärung für die spektroskopisch ermittelten Daten.

Photostationäre Zustände der cis-trans-Isomerisierung

Die Untersuchung photostationärer Zustände der *cis-trans*-Isomerisierung erfolgte durch Bestrahlung der temperierten Proben mit Licht der Wellenlänge 356 nm während eines Zeitraums von 30 Minuten. Sofort im Anschluss erfolgte die Aufnahme der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit über 30 Minuten hinaus bewirkte keine weitere Veränderung des Spektrums.

Die Veränderung des *cis*-Anteils beziehungsweise des *cis-trans*-Verhältnisses infolge der Belichtung wird für monomerdisperse Farbstoffmoleküle normalerweise indirekt aus der Abnahme der Intensität der π - π^* -Bande des *trans*-Isomeren bei 360 nm bestimmt. Da die Untersuchungen an den protonierten Compositmaterialien jedoch auf das Vorliegen von Farbstoffaggregaten hinweisen, ist eine derartige Auswertung unter Umständen fehlerbehaftet, da die π - π^* -Bande aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Aggregationsprozesse und der damit einhergehenden excitonischen Bandenverschiebungen starken thermochromen Effekten unterliegt. Die schwache n - π^* -Bande bei 450 nm wird durch derartige Aggregations-

prozesse nur wenig beeinflusst und zu Vergleichszwecken in dieser Arbeit daher ebenfalls zur Bestimmung des *cis*-Anteils α_{cis} herangezogen. Für diesen gilt:

$$\alpha_{\text{cis}} = \frac{A_t/A_0 - 1}{\varepsilon_{\text{cis}}/\varepsilon_{\text{trans}} - 1} \quad [4.2]$$

A_0 sowie A_t bezeichnen die Absorption vor der Bestrahlung und nach der Bestrahlung während eines Zeitraums t . Handelt es sich um Reflexionsspektren, so werden für die Absorptionen A die Werte der Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ eingesetzt. ε_{cis} und $\varepsilon_{\text{trans}}$ sind die molaren Absorptionskoeffizienten des *cis*- und des *trans*-Isomeren bei 450 nm. Sie lassen sich anhand der Absorptionsspektren ethanolischer Lösungen von AzoTMOS bestimmen (siehe Anhang G).^[G99] Die Berechnung des *cis-trans*-Verhältnisses erfolgt dabei unter der Annahme, dass die molaren Extinktionskoeffizienten der Isomere in den Compositmaterialien denen in Lösung entsprechen.

Abbildung 4.64 zeigt die Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren des azofunktionalisierten Hybridmaterials Azo25 im photostationären Zustand bei unterschiedlichen Temperaturen. Zum Vergleich ist das Spektrum des unbelichteten Materials bei 20 °C abgebildet. Eine Verlängerung der Belichtungsdauer bewirkte keine weitere Veränderung der Spektren. Die Temperaturen der Composite lagen bei 20, 35, 60, 75 sowie 90 °C. Das Material zeigt zwei Banden, deren Breite typisch für Festkörper ist. Die bei etwa 350 nm liegenden π - π^* -Über-

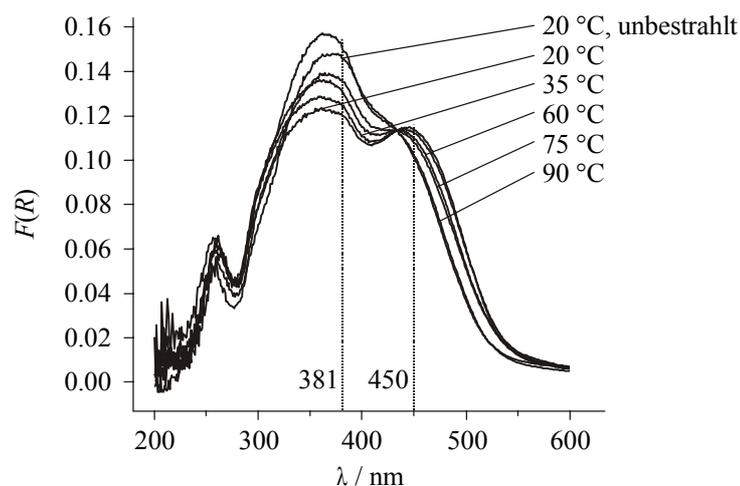


Abbildung 4.64. Photostationäre Zustände von Azo25. Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren des unbestrahlten Composites bei 20 °C sowie Spektren der Proben nach 30-minütiger UV-Belichtung mit einer Wellenlänge von 356 nm bei 20, 35, 60, 75 sowie 90 °C.

gänge zeigen an ihrer kurzwelligen Flanke eine sehr schwache Schulter um 310 nm, die sich einem nur geringen Prozentsatz in *H*-Aggregation vorliegender Farbstoffmoleküle zuschreiben lässt. Die identischen Lagen der π - π^* -Bande von Compositmaterial sowie gelöstem Monomer belegen ebenfalls, dass die Azotensideinheiten in der anorganisch-organischen Struktur in der Hauptsache isoliert vorliegen. In Abbildung 4.64 außerdem gut zu erkennen ist eine mit steigendem *cis*-Anteil erfolgende Blauverschiebung der π - π^* -Bande, die allgemein bei Azobenzolen beobachtet wird.

Die Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren der photostationären Zustände von Azo50 sind in Abbildung 4.65 dargestellt. Die Lage der π - π^* - sowie der n - π^* -Übergänge entspricht denen von Azo25, allerdings taucht die schwach ausgebildete Schulter bei etwa 310 nm bei diesem Material nicht auf. Eine Aggregation von Azofarbstoffmolekülen kann in diesem Fall also ausgeschlossen werden und steht in Einklang mit den Ergebnissen der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die auf einen generell niedrigen Anteil der azotensidischen Komponente im extrahierten Hybridmaterial hinweisen. Sehr deutlich erkennbar ist die Verschiebung des π - π^* -Übergangs zu kürzeren Wellenlängen mit steigendem Anteil des *cis*-Isomeren im Compositmaterial.

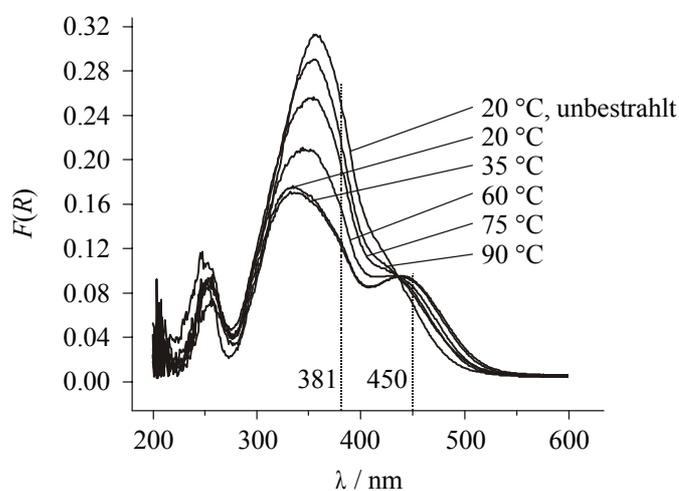


Abbildung 4.65. Photostationäre Zustände von Azo50. Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren des unbestrahlten Composites bei 20 °C sowie Spektren der Proben nach 30-minütiger UV-Belichtung mit einer Wellenlänge von 356 nm bei 20, 35, 60, 75 sowie 90 °C.

Ein deutlich abweichendes spektroskopisches Verhalten findet sich für das Material Azo110, dessen Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren der photostationären Zustände in Abbildung 4.66 gezeigt werden. Sämtliche Spektren weisen neben der $n-\pi^*$ -Bande bei etwa 450 nm eine für eine Festkörperabsorption scharfe Bande bei 313 nm auf, deren Blauverschiebung gegenüber monomeren Farbstoffmolekülen sich als H -Aggregation azotensidischer Einheiten interpretieren lässt. Sie besitzt eine gut strukturierte Schulter im längerwelligen Bereich, die durch $\pi-\pi^*$ -Übergänge nicht aggregierter Farbstoffmoleküle verursacht wird und um 350 nm liegt. Eine Verschiebung dieser Bande in Abhängigkeit vom Anteil des *cis*-Isomeren ist in diesem Fall allerdings nicht eindeutig zu erkennen. Eine vollkommen gleichmäßige Verteilung des Farbstoffs kann nach Auswertung der UV-vis-spektroskopischen Resultate bei einer Synthesetemperatur von 110 °C ausgeschlossen werden. Zusammen mit den für die protonierten Proben bereits beschriebenen Ergebnissen lassen sich die Festkörper-UV-vis-Daten wiederum durch das Vorhandensein isolierter Aggregate von Azofarbstoffmolekülen (Azotensid-, „Inseln“) im Hybridmaterial erklären. Folglich finden sich die durch Festkörper-NMR-Spektroskopie detektierten Silicium-T-Zentren und damit die Azotensidmoleküle offensichtlich in der Hauptsache in räumlich von anderen Bereichen des hybridischen Materials klar abgegrenzten Arealen. Gleichzeitig führt dieser Einschluss der Farbstoffmoleküle zu einer sterischen Behinderung, die den räumlich anspruchsvollen Prozess der *cis-trans*-Isomerisierung unterdrückt.

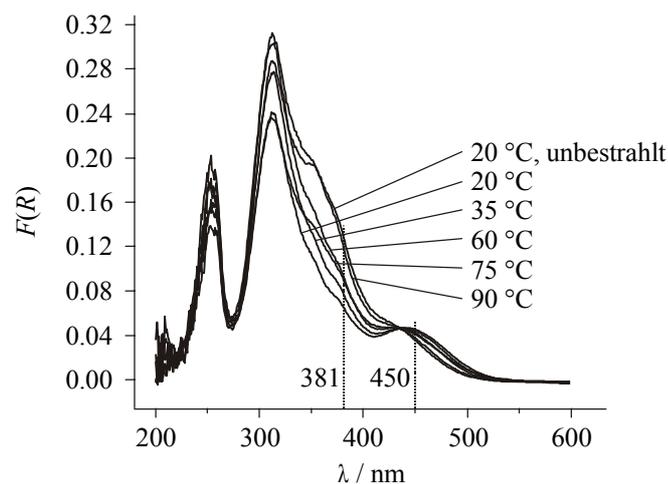


Abbildung 4.66 Photostationäre Zustände von Azo110. Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren des unbestrahlten Composites bei 20 °C sowie Spektren der Proben nach 30-minütiger UV-Belichtung mit einer Wellenlänge von 356 nm bei 20, 35, 60, 75 sowie 90 °C.

Um den in *cis*-Konfiguration vorliegenden Anteil des Azotensidmoleküls zu bestimmen, müssen die in den Abbildungen 4.64, 4.65 sowie 4.66 dargestellten Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren gemäß Gleichung 4.2 quantitativ ausgewertet werden. Weil dazu die Werte der Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ bei 381 und 450 nm herangezogen werden, ergeben sich für jede Substanz zwei Werte für α_{cis} .

In Abbildung 4.67 ist der prozentuale Anteil des *cis*-Isomeren in Abhängigkeit von der Proben temperatur für das Material Azo25 im photostationären Zustand aufgetragen, die entsprechenden Diagramme für Azo50 und Azo110 finden sich in den Abbildungen 4.68 sowie 4.69.

Die Auswertung der Werte für $F(R)$ ergibt sowohl für eine Wellenlänge von 381 nm als auch für 450 nm vergleichbare und mit steigender Temperatur sinkende *cis*-Anteile im Hybridmaterial Azo25. Da bei einer *H*-Aggregation von Azofarbstoffmolekülen generell eine starke Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten eintritt, die zum Beispiel bei einer Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Intensität der π - π^* - sowie der n - π^* -Bande führt (Hypochromie),^{[MFK57][T60][R61]} kann für die Probe Azo25 der Einfluss aggregierter Farbstoffmoleküle auf die experimentellen Ergebnisse ausgeschlossen werden.

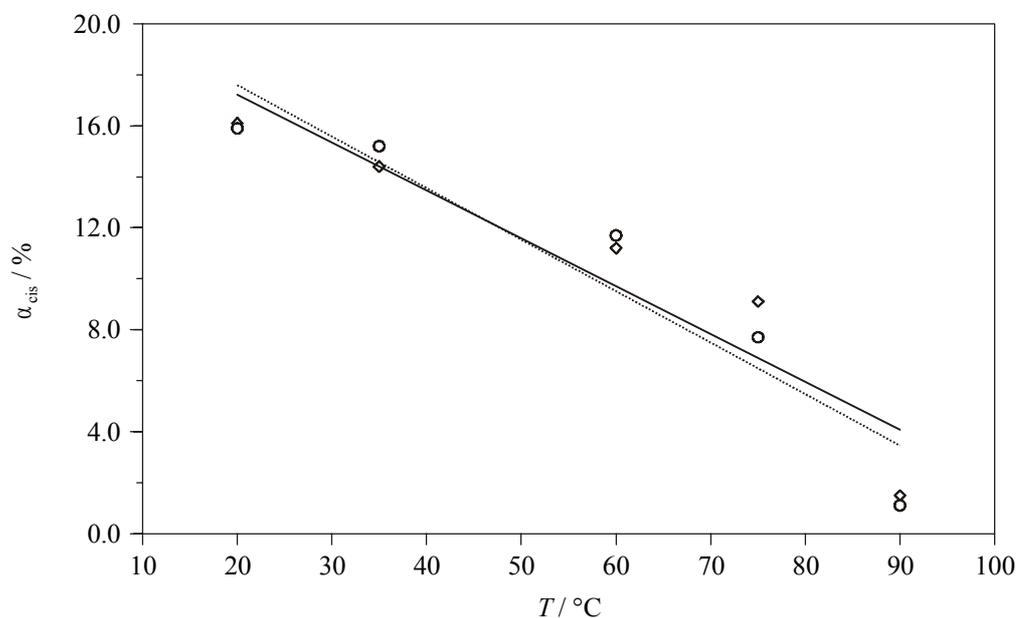


Abbildung 4.67. Prozentualer Anteil α_{cis} des *cis*-Isomeren für Azo25 im photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur. α_{cis} wurde aus den Werten für $F(R)$ bei 381 nm (kreisförmige Symbole, gestrichelte Ausgleichsgerade) sowie bei 450 nm (rautenförmige Symbole, durchgezogene Ausgleichsgerade) bestimmt.

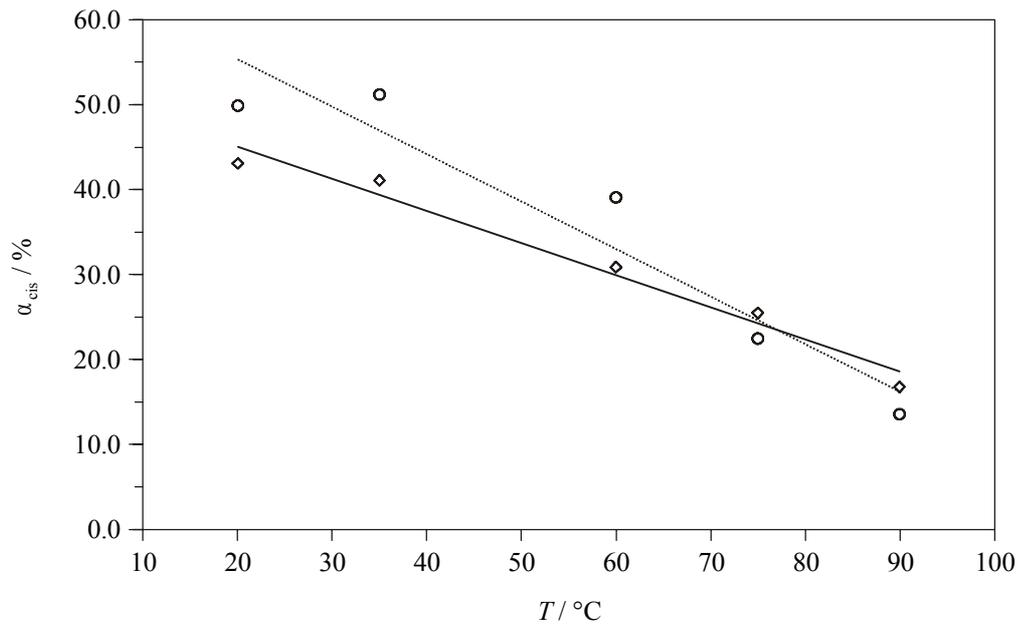


Abbildung 4.68. Prozentualer Anteil α_{cis} des *cis*-Isomeren für Azo50 im photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur. α_{cis} wurde aus den Werten für $F(R)$ bei 381 nm (kreisförmige Symbole, gestrichelte Ausgleichsgerade) sowie bei 450 nm (rautenförmige Symbole, durchgezogene Ausgleichsgerade) bestimmt.

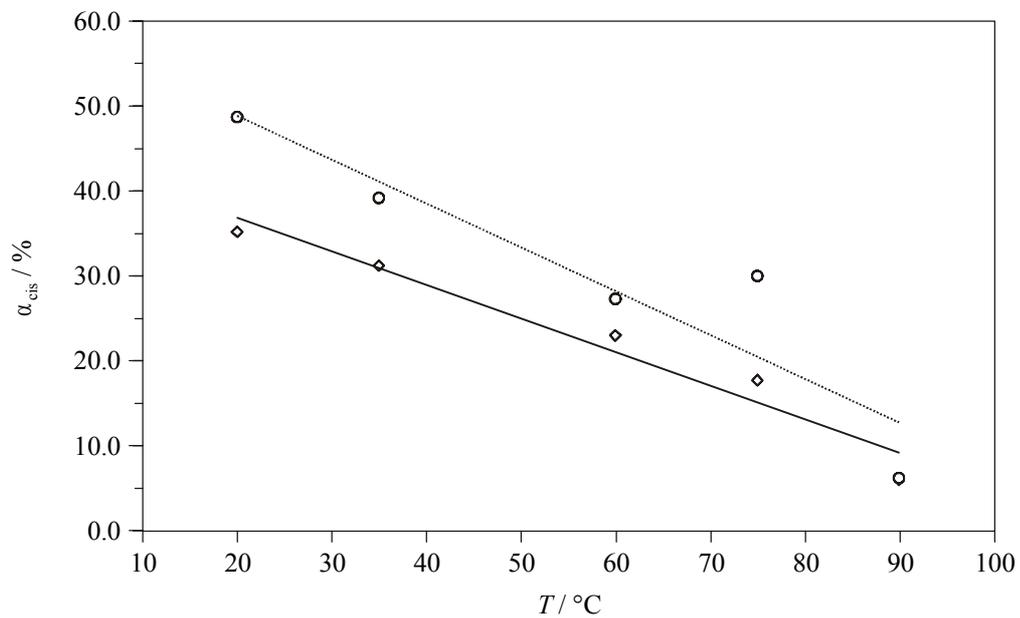


Abbildung 4.69. Prozentualer Anteil α_{cis} des *cis*-Isomeren für Azo110 im photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur. α_{cis} wurde aus den Werten für $F(R)$ bei 381 nm (kreisförmige Symbole, gestrichelte Ausgleichsgerade) sowie bei 450 nm (rautenförmige Symbole, durchgezogene Ausgleichsgerade) bestimmt.

Vergleicht man die *cis*-Anteile von Azo50 und Azo110 im photostationären Zustand, so zeigt sich ein qualitativ und quantitativ ähnliches Verhalten der beiden Materialien. Die verglichen mit Azo25 deutlich höheren Werte für α_{cis} lassen sich im Sinne einer gehemmten Photoisomerisierung des bei 25 °C synthetisierten Systems deuten. Da die vorher beschriebenen Festkörper-UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen darauf hindeuten, dass die Probe Azo110 in *H*-Aggregation vorliegende Azofarbstoffmoleküle aufweist, ist aufgrund des hypochromen Effekts (neben dem $n-\pi^*$ -Übergang) insbesondere die Intensität der $\pi-\pi^*$ -Bande in hohem Maße temperaturabhängig. Außerdem ist davon auszugehen, dass sich durch die während der spektroskopischen Untersuchungen erfolgende Temperaturerhöhung oder die Bestrahlung mit UV-Licht die Aggregation der Farbstoffmoleküle ändert. Dies würde die Gleichung 4.2 für die Probe Azo110 zugrunde liegende Annahme, dass alle aggregierten Azotensidmoleküle in Form eines *H*-Aggregates vorliegen, in Frage stellen. Nimmt man also an, dass sich der Wert der Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ bei 381 nm, entsprechend einer Auswertung des $\pi-\pi^*$ -Übergangs, aus einer Mischung aggregierter und nicht aggregierter *trans*- und *cis*-Azotenside zusammensetzt, so ergeben sich für α_{cis} folgerichtig zu hohe Werte. Da diese theoretischen Überlegungen für die $n-\pi^*$ -Bande in weitaus geringerem Umfang zum Tragen kommen, liegen die Werte für $F(R)$ bei 450 nm durchgehend unter denjenigen bei 381 nm, woraus sich der niedrigere *cis*-Anteil ergibt.

Der prozentuale Anteil α_{cis} des *cis*-Isomeren im photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 4.18 für die Proben Azo25, Azo50 sowie Azo110 aufgeführt.

Tabelle 4.18. Prozentualer Anteil α_{cis} des *cis*-Isomeren im photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben Azo25, Azo50 sowie Azo110. Die Werte für α_{cis} wurden aus den Werten für $F(R)$ bei 381 nm sowie bei 450 nm bestimmt.

Temperatur / °C	Azo25		Azo50		Azo110	
	$\alpha_{\text{cis}} / \%$					
	(381 nm)	(450 nm)	(381 nm)	(450 nm)	(381 nm)	(450 nm)
20	15.9	16.1	49.9	43.1	48.7	35.2
35	15.2	14.4	51.2	41.1	39.2	31.2
60	11.7	11.2	39.1	30.9	27.3	23.0
75	7.7	9.1	22.5	25.5	30.0	17.7
90	1.1	1.5	13.6	16.8	6.2	6.0

Unabhängig von der Natur des untersuchten Hybridmaterials lässt sich in allen Messungen zur Bestimmung des *cis*-Anteils des Farbstoffs eine Abnahme von α_{cis} mit steigender Temperatur beobachten. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die experimentellen Voraussetzungen zurückzuführen: Da die durchschnittliche Messdauer zur Aufnahme eines Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektrums bei etwa zwei Minuten liegt und der Wellenlängenbereich beginnend bei großen Wellenlängen abwärts durchfahren wird, kommt es insbesondere bei Temperaturen ab 75 °C zu einer deutlichen thermisch induzierten Rückisomerisierung („Dunkelreaktion“) zum *trans*-Isomer. In Arbeiten zur *cis-trans*-Isomerisierung lamellarer silicatischer Compositmaterialien, die unter Verwendung amphiphiler Azotenside synthetisiert wurden, lagen die gewählten Probertemperaturen zwischen 10 und 40 °C und damit deutlich niedriger, trotzdem stieg der Anteil des *cis*-Isomeren mit einer Erhöhung der Temperatur sukzessive an.^[G99] Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Proben war die Rückisomerisierung in diesen Materialien sterisch offensichtlich stärker gehemmt.

Bestrahlungsdauerabhängige Photoisomerisierung

Um die *cis-trans*-Isomerisierung der Compositmaterialien in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurden die verschiedenen Proben für definierte Zeiträume mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm bestrahlt. Nach Beendigung der jeweiligen Belichtung wurden die Proben sofort UV-vis-spektroskopisch vermessen. Die Abbildungen 4.70, 4.71 sowie 4.72 zeigen die Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren der Proben Azo25, Azo50 sowie Azo110 nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern. Für jedes Spektrum einer Probe ist dabei in den Abbildungen die Gesamtbestrahlungsdauer zum Zeitpunkt der Messung angegeben. Wurde die Gesamtbelichtungsdauer auf über 30 Minuten verlängert, ergab sich keine weitere Veränderung der Spektren mehr. Die durch die Dauer der Messungen auftretenden Bestrahlungspausen betragen etwa 60 Sekunden und sind vernachlässigbar, da die Halbwertszeit der thermisch induzierten Rückisomerisierung bei einer Temperatur von 25 °C im Bereich von mehreren Stunden liegt.

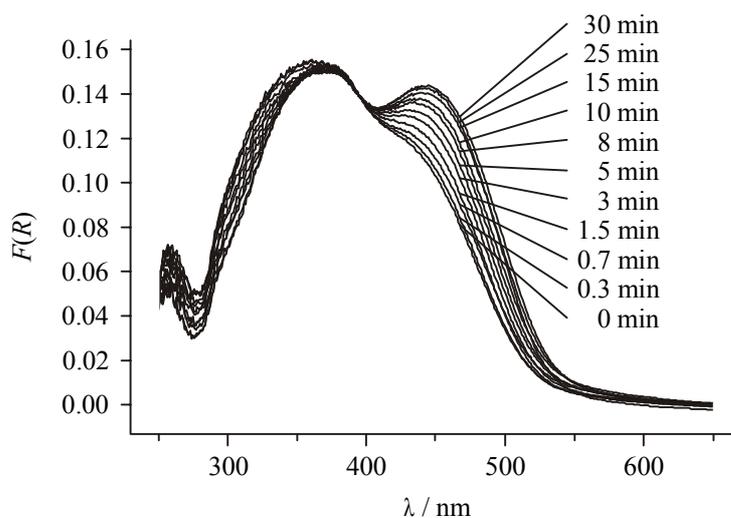


Abbildung 4.70. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo25 bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

In Abbildung 4.70 lassen sich die durch die Bestrahlung der Probe mit UV-Licht erwarteten Veränderungen der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren sehr gut beobachten. Die Intensität der $n-\pi^*$ -Bande bei 450 nm nimmt mit länger werdender Belichtungsdauer zu und erreicht nach 30 Minuten ein Maximum. Gleichzeitig verringert sich während der *cis-trans*-Isomerisierung die Intensität des $\pi-\pi^*$ -Übergangs bei etwa 360 nm, dessen Lage sich zu kleineren

Wellenlängen hin verschiebt. Die schwach ausgeprägte Schulter um 310 nm lässt sich wiederum auf im geringem Umfang *H*-aggregierte Azofarbstoffmoleküle zurückführen.

Ein qualitativ identisches Verhalten zeigt die Probe Azo50 (Abbildung 4.71). Auch hier wird nach einer Bestrahlungsdauer von 30 Minuten der photostationäre Zustand erreicht. Eine Verlängerung der Belichtungsdauer bewirkt dann keine weitere Änderung des *cis-trans*-Verhältnisses. Im Gegensatz zu Azo25 besitzt der π - π^* -Übergang bei 360 nm keine blauverschobene Schulter. Ebenso wie die Auswertung der bei unterschiedlichen Temperaturen untersuchten photostationären Zustände derselben Probe lassen sich diese Ergebnisse im Sinne ausschließlich monomer vorliegender Azobenzoleinheiten deuten.

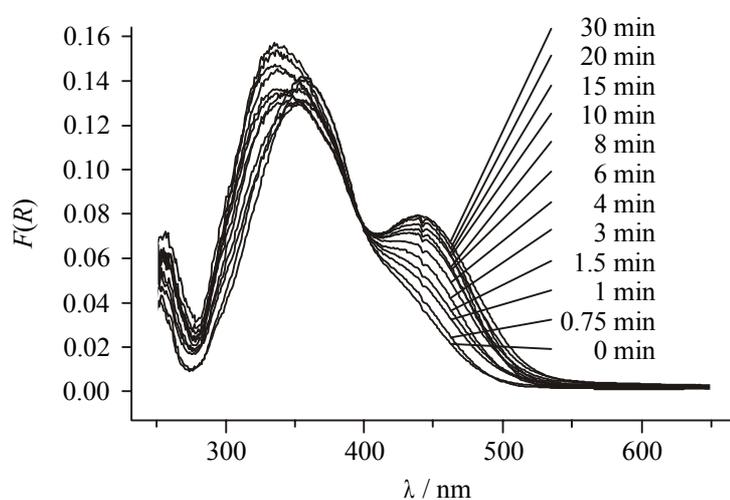


Abbildung 4.71. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

In Abbildung 4.72 ist die zeitliche Entwicklung der Photoisomerisierung des Materials Azo110 dargestellt. Die Intensität des n - π^* -Übergangs bei 450 nm erhöht sich auch bei dieser Probe mit steigender Bestrahlungsdauer, bis nach 30 Minuten wiederum der photostationäre Zustand erreicht ist. Eine Beurteilung der Auswirkung der Belichtung auf die Lage der π - π^* -Bande ist in diesem Fall erschwert, da dieser Übergang als schwache, rotverschobene Schulter der durch *H*-Aggregate hervorgerufenen Bande bei etwa 310 nm ausgebildet ist. Mit steigender Belichtungsdauer lässt sich jedoch eine Abnahme der Intensität dieses Übergangs beobachten. Während die Lage der Aggregatbande bei 310 nm durch die UV-Belichtung nicht beeinflusst wird und auf eine starke Hemmung der *cis-trans*-Isomerisierung der in die *H*-Aggregate eingebundenen Azofarbstoffmoleküle hindeutet, ist eine Interpretation der Banden-

intensität nicht möglich, da diese im Verlauf der Spektrenaufnahme aus messtechnischen Gründen starken Schwankungen unterliegt.

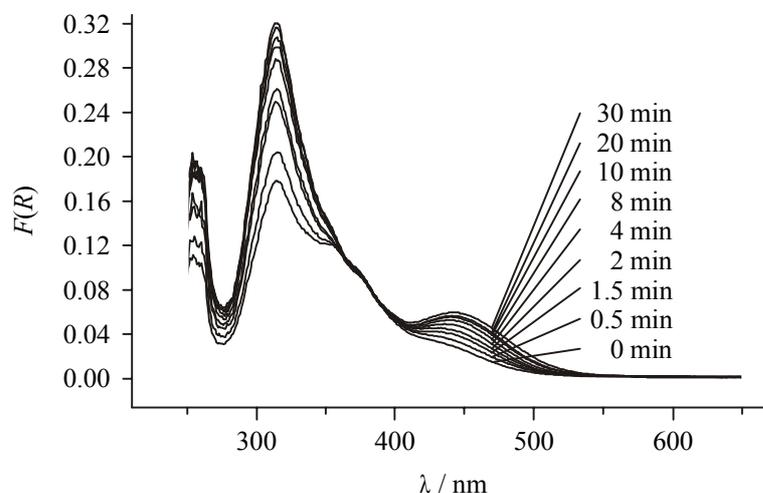


Abbildung 4.72. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo110 bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

Untersuchung der Dunkelreaktion

Bricht man die UV-Bestrahlung eines azofarbstoffhaltigen Hybridmaterials ab, so wandelt sich das thermodynamisch instabile *cis*- in das *trans*-Isomer zurück. Diese Rückisomerisierung (Dunkelreaktion) erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Die Kinetik der Dunkelreaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen anhand der Probe Azo50 untersucht. Dazu wurde die Probe auf die entsprechende Temperatur gebracht und anschließend für 30 Minuten mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm bestrahlt. Die Rückisomerisierung wurde dann durch die in definierten Zeitintervallen erfolgende Aufnahme von Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren verfolgt. Da die Dunkelreaktion bei hohen Temperaturen schneller abläuft, wurden die Zeitintervalle für diese Messungen entsprechend angepasst. Für die eingestellten Temperaturen von 20, 35, 60 sowie 75 °C betragen die Abstände zwischen den einzelnen Messungen 50, 25, 3.5 sowie 0.75 Minuten.

In den Abbildungen 4.73, 4.74, 4.75 und 4.76 ist die zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren der Probe Azo50 bei Temperaturen von 20, 35, 60 und 75 °C dargestellt. Da die bisherigen Untersuchungen belegen, dass in diesem Material Beeinflussungen der spektroskopischen Daten durch *H*-aggregierte Farbstoffmoleküle ausgeschlossen sind, wurde diese Probe für die Untersuchung der Dunkelreaktion ausgewählt. In

allen Abbildungen lässt sich die erwartete Entwicklung der UV-vis-Spektren erkennen: Nach Abschalten der UV-Bestrahlung verringert sich mit zunehmender Wartezeit die Intensität des $n-\pi^*$ -Übergangs bei 450 nm, gleichzeitig wächst mit einer langsamen Rotverschiebung die Intensität der $\pi-\pi^*$ -Bande bei etwa 360 nm. Bei einer Proben temperatur von 75 °C sind diese Effekte deutlich schwächer ausgeprägt und lassen sich mit einer zunehmenden Geschwindigkeit der thermisch induzierten Rückreaktion erklären.

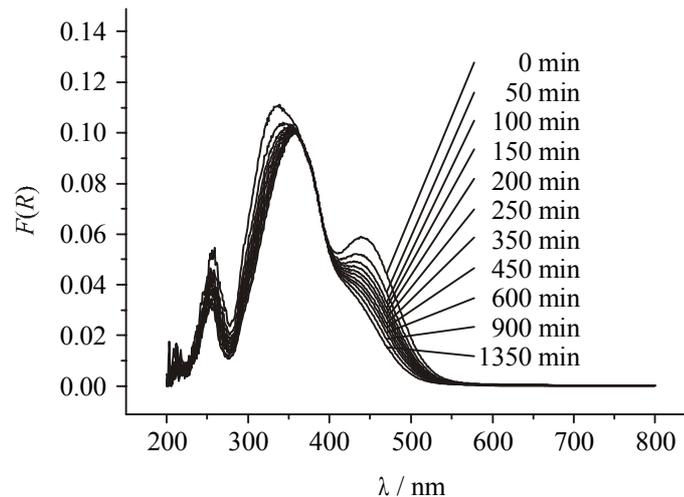


Abbildung 4.73. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei einer Temperatur von 20 °C nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

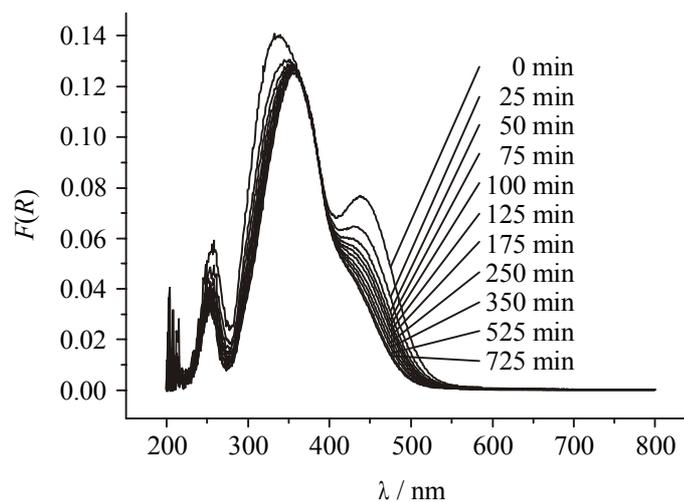


Abbildung 4.74. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei einer Temperatur von 35 °C nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

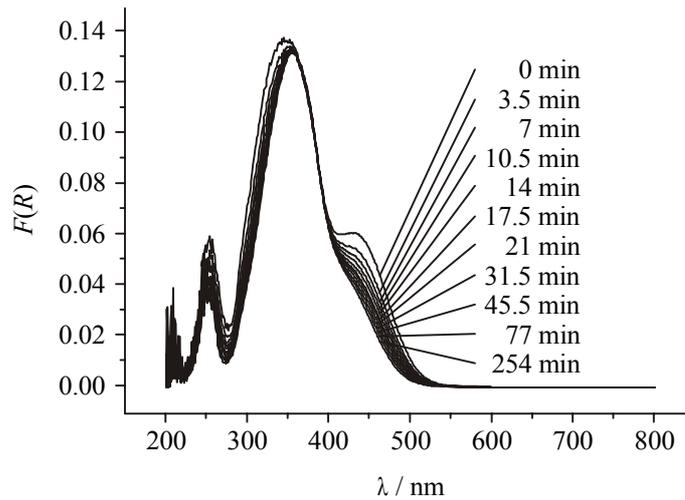


Abbildung 4.75. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei einer Temperatur von 60 °C nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

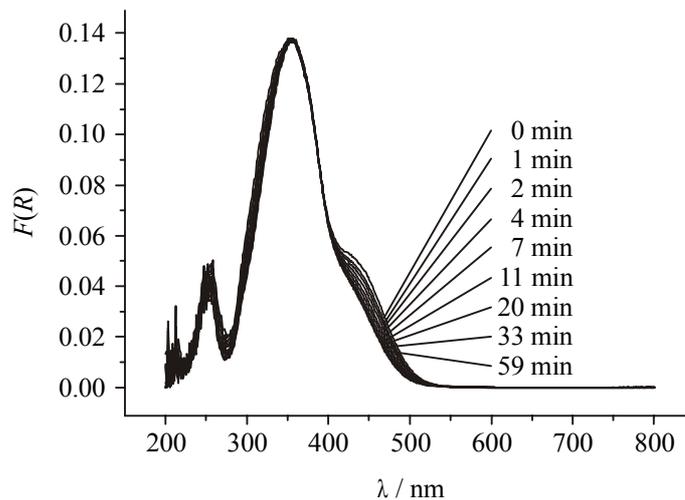


Abbildung 4.76. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei einer Temperatur von 75 °C nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm.

Die quantitative Bewertung des zeitlichen Verlaufs der Isomerisierung wurde anhand der Absorption bei einer Wellenlänge von 450 nm vorgenommen. Um die Geschwindigkeitskonstanten der Dunkelreaktion bei den einzelnen Temperaturen zu bestimmen, werden die Quotienten aus $(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ gegen die seit dem Stopp der UV-Belichtung verstrichene Zeit t aufgetragen. Man erhält dann Exponentialfunktionen, für die die Relation

$$(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) = e^{-kt} \quad [4.3]$$

gilt; sie entspricht einem Reaktionsverlauf erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k . Dabei ist A_0 die Absorption zum Zeitpunkt $t=0$ (direkt nach dem Stopp der UV-Beleuchtung), A_t die Absorption zum Zeitpunkt t und A_∞ die Absorption am Endpunkt der Reaktion. A_∞ lässt sich mit Hilfe der Differenzmethode ermitteln. Dazu werden Wertepaare $[A(t); A(t+\Delta t)]$ für unterschiedliche Zeiten t , aber gleiche Zeitdifferenzen Δt gebildet. Trägt man nun $A(t+\Delta t)$ gegen $A(t)$ auf, so liegen die Messpunkte für eine Reaktion erster Ordnung auf einer Geraden. Diese schneidet die Winkelhalbierende im Punkt $[A_\infty; A_\infty]$, da für $t \rightarrow \infty$ $A(t+\Delta t) = A(t) = A_\infty$ gilt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Dunkelreaktion bei tiefen Temperaturen nicht bis zum Endpunkt verfolgt werden muss.

In Abbildung 4.77 finden sich die ermittelten Messpunkte sowie die angefitzten Exponentialfunktionen entsprechend Gleichung 4.3 für die Temperaturen 20 und 35 °C, in Abbildung 4.78 sind die entsprechenden Messpunkte und Funktionen für Temperaturen von 60 sowie 75 °C dargestellt.

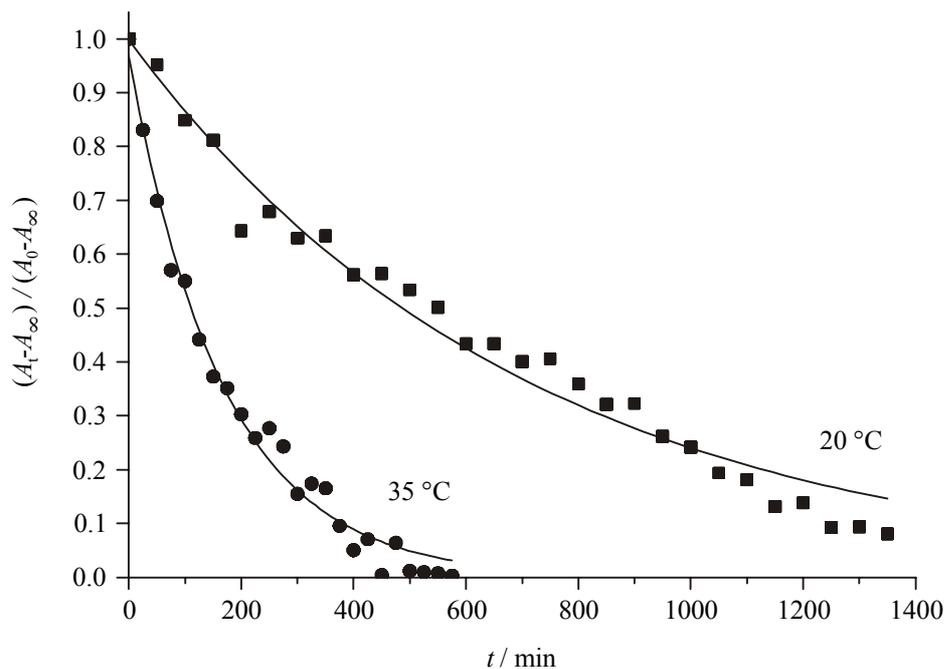


Abbildung 4.77. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei Temperaturen von 20 sowie 35 °C, ausgehend vom photostationären Zustand nach 30-minütiger Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm. Die angefitzte Exponentialfunktion beschreibt eine Reaktion erster Ordnung.

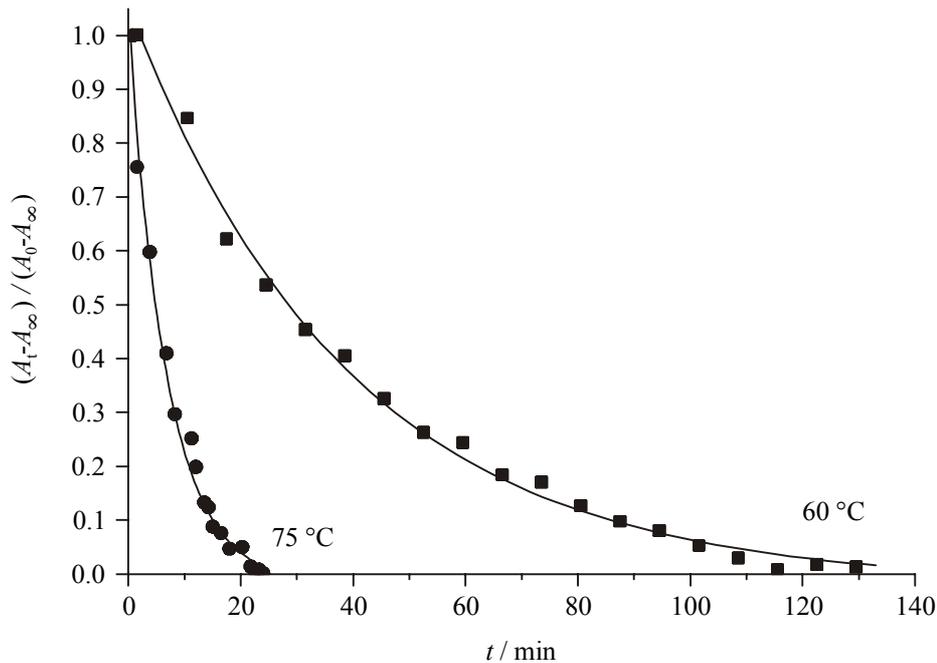


Abbildung 4.78. Zeitliche Entwicklung der Festkörper-UV-vis-Absorptionsspektren von Azo50 bei Temperaturen von 60 sowie 75 °C, ausgehend vom photostationären Zustand nach 30-minütiger Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm. Die angefitzte Exponentialfunktion beschreibt eine Reaktion erster Ordnung.

Die angefitzten Exponentialfunktionen belegen eine gute Übereinstimmung sämtlicher Messungen mit dem für eine Reaktion erster Ordnung erwarteten Verlauf.

Eine nähere Betrachtung der ermittelten kinetischen Daten (Geschwindigkeitskonstante k , Halbwertszeit $T_{1/2}$ sowie die Bestimmtheitsmaße R^2 der exponentiellen Regression der Rückisomerisierungen) in Tabelle 4.19 zeigt, dass die Halbwertszeit für die Isomerisierungsreaktion bei erhöhten Temperaturen bereits sehr gering ist. Da die Messzeiten innerhalb dieser Versuchsreihe im Bereich um etwa 60 Sekunden liegen, ist eine streng quantitative Auswertung der Resultate insbesondere bei einer Temperatur von 75 °C nicht zulässig.

Tabelle 4.19. Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $T_{1/2}$ der thermischen Rückreaktion (Dunkelreaktion) von Azo50 bei verschiedenen Temperaturen T . R^2 : Bestimmtheitsmaß der exponentiellen Regression.

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	$T_{1/2} / \text{s}$	R^2
20	$1.42 \cdot 10^{-3}$	488	0.9727
35	$5.97 \cdot 10^{-3}$	116	0.9862
60	$2.56 \cdot 10^{-2}$	27	0.9933
75	$1.44 \cdot 10^{-1}$	5	0.9523

5 Farbstoffdotierte silicatische Monolithe und M41S-Materialien

5.1 Einführung

Aufgrund ihrer Abmessungen eignen sich M41S-Materialien sehr gut zur Einlagerung von Chromophoren oder Farbstoffmolekülen in das mesostrukturierte Kanalsystem. Durch die Geometrie des Wirtmaterials sind die eingebrachten Verbindungen in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt und weisen oft eine erhöhte photochemische Stabilität auf. Wird die Inversionsymmetrie von Molekülen durch Einbau in ein Wirtmaterial gebrochen, entstehen interessante Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften wie beispielsweise der Frequenzverdopplung (*second harmonic generation* – SHG).^{[CGS90][WCF92]} Der gleiche Ansatz wurde verfolgt, um Farbstofflaser,^[ISK98] optische Schalter^[WSB00] und Sensoren^[MB99] herzustellen. Werden geeignete organische Farbstoffe eingesetzt, sind Compositmaterialien denkbar, die auf Basis einzelner Moleküle beispielsweise auch als Rotoren oder Ventile verwendbar sind. Eine Variation der Diffusionseigenschaften in den Kanälen des Wirtmaterials ließe sich zum Beispiel durch Anbringung optisch schaltbarer Azofarbstoffe an den Porenwänden erzielen (siehe Abbildung 5.1).

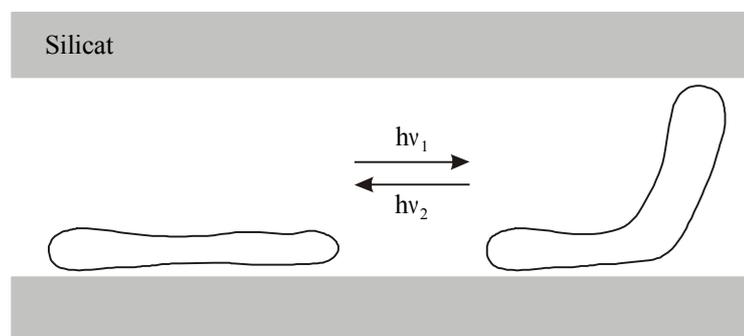


Abbildung 5.1. Schematische Darstellung eines Azobenzolmoleküls als optischer Verschluss oder Ventil.

Eine Einbringung von Farbstoffmolekülen in den hydrophoben Kern von Tensidmicellen während der Synthese mesostrukturierter Materialien wurde unter anderem bereits für die Systeme (Kupfer-)Phthalocyanin/SBA-3 und Chlorophyll/SBA-3^[ZH99] sowie Kongo-rot/MCM-41,^[OBF01] Phenanthrolin/MCM-41^[LLF02] und Phthalocyanin/MCM-41^[GWS99] beschrieben. Auch der Einbau von Terrylendiimid in Polymere wie Polyethylen^[MTB97] oder von Methylblau in mikroporösen Faujasit^[HSW91] wurde durchgeführt.

In den hybridischen Systemen ist eine definierte Verteilung des molekularen Gasts im Wirtgitter außerordentlich wichtig. Die Homogenität der farbstoffbeladenen Proben wird daher mit einem konfokalen Mikroskop untersucht. Wegen des hohen Auflösungsvermögens dieses Mikroskops ist eine Bestimmung der dreidimensionalen Konzentrationsverteilung der Farbstoffmoleküle möglich. Ist die Konzentration eines Farbstoffs in den Kanälen des Wirtmaterials sehr niedrig, so lassen sich mit Hilfe von Einzelmolekülspektroskopie der Ort, die Orientierung, die Anregungs- und Fluoreszenzenergie sowie die Dynamik (zeitliche Änderungen) im Verhalten des Gastmoleküls bestimmen.

Um derartige Untersuchungen durchführen zu können, muss ein einzelnes Farbstoffmolekül mehrere Bedingungen erfüllen. So sollte die Fluoreszenzquantenausbeute* des Moleküls hoch sein, um das detektierte Signal vom Rauschuntergrund abzuheben; gleichzeitig sollten keine langlebigen Triplettzustände (sogenannte „Dunkelzustände“ des Farbstoffmoleküls) populiert werden. Neben diesen Eigenschaften ist eine möglichst hohe Photostabilität von entscheidender Bedeutung für die Anwendung der Einzelmolekülspektroskopie. In dieser Arbeit wurden die organischen Chromophore beziehungsweise Fluoreszenzfarbstoffe Terrylen und N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(heptyl)terrylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (*Terrylendiimid* – TDI) eingesetzt,^[MTB97] welche die oben beschriebenen Voraussetzungen sehr gut erfüllen. Abbildung 5.2 zeigt die chemischen Strukturen der verwendeten Farbstoffmoleküle.

Als Wirtmaterial für die Farbstoffmoleküle wurden pulverförmige MCM-41- und MCM-48-Proben sowie monolithische, mesostrukturierte Substanzen verwendet. Die Beladung erfolgte durch Einbringung von Terrylen oder TDI in den Syntheseprozess. Da beide Verbindungen extrem wasserunlöslich sind, ist davon auszugehen, dass sich beide im hydrophoben Inneren der Tensidmicellen lösen.

* Die Fluoreszenzquantenausbeute stellt den Anteil dar, der nach einer Anregung als Fluoreszenzstrahlung abgestrahlt wird.

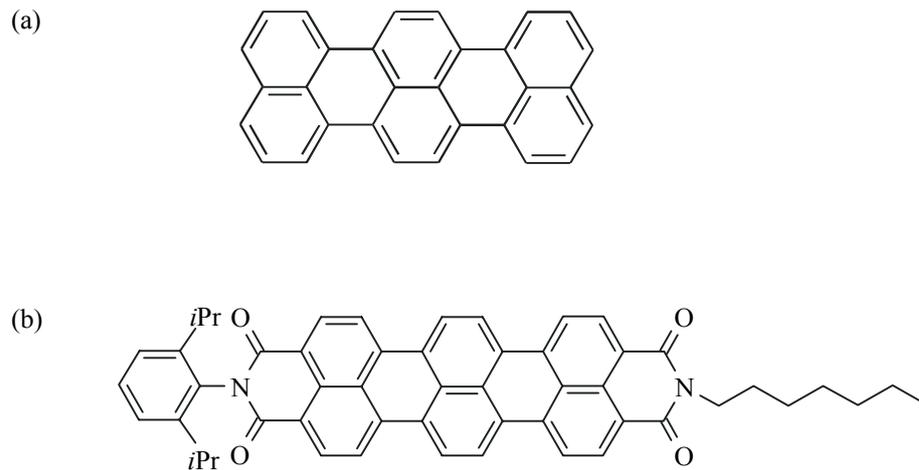


Abbildung 5.2. Chemische Strukturen von Terrylen (a) und N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(heptyl)terrylen-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (b).

Da mesostrukturierte Materialien in Pulverform aufgrund von Streuprozessen an den Pulverteilchen für mikroskopische Untersuchungen ungeeignet sind, ist für derartige Anwendungen die Darstellung von transparenten, mesoporösen Systemen mit makroskopischen Abmessungen wünschenswert. Grundidee einer Synthese solcher monolithischer Substanzen war die Adaption der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Route 1 – des echten Flüssigkristalltemplat-Mechanismus. Für die Templatisierung bieten sich wegen der im Vergleich mit ionischen Tensiden geringen Wechselwirkungen an der Grenzschicht Lösungsmittel-Tensid insbesondere nichtionische, amphiphile (Block-)Copolymere an. Die allgemeine Formel C_nEO_m dieser Tenside beschreibt deren Aufbau aus einer hydrophoben Alkyl- (C_n) sowie einer hydrophilen Polyethylenoxid-Kopfgruppe (EO_m , Polyethylenglycol). Das Phasenverhalten dieser Verbindungsklasse ist für verschiedene Tensidmoleküle sowie unterschiedliche binäre oder ternäre Systeme (beispielsweise Wasser/Tensid,^{[CCG67][LM80][MTW83]} Wasser/*n*-Octanol/Tensid^{[MM64][MM71]} oder Wasser/*n*-Dodecan/Tensid^[AM78]) bekannt.

Die erstmalige Synthese monolithischer, mesostrukturierter Silicate verwendete als nichtionische Tenside Octaethylenglycolmonododecylether ($C_{12}EO_8$, OMO) oder Octaethylenglycolmono-hexadecylether ($C_{16}EO_8$).^{[AGG95][GA97]} Ausgehend von einem hexagonalen Flüssigkristall eines der beiden Copolymere (siehe Phasendiagramm in Abbildung 5.3) erfolgt die Ausbildung des silicatischen Materials durch Diffusion der Silicatquelle Tetramethoxysilan (TMOS) in die wasserhaltigen Micellenzwischenräume und nachfolgende Hydrolyse und Kondensation. Das hierbei entstehende Methanol muss allerdings unter schwachem Vakuum entfernt werden, um eine Zerstörung der flüssigkristallinen Phase zu verhindern. Durch Alterung und Erwärmen der doppelbrechenden, viskosen Mischung wird die Kondensation ver-

vollständig und man erhält das hexagonal strukturierte, monolithische Produkt. Durch Variation der Alkylkettenlänge gelang so auch die Herstellung kubischer (Raumgruppe $Ia\bar{3}d$) sowie lamellarer silicatischer Materialien, der Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid ($C_{16}TMACl$) führt in einer identischen Synthese zur Darstellung hexagonal strukturierter Monolithe.

Mittlerweile existieren eine große Zahl von Veröffentlichungen, in denen unter anderem die Synthese silicatischer Monolithe aus flüssigkristallinen Phasen^{[GHW98][GBK99]} oder micellaren Lösungen^[CA01] amphiphiler Blockcopolymerer oder durch Templatisierung mit nicht-tensidischen Hydroxycarbonsäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure)^[PQW00] beschrieben wird. Erst kürzlich gelang die Darstellung mesoporöser Kohlenstoff-Monolithen mit kubischer $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie durch Verwendung eines silicatischen Monoliths als Templat.^[YSL02]

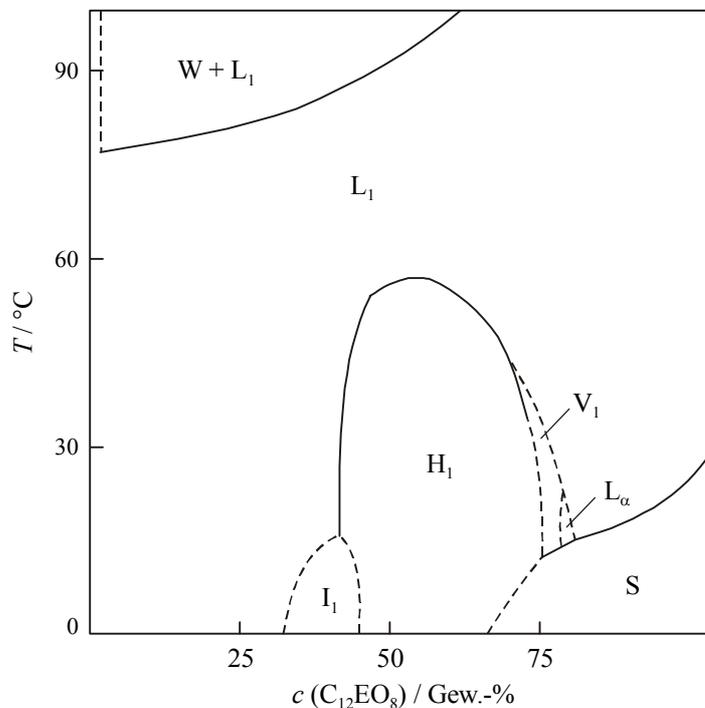


Abbildung 5.3. Phasendiagramm des nichtionischen Tensids Octaethylglycolmonododecylether ($C_{12}EO_8$) in Wasser (W: stark verdünnte Tensidlösung, L_1 : wässrige Tensidlösung, L_α : lamellare Phase, H_1 : hexagonale Phase, V_1 : bikontinuierliche kubische Phase, I_1 : kubische Phase mit dichter Packung sphärischer Micellen).^[MTW83]

5.2 Herstellung der beladenen Wirtmaterialien

5.2.1 Pulverförmige M41S-Materialien

Zur Darstellung der pulverförmigen, farbstoffhaltigen Materialien wird das Tensid zunächst in 0.33 M KOH gelöst. Anschließend werden 0.1 ml der Lösung eines stark verdünnten Farbstoffs (Terrylen bzw. TDI) in Chloroform zum Ansatz gegeben und bis zur vollständigen Verflüchtigung des CHCl_3 zwei Stunden gerührt. Nach der Zugabe von TEOS wird das Gemisch bis zur kompletten Hydrolyse für eine weitere Stunde gerührt. Das erhaltene Synthesegel wird in einen Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt und in einem vorgewärmten Umluftofen* für 48 Stunden statisch gelagert. Nach dem Öffnen des Autoklaven bei einer Temperatur von 60 - 80 °C wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Inhalt mit Wasser aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Produkt wird mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Anschließend wird das so erhaltene, weiße Pulver bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

In Tabelle 5.1 sind die Zusammensetzungen, Strukturen und d -Werte aller Terrylen-haltigen, pulverförmigen Materialien aufgelistet, die Daten der TDI-haltigen Proben finden sich in Tabelle 5.2.

5.2.2 Monolithische Materialien

In der Synthese monolithischer, mesostrukturierter Materialien wird das nichtionische Tensid OMO als Strukturdirektor und TMOS als Silicatquelle eingesetzt. Zur Herstellung der farbstoffhaltigen Materialien wird dazu zunächst OMO mit 0.1 ml einer Lösung von TDI in Chloroform versetzt und der Ansatz auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Schmelzen des Tensids wird die Mischung zur vollständigen Entfernung von CHCl_3 über Nacht bei 50 °C im Trockenschrank gelagert. Dann lässt man abkühlen und tropft 0.01 M HCl zum festen Ansatz. Nach zweitägigem Stehenlassen wird der hochviskose, hexagonal strukturierte Flüssigkristall vorsichtig mit TMOS überschichtet und anschließend das bei der Hydrolyse entstehende

* Die Reaktionstemperatur betrug bei der Synthese von MCM-41 130 °C, bei der Darstellung von MCM-48 110 °C.

Tabelle 5.1. Zusammensetzungen, Strukturen und d -Werte aller Terrylen-haltigen, pulverförmigen Materialien sowie Konzentrationen der verwendeten Lösung von Terrylen in Chloroform.

Probe	TEOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	c (Terrylen) in CHCl ₃ / Mol l ⁻¹	Struktur	d -Wert / Å
SA 916	2.03	6.98	0.94	*	MCM-41	39.6
SA 917	2.03	6.98	0.94	**	MCM-41	39.8
SA 918	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹²	MCM-41	39.5
SA 919	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹¹	MCM-41	39.7
SA 920	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹⁰	MCM-41	39.7
SA 921	2.03	6.98	0.94	10 ⁻⁹	MCM-41	39.4
SA 922	2.03	6.98	0.94	10 ⁻⁸	MCM-41	39.2
SA 923	1.29	7.71	1.56	*	MCM-48	36.9
SA 924	1.29	7.71	1.56	**	MCM-48	37.0
SA 925	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹²	MCM-48	36.9
SA 926	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹¹	MCM-48	37.1
SA 927	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹⁰	MCM-48	36.9
SA 928	1.29	7.71	1.56	10 ⁻⁹	MCM-48	36.8
SA 929	1.29	7.71	1.56	10 ⁻⁸	MCM-48	36.9

* Zu Vergleichszwecken wurden diese Materialien ohne Zusatz von CHCl₃ hergestellt.** Zu Vergleichszwecken wurden diese Materialien mit farbstofffreiem CHCl₃ hergestellt.**Tabelle 5.2.** Zusammensetzungen, Strukturen und d -Werte aller TDI-haltigen, pulverförmigen Materialien sowie Konzentrationen der verwendeten Lösung von TDI in Chloroform.

Probe	TEOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	c (TDI) in CHCl ₃ / Mol l ⁻¹	Struktur	d -Wert / Å
SA 902	2.03	6.98	0.94	*	MCM-41	39.6
SA 903	2.03	6.98	0.94	**	MCM-41	39.6
SA 904	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹²	MCM-41	39.8
SA 905	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹¹	MCM-41	39.8
SA 906	2.03	6.98	0.94	10 ⁻¹⁰	MCM-41	39.4
SA 907	2.03	6.98	0.94	10 ⁻⁹	MCM-41	39.6
SA 908	2.03	6.98	0.94	10 ⁻⁸	MCM-41	39.4
SA 977	2.03	6.98	0.94	10 ⁻⁵	MCM-41	38.1
SA 909	1.29	7.71	1.56	*	MCM-48	36.7
SA 910	1.29	7.71	1.56	**	MCM-48	36.9
SA 911	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹²	MCM-48	36.7
SA 912	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹¹	MCM-48	36.8
SA 913	1.29	7.71	1.56	10 ⁻¹⁰	MCM-48	36.8
SA 914	1.29	7.71	1.56	10 ⁻⁹	MCM-48	36.6
SA 915	1.29	7.71	1.56	10 ⁻⁸	MCM-48	36.6

* Zu Vergleichszwecken wurden diese Materialien ohne Zusatz von CHCl₃ hergestellt.** Zu Vergleichszwecken wurden diese Materialien mit farbstofffreiem CHCl₃ hergestellt.

Methanol entfernt. Dazu wird die Mischung für etwa eine Stunde bei 100 - 140 mbar im statischen Vakuum belassen. Das erhaltene flüssige Produkt wird einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen und man erhält ein zähflüssiges Material. Durch schrittweises Erwärmen auf 90 °C (10 °C pro Stunde) erhält man anschließend das monolithische Material. Abbildung 5.4 zeigt die fotografische Aufnahme eines Monolithen nach thermischer Behandlung bei 40 °C.

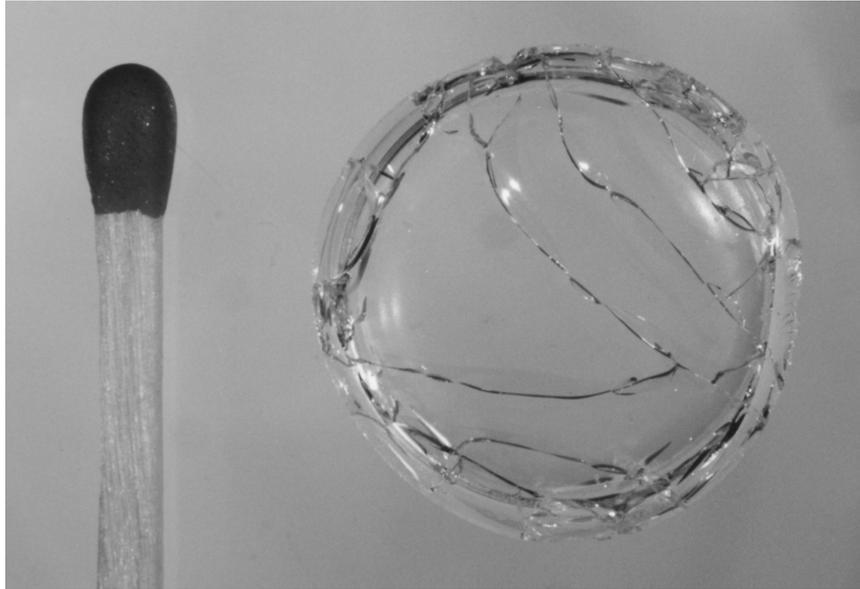


Abbildung 5.4. Fotografische Aufnahme eines monolithischen Materials nach thermischer Behandlung bei 40 °C .

Die Synthese der farbstofffreien Materialien erfolgt im Prinzip in identischer Weise, allerdings ausgehend vom lyotropen Flüssigkristall des Tensids in 0.01 M HCl. Es entfällt lediglich die Einbringung des in Chloroform gelösten Farbstoffs sowie die daran anschließende thermische Behandlung.

Die Strukturen der resultierenden Proben lassen sich mit der von LMU-1 vergleichen und weisen ein wurmartiges Kanalsystem auf. Die Zusammensetzungen und d -Werte aller TDI-haltigen, monolithischen Materialien sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3. Zusammensetzungen und d -Werte aller TDI-haltigen, monolithischen Materialien sowie Konzentrationen der verwendeten Lösung von TDI in Chloroform.

Probe	TMOS [ml]	0.01 M HCl [ml]	OMO [g]	c (TDI) in CHCl_3 / Mol l^{-1}	d -Wert / Å
M 8	1.05	0.5	0.5	-	43.6
M 11	1.05	0.5	0.5	10^{-10}	46.5
M 12	1.05	0.5	0.5	10^{-11}	42.3
M 13	1.05	0.5	0.5	10^{-9}	42.3
M 16	1.05	0.5	0.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	41.1
M 17	1.05	0.5	0.5	$2.5 \cdot 10^{-5} *$	40.9

* Das Volumen der TDI-Lösung in CHCl_3 betrug bei diesem Ansatz nur 50 μl .

Die Synthese monolithischer Materialien beruht auf dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen echten Flüssigkristalltemplat-Mechanismus. Dabei wird durch die Behandlung des lyotropen Flüssigkristalls das zwischen den einzelnen Micellen befindliche Wasser durch Silicat ausgetauscht. Die Steuerung dieses Vorgangs ist kompliziert und führt zu einer teilweisen strukturellen Beeinträchtigung des Produkts. Die Evolution des monolithischen Materials lässt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gut verfolgen. In Abbildung 5.5 sind die Röntgendiffraktogramme verschiedener während der Synthese von Probe M 8 auftretender Zwischenprodukte sowie des Endprodukts dargestellt. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme des Ordnungsgrades durch die Einbringung von TMOS in den Syntheseprozess. Dieser Vorgang stellt eine erhebliche Beeinflussung der Produktqualität dar und ist gekennzeichnet durch eine starke Zunahme der Reflexbreite des ersten Beugungssignals und ein Verschwinden von Reflexen höherer Ordnung. Die nachfolgenden Schritte verursachen demgegenüber nur noch geringere Änderungen der Strukturierungsgüte und bewirken eine schwache Verbreiterung des ersten Reflexes.

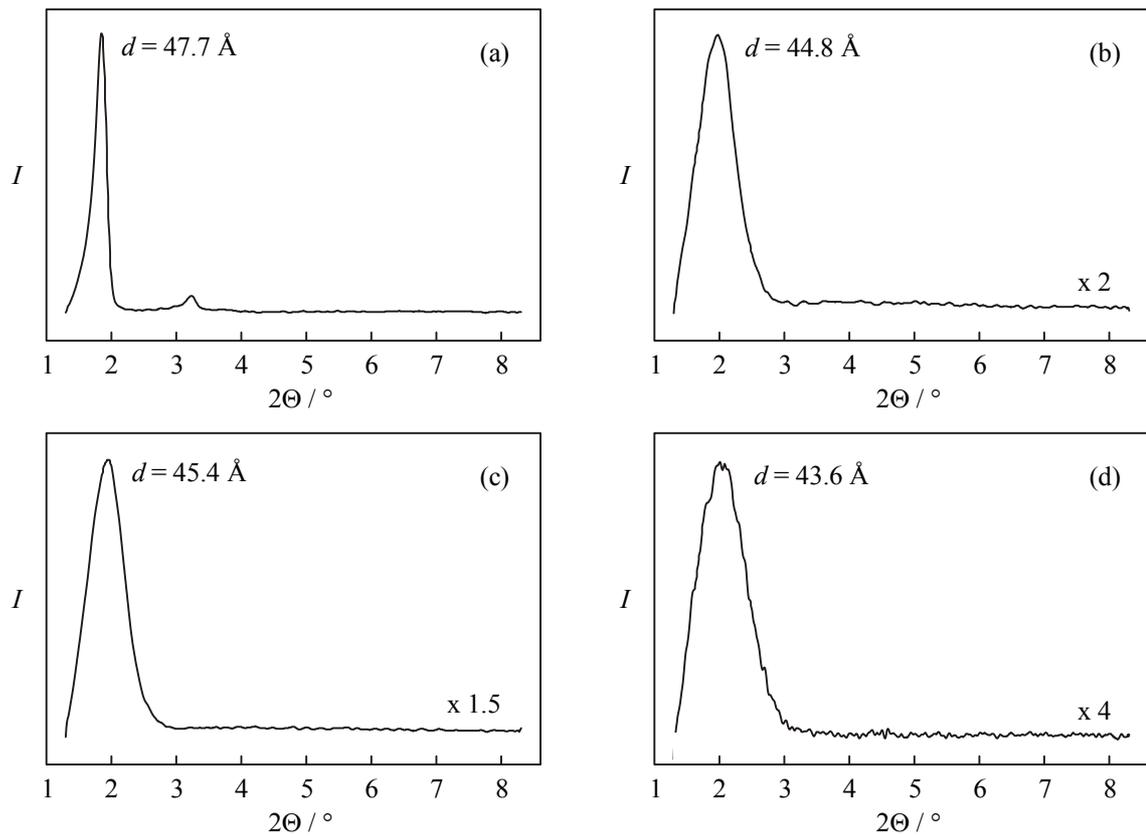


Abbildung 5.5. Röntgen-Pulverdiffraktogramme verschiedener während der Synthese des monolithischen, silicatischen Materials M 8 auftretender Phasen. (a) hexagonale, lyotrope Phase von OMO in 0.01 M HCl, (b) Flüssigkeit nach Hydrolyse von TMOS bei erniedrigtem Druck, (c) monolithisches Material nach Kondensation bei 45 °C, (d) Endprodukt nach Kondensation bei 90 °C.

5.3 Spektroskopische Untersuchungen an monolithischen Materialien

Die Untersuchungen an pulverförmigen, Terrylen-dotierten Materialien vom M41S-Typ wurden im Arbeitskreis von Prof. C. Bräuchle (München) von T. Ruppert durchgeführt.^[R02] Sie sollen hier nicht behandelt werden.

Monolithische Materialien wurden von C. Seebacher, ebenfalls aus dem Arbeitskreis von Prof. C. Bräuchle, spektroskopisch analysiert.^{[SRD01][S02-2][SHD02]} Hier sollen einige interessante spektroskopische Ergebnisse, die im Rahmen dieser Kooperation entstanden sind, kurz dargestellt werden.

Gibt man die Lösung eines Stilbenderivates zu einem Stück eines bereits in ein Lösungsmittel gebetteten, farbstofffreien Monolithen, so lässt sich die zeitliche Änderung der Farbstoffkonzentration im Festkörper verfolgen, wenn mit Hilfe des konfokalen Mikroskops eine Abfolge von Bildern aufgenommen wird.^[SRD01] Abbildung 5.6 zeigt die fortschreitende Diffusion des Stilbenfarbstoffs in die monolithische Probe. Bereits nach wenigen Minuten ist der Farbstoff mehrere μm tief in den Monolithen hineindiffundiert. Entsprechend einer von der Theorie vorhergesagten Verlangsamung der Diffusion dauert es allerdings fast einen Tag, bis eine gleichmäßige Verteilung erreicht ist.

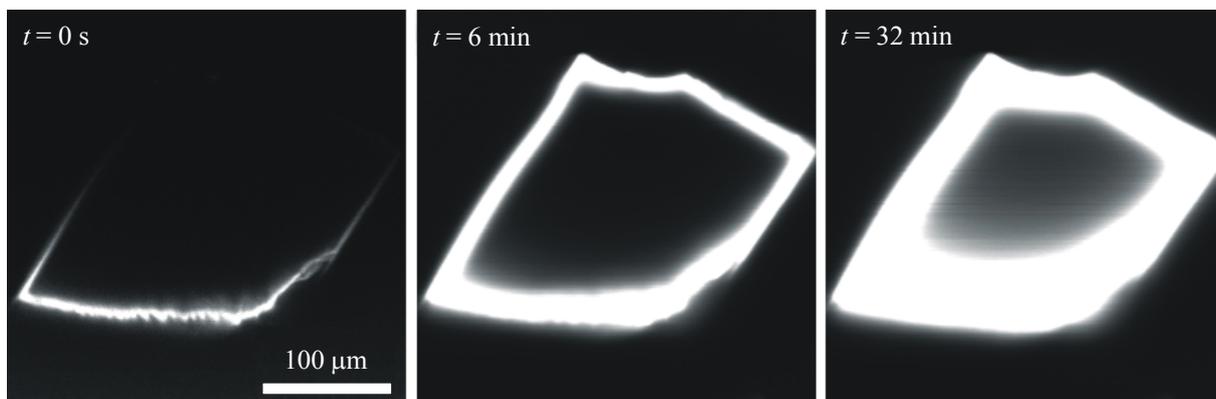


Abbildung 5.6. Eindiffusion eines Stilbenfarbstoffs in die Poren einer templathaltigen, monolithischen Probe. Der Farbstoff wurde zeitgleich zum Start der Bildaufnahme des ersten Bildes bei $t = 0$ s zugegeben. Nachdem etwa das halbe Bild aufgenommen wurde (nach ca. 15 s), hat der Farbstoff die Messstelle erreicht und eine dünne Schicht an der Oberfläche des Monolithen beginnt zu fluoreszieren.^[SRD01]

Ist die Konzentration eines Fluoreszenzfarbstoffs ausreichend gering, lassen sich einzelne fluoreszierende Moleküle orts aufgelöst detektieren. Abbildung 5.7 zeigt die konfokalen Fluoreszenzbilder von Monolithen, deren Beladung während der Synthese mit unterschiedlich konzentrierten TDI-Lösungen erfolgte. Da die Konzentration der Lösungen offensichtlich kaum einen Einfluss auf den erzielten Beladungsgrad hat, sind hohe Farbstoffkonzentrationen nicht erreichbar. Die Löslichkeit von TDI im hydrophoben Micelleninneren ist so gering, dass

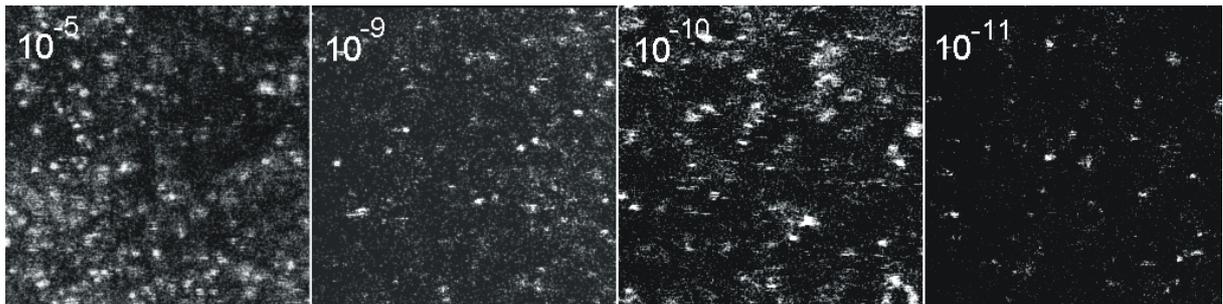


Abbildung 5.7. Konfokale Fluoreszenzbilder einer Verdünnungsreihe von TDI in monolithischen Materialien. Die Zahlen geben die Konzentration der bei der Synthese zugegebenen Farbstofflösung in Mol l^{-1} an.^[S02-2]

der Farbstoff nicht mehr gelöst werden kann und ausfällt. Dafür spricht die Tatsache, dass in den untersuchten Materialien zum Teil sehr intensiv fluoreszierende Teilchen mit hohen Anteilen von ausgefallenem TDI gefunden wurden.

Durch die Aufnahme von Bilderserien ist eine Beobachtung der Diffusion einzelner Moleküle möglich.^[SHD02] Eine relativ langsame Diffusion von TDI in monolithischem Material zeigt Abbildung 4.8. In den konfokalen Fluoreszenzbildern wurden die Positionen von zwei Mole-



Abbildung 5.8. Konfokale Fluoreszenzbilder eines einzelnen diffundierenden TDI-Moleküls in monolithischem

Material. Die Aufnahmen wurden im Abstand von jeweils 4.08 s aufgenommen.^[SHD02]

külen mit einem Kreis markiert. Das untere der beiden Moleküle verändert im Verlauf der Beobachtung seine Position nicht, während sich das obere Molekül fortbewegt. Zur besseren Kennzeichnung des Verlaufs der Bewegung wurden die alten Molekülpositionen in den darauffolgenden Bildern mit eingezeichnet.

Die Diffusionsbewegung eines Moleküls lässt sich so als zweidimensionale Projektion darstellen. Eine daraus resultierende Trajektorie zeigt Abbildung 5.9. Aufgrund der oben bereits erwähnten strukturellen Beeinträchtigung der Proben infolge der Syntheseprozedur besitzt das untersuchte Material offensichtlich ein fehlgeordnetes Kanalsystem mit einer wurmartigen Anordnung von Poren. Da die Poren demnach auf einer Länge von unterhalb etwa 1000 Å eine Krümmung aufweisen müssen, kann keine Vorzugsorientierung der Diffusion beobachtet werden. Die Kanäle sind offensichtlich verknäult, besitzen also im Nahbereich eine regelmäßige Packung der Kanalsysteme, jedoch keine Ordnung im Fernbereich mehr.

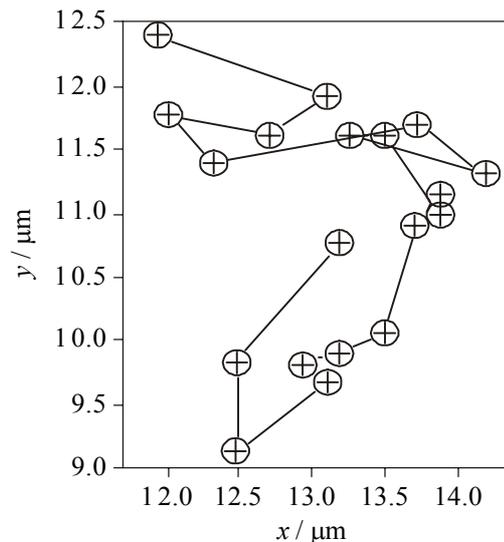


Abbildung 5.9. Rekonstruierte Trajektorie eines einzelnen diffundierenden TDI-Moleküls in monolithischem Material. Es konnten 19 Positionen mit einem Zeitabstand von jeweils 4.08 s bestimmt werden.^[SHD02]

Neben vielen diffundierenden Farbstoffmolekülen liegen in monolithischem Material etwa 10 % aller TDI-Moleküle immobilisiert vor. Diese eignen sich für Orientierungsuntersuchungen mit Hilfe von linear polarisiertem Licht. Da die Farbstoffmoleküle ein festes, ein-dimensionales Übergangsdipolmoment besitzen, ist bei einer Polarisationsrichtung senkrecht zum Molekül keine Fluoreszenzanregung möglich. So werden in einem Bereich von etwa 20 µm die Orientierungswinkel von etwa 20 Molekülen bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich

in einem Histogramm zusammenfassen (Abbildung 5.10). Wie schon die Resultate der Diffusionsmessungen andeuten, weisen auch diese Untersuchungen auf ein stark verknäultes Porensystem hin; die immobilen TDI-Moleküle weisen keine einheitliche Vorzugsorientierung auf.

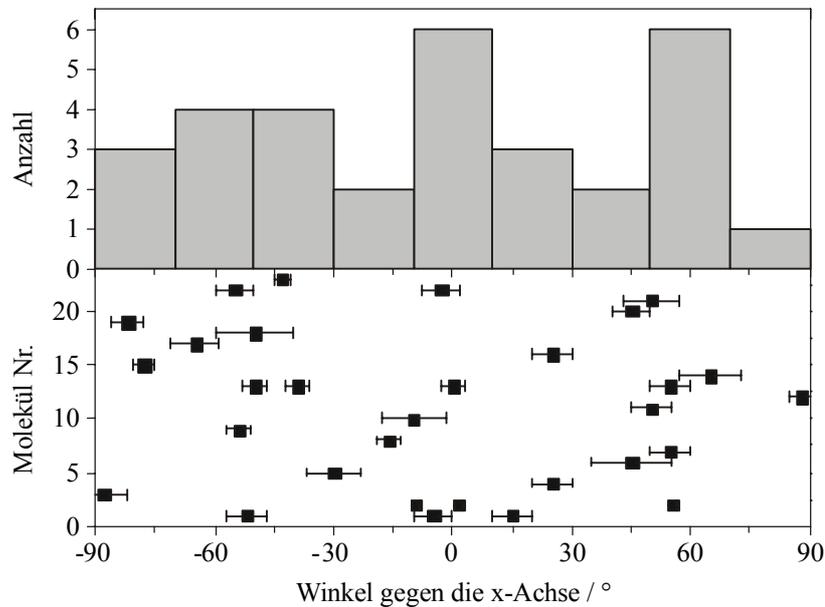


Abbildung 5.10. Histogramm (oben) und einzelne Orientierungen (unten) von 24 TDI-Molekülen in einer monolithischen Probe.^[S02-2]

Beobachtet man die Drehung einzelner Farbstoffmoleküle mit Hilfe von Polarisationsmessungen, so verhalten sich die Moleküle uneinheitlich: Neben beweglichen Molekülen, deren Orientierungswinkel gegen die x-Achse zwischen einigen diskreten, relativ konstanten Werten wechselt, existieren einige Moleküle, die stabile Einbaulagen besetzen. Diese sind möglicherweise in deformierten und verengten Porenbereichen des mesostrukturierten Wirtgitters eingeklemmt. Abbildung 5.11 zeigt den zeitlichen Verlauf des Orientierungswinkels eines einzelnen Terrylendiimidmoleküls. Für dieses sind drei stabile Einbaulagen erkennbar. Als bevorzugte Orientierung wurde ein Winkel von 1.3° gefunden, der zeitweise nach 55.4° oder -9.6° wechselt.

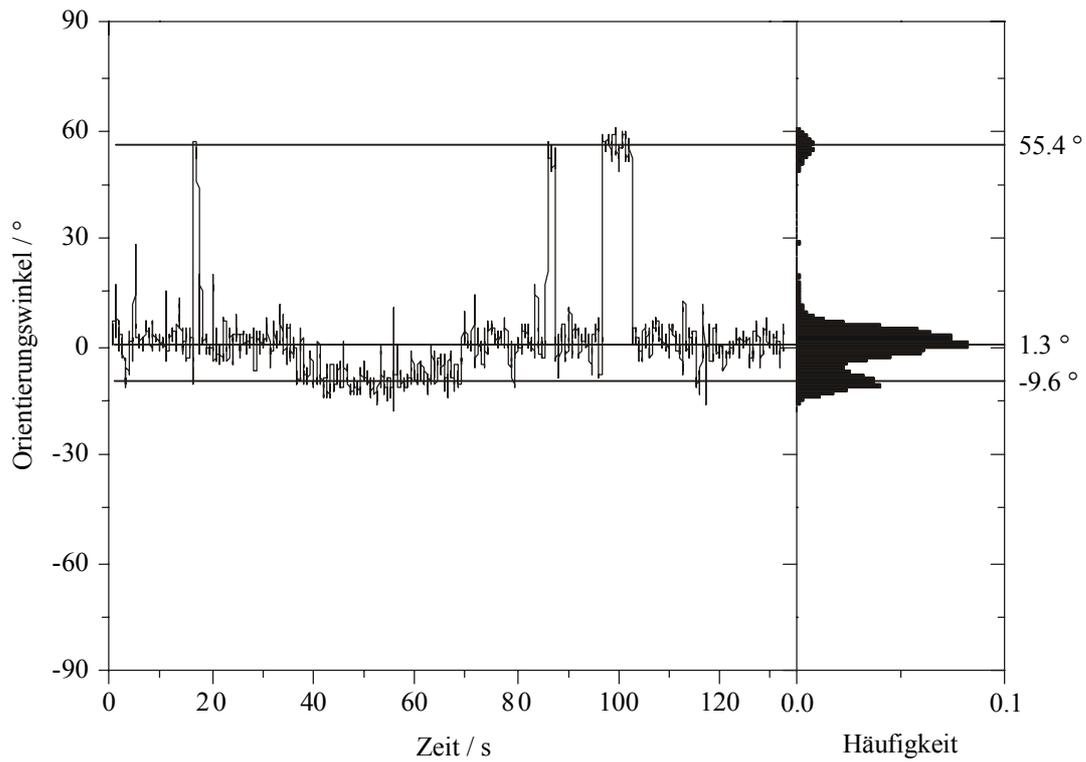


Abbildung 5.11. Zeitlicher Verlauf des Orientierungswinkels eines einzelnen TDI-Moleküls in silicatischem, monolithischem Material. Rechts ist das Histogramm aller bestimmten Orientierungswinkel angegeben.^[S02-2]

6 Abscheidung von Silicium und Germanium in MCM-41

6.1 Grundlagen

6.1.1 Einführung

Unter dem Begriff Nanostruktur versteht man üblicherweise Teilchen mit Abmessungen im Bereich von 10 bis 1000 Å. Derartige Strukturen können zum Beispiel kleine Partikel, dünne Drähte oder dünne Schichten sein, die etwa 100 bis 10000 Atome enthalten. Die ungewöhnlichen optischen, katalytischen, optoelektronischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften derartiger Teilchen im Vergleich zu gewöhnlichen Festkörpern ergeben sich unter anderem aus der Tatsache, dass mit abnehmender Teilchengröße das Verhältnis der Anzahl von Oberflächenatomen zu Atomen im Inneren der Struktur immer größer wird.^[K99] Daneben bewirkt der mit abnehmender Partikelgröße allmählich stattfindende Übergang vom Festkörper zum Molekül letztendlich eine Ausbildung diskreter quantisierter Energieniveaus. Durch Lichtabsorption erzeugte, im kompakten Material frei bewegliche Ladungsträger „spüren“ in nanometergroßen Partikeln die Teilchenwände. Als Folge dieses quantenmechanisch als „Teilchen im Kasten“ zu beschreibenden Effekts wird die Bandlücke um so größer, je kleiner die Teilchen werden. Der Beginn der Lichtabsorption und die Lage der Lumineszenzbanden verschieben sich zu kürzeren Wellenlängen.^[W93]

Infolge einiger wichtiger Forschungsergebnisse ist das Interesse an nanostrukturierten Materialien in den letzten knapp 20 Jahren stark gestiegen. 1984 wurde über die sichtbare Photolumineszenz von elektrochemisch geätzttem porösem Silicium bei tiefen Temperaturen berichtet, deren Ursprung damals im Vorhandensein von amorphem Silicium beziehungsweise Verunreinigungen gesehen wurde.^[PBR84] Durch reaktive Sputtertechnik gelang 1988 die Präparation Wasserstoff-terminierter Silicium-Nanokristallite („quantum dots“), deren Blauverschiebung infolge einer vergrößerten Bandlücke erstmals mit dem „quantum confinement“- („Quanten-Einschluss“-) Effekt erklärt wurde.^[FM88] Zwei Jahre später erfolgte der Nachweis sichtbarer Photolumineszenz bei Raumtemperatur an Silicium-Nanokristalliten,

die aus Silan SiH_4 durch Mikrowellen-Plasmazersetzung gebildet wurden.^[TOY90] Da die Lage des Photolumineszenzmaximums bei diesen Untersuchungen teilchengrößenabhängig war, wurde der „quantum confinement“-Effekt als Grund für die sichtbare Lumineszenz angesehen.

Mit der Entdeckung einer ähnlichen Photolumineszenz von anodisch geätzten Siliciumwafern bei Raumtemperatur im Jahr 1990^[C90] entwickelte sich ein reges Forschungsinteresse hinsichtlich der Darstellung nanostrukturierter (Silicium-) Halbleiterpartikel, die überaus interessante photochemische Eigenschaften aufweisen und für die Anwendung in elektronischen und optischen Schaltungen geeignet sind. Eine Übersicht über chemische und biologische Anwendungen des porösen Siliciums findet sich zum Beispiel bei Buriak.^{[B99][SB00]}

Interessanterweise ist der „quantum confinement“-Effekt neben der erwähnten Blauverschiebung der Photolumineszenz ebenfalls verantwortlich für eine selbstregelnde Steuerung des Ätzprozesses bei der Herstellung von porösem Silicium und verhindert demgemäß eine vollständige Auflösung des eingesetzten Siliciumwafers.^{[LG91][LSK93]}

Neben den oben erwähnten Verfahren, die häufig sehr teuer sind und eine breite Partikelgrößenverteilung bewirken, und der Anwendung der Kolloidchemie^{[KGV93][W93][W96-2]} spielen poröse Materialien als Reaktionsräume zur Bildung nanodimensionierter Partikel eine bedeutende Rolle, wobei die Größe der Partikel durch die Wahl der Porengröße des Materials bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 6.1.3).

Das vorliegende Kapitel beschreibt Versuche zur Bildung nanodimensionierter Partikel der Elemente Germanium und Silicium, ausgehend von Pentamethylcyclopentadienyl-Elementverbindungen. Als mesoporöses Wirtmaterial wird MCM-41 eingesetzt, dessen Porenstruktur gut zugänglich ist. Durch geeignete Messmethoden sollen Informationen über die nanodimensionierten Partikel und ihre makroskopischen Eigenschaften gewonnen werden, um die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Darstellungsmethode zu belegen.

6.1.2 Lumineszenzerscheinungen in Halbleiter-Nanopartikeln

Als Grund für die in Silicium-Halbleiter-Nanopartikeln beobachtete Lumineszenz werden zwei Theorien in Betracht gezogen, von denen hier aus thematischen Gründen nur die zweite näher erläutert werden soll: zum einen das Entstehen von siloxenartigen, lumineszierenden

Strukturen an der Oberfläche nanokristalliner Systeme infolge des Ätzprozesses, zum anderen die schon erwähnten sogenannten Quanteneffekte.*

Einkristallines Silicium (c-Si) weist im Gegensatz zu porösem beziehungsweise nanokristallinem Silicium keine effiziente Lichtemission bei Raumtemperatur auf. Erklären lässt sich diese Tatsache durch eine Betrachtung der Bandstruktur von Silicium (siehe Abbildung 6.1 a). Die Energie ist gegen den Impuls k der Elektronen aufgetragen, die (temperatur-

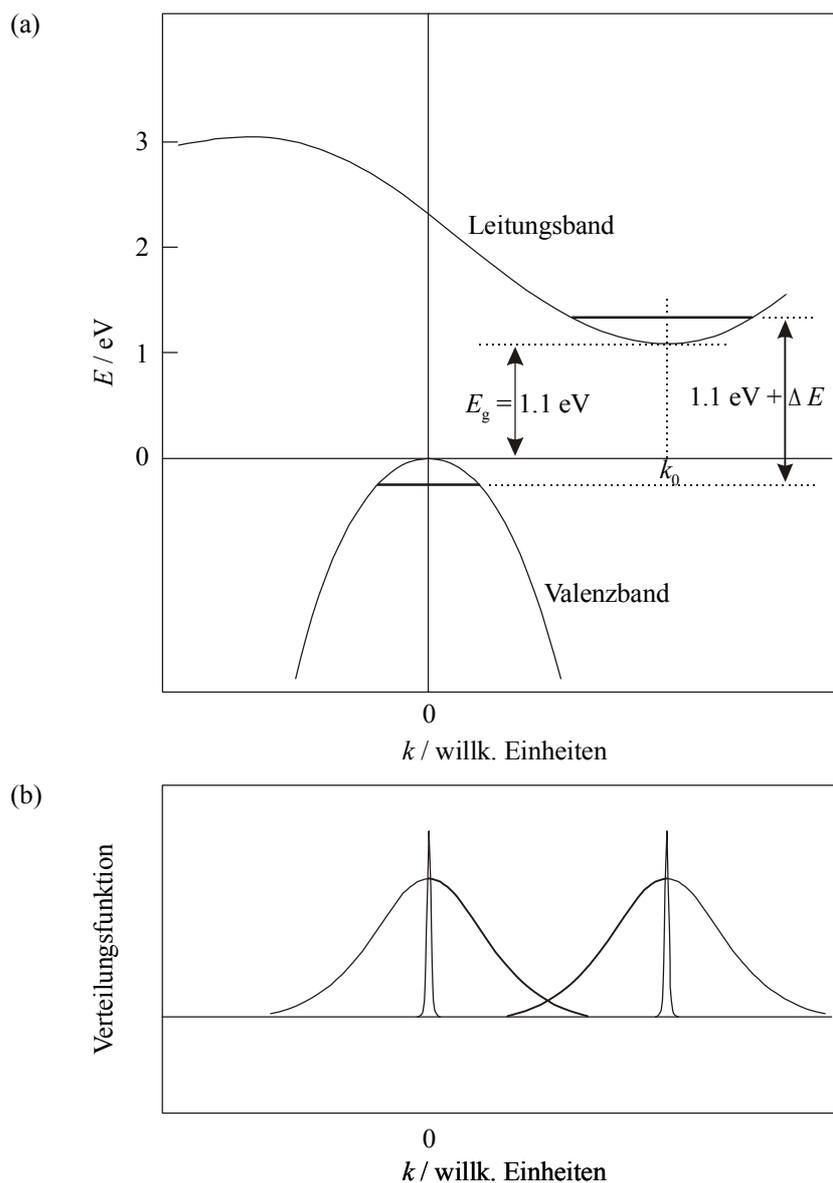


Abbildung 6.1. (a) Schematische Darstellung der Bandstruktur von Silicium; (b) Verteilungsfunktion für Teilchen im Valenz- und Leitungsband; Erklärungen siehe Text.^[LSK93]

* Im Folgenden werden die elektrischen und optischen Eigenschaften von (indirekten) Halbleitern am Beispiel von Silicium beschrieben; sämtliche Aussagen lassen sich zumindest qualitativ auf Germanium übertragen.

abhängige) Bandlücke entspricht einem Energiebetrag $E_g = 1.1 \text{ eV}$ (1127 nm, $T = 300 \text{ K}$).^[IL99] Für das energetische Maximum des Valenzbandes gilt $k = 0$, das Minimum des Leitungsbandes ist jedoch um einen Impuls k_0 versetzt. Silicium ist also ein sogenannter indirekter Halbleiter. Bei der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares wird sich das Loch im Valenzband demgemäß mit großer Wahrscheinlichkeit am Nullpunkt befinden, das Elektron im Leitungsband hingegen bewegt sich zu k_0 , der Stelle mit niedrigerer Energie (und damit höherer Aufenthaltswahrscheinlichkeit). In Abbildung 6.1 (b) ist die Verteilung der Impulse um die Punkte $k = 0$ und k_0 dargestellt, die Übergangswahrscheinlichkeit steigt dabei mit zunehmender Überlappung der Verteilungsfunktionen. Für einkristallines Silicium gelten die schmalen Verteilungen, für die keine Überlappung erkennbar ist. Da eine Rekombination von Elektron und Loch unter Aussendung von Licht nur unter Impulserhaltung erfolgen kann und der Impuls eines emittierten Photons sehr klein im Vergleich zu k_0 ist, muss ein weiteres Teilchen, beispielsweise ein Phonon, am Rekombinationsprozess beteiligt sein. Dieser Prozess ist allerdings sehr unwahrscheinlich und wird durch andere nichtstrahlende Rekombinationswege wie beispielsweise über Fremdatome oder Defekte umgangen.^[W96] Jedoch ist die Lumineszenz von kristallinem Silicium messbar und liegt im nahen Infrarot bei 1100 nm (1.14 eV).^[LSK93]

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung von Nanokristallen und den in diesem Zusammenhang auftretenden Quanteneffekten. Da die Ausdehnung dieser Kristalle sehr klein ist, lässt sich der Ort eines Teilchens (sofern es den Kristall nicht verlässt) sehr genau bestimmen. In Bezug auf die Unschärferelation der Quantenmechanik bedeutet dies umgekehrt eine große Unschärfe des Impulses. Für die Teilchen ergeben sich also die in Abbildung 6.1 (b) gezeigten breiten Verteilungsfunktionen der Impulse. Eine Überlappung ist erkennbar, es ist also eine Wahrscheinlichkeit für die Rekombination unter Aussendung eines Photons vorhanden. Eine weitere Folge dieses als „Teilchen-im-Kasten“ zu beschreibenden Effektes ist eine Erhöhung der Energie des ersten angeregten Zustands. Die Elektronen befinden sich jetzt nicht mehr am Maximum des Valenzbandes und am Minimum des Leitungsbandes. Vielmehr besetzen sie in Nanokristallen Molekülorbitale, die gegenüber dem Maximum des Valenzbandes und dem Minimum des Leitungsbandes leicht abgesenkt beziehungsweise angehoben sind. Der resultierende effektive Bandabstand des Nanokristalls erhöht sich somit verglichen mit einkristallinem Silicium um ΔE (siehe Abbildung 6.1 a) und die Photolumineszenzenergie steigt von 1.1 eV um den Betrag ΔE an. Der Beginn der Lichtabsorption und die Lage der Lumineszenzbanden verschieben sich somit zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Sachverhalt lässt sich für unterschiedliche Systeme anhand ver-

schiedener Modelle beschreiben und erlaubt so unter anderem die Berechnung von Teilchengrößen (Abbildung 6.2).^{[B83][B84][B86][B86-2][K86][SMC87][N91]}

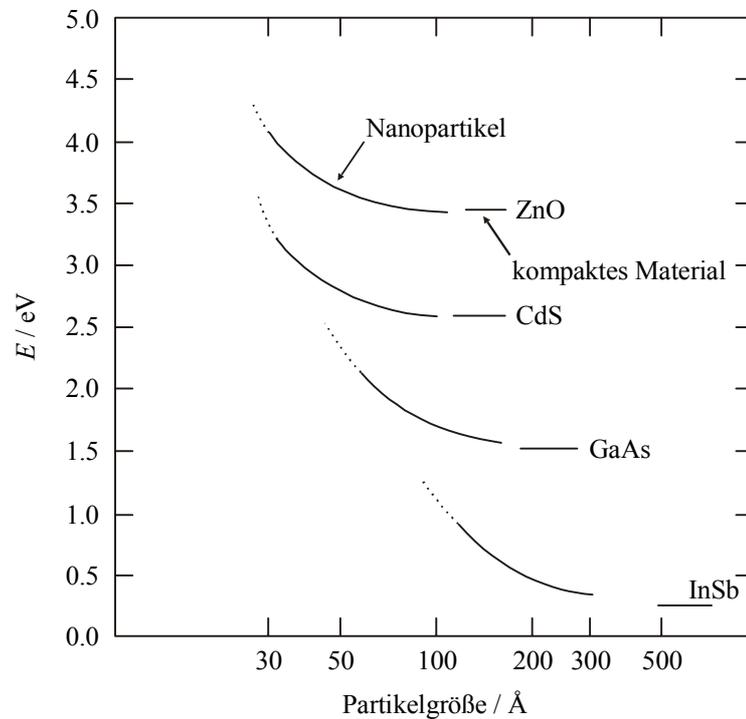


Abbildung 6.2. Berechnete Energien des niedrigsten angeregten elektronischen Zustands von Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Partikelgröße im Vergleich zur Bandlücke des kompakten Materials.^{[B84][B86][B86-2]}

Die resultierende Änderung für die Bandlücke eines Halbleiternanopartikels (ΔE) kann durch ein einfaches Modell, basierend auf sphärischen unendlichen Potentialen, abgeschätzt werden.^[EE82]

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\mu a^2}. \quad [6.1]$$

Dabei ist h die Planck-Konstante [$6.626 \cdot 10^{-34}$ J s], μ die reduzierte Masse von Leitungselektron und Valenzbandloch ($\mu = 1/m_e m_0 + 1/m_h m_0$) und a die Größe des Partikels.

Durch Umformung von Gleichung [6.1] kann die Größe a des Partikels in Abhängigkeit von der Änderung der Bandlücke abgeschätzt werden:

$$a = \sqrt{\frac{h^2}{8\mu \Delta E}}. \quad [6.2]$$

Der Wert für die Bandlücke von kompaktem Germanium liegt bei 0.66 eV; dies entspricht einer Absorption bei einer Wellenlänge von 1878 nm.* Um Lumineszenz im sichtbaren Bereich beobachten zu können, sollte Licht der Wellenlänge in einem Bereich von 400 bis 750 nm absorbiert werden. Die Bandlücke eines im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbierenden Partikels sollte folglich im Bereich von 1.65 bis 3.10 eV liegen. Mit Hilfe von Gleichung [6.2] kann näherungsweise die gewünschte Größe für entsprechende Germaniumpartikel berechnet werden.** Der hiermit abgeschätzte Größenbereich für die Germaniumpartikel liegt bei 1.6 bis 3.1 nm, für Silicium errechnen sich Werte von 1.2 bis 2.2 nm.

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte MCM-41 erfüllt diese Bedingungen, da es eine Porengröße von 23 Å aufweist. Damit sollten sich durch Abscheidung der Elemente Germanium und Silicium in den Poren, beispielsweise über einen MOCVD-Prozess (*metalorganic chemical vapor deposition*) Nanopartikel darstellen lassen, die durch den Größenquantisierungseffekt Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes zeigen könnten.

6.1.3 Synthese nanodimensionierter Teilchen – ein Überblick

Neben der Erzeugung nanostrukturierter Siliciums – in der Hauptsache durch chemisches oder elektrochemisches Ätzen von Siliciumwafern mit Flußsäure – bestand auch ein großes Interesse an der Erforschung und Synthese anderer nanodimensionierter Teilchen. So gelang zum Beispiel die Einbettung von CdS-Kristalliten uneinheitlicher Größe (58 ± 12 Å) in ein Polyphenylsilsesquioxan-Xerogel.^[CS93] Um Partikel mit genau definierten Größen zu erhalten, wurden mikroporöse zeolithische Käfigverbindungen verwendet.^{[OG89][OKS89][B92]} Mit der Entdeckung der mesoporösen Materialien vom M41S-Typ im Jahre 1992 stand dann ein vollkommen neues silicatisches System für derartige Umsetzungen zur Verfügung, das im Gegensatz zu den zeolithischen Molekularsieben die Möglichkeit bietet, Porenweiten im

* Die in der Spektroskopie üblichen Angaben für die Energie in eV werden über folgende Beziehung in Wellenlängen in nm umgerechnet: $\lambda = 1 / x [\text{eV}] \cdot 8.065 \cdot 10^{-4} [\text{nm}^{-1} \text{eV}^{-1}]$

** Bei Germanium wird zwischen leichten und schweren Löchern (m_{lh} und m_{hh}) sowie transversaler und longitudinaler Elektronenmasse (m_{eL} und m_{eT}) unterschieden. Daraus ergeben sich mit der Ruhemasse des Elektrons m_0 ($9.1095 \cdot 10^{-31}$ kg) zwei Werte für die effektive Masse:

$$1 / \mu = 1 / m_{eL} m_0 + 1 / m_{lh} m_0 = 1 / 1.64 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + 1 / 0.04 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 2.81 \cdot 10^{31} \text{ kg}^{-1}$$

und

$$1 / \mu = 1 / m_{eT} m_0 + 1 / m_{hh} m_0 = 1 / 0.08 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + 1 / 0.28 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 1.76 \cdot 10^{31} \text{ kg}^{-1}$$

Die Werte für m_e und m_h bei Silicium betragen 0.98 und 0.16. Daraus folgt für die effektive Masse $1 / \mu$:

$$1 / \mu = 1 / m_e m_0 + 1 / m_h m_0 = 1 / 0.98 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + 1 / 0.16 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 7.98 \cdot 10^{30} \text{ kg}^{-1}$$

Bereich zwischen etwa 20 und 100 Å maßgeschneidert zu Verfügung zu stellen. In hexagonal strukturiertem MCM-41 gelang so beispielsweise die Bildung kleiner, katalytisch aktiver Platinpartikel.^{[KR96][RKK96-2][JJV95]} Auch Palladium wurde bereits in Form von 30 Å großen Pd/PdO-Partikeln,^[OIE98] Palladiumclustern^[JSS97] oder Pd-Drähten in MCM-41 abgeschieden.^{[LLC01][WZM03]} Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich unter anderem mit der Deposition von Eisen-Nanopartikeln in MCM-41 durch eine ringöffnende Polymerisation und Pyrolyse eines Silaferrocenophans,^[MAC98] mit dem Eintrag von Silber-Nanopartikeln in die Poren eines Films mit dreidimensionaler hexagonaler Struktur,^[BGR03] der Darstellung von leitfähigen Kohlenstoffnanodrähten in MCM-41 durch Polymerisation und nachfolgende Pyrolyse von Acrylnitril^[WB94] oder der Deposition von CdS-Nanopartikeln in SBA-15.^{[WCY02][GLZ03]} Eine große Zahl weiterer Beispiele für die Synthese nanostrukturierter Partikel in mesoporösen Wirtverbindungen findet sich in einem Übersichtsartikel.^[MB98]

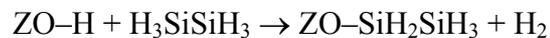
Aufgrund ihrer photochemischen Eigenschaften und möglichen Anwendungen in elektronischen und optischen Geräten besteht neben der Darstellung fein verteilter katalytisch aktiver Metalle (siehe Abschnitt 2.4.3.2.6) auch ein großes Interesse an kleinen Halbleiterpartikeln. Um Cluster darstellen zu können, deren Bandlücke (und somit optischen Eigenschaften) sich über die Größe der synthetisierten Teilchen steuern lässt, stehen die schon angesprochenen mikro- und mesoporösen silicatischen Materialien als Reaktionsräume zur Verfügung. Insbesondere die Porengrößen der Systeme vom M41S-Typ lassen sich durch eine geeignete Wahl des bei der Synthese verwendeten Tensids sehr gut steuern und ermöglichen somit eine geometrische Beschränkung des Wachstums von Halbleiterpartikeln innerhalb ihres Porensystems.

Mit Hilfe des MOCVD-Prozesses ist es ausgehend von $\text{Me}_3\text{Ga}/t\text{-BuAsH}_2$ ^[SAS98] beziehungsweise $\text{Me}_3\text{In}/\text{PH}_3$ ^[AAP98] gelungen, die III-V-Halbleiter GaAs respektive InP in Form von Nanokristallen in den Hohlräumen von MCM-41 darzustellen. Optische Untersuchungen an so erhaltenen GaAs-Nanokristallen haben eine Verschiebung der Lumineszenz um 0.1 eV ergeben, die auf das Vorhandensein von Nanostrukturen innerhalb der Poren von MCM-41 zurückgeführt werden. Die Größenverteilung der GaAs-Partikel ist insgesamt jedoch sehr inhomogen, was mit der simultan auftretenden Abscheidung von GaAs auf der äußeren Oberfläche des mesoporösen Materials begründet wird. Die breiten und strukturlosen Photolumineszenzspektren, deren Emissionsmaxima stark von der Anregungswellenlänge abhängen, lassen sich ebenfalls durch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung größenquantisierter GaAs-Kristallite erklären.

Ebenfalls erfolgreich konnte die Abscheidung nanodimensionierter Galliumnitrid-Partikel (GaN) in einer MCM-41-Matrix durchgeführt werden.^[WBH99] Die erhaltenen Materialien zeigen eine Verschiebung der Anregungsenergie um 0.3 eV gegenüber kompaktem GaN, die mit der erhaltenen Größe der Partikel korreliert.

Unter Anwendung der Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy* - MBE) gelang die Abscheidung von SiGe-Schichten auf einem Siliciumsubstrat, das mit einem mesoporösen silicatischen Film beschichtet war.^[TCJ97] Eine nachfolgende thermische Behandlung dieser SiGe-Schichten bei 500 °C führte zur Bildung kristalliner SiGe-Partikel mit Abmessungen von 40 sowie 1000 Å. Die in Photolumineszenzspektren im Vergleich zu kompaktem SiGe blauverschobenen Bandübergänge konnten auf „quantum confinement“-Effekte zurückgeführt werden, die von den kleineren, innerhalb der Poren lokalisierten Partikeln hervorgerufen werden.

Zur Bildung von Siliciumpartikeln in mikro- oder mesoporösen Materialien mit Porendurchmessern von 13 Å (Zeolith Y) beziehungsweise 35 Å (MCM-41) wurde Disilan als Precursor verwendet. Zur Beladung von Zeolith Y wird dabei zunächst Si₂H₆ auf der Oberfläche (ZO) des porösen Materials verankert:



Die sich daran anschließende thermische Behandlung führt zur Bildung von Silan und zum Wachstum von Silicium-Clustern durch eine nachfolgende Reaktion von SiH₄ mit verankerten Silanspezies. Die erhaltenen Siliciumpartikel zeigen bei Raumtemperatur orange-rote Lumineszenz und eine Verschiebung der Absorptionskante zu größeren Energien. Basierend auf der gemessenen Lumineszenzenergie von etwa 1.85 eV (670 nm) und der Lumineszenzlebensdauer wurde auf das Vorhandensein von Siliciumclustern mit ungefähr 60 Atomen und einer Maximalgröße von 13 Å geschlossen.^[BMO96] In der Literatur finden sich noch einige weitere Arbeiten zur Abscheidung von Silicium-Nanoclustern in Zeolith Y.^{[HBR98][HBR99]}

Der Einsatz von mesoporösem MCM-41 ermöglicht eine Vergrößerung der Siliciumkristallite auf bis zu 35 Å. In einem ähnlichen Verfahren wird auch hier zunächst Silan bei Temperaturen von 300 °C an den Porenwänden verankert. Diese Si₂H₆-Einheiten werden unter Erhöhung der Temperatur auf bis zu 650 °C zu oberflächengebundenen Silicium-Oxid-Hydrid-Zentren umgesetzt. Diese dienen nachfolgend als Keime für die Reaktion mit Disilan. Wie aus transmissionselektronischen Aufnahmen hervorgeht, entstehen so in Abhängigkeit

vom Disilan-Beladungsgrad Siliciumcluster uneinheitlicher Größe in den Poren des mesoporösen Materials. Diese Partikel zeigen, wie schon die im zeolithischen System dargestellten Teilchen, eine Verschiebung der Absorptionskante zu größerer Energie. Bei sehr hohen Si_2H_6 -Anteilen wird die Bildung von Siliciumdrähten mit einem maximalen Durchmesser von 35 Å beobachtet.^{[CDK95][CDK96]}

Eine anderer Weg zur Darstellung von Silicium-Nanodrähten führt über den Einsatz von Organosilanen.^{[CMS01][COR01]} Als Precursor wird Diphenylsilan $(\text{Ph})_2\text{-SiH}_2$ verwendet, das unter Hochdruck (270 bar) bei 500 °C in MCM-41 (Porendurchmesser 50 Å) zersetzt wird. Nach ausgiebiger Extraktion zurückbleibender organischer Bestandteile mit Hexan und Ethanol werden in dem mesoporösen Material eingeschlossene Silicium-Nanodrähte mit einem Durchmesser von ungefähr 40 bis 50 Å erhalten. Die kristalline Natur des deponierten Siliciums (Si_4Si) konnte mit Hilfe von Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Scharfe Übergänge in Photolumineszenz- und UV-vis-Spektren deuten darauf hin, dass die dargestellten Nanodrähte „quantum confinement“-Effekten unterliegen. Das beschriebene Hochdruckverfahren konnte im gleichen Zusammenhang auch zur Darstellung von Gold-clustern, die mit Siliciumdrähten bedeckt sind, angewendet werden.

In templathaltigen, mesoporösen SiO_2 -Filmen (*oriented hexagonal mesoporous silica film* – OHMSF) gelingt die Synthese von Siliciumclustern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.^[DOY99] Derartige OHMSF-Membranen werden durch Hydrothermalsynthese an einer Luft-Wasser-Grenzfläche hergestellt und besitzen Kanäle, die parallel zur Filmoberfläche verlaufen.^{[YCS96][YCO98]} Bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C können anschließend in einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) unter Einsatz von Disilan Siliciumpartikel hergestellt werden, die bei -196°C starke Lumineszenz im gelb-orangefarbenen Bereich zeigen. Aus der gemessenen Absorptionskante bei 2.86 eV (433 nm) ergibt sich eine Größe der Siliciumcluster von etwa 10 Å. Die leichte Zugänglichkeit dieser Nanoteilchen bei vergleichsweise milden Bedingungen wird auf kooperative Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Tensidschwanzgruppen und Si_2H_6 einerseits und der hohen Silanolgruppendichte in OHMSF andererseits zurückgeführt. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch durch Beladung templathaltiger Filme erzielen, die durch dip- oder spin-coating hergestellt wurden.^[CHM03]

Die Verwendung von Elementhydriden als Precursor zur Darstellung nanostrukturierter Teilchen konnte auch zur Darstellung von Germanium-Clustern genutzt werden. Durch Verankerung und nachfolgende Zersetzung von Digerman in der protonierten Form der Gerüstsilicate Zeolith Y ($\text{Na}_{28}[\text{Al}_{28}\text{Si}_{86}\text{O}_{96}] \cdot 125 \text{H}_2\text{O}$) und Mordenit ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

konnten Germaniumpartikel hergestellt werden, die im Vergleich zu kompaktem Germanium zu höheren Energiewerten verschobene Absorptionskanten zeigen.^[DK094] Auf Basis dieser Ergebnisse und der mittels EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) und XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) erhaltenen Daten wird das Vorhandensein von Ge₈-Clustern in Form von Kuben in den Kavitäten der Gerüstverbindungen postuliert (Abbildung 6.3).

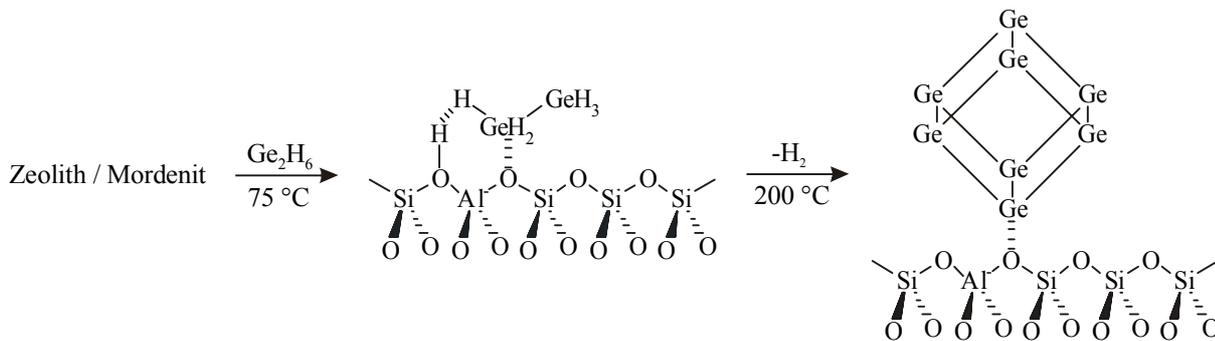


Abbildung 6.3. Schematische Darstellung der Deposition von Ge₈-Clustern in den Hohlräumen von Zeolith Y und Mordenit.

Durch Zersetzung von German GeH₄ in Zeolith Y wurden Germaniumcluster hergestellt.^[TPM93] Eine nachfolgende thermische Behandlung bei Temperaturen bis 500 °C führte zur Bildung von Mikrokristallen mit durchschnittlichen Größen um 2000 Å auf der äußeren Oberfläche des Silicates. Photolumineszenzspektren lieferten außerdem Hinweise auf die Existenz von Nanokristallen mit Abmessungen von etwa 40 Å.

Die Zersetzung von Digerman in MCM-41 mit einem Porendurchmesser von etwa 42 Å führte zur Bildung von Quantenpartikeln und -drähten aus Germanium (Abbildung 6.4).^[LMS95]

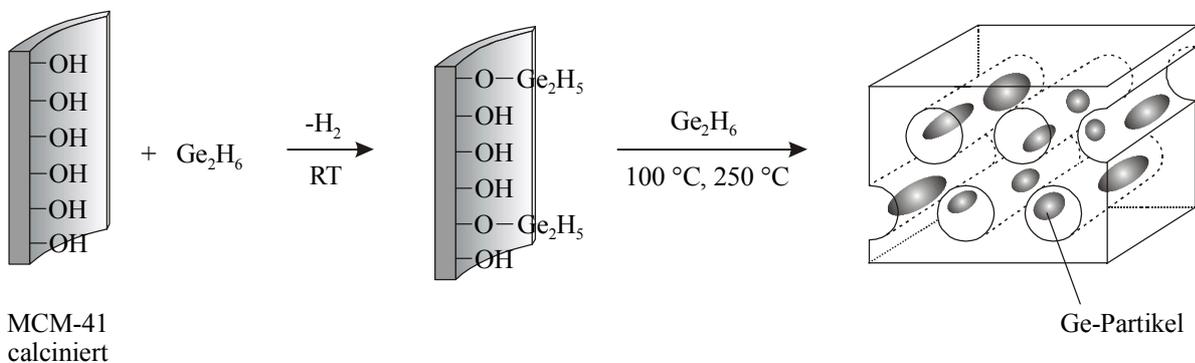


Abbildung 6.4. Deposition von Germaniumpartikeln in MCM-41.

Der Nachweis nanokristallinen Germaniums erfolgte mittels Elektronenbeugung und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). Untersuchungen zu den spektroskopischen Eigenschaften der Germaniumpartikel und daraus resultierenden makroskopischen Effekten wurden an diesen Materialien bislang nicht durchgeführt.

Für den Einsatz in verschiedenen MOCVD-Prozessen haben sich Pentamethylcyclopentadienyl-Element-Verbindungen bei zahlreichen Anwendungen bewährt; die Herstellung von Germanium- und Silicium-Schichten durch den Einsatz entsprechend substituierter Germane und Silane konnte in einer Reihe von Arbeiten belegt werden.^{[DJF93][KPN01]} Die am besten geeigneten Precursor zur Abscheidung von Germanium und Silicium sind Cp^*GeH_3 und $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ (Abbildung 6.5). Diese Verbindungen weisen aufgrund der hohen Bildungstendenz von Cp^* -Radikalen eine thermisch leicht spaltbare Halbmetall-Kohlenstoff-Bindung auf und ermöglichen daher eine einfache Freisetzung von Silicium beziehungsweise Germanium.



Abbildung 6.5. Precursor für die Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41.

Die Frage, inwieweit Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen zur Darstellung von Nanopartikeln in mesoporösen Materialien geeignet sind, wurde bislang nicht geklärt. Aufgrund der gefundenen Fragmentierungsmechanismen dieser Precursor sollte eine einfache Darstellung von Germanium- und Siliciumpartikeln in den Hohlräumen mesoporöser Materialien möglich sein. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41 mit Hilfe der in Abbildung 6.5 gezeigten Precursor-Moleküle und der Eigenschaften der daraus resultierenden Materialien. Die Herstellung des Wirtmaterials und ein Großteil der spektroskopischen Analysen erfolgten in unserem Arbeitskreis, die Synthese der Precursorverbindungen sowie die Beladung von MCM-41 wurden von K. Dittmar im Arbeitskreis von Prof. P. Jutzi in Bielefeld durchgeführt.

6.2 Experimenteller Teil

Zur Untersuchung der Beladung von MCM-41 mit Silicium beziehungsweise Germanium werden Cp^*GeH_3 und $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ als Precursor verwendet. Diese Verbindungen haben sich aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit und Handhabbarkeit als zuverlässige Precursor für die Deposition der entsprechenden Elemente im MOCVD-Prozess erwiesen. Dabei werden Moleküle durch die Gasphase zu einem Substrat transportiert, an dessen Oberfläche sie zu einem fest haftenden Film reagieren. Im Gegensatz zur chemischen oder physikalischen Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition* – PVD)^{[KH94][F95][R96-2]} erfolgt die Beschichtung eines Substrates im MOCVD-Verfahren^{[R89][P92]} allerdings bei deutlich niedrigeren Temperaturen durch die Zersetzung metallorganischer Verbindungen.^[JO97] Bei dem verwendeten MCM-41 handelt es sich um calciniertes Material, das heißt, sämtliche organischen Bestandteile wie Templat oder Lösungsmittel wurden durch thermische Behandlung entfernt. Die leeren Poren von calciniertem MCM-41 werden mittels Vakuumfiltration mit Cp^*GeH_3 oder $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ gefüllt, eine Methode, die bereits erfolgreich zur Darstellung von Siloxenen in Al_2O_3 -Membranen angewendet wurde.^[HJK98] Bei diesem Verfahren überschichtet man die Proben von MCM-41 mit dem flüssigen Precursor und evakuiert das Gefäß. Aufsteigende Blasen weisen auf die Verdrängung des Gasvolumens in den Poren durch den Precursor hin. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Proben werden zusätzlich mit Hexan gewaschen, um an der äußeren Oberfläche anhaftende Reste des Precursors zu entfernen; anderenfalls kommt es zur Abscheidung der Metalle auf der äußeren Oberfläche von MCM-41, die zu Verfälschungen bei der Analytik gebildeter Nanopartikel innerhalb der Poren führen.^[SAS98]

6.2.1 Darstellung des mesoporösen Wirtmaterials

Zur Synthese von MCM-41 wurden 22.15 ml einer 0.33 M Kaliumhydroxidlösung mit 4.25 ml (19 mMol) Tetraethoxysilan versetzt und bis zur kompletten Hydrolyse der Silicatquelle für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurden 10.43 g (155 mMol) Tetradecyltrimethylammoniumbromid gelöst und der Ansatz weitere eineinhalb Stunden gerührt. Das erhaltene weiße Synthesegel wurde in einen 30-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt und in einem auf 110 °C vorgewärmten Umluftofen für eine Dauer von 2 Tagen erhitzt. Nach dem

Öffnen der Autoklaven bei einer Temperatur von 60 - 80 °C wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Inhalt mit Wasser aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Produkt wurde mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Das so erhaltene, farblose Pulver wurde bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet; zur Entfernung des Tensids wird das erhaltene Material anschließend für 2 Stunden bei 600 °C an Luft calciniert.

6.2.2 Beladung von MCM-41 mit Silicium oder Germanium

Die Synthesen des Silans $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ sowie des Germans Cp^*GeH_3 wurden von K. Dittmar im Arbeitskreis von Prof. P. Jutzi (Bielefeld) nach Literaturvorschriften durchgeführt.^{[KPN01][D02]} Im gleichen Arbeitskreis wurde zur Füllung der Poren von MCM-41 das Verfahren der Vakuuminfiltration angewendet. Diese im folgenden vorgestellte Methode erlaubt es, auch bereits gefüllte und calcinierte Proben in einem zweiten Zyklus erneut mit Cp^*GeH_3 oder $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ zu versetzen und zu thermolysieren. Hieraus sollten sich Erkenntnisse über den Einfluss doppelter Beladungen auf die Eigenschaften der erhaltenen Materialien gewinnen lassen.

Zur Herstellung der Silicium- oder Germanium-beladenen Proben wird calciniertes MCM-41 unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon bzw. nachgereinigter Stickstoff) zunächst mit Precursor ($\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ oder Cp^*GeH_3) überschichtet. Zur kompletten Verdrängung des in den Poren vorhandenen Gasvolumens durch den Precursor wird das Probengefäß anschließend evakuiert. Um eine vollständige Diffusion des Precursors in die Poren zu gewährleisten, verbleibt das Reaktionsgefäß für einen Zeitraum von zwanzig Minuten im evakuierten Zustand. Nun wird überschüssiger Precursor im Argongegenstrom mit einer Spritze entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen, um an der äußeren Oberfläche anhaftenden Precursor zu entfernen. Um die Herauslösung von Precursor durch das Lösungsmittel zu vermeiden, wird dieses zügig mit einer Spritze entfernt. Das Material wird anschließend im Argongegenstrom getrocknet.

Zur Calcination der auf diese Weise gefüllten MCM-41-Proben wird das Material in ein Porzellanschiffchen überführt und im Argongegenstrom in einem auf 550 °C vorgeheizten Röhrenofen platziert. Der Precursor wird nun über einen Zeitraum von 30 Minuten thermolysiert, danach lässt man die erhaltenen Proben **A** und **C** im Argonstrom abkühlen. Die Darstellung der Proben **B** und **D** erfolgt analog durch Wiederholung der beschriebenen Prozedur bereits behandelte Proben. Das Material mit der Bezeichnung MCM-41/Ge-2 **E**

wurde durch eine Verdopplung der Einwirkzeit des Precursormaterials hergestellt. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die dargestellten und untersuchten Proben.

Außerhalb der Heizzone des Röhrenofens kondensieren flüchtige Bestandteile, die beispielsweise bei den Germanium-haltigen Proben laut NMR-spektroskopischer Kontrolle neben nicht pyrolysiertem Precursor Cp^*GeH_3 zu 95% Cp^*H enthalten.

Tabelle 6.1. Übersicht über die mit Precursor beladenen MCM-41-Materialien.

Probenbezeichnung	eingesetzter Precursor	Beladung	Farbe der Probe
MCM-41/Ge A	Cp^*GeH_3	einfach	leicht gelblich
MCM-41/Ge-2 B	Cp^*GeH_3	zweifach	mittelbraun
MCM-41/Ge-2 E	Cp^*GeH_3	zweifach	dunkelbraun
MCM-41/Si C	$\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$	einfach	leicht gelblich
MCM-41/Si-2 D	$\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$	zweifach	hellbraun

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalytik

Um Veränderungen der Teilchenmorphologie des verwendeten MCM-41 infolge des Beladungsvorgangs feststellen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des unbeladenen Materials sowie der Halbleiter-haltigen Proben angefertigt. In Abbildung 6.6 sind beispielhaft die REM-Aufnahmen von MCM-41 und der einmal mit Silicium beladenen Probe MCM-41/Si C dargestellt, die Systeme A, B und D liefern vergleichbare Ergebnisse.

Deutlich erkennbar ist, dass die durchschnittliche Größe der sphärischen MCM-41-Partikel vor und nach der Beladung mit Silicium bei etwa 500 nm liegt. Die Morphologie des Wirtmaterials wurde also durch die thermische Belastung während der Pyrolyse des Precursormaterials bei 550 °C nicht beeinträchtigt. Insbesondere ist auch keine Abscheidung deponierten Materials auf den äußeren Oberflächen zu beobachten.

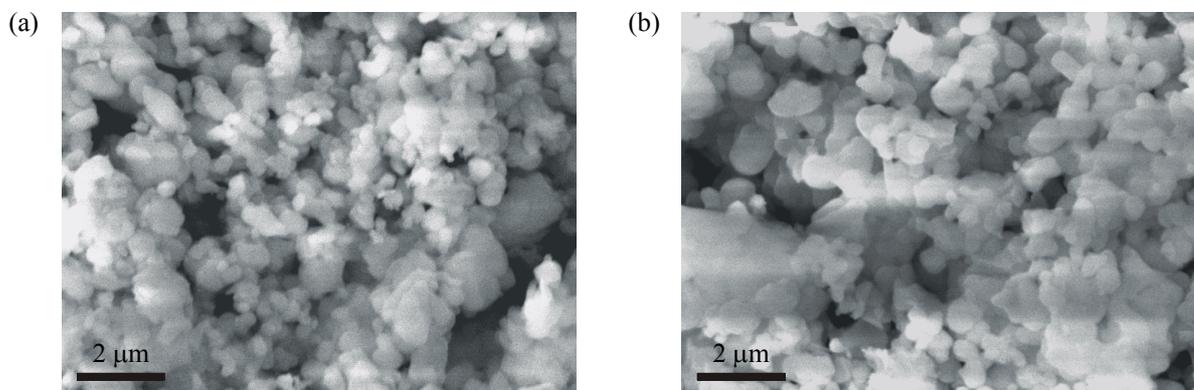


Abbildung 6.6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von unbeladenem MCM-41 (a) sowie der Silicium-haltigen Probe MCM-41/Si C (b).

Um Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Proben A - D gegenüber dem eingesetzten MCM-41 zu bestimmen, wurden die erhaltenen Proben mittels energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Das für die Messungen an silicatischem MCM-41 theoretisch zu erwartende Silicium-Sauerstoff-Verhältnis beträgt 1:2. Die experimentell bestimmten Ergebnisse weichen von

diesem Wert ab und betragen 1:1.2 beziehungsweise 1:1.3. Diese Diskrepanz ist allerdings nicht auf einen für die untersuchten Proben tatsächlich vom theoretischen Si:O-Verhältnis abweichenden Wert zurückzuführen, sondern wird durch eine fehlende Eichung des Gerätes sowie die bei der Auswertung der Messungen verwendeten Integrationsverfahren* verursacht. Aus den gemessenen Werten lassen sich also keine absoluten Anteile und Verhältnisse ableiten. Daher wird die EDX-Methode im Rahmen dieser Arbeit zum Elementnachweis sowie zur Detektion von Änderungen einzelner Elementverhältnisse bei verschiedenen Proben verwendet.

Tabelle 6.2. Ergebnisse der EDX-Analyse von MCM-41 sowie der Silicium- und Germanium-haltigen Proben **A-D** (Angaben in Atom-%).

	MCM-41	MCM-41/Ge A	MCM-41/Ge-2 B	MCM-41/Si C	MCM-41/Si-2 D
Si	43.3	43.3	25.8	50.0	32.7
O	56.7	50.4	30.6	50.0	36.8
Ge	-	6.3	10.2	-	-
C	-	-	33.4	-	30.5
Si : O	1 : 1.3	1 : 1.2	1 : 1.2	1 : 1	1 : 1.1

Betrachtet man zunächst das Si:O-Verhältnis von MCM-41 und den mit Germanium gefüllten Proben (**A** und **B**), so erkennt man bei der Messung ein konstantes Verhältnis von 1 : 1.2 bis 1 : 1.3. Das Silicatgerüst von MCM-41 ist bei der Calcination der Proben also offensichtlich intakt geblieben. Das Verhältnis Si:O für das Gerüst kann für die Silicium-haltigen Proben **C** und **D** nicht bestimmt werden, da eine Trennung zwischen silicatisch gebundenem und deponiertem Silicium nicht möglich ist.

Für die Proben **A** und **B** lässt sich eine Deposition von Germanium nachweisen. Der Germaniumgehalt von MCM-41/Ge **A** beträgt nach einem einmaligen Beladungszyklus ungefähr 6 Atom-%, bei zweifacher Behandlung wird eine Steigerung des Ge-Anteils auf etwa 10 Atom-% nachgewiesen (MCM-41/Ge-2 **B**). Geht man von einer kompletten Füllung der Poren mit Germanium aus, so errechnet sich ein theoretischer Germaniumanteil von

* Experimentell gefundene Schwankungsbreiten von bis zu 10 % sind bei EDX-Messungen durchaus üblich. Sie beruhen auf der integrativen Auswertung der Signalintensitäten, bei der einem Element zugehörige Signale nicht stets exakt separiert untersucht werden können.

61 Atom-% (siehe Anhang H). Die gemessenen Germaniumkonzentrationen liegen weit unterhalb dieses Werts, ein Beleg für die partielle Füllung der Poren mit Germanium. Aufgrund der Ergebnisse aus der EDX-Analyse kann auch eine vollständige Belegung der Porenoberflächen ausgeschlossen werden, da der hierfür nötige Germaniumanteil 49 Atom-% beträgt (Anhang H). Die gefundenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass das deponierte Germanium in Form von Partikeln vorliegen könnte, da die Bildung zusammenhängender Germaniumflächen bzw. -drähte aufgrund der zu geringen Konzentration ausgeschlossen werden kann.

Der aus der Thermolyse des Disilans stammende Anteil an Silicium kann für die Proben **C** und **D** aus den oben bereits angeführten Gründen nicht bestimmt werden. Die Verschiebung des Si:O-Verhältnisses auf 1:1 (MCM-41/Si **C**) bzw. 1:1.1 (MCM-41/Si-2 **D**) gegenüber 1:1.3 bei MCM-41 belegt jedoch eine aus der Thermolyse des Disilans resultierende Erhöhung des Siliciumanteils in diesen Proben.

Bei den Proben **B** und **D** wird Kohlenstoff in den Materialien nachgewiesen, der aus der Zersetzung der Precursormoleküle stammt. Die bei den Proben beobachtete zunehmende Dunkelfärbung der Materialien (siehe Abschnitt 6.2.2.) könnte unter anderem auf diese Kohlenstoffanteile zurückzuführen sein. Nicht auszuschließen ist, dass generierter Kohlenstoff außerdem eine Blockierung von Kanalöffnungen bewirken könnte.

Insgesamt kann durch die Anwendung der REM/EDX-Analytik gezeigt werden, dass durch den thermischen CVD-Prozess eine Deposition von Germanium beziehungsweise Silicium ohne Zerstörung der Morphologie des silicatischen, mesoporösen Wirtmaterials möglich ist. Ob die Beladung tatsächlich zur Einlagerung von Halbleiternanopartikeln in MCM-41 geführt hat, ist mit diesen Methoden nicht zu erfassen, da keine Unterscheidung zwischen oberflächen- und poren-deponiertem Material erfolgt. Hierzu ist eine Untersuchung der physikalischen Materialparameter (spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser) erforderlich, deren Bestimmung in Abschnitt 6.3.4 beschrieben wird.

6.3.2 Infrarotspektroskopie

Die Füllung der Poren von MCM-41 mit Precursor wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie verfolgt. Dazu wurde zunächst ein IR-Spektrum des unbeladenen, calcinierten MCM-41 aufgenommen (Abbildung 6.7 a). Das erhaltene Spektrum zeigt die charakteristischen Banden des silicatischen Grundgerüsts bei 1070, 808 und 467 cm^{-1} sowie der Silanolgruppen bei 3446 und 960 cm^{-1} . [AFV00][BG98]

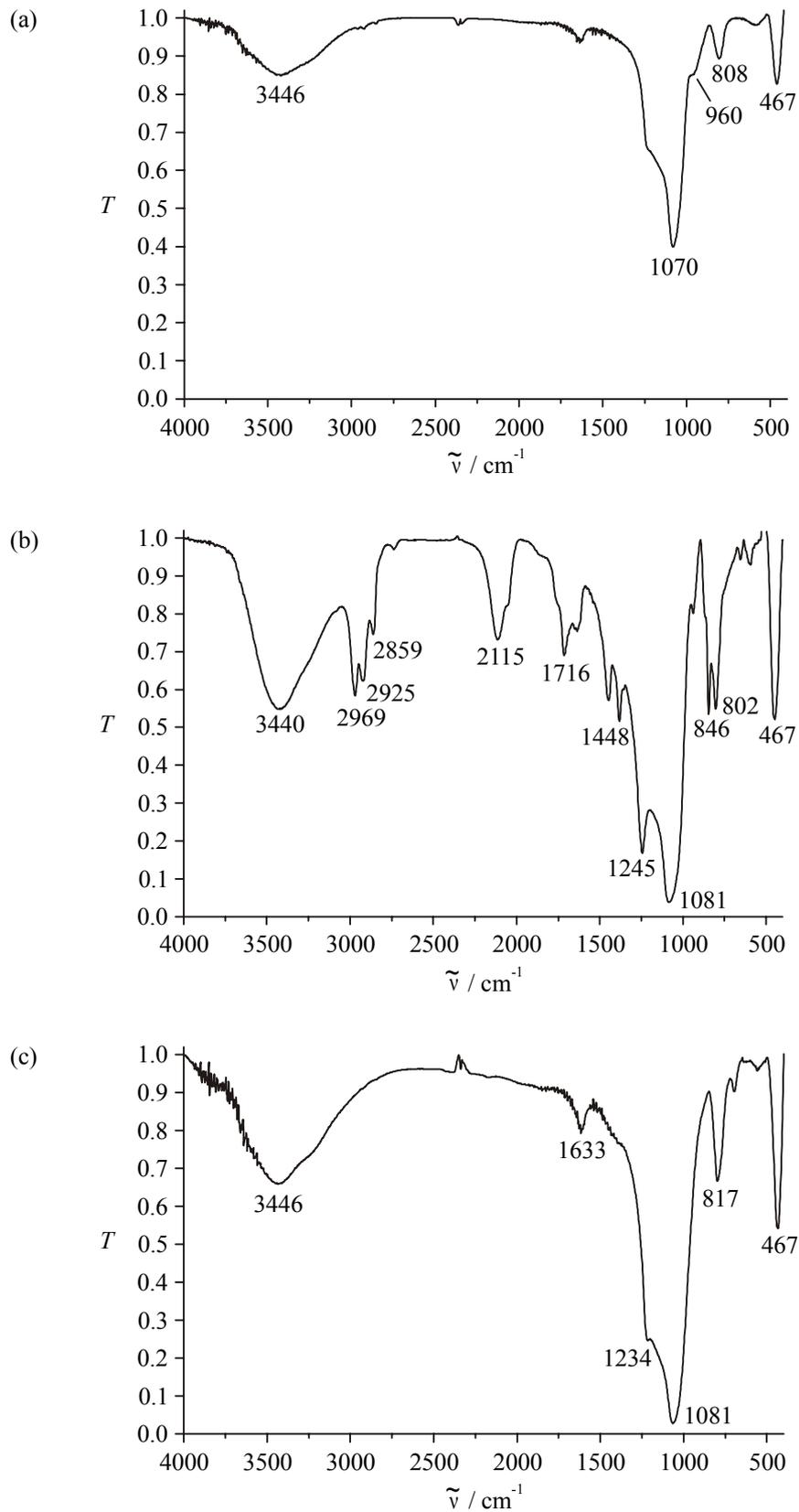


Abbildung 6.7. IR-Spektren von calciniertem MCM-41 (a), MCM-41 gefüllt mit Cp^*GeH_3 (b) sowie der Probe MCM-41/Ge A nach der Calcination bei 550 °C (c).

Um die Effizienz der Vakuumfiltration zur Porenfüllung zu belegen, wurde ein IR-Spektrum eines mit Cp*GeH₃ gefüllten MCM-41 aufgenommen (siehe Abbildung 6.8 b). Zusätzlich zu den bereits in Abbildung 6.7 beobachteten Banden des silicatischen Wirtmaterials tauchen weitere Banden auf, die charakteristisch für Cp*GeH₃ sind.^[KPN01] Deutlichstes Indiz für die Anwesenheit der Precursorverbindung ist die Absorptionsbande bei 2115 cm⁻¹ für die Ge-H-Valenzschwingung. Die erhaltenen Daten belegen die erfolgreiche Befüllung der Poren des mesoporösen Materials mit dem Precursor.

Die durch Vakuumfiltration hergestellten Proben werden bei 550 °C über einen Zeitraum von 30 Minuten im Argonstrom pyrolysiert. Man erhält leicht gelbliche Proben, die erneut IR-spektroskopisch untersucht werden, um die Thermolyse des Precursors verifizieren zu können. Abbildung 6.7 (c) zeigt das IR-Spektrum einer Probe, die mit dem German Cp*GeH₃ gefüllt und anschließend calciniert wurde (MCM-41/Ge A).

Man erkennt im IR-Spektrum dieser Probe nur Absorptionsbanden, die für das Silicatgerüst charakteristisch sind und denen des unbeladenen und calcinierten MCM-41 (siehe Abbildung 6.7 a) entsprechen. Die IR-spektroskopischen Daten lassen auf eine Thermolyse der in die Poren von MCM-41 eingebrachten Precursormoleküle schließen. Abbildung 6.7 (c) zeigt deutlich, dass keine organischen Bestandteile aus dem eingesetzten Precursor im MCM-41 zurückbleiben, was auf eine vollständige Entfernung aller flüchtigen Bestandteile aus den Poren im Argonstrom hinweist.

Wegen ihrer Kondensation an Bereichen außerhalb der Heizzone des Pyrolyseofens gelingt die Isolierung entweichender flüchtiger Produkte. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Pyrolysats zeigt Signale, die charakteristisch für Cp*H und nicht thermolysierten Precursor sind [¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.97 (d, 3H, allyl-CH₃); 1.77 (br s, 15H, Cp*-CH₃); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl-CH₃); 2.41 (q, 1H, allyl-H); 3.78 (s, 3H, GeH₃)].

6.3.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Es wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme des unbeladenen MCM-41 und der mit Germanium beziehungsweise Silicium beladenen Proben **A-D** aufgenommen. Um zunächst Informationen über mögliche Veränderungen der Gerüststruktur des mesoporösen MCM-41 infolge der Deposition von Germanium respektive Silicium zu gewinnen, wurden Messungen im Streuwinkelbereich zwischen etwa 2 und 8 ° 2 Θ durchgeführt. Diese Diffraktogramme zeigt Abbildung 6.8; die aus der Lage des (100)-Reflexes berechneten zugehörigen Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

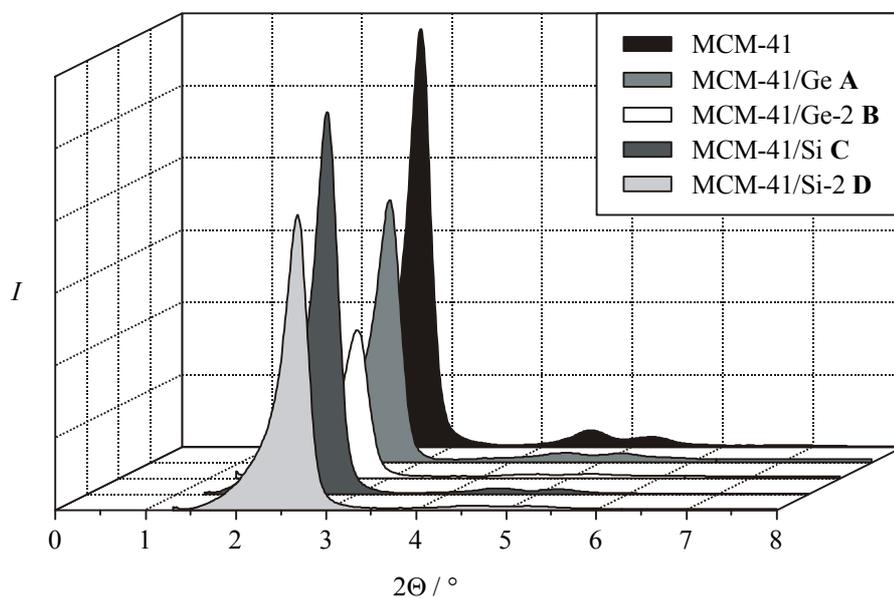


Abbildung 6.8. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41 sowie der Proben **A-D** im Streuwinkelbereich zwischen 2 und 8 ° 2 Θ .

Tabelle 6.3. Gitterkonstanten von MCM-41 sowie der Proben **A-D**; die Gitterkonstanten a wurden anhand des (100)-Reflexes des jeweiligen Diffraktogramms errechnet.

Probenbezeichnung	Gitterkonstante a (100) / Å
MCM-41	38.6
MCM-41/Ge A	38.5
MCM-41/Ge-2 B	38.2
MCM-41/Si C	38.4
MCM-41/Si-2 D	38.0

Das Diffraktogramm des unbeladenen MCM-41 zeigt ein für hexagonal strukturiertes Material charakteristisches Beugungsmuster mit drei deutlichen Reflexen bei 2.65 , 4.54 und $5.22^\circ 2\Theta$, denen die Indizierungen (100), (110) sowie (200) zugeordnet werden können. Die gute Ausprägung aller Reflexe lässt auf einen hohen Grad struktureller Ordnung im silicatischen Wirtmaterial schließen. Die Röntgenbeugungsaufnahmen der beladenen Proben **A-D** weisen ebenfalls drei Reflexe auf, deren Intensitäten jedoch um bis zu zwei Drittel niedriger sind als diejenigen des unbeladenen Materials. Diese Abnahme der Reflexintensitäten lässt sich wegen der Art der Probenpräparation nur bedingt quantitativ auswerten, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass durch die thermische Belastung während der Deposition der hohe Strukturierungsgrad des MCM-41 geringfügig abnimmt. Eine zusätzliche Verringerung der Reflexintensitäten mit zunehmender Beladung durch Germanium und Silicium ist auf die Abscheidung der Halbleiterpartikel an den Innenseiten der Poren zurückzuführen, die zu einer Verminderung des Kontrastes bei der Streuung führt. Eine derartige Abnahme der Intensität der Reflexe ist für die Füllung von Poren charakteristisch und wurde beispielsweise beim Einsatz von MCM-41 zur Darstellung von GaN-Partikeln^[WBH99] sowie bei Untersuchungen zur Adsorption organischer Moleküle beobachtet.^[MOV96]

Zusammenfassend erweist sich mesoporöses MCM-41 als in hohem Maße geeignetes, temperaturstabiles Wirtmaterial für die Abscheidung der Elemente Germanium und Silicium in thermischen MOCVD-Prozessen.

Die in den Poren abgeschiedenen Materialien besitzen im Gegensatz zum mesoporösen Gerüstsystem eine atomar-kristalline Ordnung, die für das jeweilige Halbleiterelement charakteristischen Reflexe finden sich daher bei ausreichender Partikelgröße im Diffraktogramm erst bei größeren Streuwinkeln 2Θ . Aus diesem Grund wurden von MCM-41 und den beladenen Proben **A-D** Röntgenpulverdiffraktogramme in einem Winkelbereich zwischen 15 bis $90^\circ 2\Theta$ angefertigt (Abbildung 6.9).

Mit Ausnahme der Probe **B** zeigen alle Materialien einen sehr breiten Reflex bei einem Streuwinkel von etwa $22^\circ 2\Theta$, der durch die amorphe Natur des silicatischen Wirtmaterials hervorgerufen wird. Das zweifach Ge-beladene Material **B** weist drei zusätzlich Reflexe auf, deren vergleichsweise hohe Intensität für den schwachen SiO_2 -Halo dieser Probe im Bereich um $22^\circ 2\Theta$ verantwortlich sind. Die relativ scharfen Signale bei Streuwinkeln von 27.3 , 45.4 sowie $53.7^\circ 2\Theta$ lassen sich der kubischen Elementarzelle von Germanium (siehe Tabelle 6.4) zuordnen. Aus der Linienbreite der Reflexe lässt sich mit Hilfe der Scherrer-

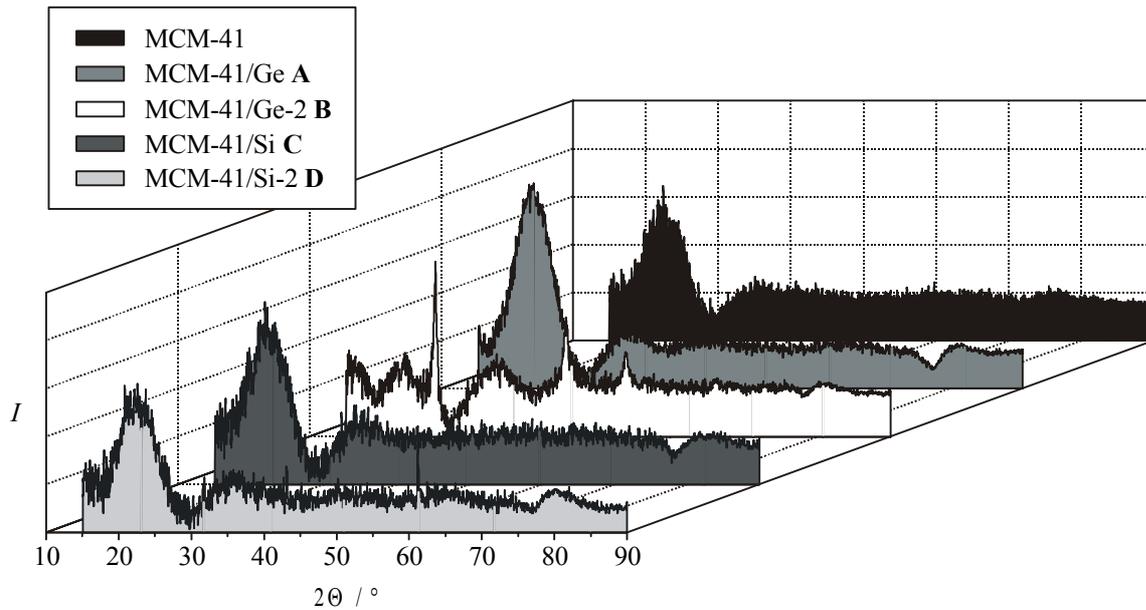


Abbildung 6.9. Röntgenpulverdiffraktogramme von MCM-41 sowie der Proben **A-D** im Beugungswinkelbereich zwischen 15 und 90 ° 2 θ .

Tabelle 6.4. Parameter für die Reflexe der kubischen Elementarzelle von Germanium.

	Reflex	° 2 θ	Intensität / %	<i>hkl</i>	<i>d</i> [Å]
Germanium	1	27.3	100	111	3.27
	2	45.3	57	220	2.00
	3	53.7	39	311	1.71
	4	66.0	7	400	1.41
	5	72.8	10	331	1.30

Gleichung^{[KA74][JS96]} die Kristallitgröße der abgeschiedenen Germaniumpartikel berechnen (siehe Anhang I). Die Auswertung des (220)-Reflexes ergibt so eine Teilchengröße für das abgeschiedene Germanium in Probe **B** von ca. 200 Å; es handelt sich bei dem röntgenographisch detektierbaren Material also um Kristallite, die sich außerhalb der Poren des Wirtmaterials befinden. Da die anderen beladenen Materialien **A**, **C** sowie **D** im Bereich zwischen 15 und 90 ° 2 θ keine scharfen, zusätzlichen Signale zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Fällen Nanopartikel generiert wurden, die so klein sind, dass sie keine scharfen Beugungssignale mehr liefern, sich also wahrscheinlich in den Kanälen des MCM-41 befinden.

Durch eine zweifache Beladung von MCM-41 bei jeweils verdoppelter Einwirkzeit des Germaniums wurde die Probe MCM-41/Ge-2 **E** hergestellt. Neben den charakteristischen Reflexen des silicatischen Gitters weist dieses Material fünf sehr scharfe Reflexe bei 27.3, 45.4, 53.7, 66.0 und 72.8 ° 2 Θ auf. Sie lassen sich wie bei der Probe **B** der kubischen Elementarzelle von Germanium zuordnen. Nach Gauß-Fit-Analyse des (220)-Reflexes wird mit der Scherrer-Gleichung eine Partikelgröße von ca. 330 Å für die Probe **E** berechnet. Auch diese großen Ge-Teilchen müssen sich also außerhalb der Poren des eingesetzten MCM-41 befinden.

In Abbildung 6.10 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe MCM-41/Ge-2 **E** im Streuwinkelbereich zwischen 15 und 90 ° 2 Θ dargestellt.

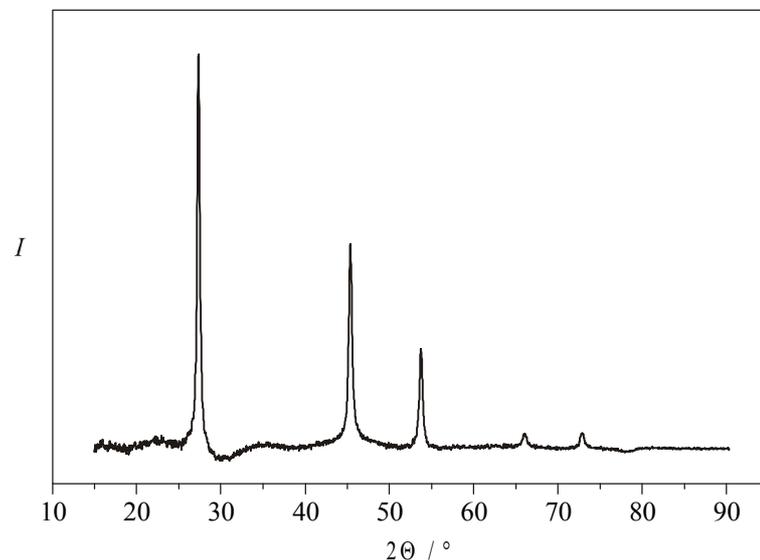


Abbildung 6.10. Röntgenpulverdiffraktogramm der zweifach mit German beladenen Probe MCM-41/Ge-2 **E** im Streuwinkelbereich zwischen 15 und 90 ° 2 Θ .

6.3.4 Stickstoffsorptionsanalyse

Zur Untersuchung von Veränderungen der Oberfläche sowie der Porengröße des verwendeten MCM-41 infolge der Deposition mit Germanium beziehungsweise Silicium wurden Sorptionsmessungen an den Proben **A-D** und dem unbeladenen Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Stickstoffsorptionsisothermen von MCM-41 sowie der mit Germanium beladenen Proben **A** und **B** sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

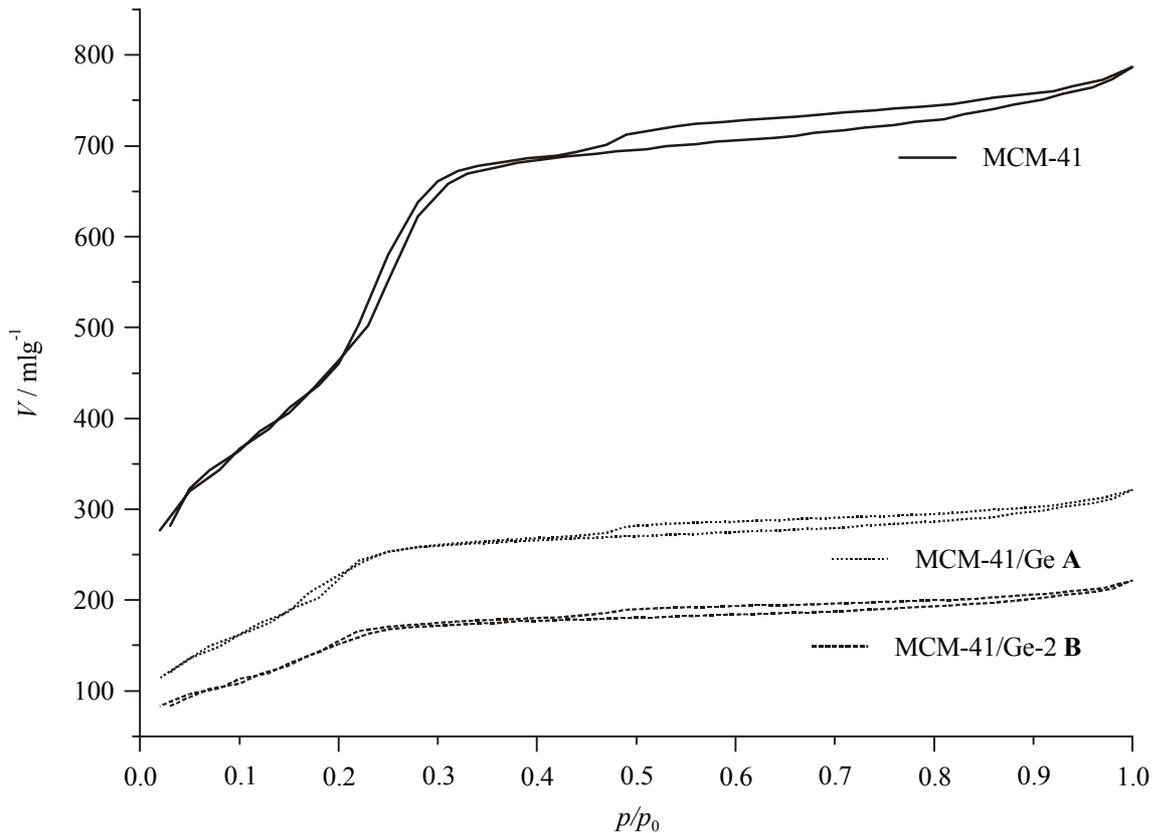


Abbildung 6.11. Stickstoffsorptionsisothermen von MCM-41 sowie der Germanium-haltigen Proben **A** und **B**.

Entsprechend der IUPAC-Definition zeigen die Isothermen einen Verlauf, der dem Typ IV entspricht und für mesoporöse Materialien charakteristisch ist.^[SEH85] Eine derartige mesoporöse Strukturen kennzeichnende Hystereseschleife im Bereich des steilen Anstiegs der Isotherme bei Relativdrücken zwischen etwa 0.2 und 0.3 wird bei den untersuchten Proben jedoch nicht beobachtet. Diese Tatsache ist auf den Umstand zurückzuführen, dass der Porendurchmesser der vorliegenden Materialien relativ klein ist. Eine Diskussion dieses Sachverhalts findet sich weiter unten (siehe dazu auch Abschnitt 3.2). Bei Relativdrücken ab einem Wert von etwa 0.5 für p/p_0 zeigen alle Materialien eine Hysterese vom Typ H4.^[SEH85] Diese ist durch einen nahezu parallelen horizontalen Verlauf gekennzeichnet, wird bei plättchenförmigen Partikeln beobachtet und lässt Rückschlüsse auf schlitzförmige Poren mit niedrigen Weiten zu.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Materialien wird die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) angewendet. Für das calcinierte, unbeladene MCM-41 errechnet sich eine spezifische Oberfläche von $1565 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Für die einmalig mit Cp^*GeH_3 gefüllte und pyrolysierte Probe **A** wird ein Wert von $726 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, für die zweimal befüllte und pyrolysierte Probe **B** ein Wert von $497 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die spezifische Oberfläche bestimmt. Diese

nach jedem Beladungszyklus sukzessive erfolgende Abnahme der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche lässt zunächst auf eine erfolgreiche Deposition von Germanium in den Poren des mesoporösen Wirtmaterials schließen. Betrachtet man die Werte für die spezifischen Oberflächen von MCM-41 und den Proben **A** und **B**, so ist auffällig, dass diese beim Vergleich von Ausgangsmaterial und Probe **A** nach einmaliger Befüllung und Pyrolyse prozentual stärker abnehmen, als bei entsprechendem Vergleich der Proben **A** und **B** nach dem zweiten Beladungszyklus.

Einen zusätzlichen Anhaltspunkt über Veränderungen an eingesetztem MCM-41 liefert eine Ermittlung des gesamten Mesoporenvolumens. Für die Porenvolumina ergeben sich Werte von 1.20, 0.49 und 0.34 ml g⁻¹ für calciniertes MCM-41 und die Proben **A** und **B**. Wie schon bei der Bestimmung der spezifischen Oberflächen ist auch im Fall der Porenvolumina eine Abnahme der Werte infolge der Befüllung und Pyrolyse der Proben mit Cp*GeH₃ zu beobachten. Tendenziell ist diese Abnahme dabei allerdings im Vergleich von Probe **A** zu MCM-41 prozentual wiederum wesentlich größer als für Probe **B** verglichen mit Probe **A**. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass eine mehrmalige Befüllung und Pyrolyse der Proben mit Cp*GeH₃ nicht automatisch eine Verdoppelung des Einlagerungsgehaltes von Germanium nach sich zieht.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung poröser Materialien ist neben der Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens die Porenweitenverteilung. Diese wird aus der Sorptionsisotherme nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda^[BJH51] berechnet (siehe Abschnitt 3.2). In Abbildung 6.12 sind die Porenweitenverteilungen

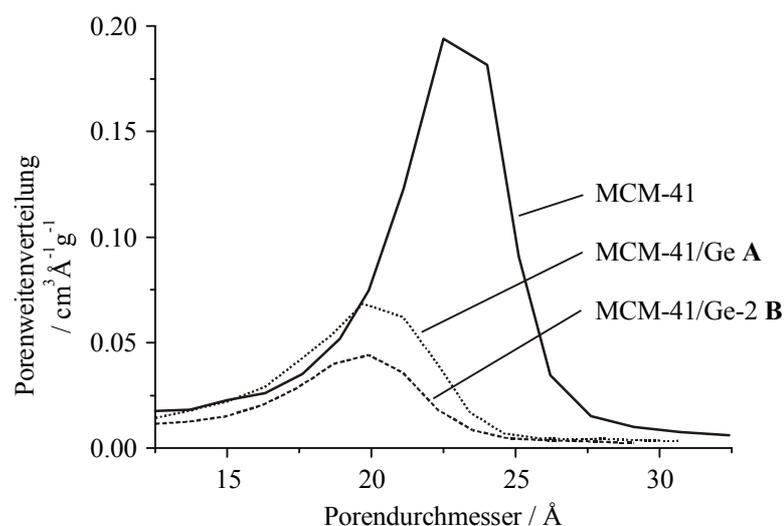


Abbildung 6.12. Porenweitenverteilung für MCM-41 und die Germanium-haltigen Proben **A** und **B**.

von MCM-41 sowie der mit Cp^*GeH_3 beladenen und pyrolysierten Proben **A** und **B** dargestellt. Aus der Lage der jeweiligen Kurvenmaxima lässt sich der durchschnittliche Porendurchmesser für jede Probe abschätzen. Für das eingesetzte MCM-41 ergibt sich so ein Wert von 23 Å, der in guter Korrelation zu der aus den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen gewonnenen Gitterkonstante des hexagonal strukturierten Wirtsystems von 38.6 Å steht. Die Materialien **A** und **B** weisen verringerte Werte von 20.2 beziehungsweise 20.0 Å auf, die durch die Deposition von Germanium und eine daraus resultierende Verengung der Poren erklärt werden können. Es fällt auf, dass sämtliche Porendurchmesser im unteren Bereich der mesoporöse Materialien charakterisierenden Porenweiten ab 20 Å liegen, ein Ergebnis, das gestützt wird durch die bei allen Germanium-haltigen Proben beobachtete Typ-I-Isotherme, die das Vorhandensein mikroporöser Strukturen andeutet. Neben der Verengung der Poren führt eine Deposition von Germanium auch zu einer deutlichen Verbreiterung der Porenweitenverteilung für die Proben **A** und **B**. Diese wird durch eine ungleichmäßige Verteilung des Halbleiters innerhalb der porösen Mesostruktur verursacht. Zusammenfassend deuten die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen darauf hin, dass der zweite Beladungszyklus nicht zu einer Vergrößerung der in den Poren gebildeten Nanoteilchen geführt hat, sondern vielmehr neue Partikel gebildet wurden. Diese können aus dem Halbleiter oder auch aus dem bei der Pyrolyse entstehenden Kohlenstoff bestehen und durch eine Blockierung von Poreneingängen eine Abnahme der spezifischen Oberfläche des Composites bewirken.

Von den mit $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ beladenen Proben **C** und **D** wurden ebenfalls Stickstoffsorptionsisothermen aufgenommen (siehe Abbildung 6.13). Auch diese Materialien zeigen den bereits bei den Germanium-haltigen Proben beobachteten Isothermenverlauf mesoporöser Materialien und identische Hystereseschleifen vom Typ H4 bei Relativdrücken oberhalb von etwa 0.5 für p/p_0 . Eine analoge Auswertung der Isothermen liefert für die einmalig mit $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ beladene und pyrolysierte Probe **C** eine spezifische Oberfläche von $930 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respektive $765 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die zweimal befüllte und pyrolysierte Probe **D**. Diese Abnahme weist die schon bei den Proben **A** und **B** beobachteten Tendenzen auf und lässt ebenfalls auf eine erfolgreiche Deposition von Silicium in den Poren des MCM-41 schließen. Im Unterschied zum Germanium-haltigen Material ist die prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche von Probe **C** nach einmaliger Befüllung und Pyrolyse verglichen mit dem Ausgangsmaterial jedoch geringer als von Probe **D** im Vergleich zu Probe **C** nach einem zweiten Beladungszyklus.

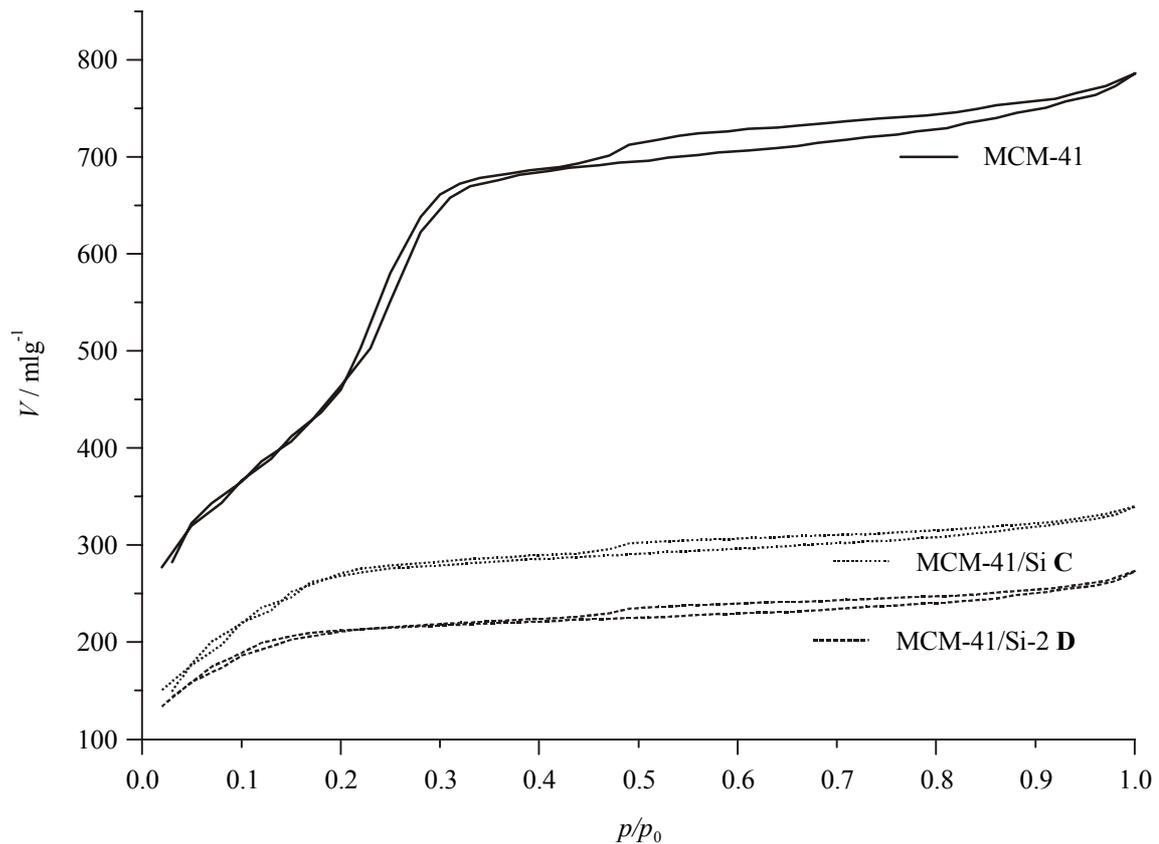


Abbildung 6.13. Stickstoffsorptionsisothermen von MCM-41 sowie der Silicium-haltigen Proben **C** und **D**).

Die Bestimmung der Porenweitenverteilung (siehe Abbildung 6.14) und des gesamten Porenvolumens wurde analog zum Germanium-haltigen Material auch bei den Proben **C** und **D** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Die Porendurchmesser der Proben **C** und **D** sind im Vergleich zum Ausgangsmaterial stark verringert, was auf eine Deposition großer Mengen von Silicium innerhalb des Porensystems schließen lässt. Eine Blockierung von Kanalöffnungen durch Halbleiterpartikel oder Kohlenstoff kann aufgrund der Ergebnisse aus den Stickstoffsorptionsanalysen ausgeschlossen werden. Die Auftragung der Porenweitenverteilung verläuft bei beiden Silicium-haltigen Proben in Form einer breiten Kurve und ist gleichbedeutend mit einer inhomogenen Beladung der Poren mit dem Halbleiter.

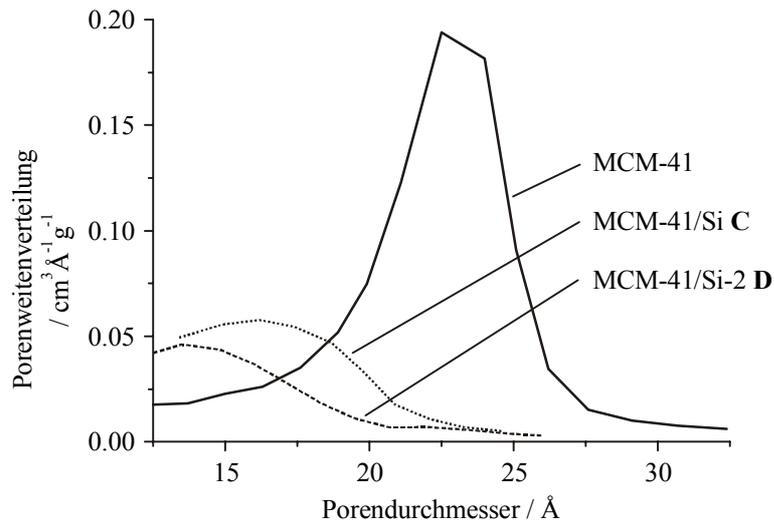


Abbildung 6.14: Porenweitenverteilung für MCM-41 und die Silicium-haltigen Proben **C** und **D**.

Tabelle 6.5. Ergebnisse aus den Sorptionsmessungen an MCM-41 und den Proben **A-D**.

Probenbezeichnung	Spezifische Oberfläche	Porendurchmesser	Porenvolumen
	/ m ² g ⁻¹	/ Å	/ ml g ⁻¹
MCM-41	1565	23.0	1.20
MCM-41/Ge A	726	20.2	0.49
MCM-41/Ge-2 B	497	20.0	0.34
MCM-41/Si C	930	16.4	0.52
MCM-41/Si-2 D	765	14.3	0.42

Sowohl bei den Germanium- als auch bei den Silicium-haltigen Materialien kann eine Abnahme aller aus den Stickstoffsorptionsmessungen gewonnenen Parameter beobachtet werden, gleichbedeutend mit einer Deposition der beiden Halbleiter auf der inneren Oberfläche des silicatischen Wirtmaterials. Die Abnahme der Porendurchmesser ist dabei im Fall der Silicium-haltigen Proben deutlich größer als bei den Germanium-beladenen Materialien. Gleichzeitig weisen die Proben **A** und **B** bei etwa vergleichbaren Porenvolumina eine geringere spezifische Oberfläche auf als die Proben **C** und **D**. Eine Erklärung hierfür ist in der Größe der abgeschiedenen Halbleiterteilchen zu sehen: Während im Fall der Proben **C** und **D** eine gleichmäßige Deposition von Silicium innerhalb der Poren stattfindet – einhergehend mit einer moderaten und in sich kongruenten Abnahme der betrachteten Material-

parameter –, zeichnet sich für die Proben **A** und **B** ein deutlich anderes Bild. Hier führt neben einer möglichen Deposition von durch Pyrolyse gebildetem Kohlenstoff die Abscheidung von Germaniumpartikeln mit einer Größe von ca. 200 Å an Poreneingängen zu einer drastischen Reduzierung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Durch die aus diesem Grund geringeren Materialmengen innerhalb des Porensystems verringern sich die Porendurchmesser der Proben gleichzeitig prozentual weniger stark. Hilfreich ist in diesem Zusammenhang auch eine Betrachtung der Porenweitenverteilung aller untersuchten Materialien: Sie verbreitert sich unabhängig vom verwendeten Precursor mit der Anzahl der Beladungszyklen, allerdings in wesentlich geringerem Umfang bei den Germanium-haltigen Proben im Vergleich zu den Silicium-haltigen Materialien. Die Belegung der zur Verfügung stehenden Porenoberfläche kann also durch geringeren Materialeintrag gleichmäßiger erfolgen als durch hohen Materialeintrag, der eine ungleichmäßige Füllung und einen hohen Beladungsgrad der Poren bewirkt.

6.3.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper- ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie ist eine Untersuchungsmethode, die es erlaubt, Änderungen der chemischen Umgebung im Bereich der Porenwände von silicatischen, mesoporösen Materialien zu verfolgen. Gleichzeitig ermöglicht sie es, Aussagen über die Natur der in den Porensystemen deponierten Siliciumpartikel zu treffen. Die gewonnenen Daten gestatten wegen der verwendeten Technik der Kreuzpolarisation (siehe Abschnitt 3.3) zwar keine quantitative Auswertung der Ergebnisse, jedoch ist eine qualitative Analyse möglich.

Zunächst wurde ein Spektrum des unbeladenen, calcinierten Ausgangsmaterials aufgenommen, um bei der Befüllung und Pyrolyse eventuell auftretende Veränderungen der silicatischen Gerüststruktur verfolgen zu können. Das erhaltene ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

Im Spektrum sind die für das silicatische Gerüst von MCM-41 typischen Signale bei -91, -101 und -110 ppm deutlich zu erkennen. Diese können den verschiedenen Siliciumzentren Q^2 [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$], Q^3 [$\text{SiO}_3(\text{OH})$] und Q^4 [SiO_4] zugeordnet werden.^{[CLD93][EM87]}

Bei der Messung der befüllten Proben **A-D** beschränkte sich die Untersuchung auf ein Spektrum des zweimalig mit Silicium beladenen Materials **D**. Der Beladungsgrad von Probe **C** ist

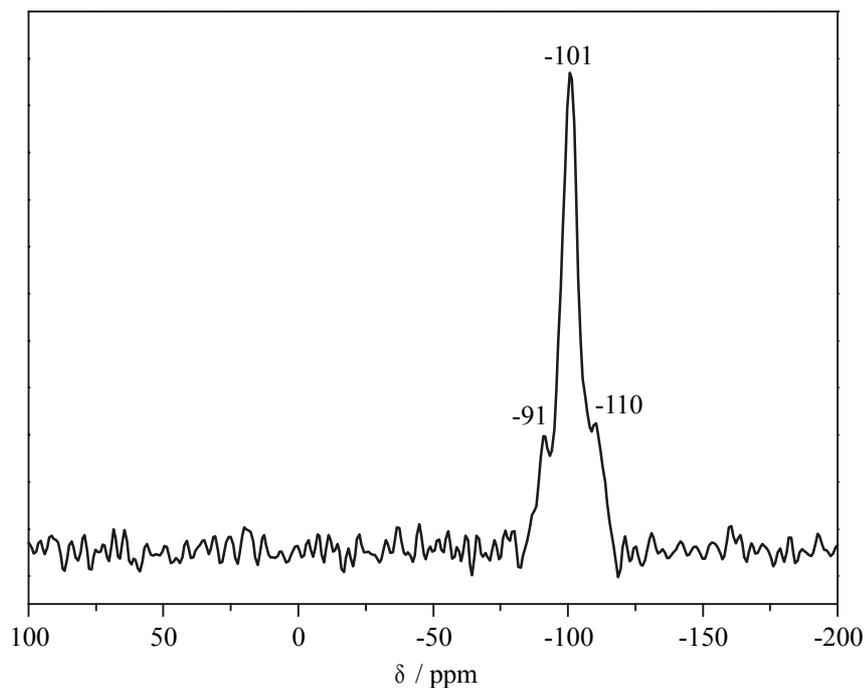


Abbildung 6.15. ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von MCM-41.

relativ gering. Dies führt zu einem ungünstigen Verhältnis von Siliciumkernen, die aus der Beladung und Pyrolyse von $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ stammen, zu Siliciumkernen silicatischen Ursprungs und verunmöglicht eine ausreichende Detektierbarkeit und Verwertung möglicher NMR-Signale.

Da von den Germanium-haltigen Pulvern keine ausreichenden Materialmengen zur Verfügung standen, wurde in diesem Fall auf eine Aufnahme von Spektren verzichtet.

Abbildung 6.16 zeigt die Festkörper-NMR-spektroskopische Aufnahme der zweimal mit $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ beladenen und pyrolysierten Probe **D**.

Das Spektrum zeigt ein relativ scharfes Signal bei -112 ppm und drei breite Signale im Bereich zwischen 20 und -50 ppm. Die Resonanz bei -112 ppm kann Siliciumkernen vom Typ Q^4 , die aus dem silicatischen MCM-41-Gerüst stammen, zugeordnet werden. Die für das unbeladene Material detektierten Q^3 - und Q^2 -Signale (Abbildung 6.15) werden nach der Beladung und Pyrolyse des Precursors nicht mehr beobachtet. Ein Grund hierfür liegt einerseits in einer möglichen fortschreitenden Kondensation des Wirtmaterials; wesentlich wichtiger ist in diesem Zusammenhang aber wohl die Reaktion der an der Oberfläche der Poren vorhandenen Silanolgruppen mit Si_2H_5 -Gruppen des eingesetzten Precursors, die ein praktisch vollständiges Verschwinden der Q^3 - und Q^2 -Signale verursacht.^[DOY99] Der Grad dieser Umsetzung ist dabei von den Pyrolysebedingungen, also der Pyrolysetemperatur und Pyrolysedauer, abhängig. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden bei Temperaturen

von 550 °C umgesetzt, was zu einer nahezu vollständigen Reaktion aller an den Porenwänden befindlicher Silanolgruppen führte. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der zweimalig beladenen Probe **D** fehlen daher Q^3 - und Q^2 -Signale dieser Gruppierungen.

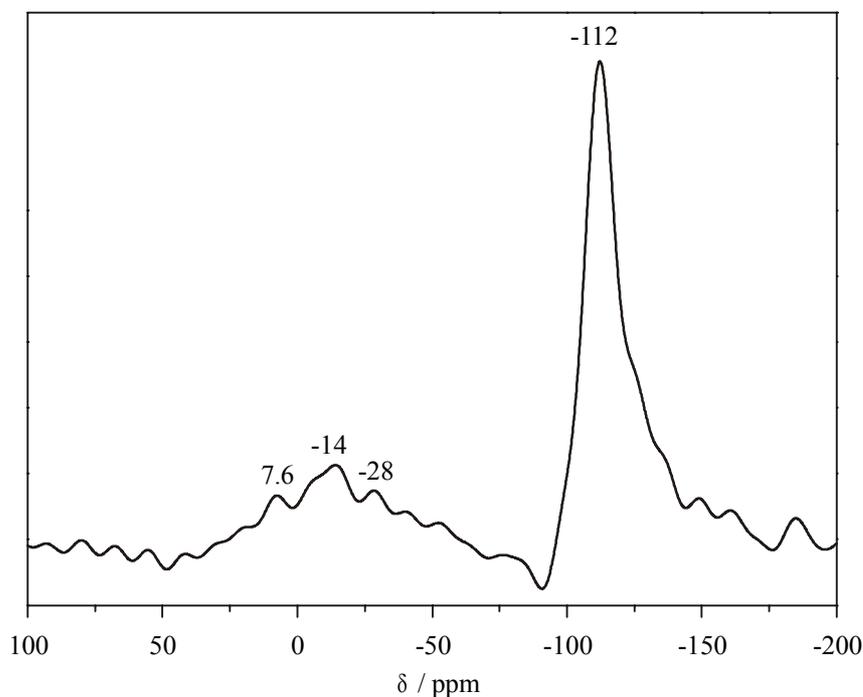


Abbildung 6.16. ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von MCM-41/Si-2 **D**.

Die in Abbildung 6.16 bei 7.6, -14 und -28 vorhandenen Resonanzsignale deuten auf Si-H-haltige Spezies an den Porenoberflächen hin und sind ein weiterer Beleg für das Vorhandensein von Disilanyleinheiten $-\text{Si}_2\text{H}_5$, die aus dem eingesetzten Precursor $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ stammen und während der Pyrolyse mit den an den Porenwänden vorhandenen Silanolgruppierungen verknüpft wurden. Untersuchungen, die an Disilanyl-funktionalisierten Oberflächen durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale im Bereich von 10 bis -20 ppm, die den Siliciumatomen der Disilanyleinheiten zugeordnet wurden.^[BHR99] Ein weiteres schwaches und relativ breites Signal um -50 ppm wird auf $(\text{O})_2(\text{Si})\text{Si-H}$ -Spezies zurückgeführt, wie sie auch bei der NMR-spektroskopischen Analyse von porösem Silicium beobachtet wurden.^[CLG96] Ein direkter Nachweis des innerhalb der Poren abgelagerten Siliciums gelingt jedoch nicht, da in dem für kompaktes Silicium charakteristischen Bereich um -80 ppm ein Resonanzsignal nicht eindeutig erkennbar ist. Eine Erklärung ist in der geringen Konzentration eingelagerter Siliciumatome im Verhältnis zu Gerüst-Siliciumkernen zu sehen, die daher zu keinem erkennbaren Signal im Festkörper-Kernresonanz-Spektrum führt.

6.3.6 UV-vis-Spektroskopie und Lumineszenzspektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben, ergeben sich aus den geringen Dimensionen von Nanopartikeln Abweichungen in deren optischen Eigenschaften vom kompakten Material. Aus diesem Grund wurden unbeladenes MCM-41 sowie die Germanium- und Siliciumhaltigen Proben **A-D** UV-vis-spektroskopisch untersucht (Abbildung 6.17 und 6.18).

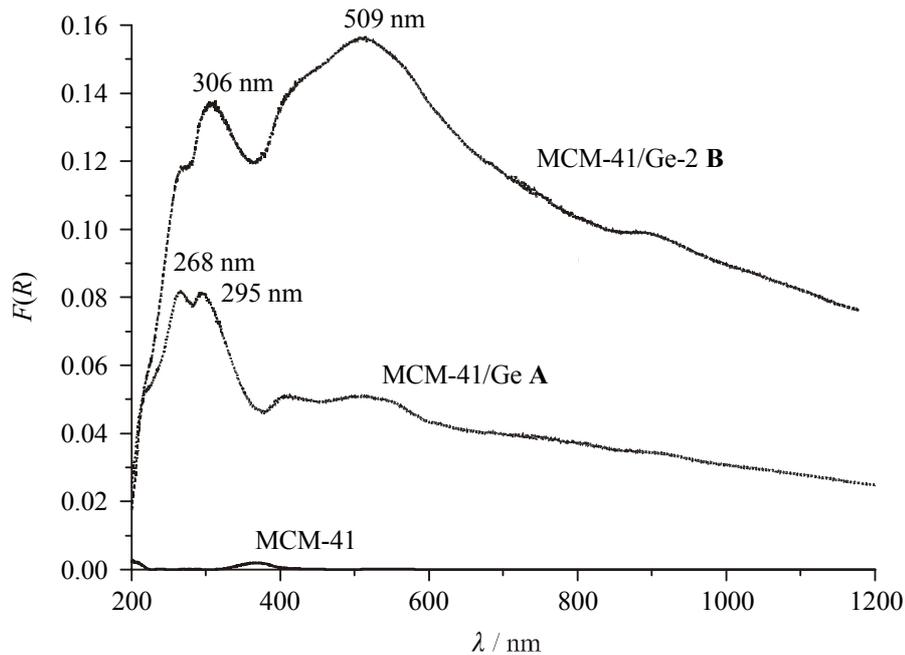


Abbildung 6.17. UV-vis-spektroskopische Aufnahmen von MCM-41 und nach der Abscheidung von Germanium (Proben **A** und **B**).

Für MCM-41 wurden keine nennenswerten Absorptionen im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1200 nm festgestellt. Bei den Proben **A-D** sind jedoch deutliche Absorptionen zu beobachten. Die mit Cp^*GeH_3 beladenen und pyrolysierten Proben **A** und **B** (Abbildung 6.17) weisen breite Absorptionsbanden mit lokalen Maxima um 300 nm respektive bei 509 und 306 nm (entsprechend 2,40 bzw. 4,13 eV) auf. Absorptionskanten liegen bei ungefähr 600 und 330 nm (2,07 und 3,75 eV).^[BS92] Die zweimalig beladene Probe **B** weist speziell im Bereich von 900 bis 400 nm eine starke Zunahme der Absorption auf.

Für die mit $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ beladenen und pyrolysierten Materialien **C** und **D** (Abbildung 6.18) finden sich Absorptionsmaxima bei 295 und 268 nm (4,20 respektive 4,63 eV). Die Werte für die Absorptionskanten dieser Systeme liegen nach einmaliger Befüllung bei 320 nm (3,87 eV, Probe **C**), nach zweimaliger Befüllung bei 340 nm (3,65 eV, Probe **D**).

Im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 500 nm ist sowohl die Eigenabsorption als auch die Differenz der Absorptionsintensität zwischen doppelt und einfach beladener Probe bei den Germanium-haltigen Materialien **A** und **B** größer als bei den mit Silicium beladenen Systemen **C** und **D**. Ursache hierfür ist die im Vergleich mit Silicium wesentlich kleinere Bandlücke von Germanium (Werte für kompaktes Material: 0.66 eV [Ge], 1.12 eV [Si]).^[H85]

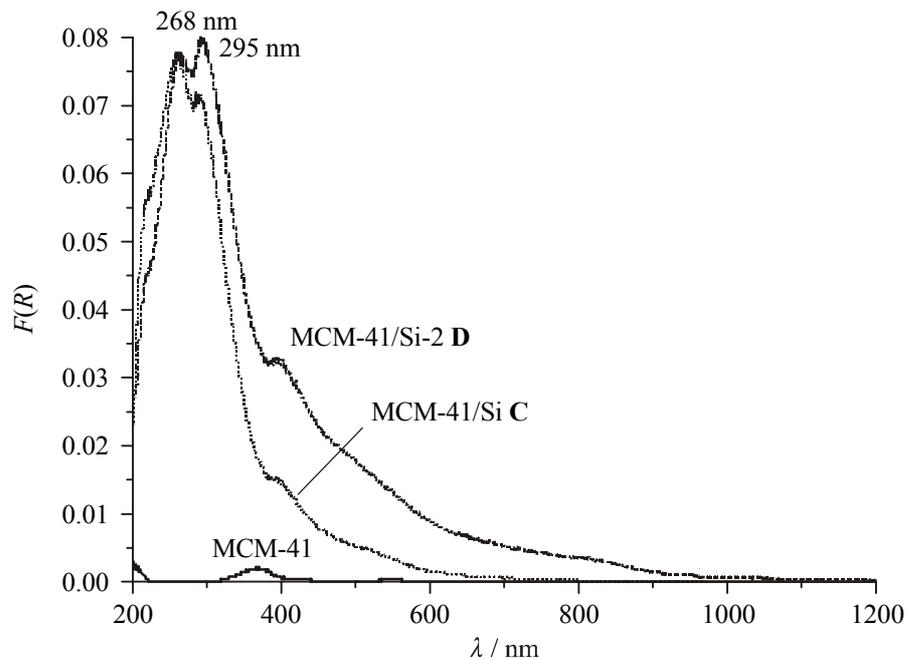


Abbildung 6.18. UV-vis-spektroskopische Aufnahmen von MCM-41 und nach der Abscheidung von Silicium (Proben **C** und **D**).

Insgesamt sind die Absorptionskanten der in MCM-41 abgeschiedenen Germanium- und Siliciumpartikel gegenüber dem Bulk-Material zu kürzeren Wellenlängen (größerer Energie) verschoben. Diese Blauverschiebung bei den Absorptionsspektren erscheint nachvollziehbar, wenn man von einer gleichartigen Größenverteilung der entsprechenden Ge- oder Si-Systeme ausgeht, wie sie durch die Pyrolyse der Precursor in MCM-41 zu erwarten ist.

Die in Abbildung 6.17 und 6.18 gezeigten UV-vis-Spektren decken sich bezüglich der Form der Absorptionsbanden und der beobachteten Blauverschiebung gegenüber dem kompakten Material mit denen von Germanium- und Siliciumpartikeln in Zeolith Y.^[DKO95] Ebenso wie diese Untersuchungen am System Zeolith Y lassen sich die hier vorgestellten Ergebnisse durch die Bildung nanodimensionierter Partikel der Halbleiter Germanium und Silicium erklären.

Die Lumineszenzeigenschaften der Proben **A-D** werden durch die Aufnahme von Photolumineszenzspektren untersucht. Untersuchungen an GaAs-Halbleiterpartikeln in den Poren von MCM-41 haben gezeigt, dass die Emissionsspektren dieser Materialien von der Anregungswellenlänge abhängen, da die Bandlücke für den Übergang durch die Teilchengröße bestimmt wird.^[SAS98] Für Photonen mit einer bestimmten Energie werden also nur Teilchen angeregt, deren Bandlücke kleiner oder gleich diesem eingestrahlten Energiebetrag ist. Wird die Anregungswellenlänge klein genug, können alle Halbleiterpartikel angeregt werden und die Photolumineszenzspektren sind unabhängig von der Photonenenergie.

Da sämtliche Materialien ein Absorptionsmaximum um etwa 300 nm (4.13 eV) aufweisen, erfolgt die Anregung bei dieser Wellenlänge. Dergestalt sollten alle in den Poren des MCM-41 deponierten Germanium- und Siliciumteilchen angeregt werden können. Abbildung 6.19 zeigt die Photolumineszenzspektren der Proben **A** und **B**.

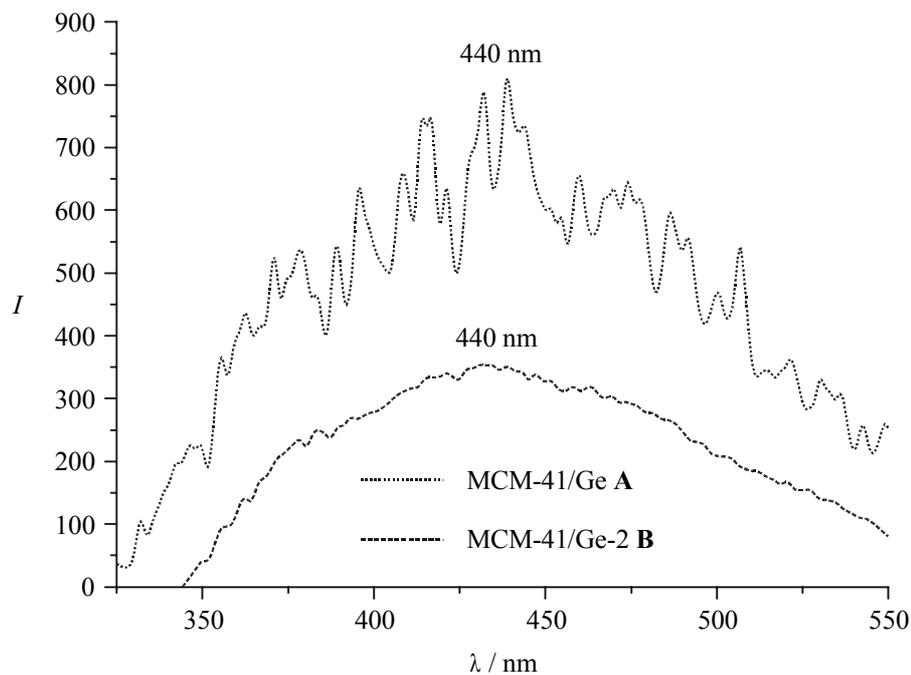


Abbildung 6.19. Photolumineszenzspektren der Germanium-haltigen Proben **A** und **B** bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm.

Beide Germanium-haltigen Proben zeigen ein breites Emissionsspektrum mit einem jeweiligen Intensitätsmaximum bei ungefähr 440 nm (2.82 eV). Der große Wellenlängenbereich der Emissionen deutet auf eine breite Größenverteilung der abgeschiedenen Germaniumteilchen hin und steht in Einklang mit den Ergebnissen der UV-vis-spektros-

kopischen Untersuchungen (siehe Abbildung 6.17), die ebenfalls breite Absorptionsbanden aufweisen. Das Wachstum der Germaniumpartikel in den Poren des silicatischen Materials verläuft also offensichtlich sehr ungleichmäßig und führt nicht zur Bildung von Teilchen einheitlicher Größe. Da sowohl Probe **A** als auch Probe **B** ein Intensitätsmaximum bei etwa 440 nm aufweisen, kann nicht von einem Weiterwachsen der deponierten Partikel infolge eines zweiten Beladungs- und Pyrolysezyklus ausgegangen werden. Vielmehr scheinen sich entweder die an den Poreneingängen vorhandenen Partikel zu vergrößern oder aber es kommt zur Bildung neuer Partikel innerhalb oder außerhalb der Poren, deren Größenverteilung sich im Bereich der schon vorhandenen Teilchen bewegt. Auch hierfür findet sich ein Beleg bei der Betrachtung der UV-vis-Spektren: Diese weisen für die Proben **A** und **B** mehrere nahezu deckungsgleiche Absorptionsmaxima auf.

Die Blauverschiebung der Banden in den Absorptionsspektren im Vergleich zu kompaktem Germanium und das Auftreten von Emissionsbanden bei größeren Wellenlängen im Vergleich zur Anregungswellenlänge in den Photolumineszenzspektren zeigen, dass die Deposition von Germaniumpartikeln gelungen ist. Unter Zuhilfenahme von Gleichung 6.2 lassen sich aus den Maxima der Lumineszenzspektren die mittleren Partikelgrößen der dargestellten Germaniumteilchen berechnen. Diese liegen für beide Proben im Größenbereich zwischen 17 und 21 Å, ein Ergebnis, das in Einklang steht mit dem durch Stickstoffsorptionsanalytik ermittelten Porendurchmesser des eingesetzten MCM-41 von 23 Å.

Die Photolumineszenzspektren der Silicium-haltigen Proben **C** und **D** sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Die Materialien zeigen ebenfalls ein breites Emissionsspektrum, die Breite ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Germanium-haltigen Systemen. Das Intensitätsmaximum liegt für Probe **C** bei 390 nm (3.18 eV), für Probe **D** bei 470 nm (2.64 eV). Im Gegensatz zu den Proben **A** und **B** kommt es bei den Silicium-haltigen Materialien also zu einer deutlichen Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 80 nm infolge einer wiederholten Beladung und Pyrolyse, gleichbedeutend mit einem Wachstum der deponierten Halbleiterpartikel.

Die in Analogie zu den Germanium-haltigen Systemen durchgeführte Bestimmung der Größe der abgeschiedenen Siliciumpartikel liefert Werte von ungefähr 11.5 Å für das einmal beladene Material **C** und etwa 13.5 Å für die zweimal beladene Probe **D**. Die Ausdehnung der deponierten Teilchen entspricht also etwa dem halben Porendurchmesser des eingesetzten MCM-41. Der durch eine wiederholte Deposition erzielte Größenzuwachs der Partikel von etwa 2 Å ist sehr gering, was darauf hindeutet, dass es infolge dieser neuerlichen Beladungsprozedur nicht nur zu einem Wachstum der bereits vorhandenen Partikel kommt,

sondern dass auch die Bildung neuer Teilchen in den Poren des silicatischen Wirtmaterials erfolgt. Wie aber die Stickstoffsorptionsanalytik als auch die Röntgendiffraktometrie belegen, ist – anders als bei den Germanium-haltigen Proben **A** und **B** – im Falle der Silicium-haltigen Materialien **C** und **D** offensichtlich der Effekt der Porenblockierung durch große Halbleiterpartikel deutlich weniger stark ausgeprägt. Vielmehr wird ein Großteil des eingesetzten Precursors tatsächlich innerhalb der Poren deponiert.

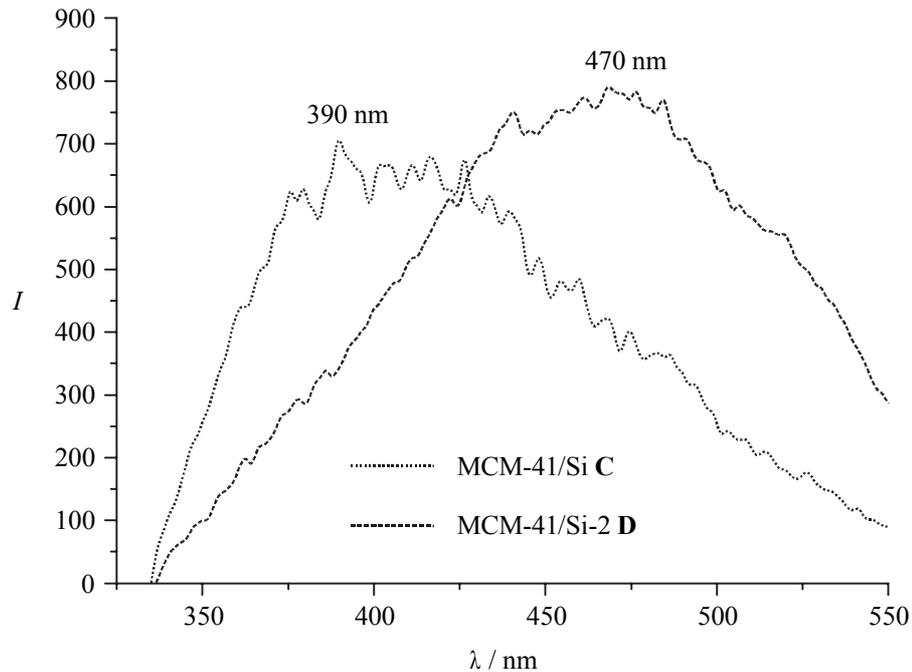


Abbildung 6.20. Photolumineszenzspektren der Silicium-haltigen Proben **C** und **D** bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm.

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Germanium- und Siliciumpartikeln durch Thermolyse von Cp^*GeH_3 beziehungsweise $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ in den Poren von MCM-41 gut realisierbar ist. Durchgeführte Stickstoffsorptionsmessungen zeigen eine Abnahme der materialtypischen Größenparameter wie Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser. Hiermit lässt sich die Thermolyse der Precursor in den Poren eindeutig belegen. Durch EDX-Analyse, Röntgen-Pulverdiffraktometrie und NMR-Spektroskopie konnten die in den Poren abgeschiedenen Elemente direkt nachgewiesen und charakterisiert werden; es handelt sich dabei um Germanium und Silicium. Die Untersuchung der hergestellten Materialien bezüglich ihrer optischen Eigenschaften wie Absorption bzw. Emission hat gezeigt, dass die Abscheidung von Germanium und Silicium in Form von Partikeln erfolgt, die Quantensize-Effekten unterliegen und eine Größenordnung von 12 - 21 Å aufweisen (Abbildung 6.21).

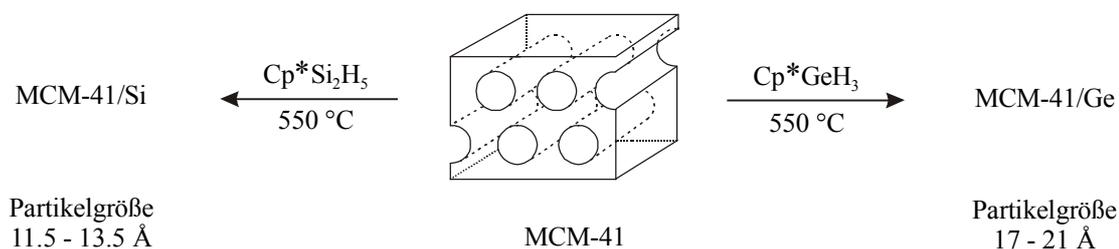


Abbildung 6.21. Schematische Darstellung der Abscheidung von Germanium- sowie Silicium-Nanopartikeln in calciniertem, mesoporösem MCM-41.

Die Beschränkung des Partikelwachstums in den Poren des mesoporösen Materials ist auf den großendirektierenden Einfluss des eingesetzten Wirtmaterials zurückzuführen. Dabei hat sich gezeigt, dass eine mehrfache Befüllung und Calcination von MCM-41 zur Vergrößerung der Halbleiterpartikel wenig sinnvoll erscheint. Die Nachteile der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes in den Proben werden durch eine entsprechend große Steigerung der Nanoteilchengröße nicht ausgeglichen. Zusätzlich konnte in diesem Zusammenhang durch Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme eine Abscheidung von Germaniumpartikeln mit Abmessungen von 200 beziehungsweise 330 Å nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer Größe müssen diese Teilchen auf der äußeren Oberfläche der Mesostruktur lokalisiert sein.

Der erfolgreiche Einsatz von MCM-41 zur Darstellung von Halbleiterpartikeln bestätigt das Konzept, Materialien mit vorgegebenen Porendimensionen als räumlich begrenzende Matrices einzusetzen. Die im Rahmen der Untersuchungen verdeutlichte thermische Stabilität von MCM-41 unterstreicht die Bedeutung dieses Materials für die Anwendung in Hochtemperaturprozessen.

Der Einsatz cyclopentadienylsubstituierter Precursor im CVD-Prozess hat sich auch bei der Darstellung von Halbleiterpartikeln der Elemente Germanium und Silicium bewährt. Mit Cp^*GeH_3 und $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ stehen zwei universell einsetzbare Precursor zur Verfügung, die neben der Darstellung von reinen Elementschichten auch als Quellen für nanodimensionierte Partikel hervorragend geeignet sind.

7 Zusammenfassung

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die direkte Funktionalisierung mesostrukturierter Materialien des M41S-Typs bereits während der Synthese. Standardmäßig erfolgt die Darstellung derartiger mesostrukturierter Systeme in einer basischen Hydrothermalsynthese unter Zusatz einer Silicatquelle (beispielsweise Tetraethoxysilan) sowie eines strukturdirigierenden Agens (z.B. kationische Tenside vom Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Typ) bei Temperaturen zwischen 25 und 150 °C und Reaktionsdauern von ein bis vier Tagen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Spezialsilane (Alkyl- oder Aryltrialkoxysilane der allgemeinen Formel $R-Si(OR')_3$) als zusätzliche Silicatquelle wurde die Einführung organischer Gruppen in das resultierende, anorganisch-organische Compositmaterial erzielt. In diesem Zusammenhang war eine Quantifizierung des tatsächlichen Modifizierungsgrades der resultierenden Hybridmaterialien eine wichtige Fragestellung.

Durch die Erstellung von Synthesefelddiagrammen, für die bei unterschiedlichen Synthesedauern und Reaktionstemperaturen die Konzentrationen des kationischen Tensids sowie der Silicatquelle systematisch variiert wurden, und aus Vergleichsdiagrammen, die unter identischen Bedingungen, aber unter Zusatz des Spezialsilans Phenyltrimethoxysilan gewonnen wurden, konnte ein starker Einfluss des zugesetzten Spezialsilans auf ablaufende Strukturierungsprozesse nachgewiesen werden. Dieser äußerte sich in einer Reihe verschiedener Phasenübergänge und lässt sich zusammenfassend im Sinne einer Erhöhung der Krümmung der anorganisch-organischen Grenzschicht der Compositmaterialien interpretieren. Detaillierte Untersuchungen des Synthesesystems TEOS/PTMOS/C₁₄TMABr bei Temperaturen von 25, 50 sowie 110 °C und eine Quantifizierung von Silicium-T-Zentren mit Hilfe von ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektroskopie konnten belegen, dass bei gleicher Konzentration des Spezialsilans im Synthesegel der Funktionalisierungsgrad der detemplatisierten, hybridischen Produkte mit steigender Reaktionstemperatur stark abnimmt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, das eine Beschreibung der geometrischen Situation an der anorganisch-organischen Grenzfläche funktionalisierter, mesostrukturierter Hybridmaterialien liefert. Nach diesem Schema liegen anionische Phenylsiloxyspezies im Bereich der Palisaden-

region der Tensidmicellen gelöst vor und führen dort durch eine Vergrößerung des effektiven Kopfgruppenplatzbedarfs der Tensidmoleküle zu der experimentell beobachteten Erhöhung der Grenzflächenkrümmung. Da das beschriebene Modell davon ausgeht, dass die Phenylsiloxygruppe bei hohen Synthesetemperaturen nicht kovalent an das silicatische Gerüst gebunden vorliegt, erklärt es gleichzeitig den niedrigen Funktionalisierungsgrad der isolierten Materialien. Strukturelle Änderungen modifizierter Produkte, die durch Variation des Anteils anderer Spezialsilane (PTEOS, BTEOS, PETMOS, OTMOS sowie VTEOS) erzielt wurden, lassen sich mit diesem Modell ebenfalls qualitativ beschreiben.

Die Synthese eines alkoxyisilylsubstituierten Azofarbstoffs ermöglichte die Darstellung azofunktionalisierter, mesoporöser Materialien. In derartigen Compositen lässt sich die Azoeinheit optisch schalten; daher könnten sie beispielsweise als Ventile in nanostrukturierten Systemen dienen. Durch Bestrahlung der Hybridmaterialien mit UV-Licht konnte eine UV-vis-spektroskopisch nachweisbare *cis-trans*-Isomerisierung der Azogruppierung beobachtet werden. Ebenfalls mit Hilfe von UV-vis-Spektroskopie gelang die Beobachtung der thermisch induzierten Rückisomerisierung („Dunkelreaktion“). Die Halbwertszeit für diese Reaktion ist sehr stark temperaturabhängig; aus den in Abschnitt 4.6 vorgestellten Resultaten ergeben sich für sie Werte von etwa 500 s (25 °C) sowie 5 s (75 °C). Sowohl die Ergebnisse der Messungen an den UV-belichteten Proben als auch eine Behandlung der Composite mit Salzsäuregas zeigen allerdings, dass nicht alle in den Hybridmaterialien vorhandenen Farbstoffmoleküle *cis-trans*-isomerisierbar beziehungsweise protonierbar sind. Folglich sind diese nicht gleichmäßig im funktionalisierten Produkt verteilt, sondern bilden teilweise isolierte Inseln innerhalb des hybridischen Systems.

Durch die Einbringung der fluoreszierenden Chromophore beziehungsweise Farbstoffmoleküle Terrylen sowie TDI in den Syntheseprozess konnten farbstoffhaltige, mesostrukturierte Materialien hergestellt werden. Die fluoreszierende Spezies ist dabei im hydrophoben Kern der Tensidmicellen gelöst. Eine geeignete Reaktionsführung erlaubt sowohl die Darstellung von pulverförmigen Produkten des M41S-Typs in einer basischen Hydrothermalsynthese, als auch die Isolierung mesostrukturierter, monolithischer Materialien mit makroskopischen Abmessungen durch die Verwendung nichtionischer Tenside in einem Flüssigkristalltemplatmechanismus.

Mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops gelang an monolithischen Proben die Beobachtung von Diffusionsvorgängen. Die Aufnahme konfokaler Fluoreszenzbilder erlaubte die ortsauflösende Detektion einzelner Farbstoffmoleküle. Durch die Erstellung von Bilderserien konnte

die Diffusion einzelner Moleküle beobachtet werden. Da für die Diffusion von Terrylendiimid auf diesem Weg keine Vorzugsorientierung bestimmt werden konnte, wird für die Kanalstruktur des silicatischen Wirtmaterials eine verknäulte Anordnung angenommen. Diese Vermutung wurde durch Untersuchungen zur Orientierung von immobilisierten TDI-Molekülen in silicatischen Monolithen mit Hilfe von linear polarisiertem Licht bestätigt: Auch diese wiesen keine einheitliche Vorzugsorientierung auf.

In Kapitel 6 wird die Darstellung nanostrukturierter Halbleiterpartikel der Elemente Silicium und Germanium in den Poren mesostrukturierter, silicatischer Systeme beschrieben. Ausgehend von hexagonal strukturiertem, calciniertem MCM-41 gelingt die Deposition von Si- oder Ge-Nanoteilchen durch Beladung des Wirtmaterials mit Cp^*GeH_3 beziehungsweise $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ und nachfolgende Thermolyse der Precursorverbindung. Die Durchführung von Stickstoffsorptionsmessungen belegt eine Abnahme der materialtypischen Größenparameter wie Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser und weist auf eine Deposition der Precursor hin. Der direkte Nachweis der abgeschiedenen Elemente gelang durch EDX-Analyse, Röntgenpulverdiffraktometrie und NMR-Spektroskopie. Die Aufnahme von UV-vis- und Lumineszenzspektren konnte zeigen, dass die Abscheidung von Germanium und Silicium im mesopösen Wirtmaterial in Form von Partikeln erfolgt, die Größenquantisierungseffekten unterliegen und eine Größenordnung von 12 - 21 Å aufweisen.

8 Literaturverzeichnis

- A90 A.W. Adamson
Physical chemistry of surfaces.
Wiley, New York (1990)
- A98 S. Altmaier
Mesoporöse Siliciumdioxidphasen vom M41S-Typ: Funktionalisierung der Porenwände mit Trialkoxysilanen während der Synthese.
Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998
- AA96 V. Alfredsson, M.W. Anderson
Structure of MCM-48 revealed by transmission electron microscopy.
Chem. Mater. 1996, 8, 1141-1146
- AAD93 X. Auvray, M. Abiyaala, P. Duval, C. Petipas
X-ray diffraction and freeze-fracture electron microscopy study of the cubic phase in the cetylpyridinium chloride/formamide and cetyltrimethylammonium chloride/formamide system.
Langmuir 1993, 9, 444-448
- AAP98 J.R. Agger, M.W. Anderson, M.E. Pemble, O. Terasaki, Y. Nozue
Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41.
J. Phys. Chem. B 1998, 102, 3345-3353
- AB03 S. Altmaier, P. Behrens
Modification of ordered mesostructured materials during synthesis.
in: Silicon chemistry – from the atom to extended systems, Hrsg. P. Jutzi, U. Schubert, Wiley, Weinheim (2003)
- ABG98 M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze
Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer latices.
Adv. Mater. 1998, 10, 154-159
- AFG02 M. Alvaro, B. Ferrer, H. García, F. Rey
Photochemical modification of the surface area and tortuosity of a *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene periodic mesoporous MCM organosilica.
Chem. Commun. 2002, 2012-2013
- AFV00 A.S. Araujo, V.J. Fernandes Jr., S.A. Verissimo
Acid properties of SiMCM-41 mesoporous molecular sieve.
J. Therm. Anal. Calorim. 2000, 59, 649-655
- AGG95 G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner
Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica.
Nature 1995, 378, 366-368

- AJ99 V. Antochshuk, M. Jaroniec
Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkoxysilanes.
Chem. Commun. 1999, 2373-2374
- AJ02 V. Antochshuk, M. Jaroniec
1-Allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal.
Chem. Commun. 2002, 258-259
- AKM94 V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth
High-resolution transmission electron microscopy of mesoporous MCM-41 type materials.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 921-922
- AKS92 K. Aoki, Y. Kawanishi, T. Seki, T. Tamaki, M. Sakuragi, K. Ichimura
Photo-induced regulation of nematic liquid crystal alignment by mixed monolayers of an azobenzene with long chain alkyl residues.
Thin Solid Films 1992, 219, 226-230
- AL72 R.J. Argauer, G.R. Landolt
Molecular sieves.
Mobil Oil Corporation, US Patent 3,702,886, 1972
- AM78 A.A. Ali, B.A. Mulley
Formation of liquid crystal and other non-fluid phases in emulsions containing non-ionic surfactants.
J. Pharm. Pharmac. 1978, 30, 205-213
- AMC99 T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin
Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls.
Nature 1999, 402, 867-871
- AMO97 M.T. Anderson, J.E. Martin, J.G. Odinek, P.P. Newcomer, J.P. Wilcoxon
Monolithic periodic mesoporous silica gels.
Microporous Mater. 1997, 10, 13-24
- AMO98 M.T. Anderson, J.E. Martin, J.G. Odinek, P.P. Newcomer
Surfactant-templated silica mesophases formed in water: Cosolvent mixtures.
Chem. Mater. 1998, 10, 311-321
- AMO98-2 M.T. Anderson, J.E. Martin, J.G. Odinek, P.P. Newcomer
Effect of methanol concentration on CTAB micellization and on the formation of surfactant-templated silica (STS).
Chem. Mater. 1998, 10, 1490-1500
- ANB00 S. Altmaier, K. Nusser, P. Behrens
Influence of substituted trimethoxysilanes on the synthesis of mesostructured materials.
in: Organosilicon IV, Hrsg. N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- APA89 X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico, A. Lattes
X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol.
J. Phys. Chem. 1989, 93, 7458-7464

- ASR98 M.T. Anderson, P.S. Sawyer, T. Rieker
Surfactant-templated silica aerogels.
Microporous Mesoporous Mater. 1998, 20, 53-65
- ATA99 R.L. Augustine, S. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang
A new technique for anchoring homogeneous catalysts.
J. Chem. Soc. 1999, 1257-1258
- AY95 D.M. Antonelli, J.Y. Ying
Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2014-2017
- AYM00 T. Asefa, C. Yoshina-Ishii, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin
New nanocomposites: putting organic function "inside" the channel walls of
periodic mesoporous silica.
J. Mater. Chem. 2000, 10, 1751-1755
- B83 L.E. Brus
A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox
potentials of small semiconductor crystallites.
J. Chem. Phys. 1983, 79, 5566-5571
- B84 L.E. Brus
Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor
crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state.
J. Chem. Phys. 1984, 80, 4403-4409
- B86 L. Brus
Zero-dimensional „excitons“ in semiconductor clusters.
IEEE J. Quantum Electron. 1986, QE22, 1909-1914
- B86-2 L. Brus
Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory.
J. Phys. Chem. 1986, 90, 2555-2560
- B92 T. Bein
Zeolite inclusion chemistry.
ACS Symp. Ser. 1992, 499, 274-293
- B93 P. Behrens
Mesoporous inorganic solids.
Adv. Mater. 1993, 5, 127-132
- B94 J. Blümel
Reactions of phosphines with silica: a solid-state NMR study.
Inorg. Chem. 1994, 33, 5050-5056
- B96 P. Behrens
Löcher in chemisch variabler Umgebung: mesoporöse Metalloxide.
Angew. Chem. 1996, 108, 561-564
- B96-2 C.J. Brinker
Porous inorganic materials.
Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1996, 1, 798-805

- B96-3 D. Balszunat
Struktur und Dynamik von Kondensaten in mesoporösen Materialien.
Dissertation, Christian Albrechts Universität Kiel, 1996
- B97 G. Balzer
NMR-Spektroskopie: Einführung in die Anwendung in der Anorganischen Chemie.
Skript zum Seminar im AC-F-Praktikum, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, 1997
- B99 J.M. Buriak
Silicon-carbon bonds on porous silicon surfaces.
Adv. Mater. 1999, 11, 265-267
- BB95 K.D. Behringer, J. Blümel
Suspension NMR spectroscopy of phosphines and carbonylnickel complexes immobilized on silica.
Z. Naturforsch. 1995, 50b, 1723-1728
- BB96 K.D. Behringer, J. Blümel
Immobilization and chelation of metal complexes with bifunctional phosphine ligands: A solid-state NMR study.
Chem. Commun. 1996, 653-654
- BB96-2 K.D. Behringer, J. Blümel
Immobilization of carbonylnickel complexes: A solid-state NMR study.
Inorg. Chem. 1996, 35, 1814-1819
- BB98 A.R. Badii, L. Bonneviot
Modification of mesoporous silica by direct template ion exchange using cobalt complexes.
Inorg. Chem. 1998, 37, 4142-4145
- BBP01 J.L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B.L. Su
Non-ionic surfactant ($C_{13}EO_m$, $m = 6, 12$ and 18) for large pore mesoporous molecular sieves preparation.
Microporous Mesoporous Mater. 2001, 44-45, 41-51
- BCL99 B. Boury, R.J.P. Corriu, V. Le Strat, P. Delord, M. Nobili
Nanostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Kieselsäurebasis – Nachweis der Selbstorganisation eines über Sol-Gel-Polymerisation zugänglichen Xerogels.
Angew. Chem. 1999, 111, 3366-3370
- BCM99 J.-C. Broudic, O. Conocar, J.J.E. Moreau, D. Meyer, M.W.C. Man
New hybrid silica based materials for the solid-liquid extraction of actinides.
J. Mater. Chem. 1999, 9, 2283-2285
- BD96 S.L. Burkett, M.E. Davis
Synthetic mechanisms and strategies for zeolite synthesis.
in: Comprehensive Supramolecular Chemistry (Hrsg. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Macnicol, F. Vögtle) Band 7 (Hrsg. G. Alberto, T. Bein)
Pergamon, Oxford (1996)
- BDD40 S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller
On a theory of the van der Waals adsorption of gases.
J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723-1732

- BE70 C.G.V. Burgess, D.H. Everett
Lower closure point in adsorption hysteresis of the capillary condensation type.
J. Coll. Interf. Sci. 1970, 33, 611-614
- BE89 T. Bein, P. Enzel
Encapsulation of polypyrrole chains in zeolite channels.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 1692-1694
- BET38 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller
Adsorption of gases in multimolecular layers.
J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-319
- BG94 A. Ben-Shaul, W.M. Gelbart
Statistical thermodynamics of amphiphile self-assembly: structure and phase transitions in micellar solutions.
in: *Micelles, membranes, microemulsions, and monolayers*, Hrsg. W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, Springer, New York (1994)
- BG98 A. Burneau, J.-P. Gallas
Vibrational spectroscopies.
in: *The surface properties of silicas*, Hrsg. A.P. Legrand, Wiley, New York (1998)
- BGH97 P. Behrens, A. Glaue, C. Haggenmüller, G. Schechner
Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas.
Solid State Ionics 1997, 101-103, 255-260
- BGR03 S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J.-P. Boilot
Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films.
Chem. Commun. 2003, 360-361
- BHR99 Y. Ba, J. He, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester
Structure and mechanism of silicon cluster formation in Y zeolite from ^1H enhanced ^{29}Si - ^{27}Al REAPDOR NMR spectroscopy.
J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8387-8388
- BHS94 P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K.K. Unger
Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994, 90, 2965-2967
- BI97 J.S. Bradshaw, R.M. Izatt
Crown ethers: The search for selective ion ligating agents.
Acc. Chem. Res. 1997, 30, 338-345
- BJH51 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda
The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380
- BKI03 A. Bhaumik, M.P. Kapoor, S. Inagaki
Ammoximation of ketones catalyzed by titanium-containing ethane bridged hybrid mesoporous silsesquioxane.
Chem. Commun. 2003, 470-471

- BKM98 G. Büchel, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi
A novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres.
Adv. Mater. 1998, 10, 1036-1038
- BLF99 F. Babonneau, L. Leite, S. Fontlupt
Structural characterization of organically-modified porous silicates synthesized using CTA⁺ surfactant and acidic conditions.
J. Mater. Chem. 1999, 9, 175-178
- BMO96 C.L. Bowes, A. Malek, G.A. Ozin
Chemical vapor deposition topotaxy in porous hosts.
Chem. Vap. Deposition 1996, 2, 97-103
- BP96 S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia
Mesoporous alumina molecular sieves.
Angew. Chem Int. Ed. Engl. 1996, 35, 1102-1105
- BPP95 S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia
Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants.
Science 1995, 269, 1242-1244
- BRG00 S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod
A new 3D organization of mesopores in oriented CTAB silica films.
J. Phys. Chem. B 2000, 104, 12095-12097
- BS89 R. Borsdorf, M. Scholz
Spektroskopische Methoden (IR, UV/VIS) in der organischen Chemie.
Akademie, Berlin (1989)
- BS92 L. Bergmann, C. Schäfer
Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 – Festkörper.
Hrsg. W. Raith, de Gruyter, Berlin (1992)
- BS93 P. Behrens, G.D. Stucky
Ordered molecular arrays as templates: A new approach to the synthesis of mesoporous materials.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 696-699
- BSM96 S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann
Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors.
Chem. Commun. 1996, 1367-1368
- BSW98 C.M. Bamfrough, R.C.T. Slade, R.T. Williams
Synthesis of a large pore phenyl-modified mesoporous silica and its characterization by nitrogen and benzene sorption.
J. Mater. Chem. 1998, 8, 569-571
- BSW98-2 C.M. Bamfrough, R.C.T. Slade, R.T. Williams, S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann
Sorption of nitrogen, water vapor, and benzene by a phenyl-modified MCM-41 sorbent.
J. Colloid Interface Sci. 1998, 201, 220-222

- BT90 E.S. Blackmore, G.J.T. Tiddy
Optical microscopy, multinuclear NMR deuterium, nitrogen-14 and chlorine-35 and X-ray studies of dodecyl- and tetradecyltrimethylammonium chloride/water mesophases.
Liq. Cryst. 1990, 8, 131-151
- BVK94 J.S. Beck, J.S. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm
Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves.
Chem. Mater. 1994, 6, 1816-1821
- BVR92 J.S. Beck, J.S. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker
A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.
J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10843
- C56 A.F. Cronstedt
Ron och beskrifning om en obekant bärgart, som kallas zeolites.
Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm 1756, 17, 120-123
- C90 L.T. Canham
Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers.
Appl. Phys. Lett. 1990, 57, 1046-1048
- C96 W.C. Conner
Analyses of (ad)-sorption for the estimation of pore-network dimensions and structure.
Journal of Porous Materials 1996, 2, 191-199
- C01 R.J.P. Corriu
The control of nanostructured solids: A challenge for molecular chemistry.
Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 1109-1121
- CA01 N.R.B. Coleman, G.S. Attard
Ordered mesoporous silicas prepared from both micellar solutions and liquid crystal phases.
Microporous Mesoporous Mater. 2001, 44-45, 73-80
- CBD97 A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, E. Garrone, B. Fubini
Hydrophobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica.
Langmuir 1997, 13, 2773-2778
- CBL93 C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis
Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41.
Microporous Mater. 1993, 2, 27-34
- CCG67 J.S. Clunie, J.M. Corkill, J.F. Goodman, P.C. Symons, J.R. Tate
Thermodynamics of non-ionic surface-active agent+water systems.
Trans. Faraday Soc. 1967, 63, 839-2845
- CCL95 G. Cerveau, R.J.P. Corriu, C. Lepeyre
Organic-inorganic hybrid silica: Chemical reactivity as a tool for studying the solid arrangement as a function of molecular structure.
J. Mater. Chem. 1995, 5, 793-795

- CCL97 G. Cerveau, R.J.P. Corriu, C. Lepeytre
Synthesis of monophasic hybrid organic-inorganic solids containing $\{\eta^6\text{-(organosilyl)arene}\}$ chromium tricarbonyl moieties.
Chem. Mater. 1997, 9, 2561-2566
- CCL98 G. Cerveau, R.J.P. Corriu, C. Lepeytre, P.H. Mutin
Influence of the nature of the organic precursor on the textural and chemical properties of silsesquioxane materials.
J. Mater. Chem. 1998, 8, 2707-2713
- CDF94 N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula
Improved stability of MCM-41 through textural control.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 967-968
- CDK95 E. Chomski, Ö. Dag, A. Kuperman, G.A. Ozin
Nanostructures: New forms of luminescent silicon.
Adv. Mater. 1995, 7, 72-78
- CDK96 E. Chomski, Ö. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G.A. Ozin
New forms of luminescent silicon: Silicon-silica composite mesostructures.
Chem. Vap. Deposition 1996, 2, 8-13
- CDW00 P. Cheben, F. del Monte, D.J. Worsfold, D.J. Carlsson, C.P. Grover, J.D. Mackenzie
A photorefractive organically modified silica glass with high optical gain.
Nature 2000, 408, 64-67
- CGM02 A. Corma, H. Garcia, A. Moussaif, M.J. Sabater, R. Zniber, A. Redouane
Chiral copper(II) bisoxazoline covalently anchored to silica and mesoporous MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the enantioselective Friedel-Crafts hydroxyalkylation.
Chem. Commun 2002, 1058-1059
- CGP92 P. Christophliemk, P. Gerike, M. Potokar
Zeolites.
in: Environmental Chemistry (Hrsg. O. Hutzinger) Band 3 F: Anthropogenic compounds: Detergents (Hrsg. N.T. de Onde), Springer, Berlin (1992)
- CGS90 S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky
Second harmonic generation by the self-aggregation of organic guests in molecular sieve hosts.
Chem. Mater. 1990, 2, 609-619
- CHL97 F. Chen, L. Huang, Q. Li
Synthesis of MCM-48 using mixed cationic-anionic surfactants as templates.
Chem. Mater. 1997, 9, 2685-2686
- CHM03 Y. Cohen, B. Hatton, H. Míguez, N. Coombs, S. Fournier-Bidoz, J.K. Grey, R. Beaulac, C. Reber, G.A. Ozin
Spin-on nanostructured silicon-silica film displaying room-temperature nanosecond lifetime photoluminescence.
Adv. Mater. 2003, 15, 572-576

- CHZ96 C.F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J.A. Sousa Gonçalves, L.F. Gladden
Synthesis and characterization of the gallosilicate mesoporous molecular sieve MCM-41.
J. Phys. Chem. 1996, 100, 390-396
- CL95 A. Chenite, Y. Le Page
Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials.
Chem. Mater. 1995, 7, 1015-1019
- CL02 Y.-W. Chen, H.-Y. Lin
Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene.
Journal of Porous Materials 2002, 9, 175-184
- CLA95 A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari
Direct tem imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials.
Chem. Mater. 1995, 7, 1015-1019
- CLD93 C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis
Studies on mesoporous materials
I. Synthesis and characterization of MCM-41.
Microporous Mater. 1993, 2, 17-26
- CLG96 W.K. Chang, M.Y. Liao, K.K. Gleason
Characterization of porous silicon by solid-state nuclear magnetic resonance.
J. Phys. Chem. 1996, 100, 19653-19658
- CLM02 Y.-T. Chan, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, S.-T. Liu
Ia $\bar{3}d$ Cubic mesoporous silicas using EO₁₇MA₂₃ diblock copolymers made from ATRP.
Chem. Commun. 2002, 2878-2879
- CMR02 R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux
Mesoporous hybrid materials containing functional organic groups inside both the framework and the channel pores.
Chem. Commun. 2002, 1382-1383
- CMS01 N.R.B. Coleman, M.A. Morris, T.R. Spalding, J.D. Holmes
The formation of dimensionally ordered silicon nanowires within mesoporous silica.
J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 187-188
- CMT92 R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, P. Thepot, M.W.C. Man
New mixed organic-inorganic polymers: Hydrolysis and polycondensation of bis(trimethoxysilyl)organometallic precursors.
Chem. Mater. 1992, 4, 1217-1224
- COR01 N.R.B. Coleman, N. O'Sullivan, K.M. Ryan, T.A. Crowley, M.A. Morris, T.R. Spalding, D.C. Steytler, J.D. Holmes
Synthesis and characterization of dimensionally ordered semiconductor nanowires within mesoporous silica.
J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7010-7016
- CRV71 V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool
Low bulk density silica.
Sylvania Electric Products Inc., US Patent 3,556,725, 1971

- CS90 J. Charvolin, J.F. Sadoc
Cubic phases as structures of disclinations.
Colloid Polym. Sci. 1990, 268, 190-195
- CS93 K.M. Choi, K.J. Shea
New materials for synthesis of quantum-sized semiconductors and transition-metal particles. Microporous polysilsesquioxanes as a confinement matrix for particle growth.
Chem. Mater. 1993, 5, 1067-1069
- CS99 U. Ciesla, F. Schüth
Ordered mesoporous materials.
Microporous Mesoporous Mater. 1999, 27, 131-149
- CSB03 E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez
Controlled formation of highly ordered cubic and hexagonal mesoporous nanocrystalline yttria-zirconia and ceria-zirconia thin films exhibiting high thermal stability.
Angew. Chem. 2003, 115, 361-365
- CSL99 F. Chen, F. Song, Q. Li
Mixed cationic-anionic templating route to Al-MCM-48.
Microporous Mesoporous Mater. 1999, 29, 305-310
- CVP02 P. Cool, E.F. Vansant, G. Poncelet, R.A. Schoonheydt
Layered structures and pillared layered structures.
in: Handbook of porous solids, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley, Weinheim (2002)
- CXD95 C.Y. Chen, S.Q. Xiao, M.E. Davis
Studies on ordered mesoporous materials. III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite.
Microporous Mater. 1995, 4, 1-20
- CZK96 C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski
Directing the pore dimensions in the mesoporous molecular sieve MCM-41.
Chem. Phys. Lett. 1996, 263, 247-252
- CZP97 C.F. Cheng, W. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, L.F. Gladden
Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997, 93, 359-363
- D02 K. Dittmar
Hydridogermane und -silane: Synthese und Studien zur Abscheidung nanodimensionierter Materialien.
Dissertation, Universität Bielefeld, 2002
- D02-2 M.E. Davis
Ordered porous materials for emerging applications.
Nature 2002, 417, 813-821
- DB97 J.F. Diaz, K.J. Balkus
Synthesis and characterization of cobalt-complex functionalized MCM-41.
Chem. Mater. 1997, 9, 61-67

- DCD97 F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre
A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica.
Microporous Mater. 1997, 10, 283-286
- DCR99 G. Dubois, R.J.P. Corriu, C. Reyé, S. Brandès, F. Denat, R. Guillard
First organic-inorganic hybrid materials with controlled porosity incorporating cyclam units.
Chem. Commun. 1999, 2283-2284
- DDG01 M. Dubois, B. Demé, T. Gulik-Krzywicki
Self-assembly of regular hollow icosahedra in salt-free cationic solutions.
Nature 2001, 411, 672-675
- DFB98 D. Derouet, S. Forgeard, J.C. Brosse, J. Emery, J.Y. Buzare
Application of solid-state NMR (^{13}C and ^{29}Si CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles.
J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1998, 36, 437-453
- DFI03 P.L. Dhepe, A. Fukuoka, M. Ichikawa
Preparation of highly dispersed RhPt alloy catalysts in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and selective synthesis of ethane in butane hydrogenolysis.
Chem. Commun. 2003, 590-591
- DGM93 H. Delacroix, T. Gulik-Krzywicki, P. Mariani, V. Luzzati
Freeze-fracture electron microscope study of lipid systems.
J. Mol. Biol. 1993, 229, 526-539
- DGT02 F. Di Renzo, A. Galarneau, P. Trens, F. Fajula
Ordered mesoporous oxides.
in: *Handbook of porous solids*, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley, Weinheim (2002)
- DJE02 A.B. Descalzo, D. Jiménez, J. El Haskouri, D. Beltrán, P. Amorós, M.D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto
A new method for fluoride determination by using fluorophores and dyes anchored onto MCM-41.
Chem. Commun. 2002, 562-563
- DJF93 J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch
Pentamethylcyclopentadienyl-substituted silanes $(\text{Me}_5\text{C}_4)\text{SiH}_3$ and $(\text{Me}_5\text{C}_4)_2\text{SiH}_2$ as precursors for low-temperature remote plasma-enhanced CVD of thin silicon nitride and silica films.
Adv. Mater. 1993, 5, 377-380
- DJM02 A.D. Descalzo, D. Jimenez, M.D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillém, D. Beltrán, P. Amorós, M.V. Borrachero
A new approach to chemosensors for anions using MCM-41 grafted with amino groups.
Adv. Mater. 2002, 14, 966-969
- DKO94 Ö. Dag, A. Kuperman, G.A. Ozin
Germanium nanoclusters: Chemical vapor deposition of digermane in zeolite Y and mordenite.
Adv. Mater. 1994, 6, 147-150

- DKO95 Ö. Dag, A. Kuperman, G.A. Ozin
Nanostructures. New forms of luminescent silicon.
Adv. Mater. 1995, 7, 72-78
- DOY99 Ö. Dag, G.A. Ozin, H. Yang, C. Reber, G. Bussiere
Photoluminescent silicon clusters in oriented hexagonal mesoporous silica film.
Adv. Mater. 1999, 11, 474-480
- DR00 F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky
Selective functionalization of mesoporous silica.
Adv. Mater. 2000, 12, 430-432
- DSC03 Ö. Dag, O. Samarskaya, N. Coombs, G.A. Ozin
The synthesis of mesostructured silica films and monoliths functionalised by
noble metal nanoparticles.
J. Mater. Chem. 2003, 13, 328-334
- DSJ99 S. Dai, Y. Shin, Y. Ju, M.C. Burleigh, J.-S. Lin, C.E. Barnes, Z. Xue
A new methodology to functionalize surfaces of ordered mesoporous materials
based on ion exchange reactions.
Adv. Mater. 1999, 11, 1226-1230
- DSM88 M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J.M. Garcès, C. Crowder
VPI-5: the first molecular sieve with pores larger than 10 Å.
Zeolites 1988, 8, 362-366
- DTC99 D. Das, C.-M. Tsai, S. Cheng
Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve.
Chem. Commun. 1999, 473-474
- E72 D.H. Everett
Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units:
Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface
chemistry - part I: Colloid and surface chemistry.
Pure and Applied Chemistry 1972, 31, 577-638
- E98 C. Eich
Modellierung und Synthese mesoporöser Materialien mit geordneter
Porenstruktur.
Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998
- EB89 P. Enzel, T. Bein
Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular sieves.
J. Phys. Chem. 1989, 93, 6270-6272
- EDD95 K.J. Edler, J. Dougherty, R. Durand, L. Iton, G. Kirton, G. Lockhart, Z. Wang, R.
Withers, J.W. White
Small angle X-ray scattering from MCM-41 and its synthesis gels: optimisation of
the synthesis parameters.
Colloids Sur. A 1995, 102, 213-230
- EE82 A.L. Éfros, A.L. Éfros
Interband absorption of light in a semiconductor sphere.
Sov. Phys. Semicond. 1982, 16, 772-775

- EF93 D.K. Efremov, V.B. Fenelonov
Authenticity of pore size distributions obtained by traditional techniques.
Pure & Appl. Chem. 1993, 65, 2209-2216
- EGS97 S. Ernst, R. Gläser, M. Selle
MCM-41-type molecular sieves as carriers for metal-phthalocyanine complexes.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1021-1028
- EHH01 H.-J. Egelhaaf, E. Holder, P. Herman, H.A. Mayer, D. Oelkrug, E. Lindner
Synthesis, characterization, and fluorescence spectroscopic mobility studies of
fluorene labeled inorganic-organic hybrid polymers.
J. Mater. Chem. 2001, 11, 2445-2452
- EM87 G. Engelhardt, D. Michel
High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites.
Wiley, New York (1987)
- EMB91 M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler
A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore
opening.
Nature 1991, 352, 320-323
- EMF69 P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell
The cetyltrimethylammonium bromide-hexanol-water system.
J. Colloid Interface Sci. 1969, 29, 639-646
- EMG00 R. Elsässer, G.H. Mehl, J.W. Goodby, D.J. Photinos
Nematic silsesquioxanes – towards nanocrystals dispersed in a nematic liquid
crystal matrix.
Chem. Commun. 2000, 851-852
- EMT86 R. Evans, M.B. Marconi, P. Tarazona
Fluids in narrow pores: adsorption, capillary condensation, and critical points.
J. Chem. Phys. 1986, 84, 2376-2399
- ENR98 M. Eswaramoorthy, Neeraj, C.N.R. Rao
High catalytic efficiency of transition metal complexes encapsulated in a cubic
mesoporous phase.
Chem. Commun. 1998, 615-616
- EW95 K.J. Edler, J.W. White
Room-temperature formation of molecular sieve MCM-41.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 155-156
- EW99 K.J. Edler, J. White
Preparation dependent stability of pure silica MCM-41.
J. Mater. Chem. 1999, 9, 2611-2615
- EZS01 M.J. Edmondson, W. Zhou, S.A. Sieber, I.P. Jones, I. Gameson, P.A. Anderson,
P.P. Edwards
Electron-beam induced growth of bare silver nanowires from zeolite crystallites.
Adv. Mater. 2001, 13, 1608-1611
- F31 J. Frenkel
The transformation of light into heat in solids.
Phys. Rev. 1931, 37, 1276-1294

- F46 Y.L. Frenkel
Kinetic theory of liquids.
(reprinted by Dover Publications, 1955)
The Clarendon Press, Oxford (1946)
- F73 K. Fontell
The structure of the liquid crystalline optical isotropic viscous phase occurring in some Aerosol OT systems.
J. Colloid Interface Sci. 1973, 43, 156-164
- F90 K. Fontell
Cubic phases in surfactant and surfactant-like lipid systems.
Colloid Polym. Sci. 1990, 268, 264-285
- F95 R.A. Fischer
Manufacture of thin layers. New challenges for the organometallic chemistry.
Chem. unserer Zeit 1995, 29, 141-152
- F96 J. Fischera
Untersuchung von Kondensaten in porösen Festkörpern mittels Pulverdiffraktometrie.
Diplomarbeit, Christian Albrechts Universität Kiel, 1996
- FA98 S. Förster, M. Antonietti
Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids.
Adv. Mater. 1998, 10, 195-217
- FA097 A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B.F. Chmelka
Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals.
J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3596-3610
- FBM97 C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann
Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture.
Chem. Commun. 1997, 1769-1770
- FBW95 M. Fröba, P. Behrens, J. Wong, G. Engelhardt, Ch. Haggemüller, G. van de Goor, M. Rowen, T. Tanaka, W. Schwieger
Spectroscopic investigations of mesoporous M41S silica phases.
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995, 371, 99-104
- FFS95 G. Fu, C.A. Fyfe, W. Schwieger, G.T. Kokotailo
Organisation der Struktur von Alumosilicat-Polyanionen mit Hilfe von Tensiden: Optimierung des Al-Einbaus in Alumosilicate mit Mesostruktur.
Angew. Chem. 1995, 107, 1582-1585
- FFW97 X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner
Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports.
Science 1997, 276, 923-926
- FGM00 P. Ferreira, I.S. Gonçalves, F. Mosselmans, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield
Structural studies of MCM-48 derivatized with (1,1'-Ferrocenediyl)dimethylsilane.
Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 97-102

- FI96 Y. Fukushima, S. Inagaki
Nano-scale structure control of mesoporous silica.
Mater. Sci. Eng. A 1996, 217-218, 116-118
- FKB95 A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka
Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies.
Science 1995, 267, 1138-1143
- FKL91 K. Fontell, A. Khan, B. Lindström, D. Maciejewska, S. Puang-Ngern
Phase equilibria and structures in ternary systems of a cationic surfactant ($C_{16}TABr$ or $(C_{16}TA)_2SO_4$), alcohol, and water.
Colloid Polym. Sci. 1991, 269, 727-742
- FLM98 C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann
Covalent coupling of an organic chromophore into functionalized MCM-41 mesophases by template-directed co-condensation.
Chem. Commun. 1998, 1825-1826
- FLS00 H. Fan, Y. Lu, A. Stump
Rapid prototyping of patterned functional nanostructures.
Nature 2000, 405, 56-60
- FM88 S. Furukawa, T. Miyasato
Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline hydrogenated silicon.
Phys. Rev. B 1988, 38, 5726-5729
- FMK03 A. Fukuoka, H. Miyata, K. Kuroda
Alignment control of a cyanine dye using a mesoporous silica film with uniaxially aligned mesochannels.
Chem. Commun. 2003, 284-285
- FST97 A. Firouzi, D.J. Schaefer, S.H. Tolbert, G.D. Stucky, B.F. Chmelka
Magnetic-field-induced orientational ordering of alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals.
J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9466-9477
- FWK01 H. Furukawa, T. Watanabe, K. Kuroda
Immobilization of chlorophyll derivatives into mesoporous silica and energy transfer between the chromophores in mesopores.
Chem. Commun. 2001, 2002-2003
- FXD00 Q. Feng, J. Xu, H. Dong, S. Li, Y. Wie
Synthesis of polystyrene-silica hybrid mesoporous materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process.
J. Mater. Chem. 2000, 10, 2490-2494
- FZM00 A.-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou
Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxy silanes.
Chem. Mater. 2000, 12, 428-435

- G72 J. Griffiths
Photochemistry. II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives.
Chem. Soc. Rev. 1972, 1, 481-493
- G95 A. Glaue
Alkyltrimethylammonium-Tenside als Strukturdirektoren bei der Synthese mesoporöser Siliciumdioxidmaterialien.
Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1995
- G99 A. Glaue
Auf dem Weg zu neuen Funktionsmaterialien: Selbstorganisierte Nanocomposite aus Amphiphilen und Siliciumdioxid.
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999
- G00 O. Groeger
NMR-Untersuchungen an mesoporösen Silicatphasen der Familie M41S.
Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- GA97 C.G. Göltner, M. Antonietti
Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases.
Adv. Mater. 1997, 9, 431-436
- GAD99 K.W. Gallis, J.T. Araujo, K.J. Duff, J.G. Moore, C.C. Landry
The use of mesoporous silica in liquid chromatography.
Adv. Mater. 1999, 11, 1452-1455
- GBK99 C.G. Göltner, B. Berton, E. Krämer, M. Antonietti
Nanoporous silicas by casting the aggregates of amphiphilic block copolymers: the transition from cylinders to lamellae and vesicles.
Adv. Mater. 1999, 11, 395-398
- GBS02 D. Grosso, F. Babonneau, G.J. de A.A. Soler-Illia, P.-A. Albouy, H. Amenitsch
Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation.
Chem. Commun. 2002, 748-749
- GFR02 Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, M. Matsukata
Mesoporous material from zeolite.
Journal of Porous Materials 2002, 9, 43-48
- GH98 W. Gottwald, K.H. Heinrich
UV/VIS-Spektroskopie für Anwender.
Wiley, Weinheim (1998)
- GHW98 C.G. Göltner, S. Henke, M.C. Weißenberger, M. Antonietti
Mesoporöse Silicate aus lyotrop-flüssigkristallinen Blockcopolymeremplaten.
Angew. Chem. 1998, 110, 633-636
- GI02 Y. Goto, S. Inagaki
Synthesis of large-pore phenylene-bridged mesoporous organosilica using triblock copolymer surfactant.
Chem. Commun. 2002, 2410-2411
- GIB00 V. Goletto, M. Imperor, F. Babonneau
Phenyl-functionalized silicate mesophases with hexagonal or cubic symmetries: influence of synthesis parameters.
Stud. Surf. Sci. Catal. 2000, 129, 287-294

- GL97 K.W. Gallis, C.C. Landry
Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process.
Chem. Mater. 1997, 9, 2035-2038
- GL98 Y. Grillet, P.L. Llewellyn
Adsorption properties of the silica surface.
in: The surface properties of silicas, Hrsg. A.P. Legrand, Wiley, New York (1998)
- GLU97 M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger
The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41.
Adv. Mater. 1997, 9, 254-257
- GLZ03 F. Gao, Q. Lu, D. Zhao
Synthesis of crystalline mesoporous CdS semiconductor nanoarrays through a mesoporous SBA-15 silica template technique.
Adv. Mater. 2003, 15, 739-742
- GM91 A.-M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis
Metallomesogens: Metal complexes in organized fluid phases.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 375-402
- GS91 T.E. Gier, G.D. Stucky
Low-temperature synthesis of hydrated zinco(beryllo)-phosphate and arsenate molecular sieves.
Nature 1991, 349, 508-510
- GSB01 D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A.R. Balkenende
Highly organized mesoporous titania thin films showing mono-oriented 2D hexagonal channels.
Adv. Mater. 2001, 13, 1085-1090
- GT95 S. Gontier, A. Tuel
Liquid phase oxidation of aniline over various transition-metal-substituted molecular sieves.
J. Catal. 1995, 157, 124-132
- GWS99 M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff
Incorporation of differently substituted phthalocyanines into the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41.
J. Porphyrins Phthalocyanines 1999, 3, 299-309
- GW00 M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff
Verankerung von Funktionsfarbstoffen in MCM-41 durch mikrowellenunterstützte hydrothermale Cokondensation.
Angew. Chem. 2000, 112, 167-170
- H37 G.S. Hartley
cis form of azobenzene.
Nature 1937, 140, 281
- H85 R.E. Hummel
Electronic properties of materials.
Springer, New York (1985)

- H91 N. Herron
Catalytic aspects of inclusion in zeolites.
Inclusion Compounds Vol. 5, Oxford University Press, Oxford (1991)
- H94 K. Hiltrop
Lyotropic liquid crystals.
in: Topics in physical chemistry, "Liquid crystals", Steinkopff, Darmstadt & Springer, New York (1994)
- H99 K. Hiltrop
Grundlagen und Historie.
in: Lyotrope Flüssigkristalle, Hrsg. H. Stegemeyer, Steinkopf, Darmstadt (1999)
- H99-2 K. Hiltrop
Lyotrope Flüssigkristallphasen mizellarer Tensidlösungen.
in: Lyotrope Flüssigkristalle, Hrsg. H. Stegemeyer, Steinkopf, Darmstadt (1999)
- H00 C. Haggemüller
Nanoporöse M41S-Materialien als Wirtssysteme für unterkühlte Flüssigkeiten.
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000
- HBR98 J. He, Y. Ba, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, D.D. Klug, J.S. Tse, K.F. Preston
Encapsulation of silicon nanoclusters in zeolite Y.
J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10697-10705
- HBR99 J. He, Y. Ba, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, D.D. Klug, J.S. Tse
The nature of encapsulated silicon nanoclusters in zeolite Y.
Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 830-832
- HBT92 U. Henriksson, E.S. Blackmore, G.J.T. Tiddy
Intermediate liquid crystalline phases in the binary system C₁₆TMACl-H₂O: an NMR and low angle X-ray diffraction study.
J. Phys. Chem. 1992, 96, 3894-3902
- HDE02 J. He, X. Duan, D.G. Evans
In situ formation of a novel nanocomposite structure based on MCM-41 and polyethylene.
Journal of Porous Materials 2002, 9, 49-56
- HFL99 S.R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann
Template-directed synthesis of bi-functionalized organo-MCM-41 and phenyl-MCM-48 silica mesophases.
Chem. Commun. 1999, 201-202
- HFS97 Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G.D. Stucky
Preparation of hard mesoporous silica spheres.
Chem. Mater. 1997, 9, 14-17
- HGM91 W.T.A. Harrison, T.E. Gier, K.L. Moran, J.M. Nicol, H. Eckert, G.D. Stucky
Structures and properties of new zeolite X-type zincophosphate and beryllphosphate molecular sieves.
Chem. Mater. 1991, 3, 27-29

- HHN88 W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann
Zeolites: Catalysts for organic syntheses.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 226-246
- HJK98 A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid
Photoluminescent siloxenes in nanoporous aluminum oxide.
Adv. Mater. 1998, 10, 398-401
- HK83 G. Horvath, K. Kawazoe
Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon.
J. Chem. Eng. Jpn. 1983, 16, 470-475
- HK96 M.J. Hudson, J.A. Knowles
Preparation and characterization of mesoporous, high-surface-area zirconium(IV) oxide.
J. Mater. Chem. 1996, 6, 89-95
- HK02 S. Hamoudi, S. Kaliaguine
Periodic mesoporous organosilica from micellar oligomer template solution.
Chem. Commun. 2002, 2118-2119
- HLD98 H. Hommel, A.P. Legrand, C. Dorémieux, J.-B. d'Espinose de la Caillerie
NMR spectroscopies.
in: The surface properties of silicas, Hrsg. A.P. Legrand, Wiley, New York (1998)
- HLP95 Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky
Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional hexagonal array.
Science 1995, 268, 1324-1327
- HM02 K.Z. Hossain, L. Mercier
Intraframework metal ion adsorption in ligand-functionalized mesoporous silica.
Adv. Mater. 2002, 14, 1053-1056
- HMC94 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky
Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays.
Chem. Mater. 1994, 6, 1176-1191
- HMC94-2 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky
Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials.
Nature 1994, 368, 317-320
- HMS96 Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky
Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials.
Chem. Mater. 1996, 8, 1147-1160
- HMZ91 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.
Thieme, Stuttgart (1991)

- HOV97 W. Hillhouse, T. Okubo, J.W. van Egmond, M. Tsapatsis
Preparation of supported mesoporous silica layers in a continuous flow cell.
Chem. Mater. 1997, 9, 1505-1507
- HP96 S. Hitz, R. Prins
Extraction of template from MCM-41 and its influence on the aluminium content.
8. Deutsche Zeolith-Tagung, 4.-6. März 1996, Berlin-Adlershof
- HS98 N. Hüsing, U. Schubert
Aerogele - luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften.
Angew. Chem. 1998, 110, 22-47
- HSR96 N. Hüsing, U. Schubert, B. Riegel, W. Kiefer
Chemical functionalization of silica aerogels.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996, 435, 339-344
- HSW91 R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, M. Ehrl, C. Bräuchle
Faujasite-hosted methylene blue: synthesis, optical spectra and spectral hole
burning.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1991, 73, 199-207
- HTH96 Y. Hirama, T. Takahashi, M. Hino
Studies of water adsorbed in porous vycor glass.
J. Colloid Interface Sci. 1996, 184, 349-359
- HU93 H. Hoffmann, W. Ulbricht
Physikalische Chemie der Tenside.
in: Die Tenside, Hrsg. K. Kosswig und H. Stache, Carl Hanser, München (1993)
- HU95 H. Hoffmann, W. Ulbricht
Faszinierende Phänomene in Tensidlösungen.
Chem. unserer Zeit 1995, 29, 76-86
- HW85 A.F. Holleman, N. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
de Gruyter, Berlin (1985)
- HYK00 A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, K. Hiraku, H. Sugimura, O. Takai, M.
Okido
Photocalcination of mesoporous silica films using vacuum ultraviolet light.
Adv. Mater. 2000, 12, 430-432
- HZ98 I. Honma, H.S. Zhou
Self-assembling functional molecules in mesoporous silicate materials: optical
properties and mesophase of dye-doped M41S.
Adv. Mater. 1998, 10, 1532-1536
- I79 R.K. Iler
The chemistry of silica.
Wiley, New York (1979)
- I91 J.N. Israelachvili
Intermolecular and surface forces.
Academic Press, London (1991)

- IF98 S. Inagaki, Y. Fukushima
Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16.
Microporous Mesoporous Mater. 1998, 21, 667-672
- IFK93 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda
Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 680-682
- IFK94 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda
Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material, FSM-16, from a layered polysilicate.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 84, 125-132
- IGF99 S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki
Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks.
J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9611-9614
- IGO02 S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki
An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure.
Nature 2002, 416, 304-307
- IHT02 N. Igarashi, K. Hashimoto, T. Tatsumi
Studies on the structural stability of mesoporous molecular sieves organically functionalized by a direct method.
J. Mater. Chem. 2002, 12, 3631-3636
- IKY00 K. Inumaru, J. Kiyoto, S. Yamanaka
Molecular selective adsorption of nonylphenol in aqueous solution by organo-functionalized mesoporous silica.
Chem. Commun. 2000, 903-904
- IL99 H. Ibach, H. Lüth
Festkörperphysik.
Springer, Berlin (1999)
- IMN76 J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham
Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1976, 2, 1525-1568
- ISF96 S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, O. Terasaki
Pore walls of a mesoporous molecular sieve derived from kanemite.
Chem. Mater. 1996, 8, 2089-2095
- ISK98 G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, V. Vietze, F. Laeri
Alignment of a laser dye in the channels of the AlPO₄-5 molecular sieve.
Adv. Mater. 1998, 10, 1117-1119
- J97 R. Jäger
Mesoporöse Materialien vom M41S-Typ: Die Synthese großer Mengen, die Extraktion der Strukturdirektoren und die Modifikation der Porenoberfläche.
Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997

- JE02 F. Janowski, D. Enke
Porous Glasses.
in: Handbook of porous solids, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp,
Wiley, Weinheim (2002)
- JH82 F. Janowski, W. Heyer
Poröse Gläser.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982)
- JHH00 J. Joo, T. Hyeon, J. Hyeon-Lee
Fabrication of novel mesoporous dimethylsiloxane-incorporated silicas.
Chem. Commun. 2000, 1487-1488
- JJV95 U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth
MCM-41 as a support for small platinum particles: A catalyst for low-temperature
carbon monoxide oxidation.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2283-2284
- JK98 H. Jiang, A.K. Kakkar
From simple acid-base hydrolytic chemistry to soluble high T_g inorganic-organic
hybrid materials with large and stable second-order nonlinear optical
susceptibilities.
Adv. Mater. 1998, 10, 1093-1097
- JKS00 M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari
Recent advantages in adsorption characterization of mesoporous molecular sieves.
Stud. Surf. Sci. Catal. 2000, 129, 587-596
- JO97 A.C. Jones, P. O'Brien
CVD of compound semiconductors.
VCH, Weinheim (1997)
- JPV96 A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinnek
Nature of hydroxy groups in MCM-41.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996, 92, 3287-3291
- JRS99 B.F.G. Johnson, S.A. Raynor, D.S. Shephard, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, G.
Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M.D. Mantle
Superior performance of a chiral catalyst confined within mesoporous silica.
Chem. Commun. 1999, 1167-1168
- JS96 R. Jenkins, R.L. Snyder
Introduction to X-ray powder diffractometry.
Wiley, New York (1996)
- JSM01 J.C. Jansen, Z. Shan, L. Machese, W. Zhou, N. v.d. Puil, T. Maschmeyer
A new templating method for three-dimensional mesopore networks.
Chem. Commun. 2002, 713-714
- JSS97 U. Junges, F. Schüth, G. Schmid, Y. Uchida, R. Schlögl
Synthesis and characterization of catalysts based on ligand-stabilized clusters
incorporated in mesoporous oxides.
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1997, 101, 1631-1634

- JSV99 A. Jentys, W. Schießer, H. Vinek
Unique catalytic properties of Pt and tungstophoric acid supported on MCM-41 for the reduction of NO_x in the presence of water vapour.
Chem. Commun. 1999, 335-336
- JTD98 C.W. Jones, K. Tsuji, M.E. Davis
Organic-functionalized molecular sieves as shape-selective catalysts.
Nature 1998, 393, 52-54
- JV89 M.J.G. Janssen, C.W.M. van Oorschot
The characterization of zeolites by gas adsorption.
in: Zeolites: Facts, figures, future, Hrsg. P.A. Jacobs, R.A. van Sauten, Elsevier, Elsevier (1989)
- JW69 D.B. Judd, G. Wyszecski
Color in business, science and industry.
Wiley, New York (1969)
- K63 M. Kasha
Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates.
Radiat. Res. 1963, 20, 55-70
- K69 G. Kortüm
Reflexionsspektroskopie.
Springer, Berlin (1969)
- K86 Y. Kayanuma
Wannier excitons in microcrystals.
Solid State Commun. 1986, 59, 405-408
- K99 C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik.
Oldenbourg, München (1999)
- KA74 H.P. Klug, L.E. Alexander
X-ray diffraction procedures.
Wiley, New York (1974)
- KAC02 M. Kruk, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G.A. Ozin
Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicas with high loadings of methyl groups.
J. Mater. Chem. 2002, 12, 3452-3457
- KDL98 M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn
Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials.
Chem. Commun. 1998, 2203-2204
- KFT98 M.A. Karakassides, K.G. Fournaris, A. Travlos, D. Petridis
The synthesis of mesoporous copper silicates using organofunctional silicon alkoxides.
Adv. Mater. 1998, 10, 483-486

- KGV93 A. Kornowski, M. Giersig, R. Vogel, A. Chemseddine, H. Weller
Nanometer-sized colloidal germanium particles: Wet-chemical synthesis, laser-induced crystallization and particle growth.
Adv. Mater. 1993, 5, 634-636
- KH94 T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg).
The chemistry of metal CVD.
VCH, Weinheim (1994)
- KHR82 J. Kalus, H. Hoffmann, K. Reizlein, W. Ulbricht, K. Ibel
Small angle neutron scattering measurements on ionic detergent solutions with rodlike micelles.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982, 86, 37-42
- KIK03 M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, W.-J. Shen, Y. Matsumura
Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on mesoporous cerium oxide.
Catal. Lett. 2003, 88, 83-87
- KIS01 M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, W.-J. Shen, Y. Matsumura
Catalytic activity of palladium supported on mesoporous zirconium oxide in low-temperature methanol decomposition.
Catal. Lett. 2001, 76, 139-142
- KJ00 M. Kruk, M. Jaroniec
Accurate method for calculating mesopore size distributions from argon adsorption data at 87 K developed using model MCM-41 materials.
Chem. Mater. 2000, 12, 222-230
- KJR97 M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, J.M. Kim
Monitoring of the structure of siliceous mesoporous molecular sieves tailored using different synthesis conditions.
Microporous Mater. 1997, 12, 93-106
- KKC96 D. Khushalani, A. Kuperman, N. Coombs, G.A. Ozin
Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas.
Chem. Mater. 1996, 8, 2188-2193
- KKO95 D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcés, M.M. Olken, N. Coombs
Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials.
Adv. Mater. 1995, 7, 842-846
- KKR98 J.M. Kim, S.K. Kim, R. Ryoo
Synthesis of MCM-48 single crystals.
Chem. Commun. 1998, 259-260
- KLR92 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck
Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.
Nature 1992, 359, 710-712
- KM31 P. Kubelka, F. Munk
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.
Z. Techn. Phys. 1931, 12, 593-601

- KOS81 T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe
Formation of stable bilayer assemblies in water from single-chain amphiphiles.
Relationship between the amphiphile structure and the aggregate morphology.
J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5401-5413
- KPN01 A. Klipp, S.H.A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi
Novel cyclopentadienyl silanes and disilanes: synthesis, structure and gas-phase
pyrolysis.
J. Organomet. Chem. 2001, 620, 20-31
- KR96 C.H. Ko, R. Ryoo
Imaging the channels in mesoporous molecular sieves with platinum.
Chem. Commun. 1996, 2467-2468
- KT95 K. Kosuge, A. Tsunashima
New silica-pillared material prepared from the layered silicic acid of illerite.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2427-2428
- KW98 S. Kawi, M.W. Lai
Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41.
Chem. Commun. 1998, 1407-1408
- KY02 Y.-S. Kim, S.-M. Yang
Preparation of continuous mesoporous silica thin film on a porous tube.
Adv. Mater. 2002, 14, 1078-1081
- KZS03 Z. Kónya, J. Zhu, A. Szegedi, I. Kiricsi, P. Alvisatos, G.A. Somorjai
Synthesis and characterization of hyperbranched mesoporous silica SBA-15.
Chem. Commun. 2003, 314-315
- L18 I. Langmuir
The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.
J. Am. Chem. Soc. 1918, 40, 1361-1403
- L89 K. Larsson
Cubic lipid-water phases: structures and biomembrane aspects.
J. Phys. Chem. 1989, 93, 7304-7314
- L02 D. Louër
Laboratory X-ray powder diffraction.
in: Structure determination from powder diffraction data, Hrsg. W.I.F. David, K.
Shankland, L.B. McCusker, C. Baerlocher, Oxford, Oxford (2002)
- LAS03 N. Liu, R.A. Assink, B. Smarsly, C.J. Brinker
Synthesis and characterization of highly ordered functional mesoporous silica
films with positively chargeable $-NH_2$ groups.
Chem. Commun. 2003, 1146-1147
- LBS97 M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein
Synthesis and characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41:
Probing the internal pore structure by a bromination reaction.
J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4090-4091

- LBS98 M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein
Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts.
Chem. Mater. 1998, 10, 467-470
- LCP98 W. Lin, Q. Cai, W. Pang, Y. Yue
Preparation of aluminosilicate MCM-41 in desirable forms via a novel co-assembly route.
Chem. Commun. 1998, 2473-2474
- LCS95 W. Lin, J. Chen, Y. Sun, W. Pang
Bimodal mesopore distribution in a silica prepared by calcining a wet surfactant-containing silicate gel.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2367-2368
- LDT02 N. Lang, P. Delichere, A. Tuel
Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials.
Microporous Mesoporous Mater. 2002, 56, 203-217
- LFF98 J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong
Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers.
Adv. Mater. 1998, 10, 161-165
- LFH99 B. Lebeau, C.E. Fowler, S.R. Hall, S. Mann
Transparent thin films and monoliths prepared from dye-functionalized ordered silica mesostructures.
J. Mater. Chem. 1999, 9, 2279-2281
- LFM98 B. Lebeau, C.E. Fowler, S. Mann
Covalent coupling of an organic dye into silica MCM-41 mesophases.
SILICA 1998, Mulhouse, Frankreich, 1.-4. September 1998
- LFM00 B. Lebeau, C.E. Fowler, S. Mann, C. Farcet, B. Charleux, C. Sanchez
Synthesis of hierarchically ordered dye-functionalized mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating.
J. Mater. Chem. 2000, 10, 2105-2108
- LG91 V. Lehmann, U. Gösele
Porous silicon formation: A quantum wire effect.
Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 856-858
- LGD97 Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink
Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating.
Nature 1997, 389, 364-368
- LGG86 F. Liebau, H. Gies, R.P. Gunawardane, B. Marler
Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate type tectosilicates: A proposal.
Zeolites 1986, 6, 373-377
- LJ02 J.A. Lercher, A. Jentys
Application of microporous solids as catalysts.
in: Handbook of porous solids, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley, Weinheim (2002)

- LLC01 K.-B. Lee, S.-M. Lee, J. Cheon
Size-controlled synthesis of Pd nanowires using a mesoporous silica template via chemical vapor infiltration.
Adv. Mater. 2001, 13, 517-520
- LLF02 H.R. Li, J. Lin, L.S. Fu, J.F. Guo, Q.G. Meng, F.Y. Liu, H.J. Zhang
Phenanthroline-functionalized MCM-41 doped with europium ions.
Microporous Mesoporous Mater. 2002, 55, 103-107
- LLM99 H.-P. Lin, S.-B. Liu, C.-Y. Mou, C.-Y. Tang
Hierarchical organization of mesoporous MCM-41 ropes.
Chem. Commun. 1999, 583-584
- LLP97 C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che
Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation.
Chem. Commun. 1997, 65-66
- LLT02 P. Liu, S.-H. Lee, C.E. Tracy, Y. Yan, J.A. Turner
Preparation and lithium insertion properties of mesoporous vanadium oxide.
Adv. Mater. 2002, 14, 27-30
- LM80 J.C. Lang, R.D. Morgan
Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in C₁₀E₄-H₂O and closed loop coexistence.
J. Chem. Phys. 1980, 73, 5849-5861
- LM96 H.-P. Lin, C.-Y. Mou
"Tubules-within-a-tubule" hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41.
Science 1996, 273, 765-768
- LM02 J. Loerke, F. Marlow
Laser emission from dye-doped mesoporous silica fibers.
Adv. Mater. 2002, 14, 1745-1746
- LML00 H.-P. Lin, C.-Y. Mou, S.-B. Liu
Formation of mesoporous silica nanotubes.
Adv. Mater. 2000, 12, 103-106
- LMS95 R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, P.M. Petroff
Nanocrystalline Ge filaments in the pores of a mesosilicate.
Phys. Rev. B 1995, 52, 2285-2288
- LMS97 B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, F. Beauce, F. Lauprêtre
Structural and dynamical studies of hybrid siloxane-silica materials.
J. Mater. Chem. 1997, 7, 989-995
- LPC01 C.H. Lee, S.S. Park, S.J. Choe, D.H. Park
Synthesis of periodic mesoporous organosilica with remarkable morphologies.
Microporous Mesoporous Mater. 2001, 46, 257-264
- LSC02 M.-C. Liu, H.-S. Sheu, S. Cheng
Drying induced phase transformation of mesoporous silica.
Chem. Commun. 2002, 2854-2855

- LSK93 W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski
Lumineszenz in porösem Silizium.
Phys. unserer Zeit 1993, 24, 63-69
- LSS98 M. Lindén, S.A. Schunk, F. Schüth
In-situ-XRD-Untersuchung der frühen Stadien von MCM-41-Synthesen in einem
Rohrreaktor.
Angew. Chem. 1998, 110, 871-873
- LTG68 V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, F. Reiss-Husson
Structure of the cubic phases of lipid-water systems.
Nature 1968, 220, 485-488
- LYS02 N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D.R. Dunphy, Y.-B. Jiang, C.J. Brinker
Self-directed assembly of photoactive hybrid silicates from an azobenzene-
bridged silsesquioxane.
J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 14540-14541
- M96 D.J. Macquarrie
Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and
characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM.
Chem. Commun. 1996, 1961-1962
- MAC98 M.J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G.A. Ozin
Ring-opening polymerization of a [1]silaferrrocenophane within the channels of
mesoporous silica: poly(ferrocenylsilane)-MCM-41 precursors to magnetic iron
nanostructures.
Adv. Mater. 1998, 10, 144-149
- MB98 K. Moller, T. Bein
Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts.
Chem. Mater. 1998, 10, 7010-7016
- MB99 J.L. Meinershagen, T. Bein
Optical sensing in nanopores. Encapsulation of the solvatochromic dye Nile red in
zeolites.
J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 448-449
- MBJ91 L.B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow
The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5.
Zeolites 1991, 11, 308-313
- MCP92 M. Morán, I. Cuadrado, M.C. Pascual, C.M. Casado
{ η^6 -(Organosilyl)arene}chromium tricarbonyl complexes: Synthesis,
characterization, and electrochemistry.
Organometallics 1992, 11, 1210-1220
- MDY97 K.M. McGrath, D.M. Dabbs, N. Yao, A. Aksay, S.M. Gruner
Formation of a silicate L_3 phase with continuously adjustable pore size.
Science 1997, 277, 552-556
- MFK57 W. Moffitt, D.D. Fitts, J.G. Kirkwood
Theory of optical activity of helical polymers.
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 1957, 43, 723-730

- MFM02 A. Mersmann, B. Fill, S. Maurer
Single and multicomponent adsorption equilibria of gases.
VDI, Düsseldorf (2002)
- MFT03 N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka
Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica.
Nature 2003, 421, 350-353
- MJ96 R. Mokaya, W. Jones
Synthesis of acidic aluminosilicate mesoporous molecular sieves using primary amines.
Chem. Commun. 1996, 981-982
- MJ97 D.J. Macquarrie, D.B. Jackson
Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica.
Chem. Commun. 1997, 1781-1782
- MJ98 R. Mokaya, W. Jones
Aluminosilicate mesoporous molecular sieves with enhanced stability obtained by reacting MCM-41 with aluminium chlorohydrate.
Chem. Commun. 1998, 1839-1840
- MJT00 D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland, K. Wilson, J.H. Clark
New organically modified hexagonal mesoporous silicas: Preparation and applications in catalysis.
Stud. Surf. Sci. Catal. 2000, 129, 275-282
- MK64 E.G. McRae, M. Kasha
The molecular exciton model.
in: Physical processes in radiation biology, Hrsg. A.G. Augenstein, R. Mason, R. Rosenberg, Academic Press, New York (1964)
- MK99 H. Miyata, K. Kuroda
Direct observation of mesoporous silica by high resolution scanning electron microscopy.
Adv. Mater. 1999, 11, 857-860
- MK99-2 H. Miyata, K. Kuroda
Alignment of mesostructured silica on a langmuir-blodgett film.
Adv. Mater. 1999, 11, 1448-1452
- MK01 H. Miyata, K. Kuroda
Film to fiber transformation of preferentially aligned mesostructured silica.
Adv. Mater. 2001, 13, 558-561
- MLD88 P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix,
Cubic phases of lipid-containing systems. Structure analysis and biological implications.
J. Mol. Biol. 1988, 204, 165-189

- MM64 B.A. Mulley, A.D. Metcalf
Nonionic surface-active agents.
Part VI. Phase equilibria in binary and ternary systems containing nonionic surface-active agents.
J. Colloid Sci. 1964, 19, 501-515
- MM71 J.S. Marland, B.A. Mulley
A phase-rule study of multiple-phase formation in a model emulsion system containing water, n-octanol, n-dodecane and a non-ionic surface-active agent at 10 and 25 °C.
J. Pharm. Pharmac. 1971, 23, 561-572
- MMK96 W.F. Maier, J.A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruyse, P.A. Jacobs
Formselektive Katalyse mit mikroporösen amorphen Mischoxiden.
Angew. Chem. 1996, 108, 222-224
- MMZ99 F. Marlow, M.D. McGehee, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Doped mesoporous silica fibers: a new laser material.
Adv. Mater. 1999, 11, 632-636
- MOB96 W.M. Meier, D.H. Olson, C. Baerlocher (Hrsg.)
Atlas of zeolite structure types.
Elsevier, Amsterdam (1996)
- MOV96 B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies
Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41.
Microporous Mater. 1996, 6, 375-383.
- MP97 L. Mercier, T. Pinnavaia
Access in mesoporous materials. Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation.
Adv. Mater. 1997, 9, 500-503
- MP00 L. Mercier, T.J. Pinnavaia
Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: Structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules.
Chem. Mater. 2000, 12, 188-196
- MPK92 A. Merrouche, J. Patarin, H. Kessler, M. Soulard, L. Delmotte, J.L. Guth, J.F. Joly
Synthesis and characterization of cloverite: novel gallophosphate molecular sieve with three-dimensional 20-membered ring channels.
Zeolites 1992, 12, 226-232
- MRS95 T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas
Heterogenous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica.
Nature 1995, 378, 159-162
- MSH93 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka
Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures.
Science 1993, 261, 1299-1303

- MSV02 J.A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales
Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing
arenesulfonic groups.
J. Mater. Chem. 2002, 12, 1664-1670
- MTB97 S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K.
Müllen
Terrylendiimide: A novel fluorophore for single-molecule spectroscopy and
microscopy from 1.4 K to room temperature.
J. Phys. Chem. A 1997, 101, 8435-8440
- MTW83 D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald
Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1983, 79, 975-1000
- MTW93 W.F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko
Preparation and characterization of microporous metal oxides.
Adv. Mater. 1993, 5, 730-735
- MTW93-2 W.F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, A. Ziehfrennd, R. Sell
Microporous inorganic membranes: Preparation, characterization and separation
properties.
Adv. Mater. 1993, 5, 726-730
- MV92 S.B. McCullen, J.C. Vartuli
Stabilization of synthetic mesoporous crystalline material, and the material
obtained.
Mobil Oil Corporation, US Patent 5,156,829, 1992
- MVP96 A. Matijasic, A.C. Voegtlin, J. Patarin, J.L. Guth, L. Huve
Room-temperature synthesis of silicate mesoporous materials. An in situ study of
the lamellar to hexagonal phase transition.
Chem. Commun. 1996, 1123-1124
- MY97 C.P. Mehnert, J.Y. Ying
Palladium-grafted mesoporous MCM-41 material as heterogenous catalyst for
Heck reactions.
Chem. Commun. 1997, 2215-2216
- MZJ99 R. Mokaya, W. Zhou, W. Jones
A method for the synthesis of high quality large crystal MCM-41.
Chem. Commun. 1999, 51-52
- N91 Y. Nosaka
Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor
particles. An application.
J. Phys. Chem. 1991, 95, 5054-5058
- NKE98 N. Nishiyama, A. Koide, Y. Egashira, K. Ueyama
Mesoporous MCM-48 membrane synthesized on a porous stainless steel support.
Chem. Commun. 1998, 2147-2148
- NM98 S. Namba, A. Mochizuki
Effect of auxiliary chemicals on preparation of silica MCM-41.
Res. Chem. Intermed. 1998, 24, 561-570

- NR98 Neeraj, C.N.R. Rao
Phase transformation of mesoporous zirconia.
J. Mater. Chem. 1998, 8, 1631-1634
- O92 G.A. Ozin
Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions.
Adv. Mater. 1992, 4, 612-649
- O00 O. Oellrich
Amphiphile Azobenzole als strukturdirigierende Agentien in der Synthese von mesostrukturiertem SiO₂.
Diplomarbeit, Universität Hannover, 2000.
- O00-2 G.A. Ozin
Panoscopic materials: synthesis over 'all' length scales.
Chem. Commun. 2000, 419-432
- OBF01 B. Onida, B. Bonelli, L. Flora, F. Geobaldo, C. Otero Arean, E. Garonne
Permeability of micelles in surfactant-containing MCM-41 silica as monitored by embedded dye molecules.
Chem. Commun. 2001, 2216-2217
- OCK98 G.A. Ozin, E. Chomski, D. Khushalani, M.J. MacLachlan
Mesochemistry.
J. Coll. Interf. Sci. 1998, 3, 181-193
- OFP95 S. O'Brien, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'Hare, S.M. Clark, N. Okazaki, K. Kuroda
Formation of silica-surfactant mesophases studied by real-time in situ X-ray powder diffraction.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2423-2424
- OG89 G.A. Ozin, C. Gil
Intrazeolite organometallics and coordination complexes: Internal versus external confinement of metal guests.
Chem. Rev. 1989, 89, 1749-1764
- OIE98 M. Ohtaki, K. Inata, K. Eguchi
Selective incorporation of inorganic precursors into the channels of MCM-41 by molecular assembly template as a hydrophobic carrier.
Chem. Mater. 1998, 10, 2582-2584
- OK98 M. Ogawa, T. Kikuchi
Preparation of self-standing transparent films of silica-surfactant mesostructured materials and the conversion to porous silica films.
Adv. Mater. 1998, 10, 1077-1080
- OKS89 G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein
Advanced zeolite materials science.
Adv. Mater. 1989, 3, 69-86
- OM00 M. Ogawa, N. Masukawa
Preparation of transparent thin films of lamellar, hexagonal and cubic silica-surfactant mesostructured materials by rapid solvent evaporation methods.
Microporous Mesoporous Mater. 2000, 38, 35-41

- OÖP92 G.A. Ozin, S. Özkar, H.O. Pastore, A.J. Poë, E.J.S. Vichi
Topotactic kinetics in zeolite nanoreaction chambers.
ACS Symp. Ser. 1992, 499, 314-332
- ORS96 A. Ortlam, J. Rathouský, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal
MCM-41 as-synthesized and calcined materials: Temporal development of X-ray
reflection intensity and pore volume.
Microporous Mater. 1996, 6, 171-180
- OSK95 H.W. Oviatt, K.J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W.H. Steier
Applications of organic bridged polysilsesquioxane xerogels to nonlinear optical
materials by the sol-gel method.
Chem. Mater. 1995, 7, 493-498.
- OTB97 S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M.J. Drewitt, S.J. Heyes, D. O'Hare
Modification of MCM-41 via ring opening of a strained [1]ferrocenophane.
Chem. Commun. 1997, 641-642
- OTM95 U. Oberhagemann, I. Topalovic, B. Marler, H. Gies
Synthesis and characterization of boron containing MCM-41.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1995, 98, 17-18
- OTM97 S. O'Brien, J. Tudor, T. Maschmeyer, D. O'Hare
EXAFS analysis of a chiral alkene polymerisation catalyst incorporated in the
mesoporous silicate MCM-41.
Chem. Commun. 1997, 1905-1906
- OYS97 G.A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs
Shell mimetics.
Adv. Mater. 1997, 9, 662-667
- P86 L. Puppe
Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen.
Chem. unserer Zeit 1986, 20, 117-127.
- P92 H.O. Pierson
Handbook of chemical vapor deposition (CVD).
Noyes, New Jersey (1992)
- P92-2 H.-H. Perkampus
UV-VIS spectroscopy and its applications.
Springer, Berlin (1992)
- PA02 A.G.S. Prado, C. Airoidi
Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal
mesoporous silicas.
J. Mater. Chem. 2002, 12, 3823-3826
- PB84 L. Puppe, W. Büchner
Zeolithe – Strukturen, Synthesen, Anwendungen.
Naturwissenschaften 1984, 71, 192-198
- PBJ46 D.F. Peppard, W.G. Brown, W.C. Johnson
Preparation and synthetic applications of alkyl chlorosilicates.
J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 70-71

- PBR84 C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef
Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and nondegenerate silicon.
J. Phys. Chem. 1984, 17, 6535-6552
- PFH97 B. Pillep, M. Fröba, C. Haggemüller, A. Glaue, G. Schechner, J. Wong, W. Schwieger, P. Behrens
Si K-edge XANES spectroscopic investigations of the wall structure in mesoporous silica phases.
9. Deutsche Zeolithtagung, 3.-5. März 1997, Halle.
- PH74 C.U. Pittman, R.M. Hanes
Aldehyde and ketone synthesis using polymer-bound rhodium catalysts.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 1974, 239, 76-87
- PH76 C.U. Pittman, R.M. Hanes
Unusual selectivities in hydroformylations catalyzed by polymer-attached carbonylhydrotris(triphenylphosphine)rhodium.
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 5402-5405
- PHK95 A. Poppl, M. Hartmann, L. Kevan
Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of Cu(II) ion coordination and adsorbate interaction in ion-exchanged AlMCM-41 mesoporous materials.
J. Phys. Chem. 1995, 99, 17251-17258
- PK98 M. Park, S. Komarneni
Stepwise functionalization of mesoporous crystalline silica materials.
Microporous Mesoporous Mater. 1998, 25, 75-80
- PKK02 J. Patarin, J.-L. Paillaud, H. Kessler
Synthesis of AlPO₄s and other crystalline materials.
in: Handbook of porous solids, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley, Weinheim (2002)
- PQW00 J.-B. Pang, K.-Y. Qiu, Y. Wie, X.-J. Lei, Z.-F. Liu
A facile preparation of transparent and monolithic mesoporous silica materials.
Chem. Commun. 2000, 477-478
- PRH64 C.J. Plank, E.J. Rosinski, M.P. Howthorne
Acidic crystalline aluminosilicates. New superactive, superselective cracking catalysts.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1964, 3, 165-169
- PRR70 C.J. Plank, E.J. Rosinski, M.K. Rubin
Crystalline zeolitic compositions for converting hydrocarbons.
Mobil Oil Corporation, Britisches Patent 1,334,243, 1970
- PVT01 B. Pauwels, G. Van Tendeloo, C. Thoelen
Structure determination of spherical MCM-41 particles.
Adv. Mater. 2001, 13, 1317-1320

- R39 J.M. Robertson
Crystal structure and configuration of the isosteric azobenzenes.
J. Chem. Soc. 1939, 232-236
- R61 W. Rhodes
Hypochromism and other spectral properties of helical polynucleotides.
J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3609-3617
- R67 H. Rau
Über die Fluoreszenz von Azoverbindungen.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1967, 71, 48-53
- R73 H. Rau
Spectroscopic properties of organic azo compounds.
Angew. Chem. 1973, 85, 248-258
- R89 M. Razeghi
The MOCVD challenge, Bd. 1.
Adam Hilger, Bristol (1989)
- R90 H. Rau
Azo compounds.
in: Photochromism: Molecules and systems, Hrsg. H. Dürr, H. Banas-Laurent,
Elsevier, Amsterdam (1990)
- R90-2 H. Rau
Photoisomerization of azobenzene.
in: Photochemistry and photophysics, Hrsg. J.F. Rabek, Vol. 2, CRC Press, Boca
Raton (1990)
- R96 O. Regev
Nucleation events during the synthesis of mesoporous materials using liquid
crystalline templating.
Langmuir 1996, 12, 4940-4944
- R96-2 W.S. Res (Hrsg.)
CVD of nonmetals.
VCH, Weinheim (1996)
- R02 T. Ruppert
Aufbau und Charakterisierung eines konfokalen Tieftemperaturmikroskops und
Spektroskopie einzelner organischer Moleküle in mesoporösen Wirtssystemen.
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002
- RAB96 N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker
Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas.
Chem. Mater. 1996, 8, 1682-1701
- RAF94 J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone,
J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger
Recommendations for the characterization of porous solids.
Pure and Applied Chemistry 1994, 66, 1739-1758

- RAZ97 A.A. Romero, M.D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski
Synthesis and characterisation of the mesoporous silicate molecular sieve MCM-48.
J. Phys. Chem. B 1997, 101, 5294-5300
- RB71 D.L. Ross, J. Blanc
Photochromism by cis-trans isomerization.
Tech. Chem. 1971, 3, 471-556
- RDB97 Y.V.S. Rao, D.E. De Vos, T. Bein, P.A. Jacobs
Practical heterogenisation of an active manganese triazacyclononane epoxidation catalyst via surface glycidylation.
Chem. Commun. 1997, 355-356
- RHK97 B. Riegel, I. Hartmann, W. Kiefer, J. Groß, J. Fricke
Raman spectroscopy on silica aerogels.
Journal of Non-Crystalline Solids 1997, 211, 294-298
- RIC99 I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey, J.L. Jordá
MCM-41-Quarternary organic tetraalkylammonium hydroxide composites as strong and stable Brønsted base catalysts.
Chem. Commun. 1999, 593-594
- RKH00 J.D.F. Ramsay, S. Kallus, E. Hoinkis
SANS characterization of mesoporous silicas having model structures.
Stud. Surf. Sci. Catal. 2000, 128, 439-448
- RKK96 R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin
Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network.
J. Phys. Chem. 1996, 100, 17718-17721
- RKK96-2 R. Ryoo, C.H. Ko, J.M. Kim, R. Howe
Preparation of nanosize Pt clusters using ion exchange of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ inside mesoporous channel of MCM-41.
Catal. Lett. 1996, 37, 29-33
- RKP99 R. Ryoo, C.H. Ko, I.-S. Park
Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants.
Chem. Commun. 1999, 1413-1414
- RL64 F. Reiss-Husson, V. Luzzati
The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques.
J. Phys. Chem. 1964, 68, 3504-3511
- RL94 B.P. Russell, M.D. LeVan
Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods.
Carbon 1994, 32, 845-855
- RLB02 G.V.R. Rao, G.P. López, J. Bravo, H. Pham, A.K. Datye, H. Xu, T.L. Ward
Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation-induced self assembly of surfactant templates in aerosols.
Adv. Mater. 2002, 14, 1301-1304

- RLP02 E. Ruiz-Hitzky, S. Letaïef, V. Prévot
Novel organic-inorganic mesophases: Self-templating synthesis and intratubular swelling.
Adv. Mater. 2002, 14, 439-443
- RM98 R. Richer, L. Mercier
Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic alkylpolyethyleneoxide surfactant assembly.
Chem. Commun. 1998, 1775-1776
- RMG99 M.E. Raimondi, L. Marchese, E. Gianotti, T. Maschmeyer, J.M. Seddon, S. Coluccia
One-pot incorporation of titanium catalytic sites into mesoporous true liquid crystal templated (TLCT) silica.
Chem. Commun. 1999, 87-88
- RMG02 R.K. Rana, Y. Mastai, A. Gedanken
Acoustic cavitation leading to the morphosynthesis of mesoporous silica vesicles.
Adv. Mater. 2002, 14, 1414-1417
- RMS94 K.M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari
Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1059-1060
- RPS97 M. Raimondo, G. Perez, M. Sinibaldi, A. De Stefanis, A.A.G. Tomlinson
Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography.
Chem. Commun. 1997, 1343-1344
- RWS99 R. Rao, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt
Ethylene polymerization over chromium complexes grafted onto MCM-41 materials.
Chem. Commun. 1999, 445-446
- RWW00 Y. Rohlfing, D. Wöhrle, M. Wark, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, A. Zukul
Covalent attachment of dye molecules to the inner surface of MCM-41.
Stud. Surf. Sci. Catal. 2000, 129, 295-302
- S96 A. Sayari
Periodic mesoporous materials: Synthesis, characterization and potential applications.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1996, 102, 1-46
- S02 W. Schmidt
Application of microporous materials as ion exchangers.
in: Handbook of porous solids, Hrsg. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley, Weinheim (2002)
- S02-2 C. Seebacher
Einzelmolekülspektroskopie von organischen Farbstoffmolekülen in porösen Festkörpern und Tieftemperaturspektroskopie an dem grün fluoreszierenden Protein.
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002

- SA95 M. Shimomura, S. Aiba
"Crystal engineering" based on two-dimensional molecular assemblies. Relation between chemical structure and molecular orientation in cast bilayer films. *Langmuir* 1995, 11, 969-976
- SAK83 M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake
Orientation and spectra characteristics of the azobenzene chromophore in the ammonium bilayer assembly. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1983, 87, 1134-1143
- SAS94 R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O.H. Ellestad
Synthesis of a mesoporous MCM-41 material with high levels of tetrahedral aluminum. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1493-1494
- SAS98 V.I. Srdanov, I. Alxneit, G.D. Stucky, C.M. Reaves, S.P. DenBaars
Optical properties of GaAs confined in the pores of MCM-41. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 3341-3344
- SB00 M.P. Stewart, J.M. Buriak
Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Adv. Mater.* 2000, 12, 859-869
- SBB02 T. Salesch, S. Bachmann, S. Brugger, R. Rabelo-Schaefer, K. Albert, S. Steinbrecher, E. Plies, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, E. Lindner
New inorganic-organic hybrid materials for HPLC separation obtained by direct synthesis in the presence of a surfactant. *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 134-142
- SBM96 S.D. Sims, S.L. Burkett, S. Mann
The synthesis and characterization of ordered mesoporous materials incorporating organo-siloxanes. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996, 431, 77-82
- SBS02 A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, P. Selvam
Catalytic oxidation of alkylaromatics over mesoporous (Cr)MCM-41. *Catal. Lett.* 2002, 80, 73-76
- SC85 L. Sepúlveda, J. Cortés
Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 5322-24
- SC86 J.F. Sadoc, J. Charvolin
Frustration in bilayers and topologies of liquid crystals of amphiphilic molecules. *J. Phys. France* 1986, 47, 683-691
- SCA94 A. Steel, S.W. Carr, M.W. Anderson
¹⁴N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1571-1572
- SCG02 G.J.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez
Structural control in self-standing mesostructured silica oriented membranes and xerogels. *Chem. Commun.* 2002, 2298-2299

- SCT99 S.-G. Shyu, S.-W. Cheng, D.-L. Tzou
Immobilization of Rh(PPh₃)₃Cl on phosphinated MCM-41 for catalytic hydrogenation of olefins.
Chem. Commun. 1999, 2337-2338
- SDH99 T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi, K. Soga
Adsorptive separation of methylalumoxane by mesoporous molecular sieve MCM-41.
Chem. Commun. 1999, 733-734
- SDS01 A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, P. Selvam
Mesoporous (Cr)MCM-41 and (Cr)MCM-48 molecular sieves: promising heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation reactions.
Catal. Lett. 2001, 77, 155-158
- SEH85 K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska
Reporting physisorption data for gas/solid systems with specific reference to the determination of surface area and porosity.
Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 603-619
- SF91 A. Saito, H.C. Foley
Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores.
AIChE J. 1991, 37, 429-436
- SF98 A. Schreiber, G.H. Findenegg
Porenkondensation und Sorptionshysterese in geordneten mesoporösen Materialien.
8. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft, Berlin, 19.-21. November 1998
- SGD98 T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson, D. R. Uhlmann
Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 1. Structure and environmental factors on fluorescent properties.
Chem. Mater. 1998, 10, 190-198
- SGD98-2 T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson, D. R. Uhlmann
Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 2. Photostability and sol-gel processing.
Chem. Mater. 1998, 10, 199-209
- SGR00 S. Spange, A. Graeser, P. Rehak, C. Jäger, M. Schulz
Cationic polymerization of cyclohexyl vinyl ether within MCM-41 channels.
Macromol. Rapid Commun. 2000, 21, 146-150
- SH01 A. Sayari, S. Hamoudi
Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials.
Chem. Mater. 2001, 13, 3151-3168
- SHD02 C. Seebacher, C. Hellriegel, F.W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, P. Behrens, K. Müllen
Observation of translational diffusion of single terylenediimide molecules in a mesostructured molecular sieve.
J. Phys. Chem. B 2002, 106, 5591-5595

- SHL95 U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz
Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides.
Chem. Mater. 1995, 7, 2010-2027
- SHU99 K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K.K. Unger, R. Ulrich, A. Du Chesne, U. Wiesner, H.W. Spiess
The synthesis of spherical mesoporous molecular sieves MCM-48 with heteroatoms incorporated into the silica framework.
Adv. Mater. 1999, 11, 1194-1198
- SHV96 S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schüth
Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures.
Science 1996, 273, 768-771
- SKM03 S. Sadasivan, D. Kushalani, S. Mann
Synthesis and shape modification of organo-functionalised silica nanoparticles with ordered mesostructured interiors.
J. Mater. Chem. 2003, 13, 1023-1029
- SKT00 Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin
Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials.
Nature 2000, 408, 449-453
- SKY98 S. Shio, A. Kimura, M. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Kuroda
Morphological control of ordered mesoporous silica: formation of fine and rod-like mesoporous powders from completely dissolved aqueous solutions of sodium metasilicate and cationic surfactants.
Chem. Commun. 1998, 2461-2462
- SLG99 L. Sierra, B. Lopez, H. Gil, J.-L. Guth
Synthesis of mesoporous silica from sodium silica solutions and a poly(ethylene oxide)-based surfactant.
Adv. Mater. 1999, 11, 307-311
- SLZ02 S. Shen, Y. Li, Z. Zhang, J. Fan, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao
A novel ordered cubic mesoporous silica templated with tri-head group quaternary ammonium surfactant.
Chem. Commun. 2002, 2212-2213
- SM90 G.D. Stucky, J.E. Mac Dougall
Quantum confinement and host/guest chemistry: Probing a new dimension.
Science 1990, 247, 669-678
- SM00 M. Schneider, K. Müllen
Hybrid materials doped with covalently bound perylene dyes through the sol-gel process.
Chem. Mater. 2000, 12, 352-362

- SM03 S. Subbiah, R. Mokaya
Synthesis of transparent and ordered mesoporous silica monolithic films embedded with monomeric zinc phthalocyanine dye.
Chem. Commun. 2003, 860-861
- SMC87 S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, D.S. Chemla
Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites.
Phys. Rev. B 1987, 35, 8113-8125
- SMJ01 J. Sun, J.A. Moulijn, K.C. Jansen, T. Maschmeyer, M.-O. Coppens
Alcothermal synthesis under basic conditions of an SBA-15 with long-range order and stability.
Adv. Mater. 2001, 13, 327-331
- SMS94 G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka
Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994, 240, 187-200
- SMS00 A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden
Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – nanoscopic reactors coming of age.
Adv. Mater. 2000, 12, 1403-1419
- SO99 I. Soten, G.A. Ozin
New directions in self-assembly: materials synthesis over ‘all’ length scales.
Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 1999, 4, 325-337
- SPL99 R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas
Pillared clays and pillared layered solids.
Pure and Applied Chemistry 1999, 71, 2367-2371
- SR94 C. Sanchez, F. Ribot
Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry.
New J. Chem. 1994, 18, 1007-1047
- SRB99 L. Schmid, M. Rohr, A. Baiker
A mesoporous ruthenium silica hybrid aerogel with outstanding catalytic properties in the synthesis of *N,N*-diethylformamide from CO₂, H₂ and diethylamine.
Chem. Commun. 1999, 2303-2304
- SRD01 C. Seebacher, J. Rau, F.-W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens
Visualization of mesostructures and organic guest in molecular sieves with confocal microscopy.
Adv. Mater. 2001, 13, 1374-1377
- SRL99 C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau
Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry.
J. Mater. Chem. 1999, 9, 35-44
- SS99 A. Sharma, S.G. Schulman
Introduction to fluorescence spectroscopy.
Wiley, New York (1999)

- SSA95 R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E.H. Tørstad, A. Olsen
High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction studies of MCM-48.
Microporous Mater. 1995, 5, 1-7
- SSK98 A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda
Synthesis of oriented inorganic-organic nanocomposite films from
alkyltrialkoxysilane-tetraalkoxysilane mixtures.
J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4528-4529
- SSM01 J. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, J.A. Moulijn, M.-O. Coppens
Synthesis of tailored bimodal mesoporous materials with independent control of
the dual pore size distribution.
Chem. Commun. 2001, 2670-2671
- SWM01 B.J. Scott, G. Wirnsberger, M.D. McGehee, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Dye-doped mesostructured silica as a distributed feedback laser fabricated by soft
lithography.
Adv. Mater. 2001, 13, 1231-1234
- SWQ89 N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke
A new analysis method for the determination of the pore size distribution of
porous carbons from nitrogen adsorption measurements.
Carbon 1989, 27, 853-861
- SYK99 A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec
Expanding the pore size of MCM-41 silicas: use of amines as expanders in direct
synthesis and postsynthesis procedures.
J. Phys. Chem. B 1999, 103, 3651-3658
- SYM99 P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Fluoride-induced hierarchical ordering of mesoporous silica in aqueous acid-
syntheses.
Adv. Mater. 1999, 11, 303-307
- SYO99 I. Sokolov, H. Yang, G.A. Ozin, C.T. Kresge
Radial patterns in mesoporous silica.
Adv. Mater. 1999, 11, 636-642
- T60 I. Tinoco
Hypochromism in polynucleotides.
J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4785-4790
- T72 C. Tanford
Micelle shape and size.
J. Phys. Chem. 1972, 76, 3020-3024
- T80 G.J.T. Tiddy
Surfactant-water liquid crystal phases.
Phys. Rep. 1980, 57, 1-46
- T99 J.M. Thomas
Design, Synthese und In-situ-Charakterisierung neuer Feststoffkatalysatoren.
Angew. Chem. 1999, 11, 3800-3843

- T99-2 C. Tintemann
Systematische Untersuchungen zur Synthese von mesostrukturierten Materialien.
Entwurf eines Reaktionsblockes zur hydrothermalen Parallelsynthese.
Diplomarbeit, Universität Hannover, 1999
- TAI98 A. Taguchi, T. Abe, M. Iwamoto
Non-silica-based mesostructured materials: hexagonally mesostructured array of
surfactant micelles and 11-tungstophosphoric heteropoly anions.
Adv. Mater. 1998, 10, 667-669
- TBA01 J. Temuujin, G. Burmaa, J. Amgalan, K. Okada, T. Jadambaa, K.J.D. MacKenzie
Preparation of porous silica from mechanically activated kaolinite.
Journal of Porous Materials 2001, 8, 233-238
- TCJ97 Y.S. Tang, S. Cai, G. Jin, J. Duan, K.L. Wang, H.M. Soyez, B.S. Dunn
SiGe quantum dots prepared on an ordered mesoporous silica coated Si substrate.
Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 2448-2450
- TF67 E.R. Talaty, J.C. Fargo
Thermal cis-trans isomerization of substituted azobenzenes. Correction of the
literature.
J. Chem. Soc. 1967, 65-66
- TF02 M. Tiemann, M. Fröba
Mesoporous aluminophosphates from a single-source precursor.
Chem. Commun. 2002, 406-407
- TFS97 S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.D. Stucky
Magnetic field alignment of ordered silicate surfactant composites and
mesoporous silica.
Science 1997, 278, 264-268
- TG96 A. Tuel, S. Gontier
Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas
obtained by a neutral templating route.
Chem. Mater. 1996, 8, 114-122
- TO97 J. Tudor, D. O'Hare
Stereospecific propene polymerisation catalysis using an organometallic modified
mesoporous silicate.
Chem. Commun. 1997, 603-604
- TOY90 H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri
Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine silicon particles.
Appl. Phys. Lett. 1990, 56, 2379-2380
- TP95 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia
A neutral templating route to mesoporous molecular sieves.
Science 1995, 267, 865-867
- TP96 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia
Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant
templating: A comparison of physical properties.
Chem. Mater. 1996, 8, 2068-2079

- TP96-2 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia
Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies.
Science 1996, 271, 1267-1269
- TPM93 S. Tomiya, P.M. Petroff, D. Margolese, V.I. Srdanov, G.D. Stucky
Germanium loaded zeolite Y: Preparation and characterization.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993, 286, 353-358
- TV93 P.T. Tanev, L.T. Vlatev
An attempt on a more precise evaluation of the approach to mesopore size distribution calculations depending on the degree of pore blocking.
J. Colloid Interface Sci. 1993, 160, 110-116
- TVV99 C. Thoelen, K. Van de Walle, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs
The use of M41S materials in chiral HPLC.
Chem. Commun. 1999, 1841-1842
- TWK01 Y. Tai, M. Watanabe, K. Kaneko, S. Tanemura, T. Miki, J. Murakami, K. Tajiri
Preparation of gold cluster/silica nanocomposite aerogel via spontaneous wet-gel formation.
Adv. Mater. 2001, 13, 1611-1614
- TYL02 B. Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu, D. Zhao
Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials *via* mixed inorganic precursors.
Chem. Commun. 2002, 1824-1825
- TYY01 T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, M. Yokoyama
Doubling coupling-out efficiency in organic light-emitting devices using a thin silica aerogel layer.
Adv. Mater. 2001, 13, 1149-1152
- U72 K. Unger
Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien.
Angew. Chem. 1972, 84, 331-343
- V49 J.A. van den Akker
Scattering and absorption of light in paper and other diffusing media. A note on the coefficients of the Kubelka-Munk theory.
Tappi 1949, 32, 498-550
- VKL94 J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard
Synthesis of mesoporous materials: Liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates.
Chem. Mater. 1994, 6, 2070-2077
- VKR96 J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard
Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents.
in: *Advanced catalysts and nanostructured materials*, Hrsg. W.R. Moser, Academic Press, San Diego (1991)

- VMM98 P. van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E.F. Vansant
Synthesis of high-quality MCM-48 and MCM-41 by means of the GEMINI surfactant method.
J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8847-8851
- VRD02 P. Van Der Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. De Jong, A.V. Neimark, A.H. Jannssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B.M. Weckhuysen, E.F. Vansant
Plugged hexagonal templated silica: a unique micro- and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules.
Chem. Commun. 2002, 1010-1011
- VSK94 J.S. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard
Effect of surfactant/silica molar ratio on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications.
Chem. Mater. 1994, 6, 2317-2326.
- VSK94-2 J.S. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard
Development of a formation mechanism for M41S materials.
Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 84, 53-60.
- VVM97 I. Vankelecom, K. Vercruyssen, N. Moens, R. Parton, J.S. Reddy, P. Jacobs
Solvent-free oxidation reactions with Ti-MCM-41 and TS-1 catalysts occluded in polydimethylsiloxane (PDMS) membranes.
Chem. Commun. 1997, 137-138
- W55 G.M. Wyman
The cis-trans isomerization of conjugated compounds.
Chem. Revs. 1955, 55, 625-657
- W68 P.A. Winsor
Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions.
Chem. Rev. 1968, 68, 1-40
- W93 H. Weller
Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül.
Angew. Chem. 1993, 105, 43-55
- W96 T. Wirschem
Leuchtendes Silicium: Lumineszenz von nanokristallinem Silicium und verwandten Materialien.
Dissertation, Technische Universität München, 1996
- W96-2 H. Weller
Selbstorganisierte Überstrukturen aus Nanoteilchen.
Angew. Chem. 1996, 108, 1159-1161

- WB94 C.-G. Wu, T. Bein
Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels.
Science 1994, 266, 1013-1015
- WBH99 H. Winkler, A. Birkner, V. Hagen, I. Wolf, R. Schmechel, H. von Seggern, R.A. Fischer
Quantum-confined gallium nitride in MCM-41.
Adv. Mater. 1999, 11, 1444-1448
- WBS01 G. Wirnsberger, M.H. Bartl, B.J. Scott, G.D. Stucky
Mesostructured optical devices by room-temperature self-assembly.
Aust. J. Chem. 2001, 54, 225-227
- WCF92 L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski
Optical second harmonic generation (SHG) on *p*-nitroaniline in large crystals of AlPO₄-5 and ZSM-5.
Zeolites 1992, 12, 658-663
- WCY02 S. Wang, D.-G. Choi, S.-M. Yang
Incorporation of CdS nanoparticles inside ordered mesoporous silica SBA-15 via ion exchange.
Adv. Mater. 2002, 14, 1311-1314
- WFM62 P.B. Weisz, V.J. Frilette, R.W. Maatmann, E.B. Mower
Molecular shape-selective reactions.
J. Catal. 1962, 1, 307-312
- WJ88 T. Wärnheim, A. Jönsson
Phase diagrams of alkyltrimethylammonium surfactants in some polar solvents.
J. Coll. Interf. Sci. 1988, 125, 627-633
- WJD98 Y. Wei, D. Jin, T. Ding, W.-H. Shih, X. Liu, S.Z.D. Cheng, Q. Fu
A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials.
Adv. Mater. 1998, 3, 313-316
- WK99 A. Wang, T. Kabe
Fine-tuning of pore size of MCM-41 by adjusting the initial pH of the synthesis mixture.
Chem. Commun. 1999, 2067-2068
- WKR68 R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski
A crystalline zeolite with improved adsorption and catalytic properties.
Mobil Oil Corporation, US Patent 3,375,320, 1968
- WLM82 S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen
Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids.
J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 1146-1147
- WNR98 K. Weh, M. Noack, R. Ruhmann, K. Hoffmann, P. Toussaint, J. Caro
Modification of the transport properties of a polymethacrylate-azobenzene membrane by photochemical switching.
Chem. Eng. Technol. 1998, 21, 408-412

- WSB00 D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, I. Braun, C. Schomburg, F. Laeri, U. Vietze, M. Ganschow, Y. Rohlfig, T. Bogdahn-Rai
Synthesis, photochemical and optical properties of chromophores in molecular sieves.
J. Inform. Record. 2000, 25, 87-94
- WTL96 C.N. Wu, T.S. Tsai, C.N. Liao, K.J. Chao
Controlling pore size distributions of MCM-41 by direct synthesis.
Microporous Mater. 1996, 7, 173-185
- WV84 T. Wolff, G. von Bünau
Light induced viscosity changes and phase transitions in aqueous CTAB-solutions containing aromatic molecules.
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984, 88, 1098-1101
- WWH93 S. Wallace, J.K. West, L.L. Hench
Interactions of water with trisiloxane rings.
I. Experimental analysis.
Journal of Non-Crystalline Solids 1993, 152, 101-108
- WZM03 D. Wang, W.L. Zhou, B.F. McCaughy, J.E. Hampsey, X. Ji, Y.-B. Jiang, H. Xu, J. Tang, R.H. Schmehl, C. O'Connor, C.J. Brinker, Y. Lu
Electrodeposition of metallic nanowire thin films using mesoporous silica templates.
Adv. Mater. 2003, 15, 130-133
- XCZ02 A.-W. Xu, Y.-P. Cai, H.-X. Zhang, L.-Z. Zhang, J.C. Yu
Hierarchically ordered silica mesophases using mixed surfactant systems as templates.
Angew. Chem. 2002, 114, 4000-4004
- XLH98 J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan
A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve.
Chem. Mater. 1998, 10, 3690-3698
- YAC99 C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin
Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica.
Chem. Commun. 1999, 2539-2540
- YBS02 Z.-Y. Yuan, J.-L. Blin, B.-L. Su
Design of bimodal mesoporous silicas with interconnected pore systems by ammonia post-hydrothermal treatment in the mild temperature range.
Chem. Commun. 2002, 504-505
- YCO98 H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin
Thickness control and defects in oriented mesoporous silica films.
J. Mater. Chem. 1998, 8, 1205-1211
- YCP01 C.-M. Yang, A.-T. Cho, F.-M. Pan, T.-G. Tsai, K.-J. Chao
Spin-on mesoporous silica films with ultralow dielectric constants, ordered pore structures, and hydrophobic surfaces.
Adv. Mater. 2001, 13, 1099-1102

- YCS96 H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin
Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface.
Nature 1996, 381, 589-592
- YKC96 H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G.A. Ozin
Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica.
Nature 1996, 379, 703-705
- YLZ02 V.W.-W. Yam, B. Li, N. Zhu
Synthesis of mesoporous silicates with controllable pore size using surfactant ruthenium(II) complexes as templates.
Adv. Mater. 2002, 14, 719-722
- YMF02 S. Yagi, N. Minami, J. Fujita, Y. Hyodo, H. Nakazumi, T. Yazawa, T. Kami, A.H. Ali
Light-controlled gas permeability of mesoporous silica glass bearing photochromic spironaphthoxazine on its surface.
Chem. Commun. 2002, 2444-2445
- YMW99 J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong
Synthese und Anwendungen von mit supramolekularen Templaten hergestellten mesoporösen Materialien.
Angew. Chem. 1999, 111, 58-82
- YOK98 H. Yang, G.A. Ozin, C.T. Kresge
The role of defects in the formation of mesoporous silica fibers, films and curved shapes.
Adv. Mater. 1998, 10, 883-887
- YSC99 S.M. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, C.T. Kresge, G.A. Ozin
Formation of hollow helicoids in mesoporous silica: supramolecular origami.
Adv. Mater. 1999, 11, 1427-1431
- YSK90 T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato
The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, 63, 988-992
- YSL02 H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao
Synthesis of ordered mesoporous carbon monoliths with bicontinuous cubic pore structure of $Ia\bar{3}d$ symmetry.
Chem. Commun. 2002, 2842-2843
- YTF01 C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky, D. Zhao
Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers.
Chem. Commun. 2001, 2726-2727
- YYC99 S.M. Yang, H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, C.T. Kresge, G.A. Ozin
Morphokinetics: growth of mesoporous silica curved shapes.
Adv. Mater. 1999, 11, 52-55

- YYZ00 C. Yu, Y. Yu, D. Zhao
Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer.
Chem. Commun. 2000, 575-576
- YZH03 T. Yamada, H.-S. Zhou, D. Hiroishi, M. Tomita, Y. Ueno, K. Asai, I. Honma
Platinum surface modification of SBA-15 by γ -radiation treatment.
Adv. Mater. 2003, 15, 511-513
- YZU02 T. Yamada, H.-S. Zhou, H. Uchida, M. Tomita, Y. Ueno, T. Ichino, I. Honma, K. Asai, T. Katsube
Surface photovoltage NO gas sensor with properties dependent on the structure of the self-ordered mesoporous silicate film.
Adv. Mater. 2002, 14, 812-815
- Z61 H. Zollinger
Azo and diazo chemistry.
Interscience, New York (1961)
- Z87 H. Zollinger
Colour chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes.
VCH, Weinheim (1987)
- Z00 L.T. Zhuravlev
The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model.
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2000, 173, 1-38
- ZAL98 X.S. Zhao, F. Audsley, G.Q. Lu
Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature.
J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4143-4146
- ZFH98 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores.
Science 1998, 279, 548-552
- ZGF02 J. Zhao, F. Gao, Y. Fu, W. Jin, P. Yang, D. Zhao
Biomolecule separation using large pore mesoporous SBA-15 as a substrate in high performance liquid chromatography.
Chem. Commun. 2002, 752-753
- ZH99 H.S. Zhou, I. Honma
Dye-doped photosensitive mesostructure materials.
Adv. Mater. 1999, 11, 683-685
- ZHF98 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Tri-, tetra-, and octablock copolymer and nonionic surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.
J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024-6036

- ZHF99 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G.D. Stucky
Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants.
Chem. Mater. 1999, 11, 2668-2672
- ZLH99 X.S. Zhao, G.Q.M. Lu, X. Hu
A novel method for tailoring the pore-opening size of MCM-41 materials.
Chem. Commun. 1999, 1391-1392
- ZSZ98 Z. Zhang, J. Suo, X. Zhang, S. Li
Synthesis of highly active tungsten-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst.
Chem. Commun. 1998, 241-242
- ZYH99 X.-G. Zhou, X.-Q. Yu, J.-S. Huang, S.-G. Li, L.-S. Li, C.-M. Che
Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by chromium binaphthyl Schiff base complex supported on MCM-41.
Chem. Commun. 1999, 1789-1790
- ZYM98 D. Zhao, P. Yang, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures.
Chem. Commun. 1998, 2499-2500
- ZYM98-2 D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky
Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures.
Adv. Mater. 1998, 10, 1380-1385
- ZZS03 L. Zhang, W. Zhang, J. Shi, Z. Hua, Y. Li, J. Yan
A new thioether functionalized organo-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious Hg^{2+} adsorbent.
Chem. Commun. 2003, 210-211

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

A.1 Abkürzungen

A	Absorption
Å	Ångström [10^{-10} m]
<i>a</i>	Phasengebiet der ungeordneten mesostrukturierten (amorphen) Phase
AFI	Strukturcode des AlPO ₄ -5
AlPO ₄ -5	Alumophosphat-5
AMM	amorphe mikroporöse Metalloxide
APM	acid-prepared mesostructure
APTEOS	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
APTMOs	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
a.-s.	as-synthesized
ATMOs	Allyltrimethoxysilan
AzoTMOs	{3-[4-(4'- <i>n</i> -Propoxyphenylazo)phenyl]propyl}trimethoxysilan
BET	Isotherme nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Methode von Barrett, Joyner und Halenda
BPTMOs	(3-Brompropyl)trimethoxysilan
BTEOS	Benzyltriethoxysilan
BuTMOs	Butyltrimethoxysilan
C	Phasengebiet des kubisch strukturierten MCM-48
C ₁₂ (EO) ₈	Octaethylenglycolmonododecylether
C ₁₄ TMABr	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
C ₁₆ TMABr	Hexadecyltrimethylammoniumbromid

C_n TMAHal	Alkyltrimethylammoniumhalogenid
C_t	Übergangskonzentration oder CMC_2
CLO	Strukturcode des Cloverit
CMC / CMC_2	critical micelle concentration (Kritische Micellenkonzentration)
CPG	controlled pore glass
CVD	chemical vapor deposition
D4R	Doppelviererring $[Si_8O_{20}]^{8-}$
DFT	density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
DNPTEOS	[3-(2,4-Dinitrophenylamino)propyl]triethoxysilan
DNS	Desoxyribonucleinsäure
EDX	energy dispersive X-ray analysis (energiedispersive Röntgenanalytik)
EO_n	Polyethylenoxid
EtTEOS	Ethyltriethoxysilan
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
F	Fluoreszenz
FAU	Strukturcode des Faujasit
FCB	FC Bayern München
FDU- n	Fudan University Material n
FID	free induction decay (freier Induktionszerfall)
FSM-16	folded sheet mechanism-16
H	Phasengebiet des hexagonal strukturierten MCM-41
H'	Phasengebiet des hexagonal strukturierten MCM-41 mit kleinerer Gitterkonstante
Hn	Hysteresetyp n
HMDS	Hexamethyldisilazan
HMS	hexagonal mesoporous silica
HPDEC	high power decoupling
IC	internal conversion (innere Konversion)
iPr	Isopropyl
ISC	intersystem crossing (Interkombination)
IUPAC	International Union of Pure & Applied Chemistry

IZA	International Zeolite Association
KIT-1	Korea Advanced Institute of Science and Technology-1
KJS	Methode von Kruk, Jaroniec und Sayari
L	Phasengebiet der lamellaren Struktur
LCT	liquid crystal templating (Flüssigkristalltemplatisierung)
LMU-1	Ludwig-Maximilians-Universität-1
<i>LMU-1</i>	Phasengebiet der LMU-1-Struktur
M41S	Sammelbezeichnung für im basischen Milieu unter Verwendung kationischer Tenside hergestellte, silicatische Mesostrukturen
M	Molmasse Metall
MBE	molecular beam epitaxy
MCM- <i>n</i>	Mobil's composition of matter Material <i>n</i>
MOCVD	metalorganic chemical vapor deposition
MPTEOS	(3-Mercaptopropyl)triethoxysilan
MPTMOS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
MSU- <i>n</i>	Michigan State University Material <i>n</i>
MTEOS	Methyltriethoxysilan
MTMOS	Methyltrimethoxysilan
μ	mikro [10^{-6}]
OHMSF	oriented hexagonal mesoporous silica film
OMO	Octaethylglycolmonododecylether
OTEOS	Octyltriethoxysilan
OTMOS	Octyltrimethoxysilan
P	Phosphoreszenz
PCH	porous clay heterostructure
PEO	Polyethylenoxid
PETMOS	(2-Phenylethyl)trimethoxysilan
PFA	Perfluoralkoxycopolymer
PMO	periodic mesoporous organosilica
PO _{<i>n</i>} / PPO	Polypropylenoxid
PrTMOS	Propyltrimethoxysilan
PSD	position sensitive detector

PTEOS	Phenyltriethoxysilan
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PTMOS	Phenyltrimethoxysilan
PVD	physical vapor deposition
PVG	porous vycor glass
Q^n	Silicium-Q-Zentren
$R-Si(OR')_3$	Alkyl-/Aryltrialkoxysilan
S_n	Singulett-Zustand n
SAXRD	small-angle X-ray diffraction (Kleinwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie)
SAXS	small angle X-ray scattering
SBA- <i>n</i>	Santa Barbara Material <i>n</i>
SDA	structure directing agent
SFD	Synthesefelddiagramm
SHG	second harmonic generation (Frequenzverdopplung)
SLC	silicatropic liquid crystal
STSA	surfactant-templated silica aerogel
STSG	surfactant-templated silica gel
STSX	surfactant-templated silica xerogel
T_K	Klärtemperatur (von Flüssigkristallen)
T^n	Silicium-T-Zentren
T_n	Triplett-Zustand n
T_S	Schmelztemperatur (von Kristallen)
TBOS	Tetrabutoxysilan
TDI	N-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-N'-(heptyl)terrylen-3,4:9,10-tetra-carbox-diimid
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan

VFI	Strukturcode des VPI-5
VPI-5	Virginia Polytechnic Institute-5
VTEOS	Vinyltriethoxysilan
ν_n	Schwingungsniveau des Singulett-Zustands n
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction (Röntgen-Pulverdiffraktometrie)
XTAOS	Organotrialkoxysilan
ZMC	zeolite/mesoporous molecular sieve composites
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
ZSU-4	Zhongshan University-4
ZSU-L	Zhongshan University-lamellar

A.2 Formelzeichen und Naturkonstanten

A	Absorption
<i>a</i>	Gitterkonstante / Å effektiver Platzbedarf einer hydrophilen Gruppe
<i>A</i> ₀	Absorption vor der Bestrahlung
<i>A</i> _t	Absorption nach der Bestrahlung während eines Zeitraums <i>t</i>
<i>a</i> ₁	y-Achsenabschnitt
<i>a</i> ₂	Steigung
<i>a</i> _{N₂}	Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls [16.2 Å ²]
<i>α</i> _{cis}	prozentualer Anteil eines <i>cis</i> -Isomers
B	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes / ° 2Θ
<i>B</i> ₀	äußeres Magnetfeld
<i>B</i> ₁	magnetischer Puls
<i>B</i> _{eff}	effektives Magnetfeld
<i>B</i> _{lokal}	lokales Magnetfeld
<i>b</i>	instrumentelle Linienverbreiterung eines Röntgenreflexes / ° 2Θ
<i>β</i>	Linienverbreiterung infolge kleiner Kristallite / ° 2Θ
C	gasspezifische Konstante
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit [2.998 · 10 ⁸ m s ⁻¹]
<i>c</i>	Konzentration / Mol l ⁻¹ Schichtabstand / Å
d	Netzebenenabstand / Å Schichtdicke
<i>d</i> ₁	Durchmesser Poreninnenraum
<i>d</i> ₂	Durchmesser Porenzugangskanal
<i>δ</i> / <i>δ</i> _{Substanz}	chemische Verschiebung / ppm
<i>δ</i> _{Standard}	chemische Verschiebung eines Standards
E	Extinktion
<i>ε</i>	molarer Extinktionskoeffizient
<i>ε</i> _{cis}	molarer Extinktionskoeffizient eines <i>cis</i> -Isomers
<i>ε</i> _{trans}	molarer Extinktionskoeffizient eines <i>trans</i> -Isomers

$F(R_\infty)$	Kubelka-Munk-Funktion
ϕ / ϕ^*	bindendes / antibindendes π -Orbital in Phenylringen
γ	gyromagnetisches Verhältnis
h	Planck-Konstante [$6.6262 \cdot 10^{-34}$ J s]
\hbar	$h / 2\pi$ [$1.0546 \cdot 10^{-34}$ J s]
hkl	Millersche Indices
I	Intensität eines austretenden Lichtstrahls
I_0	Intensität eines einfallenden Lichtstrahls
K	Formfaktor Absorptionskoeffizient
k	Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}
L	Kristallitgröße / Å
l	Länge (einer hydrophoben Alkylgruppe)
λ	Wellenlänge / nm
M	makroskopische Magnetisierung Molekülmasse / $g \text{ Mol}^{-1}$
m	Probenmasse / g
μ	magnetisches Moment
μ_z	magnetisches Moment eines bestimmten Kerns
n	nichtbindendes Orbital Beugungsordnung Aggregationszahl
N_a	Avogadro-Konstante [$6.022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$]
ν	Frequenz / s^{-1}
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
ν_0	Larmor-Frequenz oder Spektrometerfrequenz
ν_{eff}	individuelle Präzessionsfrequenz jedes Kernmoments
ν_{Standard}	Resonanzfrequenz eines Standards
ν_{Substanz}	Resonanzfrequenz einer untersuchten Substanz

<i>P</i>	Packungsparameter für Micellen
<i>p</i>	Gleichgewichtsdruck
<i>p</i> ₀	Sättigungsdampfdruck
<i>p/p</i> ₀	Relativdruck
ppm	chemische Verschiebung
π / π^*	bindendes / antibindendes π -Orbital
⊖	Beugungswinkel / °
	Kontaktwinkel
	Winkel zwischen B_0 und dem Interprotonenvektor
R	universelle Gaskonstante [8.314 J Mol ⁻¹ K ⁻¹]
R^2	Bestimmtheitsmaß der exponentiellen Regression
R_g	Reflexion des Untergrundes
R_∞	diffuses Reflexionsvermögen
<i>r</i>	Protonenabstand
	Micellenradius
r_1 / r_2	Radien zur Beschreibung einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche
r_{Meniskus}	Radius des Flüssigkeitsmeniskus in einer Pore
r_{Zylinder}	Radius einer zylinderförmigen Pore
ρ	spezifische Dichte / g ml ⁻¹
S	Streukoeffizient
S_{BET}	spezifische Oberfläche / m ² g ⁻¹
σ	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
	Abschirmkonstante
σ / σ^*	bindendes / antibindendes σ -Orbital
σ'	Beitrag anderer Kerne zur Abschirmkonstante
σ_{dia}	diamagnetischer Anteil der Abschirmkonstante
σ_{para}	paramagnetischer Anteil der Abschirmkonstante
T	Temperatur / °C
	Transmission
$T_{1/2}$	Halbwertszeit / s
T_1	longitudinale Relaxationszeit (Spin-Gitter-Relaxation)
T_2	transversale Relaxationszeit (Spin-Spin-Relaxation)

T_K	Klärtemperatur
T_S	Schmelztemperatur
t	Dicke einer Multischicht
t_m	Dicke einer Monoschicht
τ	Pulsdauer
V	adsorbiertes Gasvolumen / ml g ⁻¹ Volumen (einer hydrophoben Gruppe)
V_G	molares Volumen eines Gases
V_{ges}	gesamtes (Meso-)Porenvolumen
V_L	molares Volumen einer Flüssigkeit
V_m	Gasvolumen der Monoschicht

B Verwendete Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit
Benzyltriethoxysilan	ABCR	-
3-Brompropan	Merck	99 % (GC)
(3-Brompropyl)trimethoxysilan	ABCR	-
4-Hydroxyacetanilid	Fluka	98% (HPLC)
Octaethylenglycolmonododecylether	Fluka	98% (GC)
Octyltrimethoxysilan	Fluka	97% (GC)
Phenol	Fluka	99% (GC)
(2-Phenylethyl)trimethoxysilan	Fluka	97% (GC)
Phenyltriethoxysilan	ABCR	-
Phenyltrimethoxysilan	Fluka	97% (GC)
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	Fluka	98% (Br)
Tetraethoxysilan	Fluka	98% (GC)
Tetramethoxysilan	Fluka	98% (GC)
Vinyltriethoxysilan	Fluka	98% (GC)

C Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan als Silicatquelle

Im Folgenden finden sich die Zusammensetzungen aller für die verschiedenen Synthesefeld-diagramme erstellten Ansätze sowie die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten tabellarisch aufgelistet. Die in der jeweils letzten Spalte aufgeführte Struktur der erhaltenen Produkte wird durch die folgenden Akronyme beschrieben:

Akronym	Produktstruktur	Akronym	Produktstruktur
H	MCM-41, hexagonal	lam.	lamellar
C	MCM-48, kubisch	a	amorph
LMU-1	LMU-1, fehlgeordnet	Lsg.	kein Produkt isoliert

In einigen Fällen wurde die Ausbildung zweier verschiedener, nebeneinander vorliegender Mesostrukturen beobachtet; es tauchen dann zwei Akronyme in der zugehörigen Spalte auf.

In den Auflistungen der Netzebenenabstände und Gitterkonstanten beziehen sich die durchnummerierten Reflexe 1-4 auf die wie folgt indizierten Reflexe der entsprechenden Materialien:

Reflex Nummer	Strukturtyp			
	MCM-41 / <i>hkl</i>	MCM-48 / <i>hkl</i>	LMU-1	lamellar / <i>hkl</i>
1	100	211	erster Reflex im Diffraktogramm	001
2	110	220	zweiter Reflex im Diffraktogramm	002
3	200	420	-	003
4	210	332	-	004

C.1 Synthesefelddiagramm bei 90 °C

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C hergestellt wurden, werden in Tabelle A.1 dargestellt, die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.2. Die Synthesedauer für die unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid hergestellten Materialien betrug zwei Tage. Bei den Versuchen CK 21, CK 56, CK 57 sowie CK 60 konnte kein Produkt isoliert werden, da Tensid und Silicat in Lösung blieben.

Tabelle A.1. Zusammensetzungen aller Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität		Eingesetzte Mengen				Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
CK 10	1	0.33	0.55	92.5	0.60	0.20	1.06	0.53	0.147	7.94	0.14	H
CK 11	1	1.00	0.55	92.5	0.60	0.60	1.06	1.60	0.147	7.94	0.04	H
CK 12	1	0.50	0.41	69.4	0.80	0.40	1.36	1.03	0.141	7.64	0.39	H
CK 13	1	0.75	0.41	69.4	0.80	0.60	1.36	1.54	0.141	7.64	0.26	H
CK 14	1	0.20	0.33	55.5	1.00	0.20	1.64	0.50	0.136	7.36	0.58	C
CK 15	1	0.60	0.33	55.5	1.00	0.60	1.64	1.49	0.136	7.36	0.42	H
CK 16	1	0.33	0.28	46.3	1.20	0.40	1.90	0.96	0.131	7.10	0.55	LMU-1
CK 17	1	0.50	0.28	46.3	1.20	0.60	1.90	1.43	0.131	7.10	0.64	LMU-1
CK 18	1	0.14	0.24	39.6	1.40	0.20	2.14	0.46	0.127	6.86	0.65	LMU-1
CK 19	1	0.38	0.21	34.7	1.60	0.60	2.37	1.34	0.123	6.63	0.82	LMU-1
CK 20	1	1.33	0.55	92.5	0.60	0.80	1.06	2.14	0.147	7.94	0.02	H
CK 21	1	2.00	0.55	92.5	0.60	1.20	1.06	3.20	0.147	7.94	n.b.	Lsg.
CK 22	1	1.25	0.41	69.4	0.80	1.00	1.36	2.57	0.141	7.64	0.12	H
CK 23	1	1.50	0.41	69.4	0.80	1.20	1.36	3.08	0.141	7.64	0.06	H
CK 24	1	0.80	0.33	55.5	1.00	0.80	1.64	1.98	0.136	7.36	0.26	H
CK 25	1	1.20	0.33	55.5	1.00	1.20	1.64	2.97	0.136	7.36	0.22	H
CK 26	1	0.83	0.28	46.3	1.20	1.00	1.90	2.39	0.131	7.10	0.33	LMU-1
CK 27	1	1.00	0.28	46.3	1.20	1.20	1.90	2.87	0.131	7.10	0.34	LMU-1
CK 28	1	0.57	0.24	39.6	1.40	0.80	2.14	1.85	0.127	6.86	0.46	LMU-1
CK 29	1	0.75	0.21	34.7	1.60	1.20	2.37	2.68	0.123	6.63	0.50	LMU-1
CK 30	1	2.33	0.55	92.5	0.60	1.40	1.06	3.74	0.147	7.94	0.02	H
CK 32	1	2.00	0.41	69.4	0.80	1.60	1.36	4.11	0.141	7.64	0.09	H
CK 33	1	2.25	0.41	69.4	0.80	1.80	1.36	4.62	0.141	7.64	0.09	H
CK 34	1	1.40	0.33	55.5	1.00	1.40	1.64	3.47	0.136	7.36	0.10	LMU-1
CK 35	1	1.80	0.33	55.5	1.00	1.80	1.64	4.46	0.136	7.36	0.01	H
CK 36	1	1.33	0.28	46.3	1.20	1.60	1.90	3.82	0.131	7.10	0.24	LMU-1
CK 37	1	1.50	0.28	46.3	1.20	1.80	1.90	4.30	0.131	7.10	0.27	LMU-1
CK 38	1	1.00	0.24	39.6	1.40	1.40	2.14	3.23	0.127	6.86	0.48	LMU-1
CK 39	1	1.13	0.21	34.7	1.60	1.80	2.37	4.02	0.123	6.63	0.39	LMU-1
CK 40	1	0.50	0.83	138.8	0.40	0.20	0.74	0.56	0.153	8.26	0.001	lam.
CK 41	1	0.20	0.66	111.0	0.50	0.10	0.90	0.27	0.150	8.10	0.06	H
CK 42	1	0.80	0.66	111.0	0.50	0.40	0.90	1.09	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
CK 43	1	0.67	0.55	92.5	0.60	0.40	1.06	1.07	0.147	7.94	0.02	H
CK 44	1	0.13	0.41	69.4	0.80	0.10	1.36	0.26	0.141	7.64	0.23	H
CK 45	1	0.31	0.41	69.4	0.80	0.25	1.36	0.64	0.141	7.64	0.18	H
CK 46	1	0.10	0.33	55.5	1.00	0.10	1.64	0.25	0.136	7.36	0.29	H
CK 47	1	0.40	0.33	55.5	1.00	0.40	1.64	0.99	0.136	7.36	0.16	H
CK 48	1	0.08	0.28	46.3	1.20	0.10	1.90	0.24	0.131	7.10	0.30	LMU-1
CK 49	1	0.27	0.22	37.0	1.50	0.40	2.26	0.91	0.125	6.74	0.53	LMU-1
CK 50	1	0.33	0.37	61.7	0.90	0.30	1.51	0.76	0.139	7.50	0.33	C
CK 51	1	0.27	0.30	50.5	1.10	0.30	1.78	0.73	0.134	7.23	0.47	C

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität		Eingesetzte Mengen				Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
CK 52	1	0,17	0,28	46,3	1,20	0,20	1,90	0,48	0,131	7,10	0,50	LMU-1
CK 53	1	0,23	0,25	42,7	1,30	0,30	2,03	0,70	0,129	6,98	0,52	LMU-1
CK 54	1	0,64	0,30	50,5	1,10	0,70	1,78	1,70	0,134	7,23	0,33	LMU-1
CK 55	1	1,00	0,33	55,5	1,00	1,00	1,64	2,48	0,136	7,36	0,19	H
CK 56	1	1,83	0,55	92,5	0,60	1,10	1,06	2,94	0,147	7,94	n.b.	Lsg.
CK 57	1	3,00	0,55	92,5	0,60	1,80	1,06	4,81	0,147	7,94	n.b.	Lsg.
CK 58	1	0,30	0,33	55,5	1,00	0,30	1,64	0,74	0,136	7,36	0,30	C
CK 59	1	0,45	0,30	50,5	1,10	0,50	1,78	1,22	0,134	7,23	0,40	LMU-1
CK 60	1	2,67	0,55	92,5	0,60	1,60	1,06	4,27	0,147	7,94	n.b.	Lsg.
CK 61	1	0,14	0,47	79,3	0,70	0,10	1,22	0,26	0,144	7,78	0,25	H
CK 62	1	2,43	0,47	79,3	0,70	1,70	1,22	4,45	0,144	7,78	0,07	H
CK 63	1	2,71	0,47	79,3	0,70	1,90	1,22	4,98	0,144	7,78	0,03	H
CK 64	1	0,11	0,37	61,7	0,90	0,10	1,51	0,25	0,139	7,50	0,24	H
CK 65	1	0,82	0,30	50,5	1,10	0,90	1,78	2,19	0,134	7,23	0,25	H
CK 66	1	0,13	0,21	34,7	1,60	0,20	2,37	0,45	0,123	6,63	0,64	LMU-1
CK 67	1	0,29	0,19	32,7	1,70	0,50	2,48	1,10	0,121	6,53	0,76	LMU-1
CK 68	1	0,59	0,19	32,7	1,70	1,00	2,48	2,20	0,121	6,53	0,70	LMU-1
CK 69	1	0,94	0,19	32,7	1,70	1,60	2,48	3,51	0,121	6,53	0,50	LMU-1
800	1	0,40	0,66	111,0	0,50	0,20	0,90	0,54	0,150	8,10	0,08	H
801	1	0,22	0,37	61,7	0,90	0,20	1,51	0,50	0,139	7,50	0,46	C
802	1	0,44	0,37	61,7	0,90	0,40	1,51	1,01	0,139	7,50	0,39	C
803	1	1,56	0,37	61,7	0,90	1,40	1,51	3,53	0,139	7,50	0,15	H
804	1	1,60	0,33	55,5	1,00	1,60	1,64	3,96	0,136	7,36	0,07	H
805	1	0,09	0,30	50,5	1,10	0,10	1,78	0,24	0,134	7,23	0,39	LMU-1
806	1	0,18	0,30	50,5	1,10	0,20	1,78	0,49	0,134	7,23	0,60	C
807	1	0,36	0,30	50,5	1,10	0,40	1,78	0,97	0,134	7,23	0,51	LMU-1
808	1	0,25	0,28	46,3	1,20	0,30	1,90	0,72	0,131	7,10	0,65	LMU-1
809	1	0,07	0,24	39,6	1,40	0,10	2,14	0,23	0,127	6,86	0,50	LMU-1
826	1	0,56	0,37	61,7	0,90	0,50	1,51	1,26	0,139	7,50	0,59	C
827	1	0,05	0,33	55,5	1,00	0,05	1,64	0,12	0,136	7,36	0,35	H
828	1	0,50	0,33	55,5	1,00	0,50	1,64	1,24	0,136	7,36	0,47	LMU-1
829	1	1,45	0,30	50,5	1,10	1,60	1,78	3,89	0,134	7,23	0,24	LMU-1
830	1	1,64	0,30	50,5	1,10	1,80	1,78	4,38	0,134	7,23	0,21	LMU-1
831	1	0,08	0,28	46,3	1,20	0,10	1,90	0,24	0,131	7,10	0,48	LMU-1
832	1	0,07	0,24	39,6	1,40	0,10	2,14	0,23	0,127	6,86	0,55	LMU-1
833	1	0,11	0,18	30,8	1,80	0,20	2,58	0,43	0,119	6,42	0,84	LMU-1
834	1	0,22	0,18	30,8	1,80	0,40	2,58	0,86	0,119	6,42	0,82	LMU-1
835	1	0,78	0,18	30,8	1,80	1,40	2,58	3,02	0,119	6,42	0,56	LMU-1

Tabelle A.2. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
CK 10	32.6	18.7	16.2		37.6	37.4	37.4		H
CK 11	34.0	19.6		13.0	39.3	39.2		39.7	H
CK 12	34.1	19.6	17.3	13.0	39.4	39.2	40.0	39.7	H
CK 13	35.2	20.1	17.5	13.3	40.6	40.2	40.4	40.6	H
CK 14	36.5	31.7	19.8	19.0	89.4	89.7	88.5	89.1	C
CK 15	37.0	21.2	18.4	13.8	42.7	42.4	42.5	42.2	H
CK 16	37.7	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 17	38.7	19.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 18	37.8	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 19	39.2	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 20	36.4	20.9	18.3		42.0	41.8	42.3		H
CK 21	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
CK 22	37.3	21.4	18.5	13.8	43.1	42.8	42.6	42.1	H
CK 23	37.4	21.4	18.5	14.0	43.2	42.8	42.7	42.8	H
CK 24	38.0	21.7	19.2	14.3	43.9	43.4	44.3	43.7	H
CK 25	38.9	22.3	19.4		44.9	44.6	44.8		H
CK 26	38.7	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 27	39.0	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 28	38.7	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 29	39.7	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 30	35.7	20.4	17.8	13.4	41.2	40.8	41.1	40.9	H
CK 31	28.9	14.3			28.9	28.6			lam.
CK 32	38.1	21.8	18.9	14.4	44.0	43.6	43.6	44.0	H
CK 33	38.2	21.9	18.9	14.4	44.1	43.8	43.6	44.0	H
CK 34	38.8	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 35	38.4	21.9	19.1	14.2	44.3	43.8	44.1	43.4	H
CK 36	39.2	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 37	39.3	20.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 38	39.3	20.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 39	40.1	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 40	28.7	14.1			28.7	28.2			lam.
CK 41	32.9	18.8	16.9		38.0	37.6	39.0		H
CK 42	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
CK 43	32.3	18.6	16.0	12.2	37.3	37.2	37.0	37.3	H
CK 44	35.2	19.9	17.8		40.6	39.8	41.1		H
CK 45	32.4	18.6	16.2		37.4	37.2	37.4		H
CK 46	38.8	22.0	19.1		44.8	44.0	44.1		H
CK 47	34.8	19.9			40.2	39.7			H
CK 48	39.8	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 49	37.8	19.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 50	36.4	32.9		18.9	89.2	93.1		88.6	C
CK 51	36.8	31.9	19.9	19.0	90.1	90.2	89.0	89.1	C
CK 52	36.7	19.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 53	37.4	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 54	37.7	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 55	38.0	21.6	19.0		43.9	43.2	43.9		H
CK 56	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
CK 57	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
CK 58	36.5	32.1	19.8	19.0	89.4	90.8	88.5	89.1	C
CK 59	37.6	19.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 60	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
CK 61	33.7	19.3	16.8		38.9	38.6	38.8		H

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
CK 62	38.7	22.1	19.2	14.4	44.7	44.2	44.3	44.0	H
CK 63	38.7	22.1	19.2	14.5	44.7	44.2	44.3	44.3	H
CK 64	38.4	21.9	19.0	14.4	44.3	43.8	43.9	44.0	H
CK 65	39.0	22.2	19.6		45.0	44.4	45.3		H
CK 66	39.2	20.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 67	39.2	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 68	39.8	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
CK 69	40.1	21.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
800	31.7	18.4	15.7	12.0	36.6	36.8	36.2	36.7	H
801	35.9	31.3	19.5	18.7	87.9	88.5	87.0	87.6	C
802	36.5	32.4	19.8	19.0	89.3	91.7	88.6	89.0	C
803	38.1	21.8	19.3	14.6	44.0	43.5	44.6	44.5	H
804	38.2	21.9	19.0	14.3	44.1	43.8	43.9	43.8	H
805	38.8	20.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
806	36.6	21.2	19.8	19.0	89.7	60.0	88.6	89.3	C
807	37.1	19.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
808	37.2	19.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
809	40.0	21.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
826	36.5	31.7	19.8	19.0	89.3	89.8	88.7	89.2	C
827	38.8	22.2	19.4		44.8	44.3	44.8		H
828	36.7	18.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
829	38.6	20.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
830	38.5	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
831	38.4	19.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
832	39.3	20.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
833	39.4	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
834	39.8	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
835	40.7	20.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1

C.2 Synthesefelddiagramm bei 130 °C

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C hergestellt wurden, zeigt Tabelle A.3, die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.4. Die Synthesedauer für die unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid dargestellten Materialien betrug zwei Tage.

Tabelle A.3. Zusammensetzungen aller Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität		Eingesetzte Mengen				Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
OO 1	1	0.33	0.55	92.5	0.60	0.20	1.06	0.53	0.147	7.94	0.10	lam.
OO 2	1	1.00	0.55	92.5	0.60	0.60	1.06	1.60	0.147	7.94	0.09	lam.
OO 3	1	0.50	0.41	69.4	0.80	0.40	1.36	1.03	0.141	7.64	0.32	C
OO 4	1	0.20	0.33	55.5	1.00	0.20	1.64	0.50	0.136	7.36	0.38	C
OO 5	1	0.40	0.33	55.5	1.00	0.40	1.64	0.99	0.136	7.36	0.36	C
OO 6	1	0.60	0.33	55.5	1.00	0.60	1.64	1.49	0.136	7.36	0.32	C
OO 7	1	0.33	0.28	46.3	1.20	0.40	1.90	0.96	0.131	7.10	0.55	H
OO 8	1	0.14	0.24	39.6	1.40	0.20	2.14	0.46	0.127	6.86	0.59	H
OO 9	1	0.43	0.24	39.6	1.40	0.60	2.14	1.38	0.127	6.86	0.53	H
OO 10	1	0.25	0.21	34.7	1.60	0.40	2.37	0.89	0.123	6.63	0.61	LMU-1
OO 11	1	1.67	0.55	92.5	0.60	1.00	1.06	2.67	0.147	7.94	0.01	lam.
OO 12	1	1.00	0.41	69.4	0.80	0.80	1.36	2.06	0.141	7.64	0.26	H
OO 13	1	1.50	0.41	69.4	0.80	1.20	1.36	3.08	0.141	7.64	0.19	H
OO 14	1	1.00	0.33	55.5	1.00	1.00	1.64	2.48	0.136	7.36	0.31	H
OO 15	1	0.67	0.28	46.3	1.20	0.80	1.90	1.91	0.131	7.10	0.47	H
OO 16	1	0.83	0.28	46.3	1.20	1.00	1.90	2.39	0.131	7.10	0.48	H
OO 17	1	1.00	0.28	46.3	1.20	1.20	1.90	2.87	0.131	7.10	0.42	H
OO 18	1	0.71	0.24	39.6	1.40	1.00	2.14	2.31	0.127	6.86	0.48	H
OO 19	1	0.50	0.21	34.7	1.60	0.80	2.37	1.79	0.123	6.63	0.61	LMU-1
OO 20	1	0.75	0.21	34.7	1.60	1.20	2.37	2.68	0.123	6.63	0.54	LMU-1
OO 21	1	2.33	0.55	92.5	0.60	1.40	1.06	3.74	0.147	7.94	0.00	lam.
OO 22	1	3.00	0.55	92.5	0.60	1.80	1.06	4.81	0.147	7.94	0.01	lam.
OO 23	1	2.00	0.41	69.4	0.80	1.60	1.36	4.11	0.141	7.64	0.13	H + lam.
OO 24	1	1.40	0.33	55.5	1.00	1.40	1.64	3.47	0.136	7.36	0.23	H
OO 25	1	1.60	0.33	55.5	1.00	1.60	1.64	3.96	0.136	7.36	0.23	H
OO 26	1	1.80	0.33	55.5	1.00	1.80	1.64	4.46	0.136	7.36	0.16	H
OO 27	1	1.33	0.28	46.3	1.20	1.60	1.90	3.82	0.131	7.10	0.33	H
OO 28	1	1.00	0.24	39.6	1.40	1.40	2.14	3.23	0.127	6.86	0.49	H
OO 29	1	1.29	0.24	39.6	1.40	1.80	2.14	4.15	0.127	6.86	0.37	H
OO 30	1	1.00	0.21	34.7	1.60	1.60	2.37	3.57	0.123	6.63	0.55	LMU-1
OO 31	1	0.25	0.83	138.8	0.40	0.10	0.74	0.28	0.153	8.26	0.04	lam.
OO 32	1	0.60	0.66	111.0	0.50	0.30	0.90	0.82	0.150	8.10	0.05	lam.
OO 33	1	0.14	0.47	79.3	0.70	0.10	1.22	0.26	0.144	7.78	0.20	H + lam.
OO 34	1	0.11	0.37	61.7	0.90	0.10	1.51	0.25	0.139	7.50	0.36	H
OO 35	1	0.09	0.30	50.5	1.10	0.10	1.78	0.24	0.134	7.23	0.37	H
OO 36	1	0.36	0.30	50.5	1.10	0.40	1.78	0.97	0.134	7.23	0.36	C
OO 37	1	0.64	0.30	50.5	1.10	0.70	1.78	1.70	0.134	7.23	0.32	H
OO 38	1	0.08	0.25	42.7	1.30	0.10	2.03	0.23	0.129	6.98	0.50	H
OO 39	1	0.27	0.22	37.0	1.50	0.40	2.26	0.91	0.125	6.74	0.59	H
OO 40	1	0.33	0.18	30.8	1.80	0.60	2.58	1.30	0.119	6.42	0.60	LMU-1/a
OO 41	1	0.43	0.47	79.3	0.70	0.30	1.22	0.79	0.144	7.78	0.22	lam.
OO 42	1	0.86	0.47	79.3	0.70	0.60	1.22	1.57	0.144	7.78	0.22	lam.
OO 43	1	1.14	0.47	79.3	0.70	0.80	1.22	2.10	0.144	7.78	0.13	lam.
OO 44	1	1.43	0.47	79.3	0.70	1.00	1.22	2.62	0.144	7.78	0.12	lam.
OO 45	1	0.88	0.41	69.4	0.80	0.70	1.36	1.80	0.141	7.64	0.23	lam.
OO 46	1	0.70	0.33	55.5	1.00	0.70	1.64	1.73	0.136	7.36	0.30	H
OO 47	1	0.45	0.30	50.5	1.10	0.50	1.78	1.22	0.134	7.23	0.28	H

Versuch	Verhältnis				Molalität			Eingesetzte Mengen				Ausbeute	Struktur
	Nr.	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]	[g]	Produkt
OO 48	1	0.60	0.22	37.0	1.50	0.90	2.26	2.04	0.125	6.74	0.57	LMU-1	
OO 49	1	0.73	0.22	37.0	1.50	1.10	2.26	2.50	0.125	6.74	0.57	LMU-1	
OO 50	1	0.18	0.30	50.5	1.10	0.20	1.78	0.49	0.134	7.23	0.45	C	
780	1	0.12	0.19	32.7	1.70	0.20	2.48	0.44	0.121	6.53	0.84	H	
781	1	0.13	0.21	34.7	1.60	0.20	2.37	0.45	0.123	6.63	0.82	H	
782	1	0.78	0.18	30.8	1.80	1.40	2.58	3.02	0.119	6.42	0.58	LMU-1	
783	1	0.43	0.18	30.0	1.85	0.80	2.63	1.71	0.118	6.37	0.75	LMU-1	
784	1	0.40	0.22	37.0	1.50	0.60	2.26	1.36	0.125	6.74	0.69	H	
785	1	0.26	0.29	48.3	1.15	0.30	1.84	0.72	0.133	7.16	0.71	H	
786	1	0.75	0.41	69.4	0.80	0.60	1.36	1.54	0.141	7.64	0.28	H	
787	1	0.27	0.44	74.0	0.75	0.20	1.29	0.52	0.143	7.71	0.29	C + lam.	
788	1	0.13	0.41	69.4	0.80	0.10	1.36	0.26	0.141	7.64	0.33	C + lam.	
789	1	0.18	0.39	65.3	0.85	0.15	1.44	0.38	0.140	7.57	0.44	C + lam.	
790	1	1.00	0.21	34.7	1.60	1.60	2.37	3.57	0.123	6.63	0.53	LMU-1	
791	1	0.63	0.21	34.7	1.60	1.00	2.37	2.23	0.123	6.63	0.64	LMU-1	
792	1	0.13	0.21	34.7	1.60	0.20	2.37	0.45	0.123	6.63	0.92	H	
793	1	0.12	0.19	32.7	1.70	0.20	2.48	0.44	0.121	6.53	0.92	LMU-1	
794	1	0.11	0.18	30.8	1.80	0.20	2.58	0.43	0.119	6.42	0.91	LMU-1	
795	1	0.35	0.19	32.7	1.70	0.60	2.48	1.32	0.121	6.53	0.86	LMU-1	
796	1	0.82	0.19	32.7	1.70	1.40	2.48	3.07	0.121	6.53	0.64	LMU-1	
797	1	0.44	0.18	30.8	1.80	0.80	2.58	1.73	0.119	6.42	0.86	LMU-1	
798	1	0.67	0.18	30.8	1.80	1.20	2.58	2.59	0.119	6.42	0.68	LMU-1	
799	1	1.00	0.18	30.8	1.80	1.80	2.58	3.89	0.119	6.42	0.51	LMU-1	
810	1	0.21	0.17	29.2	1.90	0.40	2.68	0.85	0.117	6.32	0.73	LMU-1	
811	1	0.63	0.17	29.2	1.90	1.20	2.68	2.55	0.117	6.32	0.45	LMU-1	
812	1	0.17	0.18	30.8	1.80	0.30	2.58	0.65	0.119	6.42	0.70	LMU-1	
813	1	0.18	0.19	32.7	1.70	0.30	2.48	0.66	0.121	6.53	0.75	H	
814	1	0.38	0.21	34.7	1.60	0.60	2.37	1.34	0.123	6.63	0.59	H	
815	1	0.07	0.22	37.0	1.50	0.10	2.26	0.23	0.125	6.74	0.53	H	
816	1	1.00	0.22	37.0	1.50	1.50	2.26	3.40	0.125	6.74	0.41	H	
817	1	0.17	0.29	48.3	1.15	0.20	1.84	0.48	0.133	7.16	0.60	C	
818	1	0.67	0.37	61.7	0.90	0.60	1.51	1.51	0.139	7.50	0.25	C	
819	1	0.17	0.55	92.5	0.60	0.10	1.06	0.27	0.147	7.94	0.15	H + lam.	
836	1	0.06	0.19	32.7	1.70	0.10	2.48	0.22	0.121	6.53	0.58	LMU-1/a	
837	1	0.35	0.19	32.7	1.70	0.60	2.48	1.32	0.121	6.53	0.72	H	
838	1	0.31	0.21	34.7	1.60	0.50	2.37	1.12	0.123	6.63	0.68	H	
839	1	0.44	0.21	34.7	1.60	0.70	2.37	1.56	0.123	6.63	0.63	LMU-1	
840	1	0.04	0.24	39.6	1.40	0.05	2.14	0.12	0.127	6.86	0.41	LMU-1	
841	1	0.04	0.28	46.3	1.20	0.05	1.90	0.12	0.131	7.10	0.41	H	
842	1	0.05	0.33	55.5	1.00	0.05	1.64	0.12	0.136	7.36	0.29	H	
843	1	0.78	0.37	61.7	0.90	0.70	1.51	1.77	0.139	7.50	0.34	H	
844	1	0.06	0.41	69.4	0.80	0.05	1.36	0.13	0.141	7.64	0.23	H	
845	1	0.08	0.55	92.5	0.60	0.05	1.06	0.13	0.147	7.94	0.16	C	
846	1	0.09	0.60	100.9	0.55	0.05	0.98	0.13	0.148	8.02	0.12	H + lam.	
847	1	0.07	0.47	79.3	0.70	0.05	1.22	0.13	0.144	7.78	0.20	H	
848	1	2.09	0.49	82.8	0.67	1.40	1.17	3.69	0.145	7.83	0.05	H	
849	1	1.92	0.45	76.0	0.73	1.40	1.26	3.65	0.143	7.74	0.08	H	
850	1	0.57	0.47	79.3	0.70	0.40	1.22	1.05	0.144	7.78	0.23	C + lam.	
851	1	0.38	0.41	69.4	0.80	0.30	1.36	0.77	0.141	7.64	0.31	C + lam.	
852	1	0.63	0.41	69.4	0.80	0.50	1.36	1.28	0.141	7.64	0.28	C + lam.	
853	1	1.75	0.41	69.4	0.80	1.40	1.36	3.60	0.141	7.64	0.03	H	
854	1	0.22	0.37	61.7	0.90	0.20	1.51	0.50	0.139	7.50	0.36	C + lam.	
855	1	0.33	0.37	61.7	0.90	0.30	1.51	0.76	0.139	7.50	0.40	C + lam.	
856	1	0.15	0.33	55.5	1.00	0.15	1.64	0.37	0.136	7.36	0.47	C	
857	1	0.57	0.31	52.9	1.05	0.60	1.71	1.47	0.135	7.29	0.47	H	
858	1	0.27	0.30	50.5	1.10	0.30	1.78	0.73	0.134	7.23	0.61	C	
859	1	0.17	0.28	46.3	1.20	0.20	1.90	0.48	0.131	7.10	0.60	C	
860	1	0.53	0.22	37.0	1.50	0.80	2.26	1.82	0.125	6.74	0.71	LMU-1	
861	1	0.06	0.21	34.7	1.60	0.10	2.37	0.22	0.123	6.63	0.50	a	
862	1	0.25	0.21	34.7	1.60	0.40	2.37	0.89	0.123	6.63	0.81	H	
863	1	0.24	0.19	32.7	1.70	0.40	2.48	0.88	0.121	6.53	0.80	H	
864	1	0.29	0.19	32.7	1.70	0.50	2.48	1.10	0.121	6.53	0.80	H/LMU-1	
865	1	0.11	0.18	30.8	1.80	0.20	2.58	0.43	0.119	6.42	0.79	H/LMU-1	

Tabelle A.4. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
OO 1	29.2	14.3			29.2	28.6			lam.
OO 2	28.6	14.1			28.6	28.2			lam.
OO 3	36.7	31.7	20.0	19.1	89.9	89.7	89.4	89.6	C
OO 4	37.0	32.0	20.2	19.2	90.6	90.5	90.3	90.1	C
OO 5	37.0	32.0	20.1	19.2	90.6	90.5	89.9	90.1	C
OO 6	34.4	29.8		17.9	84.3	84.3		84.0	C
OO 7	37.9	21.8	18.8		43.8	43.6	43.4		H
OO 8	39.1	22.5	19.4		45.1	45.0	44.8		H
OO 9	39.2	22.6	19.6		45.3	45.2	45.3		H
OO 10	39.5	20.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 11	28.1	14.0			28.1	28.0			lam.
OO 12	37.4	21.6	18.6		43.2	43.2	43.0		H
OO 13	38.2	21.9	19.2		44.1	43.8	44.3		H
OO 14	38.5	22.1	19.2		44.5	44.2	44.3		H
OO 15	39.3	22.5	19.5	14.7	45.4	45.0	45.0	44.9	H
OO 16	39.5	22.6	19.6	14.8	45.6	45.2	45.3	45.2	H
OO 17	39.6	22.7	19.6	14.8	45.7	45.4	45.3	45.2	H
OO 18	39.6	22.6	19.6	14.8	45.7	45.2	45.3	45.2	H
OO 19	40.0	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 20	40.1	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 21	28.8	15.0			28.8	30.0			lam.
OO 22	29.9	15.0			29.9	30.0			lam.
OO 23	38.8	22.3	19.4	14.7	44.8	44.6	44.8	44.9	H
	30.0	14.7			30.0	29.5			lam.
OO 24	39.1	22.5	19.5	14.7	45.1	45.0	45.0	44.9	H
OO 25	39.1	22.4	19.5	14.7	45.1	44.8	45.0	44.9	H
OO 26	39.0	22.4	19.5	14.7	45.0	44.8	45.0	44.9	H
OO 27	39.5	22.7	19.7	14.8	45.6	45.4	45.5	45.2	H
OO 28	39.5	22.7	19.7	14.9	45.6	45.4	45.5	45.5	H
OO 29	39.7	22.8	19.7	14.8	45.8	45.6	45.5	45.2	H
OO 30	40.0	21.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 31	28.8	14.4			28.8	28.8			lam.
OO 32	29.4	14.7			29.4	29.4			lam.
OO 33	32.9	18.9			38.0	37.9			H
	29.8	14.6			29.8	29.2			lam.
OO 34	37.9	21.8	18.8		43.8	43.6	43.4		H
OO 35	39.3	22.4	19.6		45.4	44.8	45.3		H
OO 36	37.5	32.5	20.2	19.4	91.9	91.9	90.3	91.0	C
OO 37	38.8	22.2	19.2		44.8	44.4	44.3	3.1	H
OO 38	39.8	22.8	19.7		46.0	45.6	45.5	3.1	H
OO 39	40.0	22.8	19.8		46.2	45.6	45.7	3.1	H
OO 40	40.5				<i>n.b.</i>				LMU-1/a
OO 41	28.8	14.4			28.8	28.8			lam.
OO 42	29.4	14.5			29.4	29.0			lam.
OO 43	29.5	14.7			29.5	29.4			lam.
OO 44	29.3	14.5			29.3	29.0			lam.
OO 45	29.4	14.5			29.4	29.0			lam.
OO 46	37.9	21.7	18.4		43.8	43.4	42.5	3.1	H
OO 47	38.3	22.0	19.1		44.2	44.0	44.1	3.1	H
OO 48	40.0	21.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 49	40.4	22.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
OO 50	37.4	32.3	20.5	19.4	91.6	91.4	91.7	91.0	C

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
780	40.3	22.9	19.9	14.9	46.5	45.9	45.9	45.6	H
781	40.0	22.7	19.7	14.8	46.2	45.4	45.5	45.1	H
782	42.0	22.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
783	42.0	21.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
784	39.9	22.8	19.7	14.8	46.1	45.5	45.5	45.2	H
785	38.1	21.7	19.5		43.9	43.4	45.1		H
786	37.3	21.3	18.5	14.5	43.0	42.5	42.8	44.4	H
787	35.3	32.7		18.9	86.5	92.5		88.6	C
	30.1	14.7			30.1	29.5			lam.
788	36.8	31.4	19.9	19.0	90.2	88.9	89.0	89.3	C
	29.0	14.3			29.0	28.7			lam.
789	36.8	31.8	19.9	19.0	90.0	89.9	88.8	89.0	C
	29.6	14.5			29.6	29.0			lam.
790	40.3	20.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
791	40.8	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
792	40.1	22.7	19.8		46.3	45.3	45.8		H
793	40.5	20.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
794	40.5	20.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
795	39.9	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
796	41.0	20.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
797	40.5	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
798	40.8	21.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
799	41.3	21.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
810	40.3	20.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
811	40.8	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
812	39.9	21.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
813	39.8	22.7	19.8	14.9	46.0	45.5	45.6	45.4	H
814	39.7	22.7	19.7	14.8	45.8	45.3	45.4	45.3	H
815	39.7	22.6	19.4		45.8	45.2	44.7		H
816	40.3	22.8	20.3	15.3	46.5	45.6	46.8	46.7	H
817	37.5	32.5	20.2	19.4	91.8	91.8	90.3	90.9	C
818	37.3	32.4	20.2	19.2	91.3	91.5	90.4	90.2	C
819	32.1	18.7			37.1	37.4			H
	29.9	14.6			29.9	29.2			lam.
836	40.3	21.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1/a
837	39.7	22.5	19.7		45.8	44.9	45.6		H
838	39.5	22.7	19.8		45.6	45.3	45.6		H
839	39.7	20.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
840	39.7	21.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
841	39.4	22.6	19.7		45.5	45.2	45.5		H
842	39.2	22.4	19.5	14.4	45.3	44.8	45.1	44.1	H
843	37.8	21.8	18.9	14.3	43.7	43.6	43.6	43.6	H
844	38.4	22.0	19.1	14.4	44.3	44.0	44.0	44.0	H
845	35.5	31.0	19.7	18.6	87.0	87.6	88.0	87.2	C
846	34.9	20.0	17.5		40.3	40.0	40.3		H
	30.3	14.6			30.3	29.2			lam.
847	38.2	21.9	19.0	14.3	44.1	43.8	43.8	43.7	H
848	38.2	21.9	19.0	14.3	44.1	43.8	44.0	43.7	H
849	38.3	21.9	19.1	14.3	44.3	43.9	44.0	43.8	H
850	36.7	32.0	20.0	19.1	89.9	90.5	89.3	89.6	C
	29.6	14.6			29.6	29.2			lam.
851	36.7	31.5	20.0	19.1	90.0	89.0	89.4	89.6	C
	29.6	14.6			29.6	29.1			lam.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
852	37.0	31.8		19.2	90.7	90.0		89.9	C
	29.6	14.5			29.6	29.0			lam.
853	38.3	22.0	19.0	14.4	44.3	44.0	43.9	44.0	H
854	36.4	31.3	19.8	19.1	89.3	88.5	88.5	89.4	C
	29.5	14.5			29.5	29.0			lam.
855	37.0	31.8	20.0	19.2	90.5	90.0	89.3	90.1	C
	29.7	14.6			29.7	29.2			lam.
856	36.9	31.9	20.0	19.2	90.5	90.3	89.4	89.9	C
857	38.3	21.9	19.1	14.4	44.2	43.9	44.0	43.8	H
858	37.0	32.1	20.0	19.2	90.6	90.7	89.6	90.2	C
859	37.4	32.3	20.1	19.3	91.7	91.5	89.8	90.6	C
860	40.2	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
861	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	a
862	39.9	22.8	19.7		46.1	45.6	45.5		H
863	39.9	22.7	19.8		46.1	45.3	45.7		H
864	39.9	22.6	20.0		46.1	45.3	46.2		H/LMU-1
865	39.8	22.3	19.9		46.0	44.6	46.0		H/LMU-1

D Synthesefelddiagramme mit Tetraethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan im molaren Verhältnis 90:10 als Silicatquelle

D.1 Synthesefelddiagramm bei 90 °C

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C hergestellt wurden, sind in Tabelle A.5 dargestellt, die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.6. Die Synthesedauer für die unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid dargestellten Materialien betrug zwei Tage. Bei den Versuchen 163, 164, 165, 177, 425, 435, 436 und 437 wurde kein Produkt isoliert. Das Tensid sowie das Silicat blieben hier in Lösung.

Tabelle A.5. Zusammensetzungen der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis			Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt	
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]			H ₂ O [ml]
109	1	1.69	0.51	85.4	0.59	0.065	0.65	1.1	1.03	0.095	2.91	0.146	7.86	0.17	H
131	1	1.69	0.51	85.4	0.52	0.130	0.65	1.1	0.91	0.191	2.91	0.146	7.86	0.13	H
132	1	0.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.1	1.23	0.114	0.26	0.141	7.64	0.38	H
133	1	0.25	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.2	1.23	0.114	0.51	0.141	7.64	0.36	H
134	1	0.38	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.3	1.23	0.114	0.77	0.141	7.64	0.45	H
135	1	0.50	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.4	1.23	0.114	1.03	0.141	7.64	0.37	H
136	1	0.63	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.5	1.23	0.114	1.28	0.141	7.64	0.28	H
137	1	0.75	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.6	1.23	0.114	1.54	0.141	7.64	0.38	H
138	1	0.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.7	1.23	0.114	1.80	0.141	7.64	0.30	H
149	1	0.06	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.1	2.23	0.207	0.22	0.121	6.53	0.69	a
150	1	0.12	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.2	2.23	0.207	0.44	0.121	6.53	0.92	LMU-1
151	1	0.18	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.3	2.23	0.207	0.66	0.121	6.53	1.00	LMU-1
152	1	0.24	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.4	2.23	0.207	0.88	0.121	6.53	0.93	LMU-1
153	1	0.07	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.1	1.98	0.184	0.23	0.126	6.80	0.45	a
154	1	0.14	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.2	1.98	0.184	0.46	0.126	6.80	0.72	LMU-1
156	1	0.28	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.4	1.98	0.184	0.92	0.126	6.80	0.77	LMU-1
157	1	0.18	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.1	0.89	0.082	0.27	0.148	8.02	0.22	H
158	1	0.36	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.2	0.89	0.082	0.54	0.148	8.02	0.20	H
159	1	0.55	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.3	0.89	0.082	0.81	0.148	8.02	0.18	H
160	1	0.73	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.4	0.89	0.082	1.08	0.148	8.02	0.15	H
162	1	1.09	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.6	0.89	0.082	1.62	0.148	8.02	0.04	H
163	1	0.67	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.2	0.51	0.047	0.57	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
164	1	1.33	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.4	0.51	0.047	1.14	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
165	1	2.00	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.6	0.51	0.047	1.70	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
177	1	3.00	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.9	0.51	0.047	2.55	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
178	1	1.27	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.7	0.89	0.082	1.89	0.148	8.02	0.04	H
179	1	1.64	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.9	0.89	0.082	2.43	0.148	8.02	0.07	H
180	1	1.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.9	1.23	0.114	2.31	0.141	7.64	0.28	H
181	1	0.10	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.1	1.48	0.137	0.25	0.136	7.36	0.36	LMU-1
182	1	0.20	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.2	1.48	0.137	0.50	0.136	7.36	0.56	H
183	1	0.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.3	1.48	0.137	0.74	0.136	7.36	0.51	H
184	1	0.40	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.4	1.48	0.137	0.99	0.136	7.36	0.58	H
185	1	0.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.5	1.48	0.137	1.24	0.136	7.36	0.56	LMU-1
186	1	0.60	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.6	1.48	0.137	1.49	0.136	7.36	0.49	H
197	1	0.29	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	0.5	2.23	0.207	1.10	0.121	6.53	1.01	LMU-1

Versuch	Verhältnis			Molarität				Eingesetzte Mengen						Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	Nr.	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]		
198	1	0.35	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	0.6	2.23	0.207	1.32	0.121	6.53	1.05	LMU-1
199	1	0.41	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	0.7	2.23	0.207	1.54	0.121	6.53	1.02	LMU-1
200	1	0.53	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	0.9	2.23	0.207	1.98	0.121	6.53	0.92	LMU-1
201	1	0.34	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.5	1.98	0.184	1.14	0.126	6.80	0.88	LMU-1
202	1	0.41	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.6	1.98	0.184	1.37	0.126	6.80	0.88	LMU-1
203	1	0.48	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.7	1.98	0.184	1.60	0.126	6.80	0.93	LMU-1
204	1	0.62	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.9	1.98	0.184	2.06	0.126	6.80	0.78	LMU-1
205	1	1.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.9	1.23	0.114	2.31	0.141	7.64	0.34	H
217	1	0.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.1	1.71	0.159	0.24	0.131	7.10	0.55	H
218	1	0.17	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.2	1.71	0.159	0.48	0.131	7.10	0.76	LMU-1
219	1	0.25	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.3	1.71	0.159	0.72	0.131	7.10	0.76	LMU-1
220	1	0.33	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.4	1.71	0.159	0.96	0.131	7.10	0.72	LMU-1
221	1	0.42	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.5	1.71	0.159	1.19	0.131	7.10	0.74	LMU-1
222	1	0.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.6	1.71	0.159	1.43	0.131	7.10	0.68	LMU-1
223	1	0.58	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.7	1.71	0.159	1.67	0.131	7.10	0.69	LMU-1
224	1	0.75	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.9	1.71	0.159	2.15	0.131	7.10	0.62	LMU-1
225	1	0.70	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.7	1.48	0.137	1.73	0.136	7.36	0.47	LMU-1
226	1	0.90	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.9	1.48	0.137	2.23	0.136	7.36	0.44	LMU-1
237	1	0.65	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	1.1	2.23	0.207	2.41	0.121	6.53	1.01	LMU-1
238	1	0.76	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	1.3	2.23	0.207	2.85	0.121	6.53	0.97	LMU-1
239	1	0.88	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	1.5	2.23	0.207	3.29	0.121	6.53	0.99	LMU-1
240	1	1.06	0.19	32.7	1.53	0.17	1.70	1.8	2.23	0.207	3.95	0.121	6.53	0.92	LMU-1
241	1	0.76	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.1	1.98	0.184	2.52	0.126	6.80	0.81	LMU-1
242	1	0.90	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.3	1.98	0.184	2.97	0.126	6.80	0.83	LMU-1
243	1	1.03	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.5	1.98	0.184	3.43	0.126	6.80	0.76	LMU-1
244	1	1.24	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.8	1.98	0.184	4.12	0.126	6.80	0.73	LMU-1
245	1	0.92	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.1	1.71	0.159	2.63	0.131	7.10	0.65	LMU-1
246	1	1.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.3	1.71	0.159	3.11	0.131	7.10	0.59	LMU-1
247	1	1.38	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.1	1.23	0.114	2.83	0.141	7.64	0.35	H
248	1	1.63	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.3	1.23	0.114	3.34	0.141	7.64	0.35	H
249	1	1.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.5	1.23	0.114	3.85	0.141	7.64	0.34	H
250	1	2.25	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.8	1.23	0.114	4.62	0.141	7.64	0.32	H
251	1	1.10	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.1	1.48	0.137	2.72	0.136	7.36	0.56	LMU-1
252	1	1.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.3	1.48	0.137	3.22	0.136	7.36	0.47	H
253	1	1.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.5	1.48	0.137	3.71	0.136	7.36	0.46	H
254	1	1.80	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.8	1.48	0.137	4.46	0.136	7.36	0.45	H
255	1	1.25	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.5	1.71	0.159	3.58	0.131	7.10	0.65	LMU-1
256	1	1.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.8	1.71	0.159	4.30	0.131	7.10	0.61	H
297	1	1.00	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.0	1.48	0.137	2.48	0.136	7.36	0.47	LMU-1
298	1	0.95	0.31	52.9	0.95	0.105	1.05	1.0	1.54	0.143	2.45	0.135	7.29	0.53	LMU-1
299	1	0.91	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	1.0	1.60	0.148	2.43	0.134	7.23	0.54	LMU-1
300	1	0.87	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	1.0	1.66	0.154	2.41	0.133	7.16	0.59	LMU-1
301	1	0.83	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.0	1.71	0.159	2.39	0.131	7.10	0.64	LMU-1
302	1	0.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.3	1.48	0.137	0.74	0.136	7.36	0.50	H
303	1	0.29	0.31	52.9	0.95	0.105	1.05	0.3	1.54	0.143	0.74	0.135	7.29	0.58	H
304	1	0.27	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	0.3	1.60	0.148	0.73	0.134	7.23	0.63	LMU-1
305	1	0.26	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	0.3	1.66	0.154	0.72	0.133	7.16	0.67	LMU-1
306	1	0.25	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.3	1.71	0.159	0.72	0.131	7.10	0.67	LMU-1
355	1	0.91	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.5	0.89	0.082	1.35	0.148	8.02	0.13	H
356	1	0.21	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.3	1.98	0.184	0.69	0.126	6.80	0.83	LMU-1
357	1	0.76	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.1	1.98	0.184	2.52	0.126	6.80	0.78	LMU-1
358	1	1.03	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.5	1.98	0.184	3.43	0.126	6.80	0.78	LMU-1
422	1	0.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.1	1.71	0.159	0.24	0.131	7.10	0.44	H
423	1	1.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.3	1.71	0.159	3.11	0.131	7.10	0.62	LMU-1
424	1	1.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.8	1.71	0.159	4.30	0.131	7.10	0.63	LMU-1
425	1	0.95	0.79	132.2	0.38	0.038	0.42	0.4	0.70	0.059	1.11	0.152	8.23	n.b.	Lsg.
426	1	0.85	0.70	118.1	0.43	0.043	0.47	0.4	0.78	0.065	1.10	0.151	8.15	0.12	H
432	1	2.31	0.51	85.4	0.59	0.065	0.65	1.5	1.03	0.095	3.97	0.146	7.86	0.13	H
433	1	2.77	0.51	85.4	0.59	0.065	0.65	1.8	1.03	0.095	4.76	0.146	7.86	0.13	H
435	1	3.67	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	1.1	0.51	0.047	3.12	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
436	1	2.89	0.87	146.1	0.34	0.038	0.38	1.1	0.63	0.059	3.07	0.154	8.30	n.b.	Lsg.
437	1	2.34	0.70	118.1	0.42	0.047	0.47	1.1	0.77	0.071	3.01	0.151	8.15	n.b.	Lsg.
438	1	2.00	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.1	0.89	0.082	2.97	0.148	8.02	0.07	H

Tabelle A.6. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 90 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
109	34.4	19.7	17.2	13.0	39.8	39.4	39.7	39.8	H
131	33.2	19.1	16.5	12.4	38.3	38.3	38.0	37.7	H
132	33.4	19.2		12.5	38.6	38.4		38.1	H
133	30.9	17.9	15.8		35.7	35.9	36.4		H
134	31.6	18.4	15.8	12.7	36.5	36.8	36.4	38.8	H
135	32.0	18.6	16.0	12.2	37.0	37.2	37.0	37.3	H
136	32.4	18.7	16.3	12.9	37.4	37.3	37.5	39.3	H
137	32.9	19.0	16.9	12.7	38.0	37.9	38.9	38.7	H
138	33.1	19.1	16.5	12.5	38.3	38.2	38.2	38.3	H
149	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	a
150	35.3	18.7			n.b.	n.b.			LMU-1
151	35.6	19.2			n.b.	n.b.			LMU-1
152	35.1	17.9			n.b.	n.b.			LMU-1
153	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	a
154	35.2	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
156	35.3	18.5			n.b.	n.b.			LMU-1
157	31.0	17.9	15.3	12.6	35.8	35.9	35.2	38.5	H
158	31.6	18.2		12.3	36.4	36.5		37.6	H
159	30.8	17.8			35.6	35.6			H
160	30.6	17.8			35.3	35.6			H
162	31.5	18.2		12.6	36.4	36.5		38.5	H
163	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
164	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
165	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
177	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
178	32.6	19.0	16.5		37.7	37.9	38.1		H
179	34.4	19.8	17.4	13.1	39.7	39.6	40.1	40.1	H
180	35.1	20.3	17.5	13.2	40.6	40.6	40.5	40.3	H
181	35.4	18.9			n.b.	n.b.			LMU-1
182	32.9	19.0	16.4	12.3	38.0	38.0	37.9	37.4	H
183	32.6	18.8	16.4	12.4	37.6	37.7	37.8	37.7	H
184	33.8	19.5	16.9	12.8	39.0	39.0	39.0	39.0	H
185	34.9	18.3							LMU-1
186	34.6	20.0	17.3	13.2	40.0	40.0	40.0	40.3	H
197	35.2	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
198	35.5	18.1			n.b.	n.b.			LMU-1
199	35.4	18.4			n.b.	n.b.			LMU-1
200	35.6	19.4			n.b.	n.b.			LMU-1
201	35.2	18.1			n.b.	n.b.			LMU-1
202	35.3	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
203	34.7	18.8			n.b.	n.b.			LMU-1
204	35.4	18.4			n.b.	n.b.			LMU-1
205	35.3	20.3	17.7	13.3	40.7	40.6	40.8	40.7	H
217	35.9	21.1	18.4	13.7	41.5	42.2	42.4	41.8	H
218	33.8	18.0			n.b.	n.b.			LMU-1
219	34.6	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
220	34.5	17.9			n.b.	n.b.			LMU-1
221	34.8	18.8			n.b.	n.b.			LMU-1
222	34.8	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
223	34.2	18.4			n.b.	n.b.			LMU-1
224	34.9	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
225	34.7	18.4			n.b.	n.b.			LMU-1
226	34.7	18.2			n.b.	n.b.			LMU-1
237	35.5	18.6			n.b.	n.b.			LMU-1
238	35.5	18.9			n.b.	n.b.			LMU-1
239	35.3	19.1			n.b.	n.b.			LMU-1

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
240	36.8	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
241	35.2	18.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
242	35.9	18.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
243	35.2	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
244	36.3	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
245	35.7	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
246	35.7	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
247	35.9	20.1			41.4	40.2			H
248	35.0	20.3	17.8	13.5	40.5	40.7	41.1	41.1	H
249	35.5	20.5	17.9	13.5	41.0	41.1	41.3	41.4	H
250	36.5	20.9	18.2	13.7	42.1	41.7	42.0	41.7	H
251	35.2	18.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
252	36.6	20.8	18.3	13.7	42.3	41.5	42.2	41.8	H
253	35.6	20.6	18.0	13.5	41.1	41.1	41.7	41.2	H
254	35.9	20.6	18.0	13.5	41.5	41.1	41.7	41.3	H
255	35.9	18.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
256	36.2	20.6	18.3	13.6	41.8	41.3	42.2	41.6	H
297	35.5	18.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
298	35.4	19.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
299	34.0	18.5			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
300	35.4	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
301	35.9	18.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
302	33.2	19.2	16.7	12.6	38.4	38.4	38.6	38.3	H
303	34.5	20.0	17.2	13.5	39.8	40.1	39.7	41.1	H
304	34.7	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
305	34.0	18.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
306	34.4	18.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
355	31.1	18.0	15.8	12.0	36.0	36.0	36.6	36.7	H
356	34.7	18.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
357	35.4	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
358	35.8	19.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
422	36.0	20.5	17.9		41.6	41.1	41.3		H
423	35.9	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
424	36.3	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
425	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
426	31.1	17.9	15.5	11.9	36.0	35.7	35.9	36.4	H
432	35.5	20.4	17.8	13.5	40.9	40.8	41.2	41.1	H
433	35.9	20.6	18.0	13.5	41.4	41.3	41.6	41.3	H
435	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
436	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
437	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
438	35.0	20.1	17.5	13.3	40.4	40.3	40.5	40.5	H

D.2 Synthesefelddiagramme bei 110 °C

D.2.1 Reaktionsdauer zwei Tage

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C und einer Reaktionsdauer von zwei Tagen hergestellt wurden, zeigt Tabelle A.7, die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.8. Sämtliche Materialien wurden unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid synthetisiert. Bei den Versuchen 111, 118, 121, 126, 439, 440 sowie 441 konnte kein Produkt isoliert werden, da Tensid und Silicat in Lösung blieben.

Tabelle A.7. Zusammensetzungen aller Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis			Molalität				Eingesetzte Mengen						Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
99	1	0.71	0.47	79.3	0.63	0.070	0.70	0.5	1.10	0.102	1.31	0.144	7.78	0.13	H
111	1	0.33	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.1	0.51	0.047	0.28	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
112	1	0.18	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.1	0.89	0.082	0.27	0.148	8.02	0.22	H
113	1	0.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.1	1.23	0.114	0.26	0.141	7.64	0.30	H
114	1	0.10	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.1	1.48	0.137	0.25	0.136	7.36	0.42	LMU-1
115	1	0.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.1	1.71	0.159	0.24	0.131	7.10	0.42	LMU-1
116	1	0.07	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.1	1.98	0.184	0.23	0.126	6.80	0.56	LMU-1
117	1	0.06	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.1	2.23	0.207	0.22	0.121	6.53	0.60	a
118	1	1.33	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.4	0.51	0.047	1.14	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
119	1	0.36	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.2	0.89	0.082	0.54	0.148	8.02	0.15	H
120	1	0.25	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.2	1.23	0.114	0.51	0.141	7.64	0.34	H
121	1	0.67	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.2	0.51	0.047	0.57	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
122	1	0.20	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.2	1.48	0.137	0.50	0.136	7.36	0.42	C
123	1	0.17	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.2	1.71	0.159	0.48	0.131	7.10	0.63	LMU-1
124	1	0.14	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.2	1.98	0.184	0.46	0.126	6.80	0.72	LMU-1
125	1	0.12	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.2	2.23	0.207	0.44	0.121	6.53	0.89	LMU-1
126	1	1.00	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	0.3	0.51	0.047	0.85	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
127	1	0.55	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.3	0.89	0.082	0.81	0.148	8.02	0.05	H
128	1	0.38	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.3	1.23	0.114	0.77	0.141	7.64	0.30	H
129	1	0.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.3	1.48	0.137	0.74	0.136	7.36	0.48	H
130	1	0.25	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.3	1.71	0.159	0.72	0.131	7.10	0.74	LMU-1
139	1	0.21	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.3	1.98	0.184	0.69	0.126	6.80	0.87	LMU-1
140	1	0.28	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.4	1.98	0.184	0.92	0.126	6.80	0.83	LMU-1
141	1	0.34	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.5	1.98	0.184	1.14	0.126	6.80	0.80	LMU-1
142	1	0.41	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.6	1.98	0.184	1.37	0.126	6.80	0.76	LMU-1
143	1	0.48	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.7	1.98	0.184	1.60	0.126	6.80	0.72	LMU-1
144	1	0.18	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.3	2.23	0.207	0.66	0.121	6.53	0.98	LMU-1
145	1	0.24	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.4	2.23	0.207	0.88	0.121	6.53	0.96	LMU-1
146	1	0.29	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.5	2.23	0.207	1.10	0.121	6.53	0.95	LMU-1
147	1	0.35	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.6	2.23	0.207	1.32	0.121	6.53	0.93	LMU-1
148	1	0.41	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.7	2.23	0.207	1.54	0.121	6.53	0.92	LMU-1
167	1	0.53	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.9	2.23	0.207	1.98	0.121	6.53	0.87	LMU-1
168	1	0.65	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.1	2.23	0.207	2.41	0.121	6.53	0.68	LMU-1
169	1	0.62	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.9	1.98	0.184	2.06	0.126	6.80	0.68	LMU-1
170	1	0.76	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.1	1.98	0.184	2.52	0.126	6.80	0.62	LMU-1
171	1	0.33	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.4	1.71	0.159	0.96	0.131	7.10	0.76	LMU-1
172	1	0.42	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.5	1.71	0.159	1.19	0.131	7.10	0.76	LMU-1

Versuch	Verhältnis				Molalität			Eingesetzte Mengen					Ausbeute	Struktur	
	Nr.	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr			KOH [g]
173	1	0.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.6	1.71	0.159	1.43	0.131	7.10	0.63	LMU-1
174	1	0.58	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.7	1.71	0.159	1.67	0.131	7.10	0.68	LMU-1
187	1	0.50	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.4	1.23	0.114	1.03	0.141	7.64	0.32	H
188	1	0.63	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.5	1.23	0.114	1.28	0.141	7.64	0.38	H
189	1	0.75	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.6	1.23	0.114	1.54	0.141	7.64	0.30	H
190	1	0.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.7	1.23	0.114	1.80	0.141	7.64	0.33	H
191	1	1.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.9	1.23	0.114	2.31	0.141	7.64	0.30	H
192	1	0.40	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.4	1.48	0.137	0.99	0.136	7.36	0.60	H
193	1	0.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.5	1.48	0.137	1.24	0.136	7.36	0.55	H
194	1	0.60	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.6	1.48	0.137	1.49	0.136	7.36	0.47	H
195	1	0.70	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.7	1.48	0.137	1.73	0.136	7.36	0.46	H
196	1	0.90	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.9	1.48	0.137	2.23	0.136	7.36	0.43	H
207	1	0.75	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.9	1.71	0.159	2.15	0.131	7.10	0.58	LMU-1
208	1	0.92	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.1	1.71	0.159	2.63	0.131	7.10	0.51	LMU-1
209	1	1.10	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.1	1.48	0.137	2.72	0.136	7.36	0.36	H
210	1	1.38	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.1	1.23	0.114	2.83	0.141	7.64	0.21	H
211	1	0.73	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.4	0.89	0.082	1.08	0.148	8.02	0.15	H
212	1	0.91	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.5	0.89	0.082	1.35	0.148	8.02	0.10	H
213	1	1.09	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.6	0.89	0.082	1.62	0.148	8.02	0.12	H
214	1	1.27	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.7	0.89	0.082	1.89	0.148	8.02	0.09	H
215	1	1.64	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.9	0.89	0.082	2.43	0.148	8.02	0.07	H
216	1	2.00	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.1	0.89	0.082	2.97	0.148	8.02	0.02	H
227	1	1.63	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.3	1.23	0.114	3.34	0.141	7.64	0.24	H
228	1	1.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.5	1.23	0.114	3.85	0.141	7.64	0.20	H
229	1	1.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.3	1.48	0.137	3.22	0.136	7.36	0.35	H
230	1	1.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.5	1.48	0.137	3.71	0.136	7.36	0.30	H
231	1	1.08	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.3	1.71	0.159	3.11	0.131	7.10	0.50	LMU-1
232	1	1.25	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.5	1.71	0.159	3.58	0.131	7.10	0.45	LMU-1
233	1	0.90	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.3	1.98	0.184	2.97	0.126	6.80	0.65	LMU-1
234	1	1.03	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.5	1.98	0.184	3.43	0.126	6.80	0.60	LMU-1
235	1	0.76	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.3	2.23	0.207	2.85	0.121	6.53	0.79	LMU-1
236	1	0.88	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.5	2.23	0.207	3.29	0.121	6.53	0.81	LMU-1
257	1	2.25	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.8	1.23	0.114	4.62	0.141	7.64	0.10	H
258	1	1.80	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.8	1.48	0.137	4.46	0.136	7.36	0.18	H
259	1	1.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.8	1.71	0.159	4.30	0.131	7.10	0.34	H
260	1	1.24	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.8	1.98	0.184	4.12	0.126	6.80	0.61	LMU-1
261	1	1.06	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.8	2.23	0.207	3.95	0.121	6.53	0.72	LMU-1
262	1	2.36	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.3	0.89	0.082	3.51	0.148	8.02	0.08	H
263	1	0.21	0.35	58.4	0.86	0.095	0.95	0.2	1.42	0.132	0.50	0.138	7.43	0.61	H
264	1	0.19	0.31	52.9	0.95	0.105	1.05	0.2	1.54	0.143	0.49	0.135	7.29	0.67	C
265	1	0.25	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.3	1.48	0.137	0.62	0.136	7.36	0.67	C
266	1	0.15	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.2	1.48	0.137	0.37	0.136	7.36	0.61	LMU-1
267	1	0.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.5	1.48	0.137	1.24	0.136	7.36	0.50	LMU-1
268	1	0.48	0.31	52.9	0.95	0.105	1.05	0.5	1.54	0.143	1.23	0.135	7.29	0.44	LMU-1
269	1	0.45	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	0.5	1.60	0.148	1.22	0.134	7.23	0.55	LMU-1
270	1	0.43	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	0.5	1.66	0.154	1.20	0.133	7.16	0.71	LMU-1
271	1	0.42	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.5	1.71	0.159	1.19	0.131	7.10	0.65	LMU-1
274	1	0.28	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.4	1.98	0.184	0.92	0.126	6.80	0.83	LMU-1
287	1	1.00	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.0	1.48	0.137	2.48	0.136	7.36	0.41	H
288	1	0.95	0.31	52.9	0.95	0.105	1.05	1.0	1.54	0.143	2.45	0.135	7.29	0.39	H
289	1	0.91	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	1.0	1.60	0.148	2.43	0.134	7.23	0.47	LMU-1
290	1	0.87	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	1.0	1.66	0.154	2.41	0.133	7.16	0.52	LMU-1
291	1	0.83	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.0	1.71	0.159	2.39	0.131	7.10	0.59	LMU-1
294	1	0.78	0.23	38.3	0.81	0.090	0.90	0.6	1.36	0.126	1.51	0.139	7.50	0.31	H
317	1	0.87	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	1.0	1.66	0.154	2.41	0.133	7.16	0.44	LMU-1
318	1	0.53	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.9	2.23	0.207	1.98	0.121	6.53	0.81	LMU-1
323	1	0.91	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	1.0	1.60	0.148	2.43	0.134	7.23	0.39	LMU-1
324	1	0.87	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	1.0	1.66	0.154	2.41	0.133	7.16	0.45	LMU-1
327	1	0.43	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	0.5	1.66	0.154	1.20	0.133	7.16	0.57	LMU-1

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
330	1	1.06	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.8	2.23	0.207	3.95	0.121	6.53	0.63	LMU-1
405	1	0.63	0.35	58.4	0.86	0.095	0.95	0.6	5.83	0.542	6.16	0.565	30.53	2.05	H
406	1	0.28	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	0.4	8.15	0.757	3.76	0.518	27.96	3.91	LMU-1
409	1	0.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.7	1.23	0.114	1.80	0.141	7.64	0.32	H
417	1	1.24	0.23	38.3	1.31	0.145	1.45	1.8	1.98	0.184	4.12	0.126	6.80	0.59	LMU-1
419	1	0.85	0.70	118.1	0.43	0.043	0.47	0.4	0.78	0.065	1.10	0.151	8.15	0.18	H
420	1	2.73	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.5	0.89	0.082	4.05	0.148	8.02	0.04	H
421	1	3.27	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.8	0.89	0.082	4.85	0.148	8.02	0.01	H
439	1	4.00	1.10	185.0	0.27	0.030	0.30	1.2	0.51	0.047	3.41	0.156	8.44	n.b.	Lsg.
440	1	3.16	0.87	146.0	0.34	0.038	0.38	1.2	0.63	0.059	3.35	0.154	8.30	n.b.	Lsg.
441	1	2.55	0.70	118.1	0.42	0.047	0.47	1.2	0.77	0.071	3.29	0.151	8.15	n.b.	Lsg.
442	1	2.18	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	1.2	0.89	0.082	3.24	0.148	8.02	0.003	H
443	1	1.85	0.51	85.4	0.59	0.065	0.65	1.2	1.03	0.095	3.17	0.146	7.86	0.06	H

Tabelle A.8. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
99	35.2	20.3		13.2	40.6	40.5		40.5	H
111	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
112	31.9	18.4	16.0	12.1	36.9	36.8	37.0	37.0	H
113	35.2	20.4	17.8	13.5	40.7	40.7	41.2	41.3	H
114	36.2	18.8			n.b.	n.b.			LMU-1
115	36.6	20.3			n.b.	n.b.			LMU-1
116	36.8	18.7			n.b.	n.b.			LMU-1
117	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	a
118	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
119	32.1	18.7	16.3	12.2	37.1	37.3	37.7	37.2	H
120	32.9	19.0	16.5	12.6	38.0	38.1	38.2	38.5	H
121	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
122	35.1	30.6		18.4	86.0	86.7		86.5	C
123	35.2	18.6			n.b.	n.b.			LMU-1
124	35.3	18.0			n.b.	n.b.			LMU-1
125	36.7	19.2			n.b.	n.b.			LMU-1
126	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
127	32.3	18.6	16.3	12.2	37.3	37.1	37.7	37.3	H
128	33.3	19.1		12.7	38.5	38.3		38.9	H
129	35.3	20.2	18.4	13.4	40.8	40.4	42.5	40.9	H
130	35.5	18.7			n.b.	n.b.			LMU-1
139	36.0	17.6			n.b.	n.b.			LMU-1
140	36.0	18.4			n.b.	n.b.			LMU-1
141	36.0	19.2			n.b.	n.b.			LMU-1
142	36.7	18.6			n.b.	n.b.			LMU-1
143	36.5	18.9			n.b.	n.b.			LMU-1
144	36.5	18.6			n.b.	n.b.			LMU-1
145	36.7	18.5			n.b.	n.b.			LMU-1
146	36.8	18.9			n.b.	n.b.			LMU-1
147	37.0	18.8			n.b.	n.b.			LMU-1
148	36.5	19.4			n.b.	n.b.			LMU-1
167	36.5	19.9			n.b.	n.b.			LMU-1
168	37.6	20.2			n.b.	n.b.			LMU-1

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
169	37.0	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
170	37.3	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
171	35.5	18.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
172	35.6	19.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
173	36.1	19.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
174	36.5	19.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
187	34.9	20.1	17.7	13.3	40.3	40.2	40.9	40.6	H
188	34.9	20.1	17.7	13.1	40.3	40.1	40.8	40.1	H
189	35.6	20.6	18.0	13.5	41.1	41.2	41.5	41.4	H
190	36.7	21.2	18.5	13.9	42.4	42.3	42.6	42.5	H
191	36.8	21.3	18.5	14.1	42.5	42.7	42.8	42.9	H
192	36.6	20.9	18.2	13.9	42.3	41.9	42.1	42.5	H
193	36.5	21.0	18.4	13.8	42.1	42.1	42.4	42.2	H
194	36.6	21.2	18.4	13.9	42.3	42.4	42.6	42.5	H
195	36.5	21.1	18.4	13.8	42.2	42.2	42.5	42.1	H
196	37.1	21.4	18.6	14.1	42.8	42.8	43.1	43.1	H
207	36.6	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
208	36.6	19.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
209	37.4	21.6	19.0	14.3	43.2	43.2	43.8	43.6	H
210	36.8	21.3	18.5	13.9	42.5	42.6	42.6	42.5	H
211	32.5	18.8	16.4	12.5	37.6	37.7	37.8	38.2	H
212	33.9	19.5	17.1	12.9	39.2	38.9	39.5	39.3	H
213	34.7	20.1	17.5	12.7	40.0	40.1	40.4	38.9	H
214	35.2	20.3	17.7	13.5	40.6	40.6	41.0	41.1	H
215	35.6	20.7	18.1	13.6	41.1	41.4	41.7	41.5	H
216	36.2	21.0	18.3	13.9	41.8	42.0	42.4	42.5	H
227	37.5	21.6	18.8	14.2	43.3	43.2	43.4	43.4	H
228	37.5	21.8	19.0	14.3	43.3	43.5	43.8	43.6	H
229	37.4	21.7	18.9	14.3	43.2	43.4	43.6	43.7	H
230	37.7	21.8	18.9	14.2	43.5	43.6	43.7	43.5	H
231	37.2	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
232	37.5	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
233	37.0	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
234	37.6	20.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
235	37.2	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
236	36.9	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
257	37.6	21.8	19.0	14.3	43.5	43.6	43.9	43.8	H
258	37.8	21.9	19.0	14.4	43.7	43.8	43.9	43.8	H
259	37.4	21.8	18.9	14.2	43.2	43.5	43.7	43.5	H
260	37.8	20.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
261	38.1	19.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
262	37.2	21.6	18.8	14.2	43.0	43.3	43.4	43.3	H
263	34.2	19.4	16.9	12.6	39.5	38.9	39.1	38.5	H
264	35.6	31.1		18.6	87.1	88.1		87.4	C
265	35.4	30.5	19.4	18.3	86.6	86.4	86.9	85.6	C
266	35.1	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
267	35.9	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
268	36.4	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
269	36.0	18.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
271	35.4	18.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
274	36.2	19.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
287	37.5	21.7	18.9	14.2	43.3	43.4	43.7	43.5	H
288	37.6	21.8	19.0	14.3	43.4	43.6	43.8	43.6	H
289	36.8	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
290	36.6	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
291	37.0	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
294	35.1	20.3	17.6	13.4	40.5	40.6	40.8	40.9	H
317	36.9	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
318	37.3	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
323	36.6	19.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
324	36.8	19.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
327	36.3	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
330	37.6	19.8			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
405	36.2	20.9	18.2	13.7	41.8	41.7	42.1	41.8	H
406	36.0	18.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
409	35.9	20.7	18.1	13.6	41.4	41.4	41.8	41.4	H
417	37.8	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
419	32.6	18.8	16.5	12.7	37.7	37.7	38.2	38.9	H
420	36.7	21.2	18.5	13.8	42.4	42.5	42.8	42.2	H
421	37.4	21.6	19.1	14.3	43.2	43.2	44.1	43.8	H
439	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
440	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
441	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
442	36.4	21.3	18.5	14.1	42.0	42.5	42.6	43.1	H
443	37.0	21.4	18.7	14.0	42.8	42.8	43.1	42.9	H

D.2.2 Reaktionsdauer vier Tage

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C und einer Reaktionsdauer von vier Tagen hergestellt wurden, zeigt Tabelle A.9, die zugehörigen Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.10. Sämtliche Materialien wurden unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid synthetisiert. Bei den Versuchen JB 28, JB 58, JB 59 sowie JB 68 konnte kein Produkt isoliert werden, da Tensid und Silicat in Lösung blieben.

Tabelle A.9. Zusammensetzungen aller Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
JB 1-2	1	0.17	0.55	92.5	0.54	0.06	0.40	0.10	0.96	0.089	0.27	0.147	7.94	0.09	H
JB 2	1	1.00	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	0.60	0.96	0.089	1.60	0.147	7.94	0.18	C
JB 3	1	0.25	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	0.20	1.23	0.114	0.51	0.141	7.64	0.45	C
JB 4	1	0.25	0.33	55.5	0.90	0.10	1.00	0.25	1.48	0.137	0.62	0.136	7.36	0.59	C
JB 5	1	0.36	0.30	50.5	0.99	0.11	1.10	0.40	1.60	0.148	0.97	0.134	7.23	0.70	C
JB 6	1	0.50	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.60	1.71	0.159	1.43	0.131	7.10	0.72	LMU-1
JB 007	1	0.50	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	0.30	0.96	0.089	0.80	0.147	7.94	0.24	C
JB 8	1	0.17	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	0.10	0.96	0.089	0.27	0.147	7.94	0.47	H
JB 9	1	0.50	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	0.40	1.23	0.114	1.03	0.141	7.64	0.49	C
JB 10	1	0.67	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.60	1.36	0.126	1.51	0.139	7.50	0.19	C
JB 11	1	1.33	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	0.80	0.96	0.089	2.14	0.147	7.94	0.17	H
JB 12	1	1.83	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	1.10	0.96	0.089	2.94	0.147	7.94	0.19	C
JB 13	1	1.00	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.90	1.36	0.126	2.27	0.139	7.50	0.43	C

Versuch	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	Nr.	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr	KOH [g]		
JB 14	1	0.11	0.35	58.4	0.86	0.10	0.95	0.10	1.42	0.132	0.25	0.138	7.43	0.46	LMU-1
JB 15	1	0.13	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.15	1.71	0.159	0.36	0.131	7.10	0.70	LMU-1
JB 16-1	1	1.12	0.39	65.3	0.77	0.09	0.85	0.95	1.29	0.120	2.42	0.140	7.57	0.17	C
JB 16-2	1	1.12	0.39	65.3	0.77	0.09	0.85	0.95	1.29	0.120	2.42	0.140	7.57	0.17	H
JB 17	1	0.73	0.30	50.5	0.99	0.11	1.10	0.80	1.60	0.148	1.95	0.134	7.23	0.19	C
JB 18	1	0.31	0.25	42.7	1.17	0.13	1.30	0.40	1.82	0.169	0.94	0.129	6.98	0.43	C
JB 19	1	0.64	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	0.90	1.93	0.179	2.08	0.127	6.86	0.46	LMU-1
JB 20	1	0.38	0.21	34.7	1.44	0.16	1.60	0.60	2.13	0.198	1.34	0.123	6.63	0.70	LMU-1
JB 21	1	3.00	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	1.80	0.96	0.089	4.81	0.147	7.94	0.09	H
JB 22	1	1.63	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	1.30	1.23	0.114	3.34	0.141	7.64	0.29	H
JB 23	1	1.60	0.33	55.5	0.90	0.10	1.00	1.60	1.48	0.137	3.96	0.136	7.36	0.12	H
JB 24	1	1.00	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	1.20	1.71	0.159	2.87	0.131	7.10	0.44	LMU-1
JB 25	1	0.93	0.22	37.0	1.35	0.15	1.50	1.40	2.03	0.189	3.18	0.125	6.74	0.32	LMU-1
JB 27	1	0.60	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.30	0.81	0.076	0.82	0.150	8.10	0.09	H
JB 28	1	1.00	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.50	0.81	0.076	1.36	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
JB 29	1	0.13	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	0.10	1.23	0.114	0.26	0.141	7.64	0.43	C
JB 30	1	0.07	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	0.10	1.93	0.179	0.23	0.127	6.86	0.64	LMU-1
JB 31	1	0.10	0.33	55.5	0.90	0.10	1.00	0.10	1.48	0.137	0.25	0.136	7.36	0.51	LMU-1
JB 32	1	1.10	0.33	55.5	0.90	0.10	1.00	1.10	1.48	0.137	2.72	0.136	7.36	0.44	H
JB 33	1	0.08	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.10	1.71	0.159	0.24	0.131	7.10	0.63	LMU-1
JB 34	1	0.25	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.30	1.71	0.159	0.72	0.131	7.10	0.86	C
JB 35	1	0.17	0.22	37.0	1.35	0.15	1.50	0.25	2.03	0.189	0.57	0.125	6.74	0.98	LMU-1
JB 36	1	0.57	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	0.40	1.10	0.102	1.05	0.144	7.78	0.28	C
JB 37	1	0.11	0.18	30.8	1.62	0.18	1.80	0.20	2.32	0.216	0.43	0.119	6.42	0.97	LMU-1
JB 38	1	0.24	0.17	29.2	1.71	0.19	1.90	0.45	2.41	0.224	0.96	0.117	6.32	1.06	LMU-1
JB 39	1	0.60	0.26	44.4	1.13	0.13	1.25	0.75	1.77	0.164	1.78	0.130	7.04	0.74	LMU-1
JB 40	1	1.21	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	0.85	1.10	0.102	2.23	0.144	7.78	0.18	C
JB 41	1	0.06	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.05	1.36	0.126	0.13	0.139	7.50	0.35	a
JB 42	1	0.17	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.15	1.36	0.126	0.38	0.139	7.50	0.55	C
JB 43	1	0.27	0.30	50.5	0.99	0.11	1.10	0.30	1.60	0.148	0.73	0.134	7.23	0.82	C
JB 44	1	0.87	0.29	48.3	1.04	0.12	1.15	1.00	1.66	0.154	2.41	0.133	7.16	0.41	LMU-1
JB 45	1	0.94	0.39	65.3	0.77	0.09	0.85	0.80	1.29	0.120	2.04	0.140	7.57	0.43	C
JB 46	1	1.30	0.29	48.3	1.04	0.12	1.15	1.50	1.66	0.154	3.61	0.133	7.16	0.34	H
JB 47	1	1.36	0.26	44.4	1.13	0.13	1.25	1.70	1.77	0.164	4.03	0.130	7.04	0.40	H
JB 48	1	2.17	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	1.30	0.96	0.089	3.47	0.147	7.94	0.03	H
JB 49	1	0.44	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.40	1.36	0.126	1.01	0.139	7.50	0.58	C
JB 50	1	0.40	0.44	74.0	0.68	0.08	0.75	0.30	1.16	0.108	0.78	0.143	7.71	0.43	C
JB 51	1	1.38	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	1.10	1.23	0.114	2.83	0.141	7.64	0.31	H
JB 52	1	1.12	0.39	65.3	0.77	0.09	0.85	0.95	1.29	0.120	2.42	0.140	7.57	0.41	H
JB 53	1	0.17	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.20	1.71	0.159	0.48	0.131	7.10	0.80	C
JB 54	1	0.40	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.20	0.81	0.076	0.54	0.150	8.10	0.10	H
JB 55	1	0.55	0.30	50.5	0.99	0.11	1.10	0.60	1.60	0.148	1.46	0.134	7.23	0.72	C
JB 56	1	0.64	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	0.90	1.93	0.179	2.08	0.127	6.86	0.46	LMU-1
JB 57-2	1	0.27	0.25	42.7	1.17	0.13	1.30	0.35	1.82	0.169	0.82	0.129	6.98	3.36	C
JB 58	1	1.90	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.95	0.81	0.076	2.59	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
JB 59	1	3.10	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	1.55	0.81	0.076	4.22	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
JB 60	1	0.36	0.60	100.9	0.50	0.06	0.55	0.20	0.89	0.082	0.54	0.148	8.02	0.20	H
JB 61	1	0.90	0.33	55.5	0.90	0.10	1.00	0.90	1.48	0.137	2.23	0.136	7.36	0.29	C
JB 62	1	0.79	0.35	58.4	0.86	0.10	0.95	0.75	1.42	0.132	1.87	0.138	7.43	0.29	C
JB 63	1	1.17	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	1.40	1.71	0.159	3.34	0.131	7.10	0.33	H
JB 64	1	1.50	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	1.80	1.71	0.159	4.30	0.131	7.10	0.34	H
JB 65	1	1.71	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	1.20	1.10	0.102	3.14	0.144	7.78	0.17	H
JB 66	1	0.63	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	0.50	1.23	0.114	1.28	0.141	7.64	0.01	C
JB 67	1	0.80	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.40	0.81	0.076	1.09	0.150	8.10	0.43	C
JB 68	1	0.75	0.83	138.8	0.36	0.04	0.40	0.30	0.66	0.062	0.83	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
JB 69	1	1.05	0.30	38.3	0.99	0.11	1.10	1.15	1.98	0.184	2.63	0.126	6.80	0.43	H
JB 70	1	0.96	0.24	41.1	1.22	0.14	1.35	1.30	1.88	0.174	3.03	0.128	6.92	0.43	LMU-1
JB 71	1	1.29	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	1.80	1.93	0.179	4.15	0.127	6.86	0.39	H
JB 72	1	1.15	0.25	42.7	1.17	0.13	1.30	1.50	1.82	0.169	3.52	0.129	6.98	0.33	LMU-1

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
JB 73	1	0.75	0.28	46.3	1.08	0.12	1.20	0.90	1.71	0.159	2.15	0.131	7.10	0.41	LMU-1
JB 74	1	0.21	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	0.30	1.93	0.179	0.69	0.127	6.86	1.03	LMU-1
JB 75	1	0.36	0.24	39.6	1.26	0.14	1.40	0.50	1.93	0.179	1.15	0.127	6.86	0.90	LMU-1
JB 76	1	0.05	0.17	29.2	1.71	0.19	1.90	0.10	2.41	0.224	0.21	0.117	6.32	0.93	LMU-1
JB 78	1	0.14	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	0.10	1.10	0.102	0.26	0.144	7.78	0.38	C
JB 79	1	0.08	0.55	92.5	0.54	0.06	0.60	0.05	0.96	0.089	0.13	0.147	7.94	0.83	C
JB 80	1	0.07	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	0.05	1.10	0.102	0.13	0.144	7.78	0.97	LMU-1
JB 81	1	0.06	0.41	69.4	0.72	0.08	0.80	0.05	1.23	0.114	0.13	0.141	7.64	1.38	LMU-1
JB 82	1	0.06	0.37	61.7	0.81	0.09	0.90	0.05	5.57	0.518	0.52	0.571	30.82	1.53	LMU-1
JB 83	1	0.03	0.22	37.0	1.35	0.15	1.50	0.05	8.36	0.777	0.47	0.513	27.73	2.79	a
JB 84	1	1.07	0.22	37.0	1.35	0.15	1.50	1.60	2.03	0.189	3.63	0.125	6.74	0.36	LMU-1
JB 85	1	1.20	0.22	37.0	1.35	0.15	1.50	1.80	2.03	0.189	4.08	0.125	6.74	0.31	LMU-1
JB 86	1	1.13	0.21	34.7	1.44	0.16	1.60	1.80	2.13	0.198	4.02	0.123	6.63	0.34	LMU-1
JB 87	1	0.29	0.47	79.3	0.63	0.07	0.70	0.20	1.10	0.102	0.52	0.144	7.78	0.31	C
JB 88	1	0.20	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.10	0.81	0.076	0.27	0.150	8.10	0.18	H
JB 89	1	0.10	0.66	111.0	0.45	0.05	0.50	0.05	0.81	0.076	0.14	0.150	8.10	0.08	H
JB 90	1	0.33	0.73	123.4	0.41	0.05	0.45	0.15	0.74	0.069	0.41	0.151	8.18	0.08	H
JB 91	1	0.27	0.60	100.9	0.50	0.06	0.55	0.15	0.89	0.082	0.40	0.148	8.02	0.21	H
JB 92	1	0.23	0.51	85.4	0.59	0.07	0.65	0.15	1.03	0.095	0.40	0.146	7.86	0.28	C + H

Tabelle A.10. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 110 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
JB 1-2	36.1	20.5			41.7	41.1			H
JB 2	36.6	31.6	20.0	19.1	89.7	89.3	89.3	89.4	C
JB 3	35.8	31.1	19.4	18.7	87.7	87.8	86.9	87.5	C
JB 4	36.2	31.4	19.7	18.9	88.7	88.8	88.1	88.6	C
JB 5	36.6	31.7	20.0	19.0	89.7	89.7	89.4	89.1	C
JB 6	38.0	19.2			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 007	36.3	31.7	19.7	18.9	88.9	89.7	88.1	88.6	C
JB 8	34.1	19.7			39.4	39.4			H
JB 9	36.6	31.7	20.0	19.0	89.7	89.7	89.4	89.1	C
JB 10	36.8	31.9	24.0	22.4	90.1	90.2	107.3	105.1	C
JB 11-2	37.2	21.5	18.6		43.0	43.0	42.9		H
JB 12	36.6	31.4	20.0	19.1	89.7	88.8	89.4	89.6	C
JB 13	36.8	31.8	20.0	19.1	90.1	89.9	89.4	89.6	C
JB 14	37.4	19.9			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 15	37.0	19.6			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 16-1	37.6	32.3	20.2	19.1	92.2	91.2	90.2	89.7	C
JB 16-2	37.6	21.7		14.2	43.5	43.4		43.5	H
JB 17	37.0	32.1	20.1	19.2	90.6	90.7	89.8	90.1	C
JB 18	36.6	31.7	20.0	19.0	89.7	89.5	89.4	89.3	C
JB 19	38.6	20.0			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 20	39.1	20.0			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 21	38.9	22.3	19.5	14.6	44.9	44.7	45.1	44.6	H
JB 22	38.4	22.1	19.1	14.4	44.3	44.2	44.2	44.1	H
JB 23	39.2	22.6	19.5	14.7	45.3	45.1	45.1	45.0	H
JB 24	38.9	19.5			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 25	39.5	20.3			n.b.	n.b.			LMU-1

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
JB 27	31.4	18.12			36.3	36.2			H
JB 28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
JB 29	36.0	31.1	19.4	18.8	88.2	88.0	86.8	88.1	C
JB 30	37.9	20.9			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 31	37.5	19.8			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 32	38.5	22.1	19.2	14.5	44.5	44.2	44.3	44.3	H
JB 33	37.8	20.0			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 34	37.0	32.0	20.0	19.2	90.7	90.5	89.4	90.1	C
JB 35	38.1	19.8			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 36	36.1	31.3	19.6	18.8	88.5	88.5	87.7	88.1	C
JB 37	38.6	19.8			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 38	38.7	20.1			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 39	38.2	20.3			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 40	36.4	31.5	19.9	19.0	89.3	89.2	88.8	89.0	C
JB 41	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	a
JB 42	36.2	31.4	19.6	18.8	88.6	88.9	87.4	88.2	C
JB 43	37.0	32.2	20.1	19.2	90.6	90.9	89.8	90.1	C
JB 44	39.3	19.6			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 45	36.7	31.8	20.0	19.1	89.9	89.9	89.4	89.6	C
JB 46	38.7	22.2	19.2	14.8	44.7	44.4	44.3	45.1	H
JB 47	39.1	22.5	19.4	14.7	45.2	44.9	44.8	44.8	H
JB 48	36.8	21.2	18.2	14.0	42.5	42.4	42.1	42.7	H
JB 49	36.7	31.8	20.0	19.1	89.9	89.9	89.2	89.6	C
JB 50	36.3	31.4	19.8	18.9	88.9	88.7	88.4	88.6	C
JB 51	37.6	21.8			43.4	43.6			H
JB 52	37.6	21.6	18.8	14.1	43.4	43.3	43.3	43.2	H
JB 53	36.7	32.0		19.1	89.9	90.4		89.8	C
JB 54	32.3	18.7			37.2	37.4			H
JB 55	36.8	31.8	20.0	19.0	90.1	90.1	89.3	89.2	C
JB 56	38.9	19.8			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 57-2	36.9	31.9	20.0	19.2	90.3	90.1	89.3	90.0	C
JB 58	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
JB 59	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
JB 60	32.8	18.9			37.8	37.7			H
JB 61	36.9	31.9	20.0	19.1	90.3	90.2	89.4	89.5	C
JB 62	36.5	31.5	19.8	18.9	89.3	89.2	88.4	88.7	C
JB 63	39.3	22.6	19.5	14.8	45.4	45.1	45.1	45.1	H
JB 64	38.8	22.2	19.3	14.5	44.8	44.4	44.5	44.4	H
JB 65	37.0	21.3	18.5	14.3	42.7	42.6	42.7	43.5	H
JB 66	35.8	30.8			87.8	87.1			C
JB 67	36.5	31.6	19.8	19.0	89.4	89.4	88.3	89.0	C
JB 68	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lsg.
JB 69	37.9	21.8	18.8	14.2	43.7	43.5	43.5	43.4	H
JB 70	39.2	19.7			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 71	39.4	22.6	20.1	14.8	45.5	45.2	46.4	45.2	H
JB 72	39.1	19.8			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 73	38.5	19.6			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 74	36.8	19.0			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 75	37.6	19.4			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 76	36.8	20.3			n.b.	n.b.			LMU-1
JB 78	34.4	19.8			39.8	39.5			C
JB 79	35.6	30.9	19.4	18.6	87.2	87.3	86.8	87.1	C

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
JB 80	36.6	19.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 81	37.0	19.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 82	37.1	19.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 83	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	a
JB 84	38.8	20.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 85	38.3	19.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 86	38.9	20.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
JB 87	34.7	30.2	18.3		84.9	85.5	81.8		C
JB 88	33.1	19.1			38.2	38.3			H
JB 89	33.4	19.1			38.5	38.2			H
JB 90	35.4	20.7			40.9	41.4			H
JB 91	33.9	20.2			39.1	40.4			H
JB 92	34.3	32.0	18.3		84.0	90.5	81.8		C
JB 92	34.3		18.3		39.6		42.3		H

D.3 Synthesefelddiagramm bei 130 °C

Die Zusammensetzungen aller Ansätze, die für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C hergestellt wurden, sind in Tabelle A.11 aufgelistet, die entsprechenden Netzebenenabstände und Gitterkonstanten finden sich in Tabelle A.12. Die Synthesedauer für die unter Verwendung von 0.33 M KOH und mit C₁₄TMABr als Tensid dargestellten Materialien betrug zwei Tage. Bei den Versuchen 480, 481 und 482 konnte kein Produkt isoliert werden, da Tensid und Silicat in Lösung blieben.

Tabelle A.11. Zusammensetzungen aller Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C.

Versuch Nr.	Verhältnis					Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]			
444	1	0.12	0.39	65.3	0.77	0.085	0.85	0.10	1.29	0.120	0.25	0.140	7.57	0.38	LMU-1	
445	1	0.24	0.39	65.3	0.77	0.085	0.85	0.20	1.29	0.120	0.51	0.140	7.57	0.53	C	
446	1	0.35	0.39	65.3	0.77	0.085	0.85	0.30	1.29	0.120	0.76	0.140	7.57	0.47	C	
447	1	0.47	0.39	65.3	0.77	0.085	0.85	0.40	1.29	0.120	1.02	0.140	7.57	0.47	C	
449	1	0.20	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.20	1.48	0.137	0.50	0.136	7.36	0.60	C	
450	1	0.30	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.30	1.48	0.137	0.74	0.136	7.36	0.55	C	
451	1	0.40	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.40	1.48	0.137	0.99	0.136	7.36	0.62	C	
452	1	0.09	0.29	48.1	1.04	0.115	1.15	0.10	1.66	0.154	0.24	0.133	7.16	0.49	LMU-1	
454	1	0.26	0.29	48.1	1.04	0.115	1.15	0.30	1.66	0.154	0.72	0.133	7.16	0.65	H	
455	1	0.35	0.29	48.1	1.04	0.115	1.15	0.40	1.66	0.154	0.96	0.133	7.16	0.56	H	
456	1	0.14	0.24	39.6	1.26	0.140	1.40	0.20	1.93	0.179	0.46	0.127	6.86	0.69	LMU-1	
457	1	0.29	0.24	39.6	1.26	0.140	1.40	0.40	1.93	0.179	0.92	0.127	6.86	0.68	H	
458	1	0.19	0.21	34.7	1.44	0.160	1.60	0.30	2.13	0.198	0.67	0.123	6.63	0.70	LMU-1	
459	1	0.29	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.50	2.23	0.207	1.10	0.121	6.53	0.79	LMU-1/a	
460	1	0.53	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.90	2.23	0.207	1.98	0.121	6.53	0.76	LMU-1/a	
461	1	1.06	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.80	2.23	0.207	3.95	0.121	6.53	0.55	LMU-1/a	
462	1	0.47	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.70	2.03	0.189	1.59	0.125	6.74	0.13	LMU-1	
463	1	0.86	0.24	39.6	1.26	0.140	1.40	1.20	1.93	0.179	2.77	0.127	6.86	0.58	LMU-1	
464	1	0.69	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	0.90	1.82	0.169	2.11	0.129	6.98	0.62	H	
465	1	0.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.60	1.71	0.159	1.43	0.131	7.10	0.68	H	

Versuch	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	Nr.	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]		
466	1	1.55	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	1.70	1.60	0.148	4.13	0.134	7.23	0.28	H
467	1	0.80	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.80	1.48	0.137	1.98	0.136	7.36	0.47	H
468	1	1.20	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.20	1.48	0.137	2.97	0.136	7.36	0.34	H
469	1	0.60	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.60	1.48	0.137	1.49	0.136	7.36	0.38	C
470	1	2.24	0.39	65.3	0.77	0.085	0.85	1.90	1.29	0.120	4.84	0.140	7.57	0.10	H
471	1	1.38	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.10	1.23	0.114	2.83	0.141	7.64	0.23	H
472	1	1.13	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.90	1.23	0.114	2.31	0.141	7.64	0.19	H
473	1	0.75	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.60	1.23	0.114	1.54	0.141	7.64	0.26	C
474	1	2.83	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	1.70	0.96	0.089	4.54	0.147	7.94	0.04	H
475	1	2.00	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	1.20	0.96	0.089	3.20	0.147	7.94	0.08	H
476	1	1.33	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.80	0.96	0.089	2.14	0.147	7.94	0.11	C
477	1	0.83	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.50	0.96	0.089	1.34	0.147	7.94	0.13	C
478	1	0.50	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.30	0.96	0.089	0.80	0.147	7.94	0.19	C
479	1	0.17	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.10	0.96	0.089	0.27	0.147	7.94	0.20	C
480	1	2.50	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	1.00	0.66	0.062	2.78	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
481	1	1.25	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.50	0.66	0.062	1.39	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
482	1	0.75	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.30	0.66	0.062	0.83	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
592	1	0.15	0.49	81.6	0.61	0.068	0.68	0.10	1.07	0.099	0.26	0.145	7.81	0.26	C
593	1	0.13	0.43	73.0	0.68	0.076	0.76	0.10	1.18	0.109	0.26	0.142	7.70	0.36	C
595	1	0.09	0.31	51.9	0.96	0.107	1.07	0.10	1.56	0.145	0.24	0.135	7.27	0.48	LMU-1
596	1	0.08	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	0.10	1.82	0.169	0.23	0.129	6.98	0.55	LMU-1
597	1	0.07	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.10	2.03	0.189	0.23	0.125	6.74	0.50	LMU-1
598	1	0.19	0.31	51.9	0.96	0.107	1.07	0.20	1.56	0.145	0.49	0.135	7.27	0.61	C
599	1	0.17	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	0.20	1.66	0.154	0.48	0.133	7.16	0.64	C
600	1	0.17	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.20	1.71	0.159	0.48	0.131	7.10	0.62	LMU-1
601	1	0.15	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	0.20	1.82	0.169	0.47	0.129	6.98	0.69	LMU-1
605	1	0.64	0.70	118.1	0.42	0.047	0.47	0.30	0.77	0.071	0.82	0.151	8.15	0.00	lam.
606	1	0.57	0.62	104.7	0.48	0.053	0.53	0.30	0.86	0.080	0.81	0.149	8.05	0.05	H
607	1	0.26	0.29	48.3	1.04	0.115	1.15	0.30	1.66	0.154	0.72	0.133	7.16	0.74	C
608	1	0.24	0.26	43.7	1.14	0.127	1.27	0.30	1.79	0.166	0.71	0.130	7.01	0.76	C
609	1	0.23	0.25	41.7	1.20	0.133	1.33	0.30	1.86	0.172	0.70	0.129	6.94	0.76	LMU-1/C
610	1	0.20	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.30	2.03	0.189	0.68	0.125	6.74	0.73	LMU-1
611	1	0.19	0.21	34.7	1.44	0.160	1.60	0.30	2.13	0.198	0.67	0.123	6.63	0.85	LMU-1
612	1	0.13	0.21	34.7	1.44	0.160	1.60	0.20	2.13	0.198	0.45	0.123	6.63	0.76	LMU-1
613	1	0.33	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.50	2.03	0.189	1.13	0.125	6.74	0.74	H
614	1	0.45	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	0.50	1.60	0.148	1.22	0.134	7.23	0.57	C
615	1	0.13	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.05	0.66	0.062	0.14	0.153	8.26	0.02	lam.
616	1	0.08	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.05	0.96	0.089	0.13	0.147	7.94	0.13	C + lam.
617	1	0.07	0.47	79.3	0.63	0.070	0.70	0.05	1.10	0.102	0.13	0.144	7.78	0.17	LMU-1 + lam.
619	1	0.06	0.37	61.7	0.81	0.090	0.90	0.05	1.36	0.126	0.13	0.139	7.50	0.27	LMU-1
620	1	0.05	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.05	1.48	0.137	0.12	0.136	7.36	0.32	LMU-1
621	1	0.78	0.37	61.7	0.81	0.090	0.90	0.70	1.36	0.126	1.77	0.139	7.50	0.26	C
622	1	0.64	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	0.70	1.60	0.148	1.70	0.134	7.23	0.39	C
628	1	3.50	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	1.40	0.66	0.062	3.89	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
629	1	2.80	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	1.40	0.81	0.076	3.81	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
631	1	2.09	0.49	82.8	0.60	0.067	0.67	1.40	1.05	0.098	3.69	0.145	7.83	0.06	H
632	1	1.92	0.45	76.0	0.66	0.073	0.73	1.40	1.14	0.105	3.65	0.143	7.74	0.14	H
633	1	0.31	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	0.40	1.82	0.169	0.94	0.129	6.98	0.77	LMU-1
634	1	1.50	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.80	1.71	0.159	4.30	0.131	7.10	0.23	H
635	1	1.38	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	1.80	1.82	0.169	4.23	0.129	6.98	0.22	H
636	1	1.29	0.24	39.6	1.26	0.140	1.40	1.80	1.93	0.179	4.15	0.127	6.86	0.11	LMU-1
637	1	0.64	0.30	50.5	0.99	0.110	1.10	0.70	1.60	0.148	1.70	0.134	7.23	0.52	H
639	1	0.30	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.15	0.81	0.076	0.41	0.150	8.10	0.05	H + lam.
640	1	0.54	0.25	42.7	1.17	0.130	1.30	0.70	1.82	0.169	1.64	0.129	6.98	0.58	H

Versuch Nr.	Verhältnis				Molalität				Eingesetzte Mengen					Ausbeute [g]	Struktur Produkt
	SiO ₂	C ₁₄ TMABr	KOH	H ₂ O	TEOS	PTMOS	TEOS + PTMOS	C ₁₄ TMABr	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	C ₁₄ TMABr [g]	KOH [g]	H ₂ O [ml]		
641	1	0.83	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.00	1.71	0.159	2.39	0.131	7.10	0.46	H
642	1	1.00	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.20	1.71	0.159	2.87	0.131	7.10	0.41	H
643	1	0.88	0.21	34.7	1.44	0.160	1.60	1.40	2.13	0.198	3.12	0.123	6.63	0.42	LMU-1
644	1	3.80	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	1.90	0.81	0.076	5.18	0.150	8.10	n.b.	Lsg.
645	1	1.17	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	1.40	1.71	0.159	3.34	0.131	7.10	0.27	H
646	1	1.50	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	1.50	1.48	0.137	3.71	0.136	7.36	0.12	H
647	1	1.25	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.50	0.66	0.062	1.39	0.153	8.26	n.b.	Lsg.
651	1	0.20	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.10	0.81	0.076	0.27	0.150	8.10	0.14	H + lam.
652	1	1.67	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	1.00	0.96	0.089	2.67	0.147	7.94	0.02	H
653	1	0.17	0.37	61.7	0.81	0.090	0.90	0.15	1.36	0.126	0.38	0.139	7.50	0.40	C
654	1	0.70	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.70	1.48	0.137	1.73	0.136	7.36	0.36	C
655	1	0.33	0.31	51.9	0.96	0.107	1.07	0.35	1.56	0.145	0.86	0.135	7.27	0.47	C
656	1	0.13	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.20	2.03	0.189	0.45	0.125	6.74	0.72	LMU-1
658	1	0.18	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	0.30	2.23	0.207	0.66	0.121	6.53	0.67	LMU-1
659	1	0.94	0.19	32.7	1.53	0.170	1.70	1.60	2.23	0.207	3.51	0.121	6.53	0.49	LMU-1
660	1	0.89	0.18	30.8	1.62	0.180	1.80	1.60	2.32	0.216	3.46	0.119	6.42	0.41	LMU-1
667	1	0.10	0.33	55.5	0.9	0.100	1.00	0.10	1.48	0.137	0.25	0.136	7.36	0.30	LMU-1
668	1	0.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.70	1.23	0.114	1.80	0.141	7.64	0.18	C
669	1	1.50	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.90	0.96	0.089	2.40	0.147	7.94	0.02	H
670	1	0.25	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.10	0.66	0.062	0.28	0.153	8.26	0.00	lam.
671	1	2.33	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	1.40	0.96	0.089	3.74	0.147	7.94	0.00	H
677	1	0.10	0.33	55.5	0.9	0.100	1.00	0.10	1.48	0.137	0.25	0.136	7.36	0.35	LMU-1
678	1	0.88	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	0.70	1.23	0.114	1.80	0.141	7.64	0.22	H
679	1	1.50	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	0.90	0.96	0.089	2.40	0.147	7.94	0.04	H
680	1	0.20	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.10	0.81	0.076	0.27	0.150	8.10	0.22	lam.
681	1	0.13	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.05	2.51	0.233	0.53	0.578	31.22	0.24	H
682	1	2.33	0.55	92.5	0.54	0.060	0.60	1.40	3.62	0.336	14.12	0.555	29.99	0.00	H
683	1	0.25	0.83	138.8	0.36	0.040	0.40	0.10	2.51	0.233	1.05	0.578	31.22	0.07	H
684	1	0.15	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.15	1.48	0.137	0.37	0.136	7.36	0.48	C
685	1	0.11	0.35	58.4	0.86	0.095	0.95	0.10	1.42	0.132	0.25	0.138	7.43	0.33	LMU-1
686	1	0.44	0.73	123.4	0.41	0.045	0.45	0.20	0.74	0.069	0.55	0.151	8.18	0.08	H
687	1	0.36	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.20	0.89	0.082	0.54	0.148	8.02	0.13	H
689	1	0.50	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.25	0.81	0.076	0.68	0.150	8.10	0.08	lam.
690	1	0.90	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.45	0.81	0.076	1.23	0.150	8.10	0.01	lam.
691	1	0.40	0.33	55.5	0.90	0.100	1.00	0.40	5.59	0.519	3.74	0.515	27.80	1.68	C
692	1	0.75	0.28	46.3	1.08	0.120	1.20	0.90	6.47	0.601	8.12	0.497	26.82	1.96	H
693	1	0.20	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	0.30	7.68	0.714	2.57	0.472	25.48	2.82	LMU-1
704	1	1.75	0.41	69.4	0.72	0.080	0.80	1.40	4.64	0.431	13.59	0.534	28.85	0.65	H
705	1	1.07	0.22	37.0	1.35	0.150	1.50	1.60	7.68	0.714	13.71	0.472	25.48	2.07	LMU-1
706	1	0.10	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.05	0.81	0.076	0.14	0.150	8.10	0.09	H + lam.
707	1	0.22	0.73	123.4	0.41	0.045	0.45	0.10	0.74	0.069	0.28	0.151	8.18	0.03	lam.
708	1	0.30	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.15	0.81	0.076	0.41	0.150	8.10	0.08	H
709	1	0.82	0.73	123.4	0.41	0.045	0.45	0.37	0.74	0.069	1.02	0.151	8.18	0.00	lam.
710	1	0.74	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.37	0.81	0.076	1.01	0.150	8.10	0.02	lam.
711	1	0.67	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.37	0.89	0.082	1.00	0.148	8.02	0.10	C + lam.
712	1	0.82	0.60	100.9	0.50	0.055	0.55	0.45	0.89	0.082	1.21	0.148	8.02	0.03	C + lam.
713	1	1.00	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.50	0.81	0.076	1.36	0.150	8.10	0.01	lam.
714	1	1.20	0.66	111.0	0.45	0.050	0.50	0.60	0.81	0.076	1.63	0.150	8.10	n.b.	Lsg.

Tabelle A.12. Netzebenenabstände und Gitterkonstanten der Ansätze für das Synthesefelddiagramm bei 130 °C.

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
444	37.4	19.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
445	37.1	32.3	20.0	19.4	90.8	91.3	89.4	91.2	C
446	36.9	32.2	20.0	19.3	90.4	91.2	89.5	90.4	C
447	37.0	32.3	20.0	19.4	90.6	91.4	89.3	91.0	C
449	37.5	32.7	20.2	19.6	91.9	92.5	90.4	91.9	C
450	37.1	32.6	20.3	19.5	90.8	92.2	90.6	91.3	C
451	37.5	32.7	20.3	19.5	92.0	92.4	90.6	91.4	C
452	39.6	20.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
454	39.0	22.7	19.8		45.0	45.4	45.7		H
455	38.4	22.3	19.7	14.7	44.4	44.6	45.5	44.8	H
456	38.8	20.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
457	39.9	22.9	20.0	15.1	46.0	45.9	46.2	46.0	H
458	39.0	20.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
459	39.1	21.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1/a
460	41.0	20.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1/a
461	39.9	20.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1/a
462	39.7	21.0			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
463	40.5	21.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
464	39.3	22.8	19.9	14.9	45.4	45.6	46.0	45.5	H
465	39.1	22.6	19.7	14.9	45.2	45.3	45.4	45.4	H
466	39.1	22.6	19.6	14.8	45.2	45.2	45.2	45.1	H
467	38.5	22.4	19.4	14.6	44.5	44.7	44.7	44.7	H
468	38.6	22.4	19.4	14.7	44.6	44.7	44.9	44.8	H
469	37.1	32.3	20.2	19.5	90.8	91.3	90.3	91.2	C
470	38.3	22.1	19.2	14.6	44.2	44.3	44.4	44.5	H
471	37.9	22.0	19.1	14.5	43.7	44.1	44.2	44.3	H
472	37.9	22.0	19.0	14.4	43.7	44.0	43.9	44.0	H
473	37.0	32.3	20.0	19.4	90.6	91.3	89.4	91.1	C
474	37.7	21.8	19.0	14.3	43.6	43.6	43.9	43.8	H
475	37.6	21.8	19.0	14.3	43.4	43.6	43.8	43.6	H
476	36.1	31.5		19.1	88.5	89.1	0.0	89.8	C
477	36.7	32.0		19.2	89.8	90.4	0.0	90.2	C
478	36.6	31.7		19.1	89.6	89.6	0.0	89.8	C
479	35.1	30.5	18.9	18.2	86.0	86.2	84.5	85.5	C
480	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
481	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
482	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
592	35.6	31.0	19.4	18.6	87.1	87.6	87.0	87.0	C
593	36.8	32.0	19.9	19.1	90.3	90.6	89.0	89.7	C
595	38.5	20.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
596	39.8	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
597	40.8	21.3			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
598	37.7	32.8	20.4	19.6	92.3	92.7	91.3	91.9	C
599	38.1	33.1	20.6	19.8	93.3	93.5	92.2	92.7	C
600	38.1	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
601	38.5	20.1			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1

Versuch Nr.	Netzebenenabstände der Reflexe Nummer / Å				Gitterkonstanten der Reflexe Nummer / Å				Struktur Produkt
	1	2	3	4	1	2	3	4	
605	27.4	13.6			27.4	27.2			lam.
606	33.3	19.1	16.7	12.7	38.4	38.2	38.6	38.7	H
607	38.1	33.1	20.6	19.8	93.4	93.7	92.2	92.7	C
608	38.4	33.4	20.7	19.9	94.1	94.4	92.7	93.4	C
609	38.9	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
	38.9	33.4		20.4	95.3	94.6		95.7	C
610	39.9	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
611	40.2	20.7			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
612	39.6	19.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
613	40.2	23.0	20.1	15.0	46.4	46.0	46.4	45.8	H
614	37.8	32.9	20.5	19.6	92.6	92.9	91.6	92.0	C
615	32.7		12.5		32.7		37.4		lam.
616	36.6	31.9	19.9	19.1	89.6	90.3	89.0	89.4	C
		29.0			29.0				lam.
617	37.4				<i>n.b.</i>				LMU-1
	37.4	32.1	20.7		91.7	90.8	92.7		C
619	39.5				<i>n.b.</i>				LMU-1
620	40.1	20.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
621	36.8	32.6		19.1	90.1	92.2	0.0	89.7	C
622	37.4	32.6		19.5	91.7	92.3	0.0	91.5	C
628	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
629	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
631	38.2	22.1	19.3	14.4	44.1	44.2	44.5	44.1	H
632	38.3	22.0	19.1	14.4	44.2	44.0	44.1	44.1	H
633	40.0	20.9			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
634	39.5	22.6	19.6	14.7	45.6	45.2	45.2	45.0	H
635	39.6	22.7	19.7	14.8	45.8	45.4	45.4	45.2	H
636	39.9	22.6			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
637	38.9	22.4	19.6	14.8	44.9	44.8	45.2	45.3	H
639	33.7	19.4	17.0	12.6	39.0	38.9	39.3	38.6	H
		30.8	15.0		30.8	30.0			lam.
640	39.9	22.8	19.9	15.0	46.1	45.7	45.9	45.9	H
641	39.8	22.8	19.8	14.9	45.9	45.5	45.7	45.5	H
642	39.7	22.8	19.7	14.9	45.9	45.5	45.6	45.6	H
643	40.3	21.2			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1
644	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
645	39.6	22.6	19.6	14.8	45.7	45.2	45.3	45.2	H
646	38.8	22.3	19.4	14.7	44.8	44.5	44.7	44.8	H
647	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	Lsg.
651	34.6	19.8		12.8	40.0	39.6		39.2	H
		31.5	15.2		31.5	30.5			lam.
652	37.6	21.6	19.0		43.4	43.2	43.9		H
653	37.9	32.8	20.4	19.6	92.8	92.9	91.4	91.8	C
654	38.1	33.0	20.5	19.7	93.3	93.3	91.7	92.2	C
655	38.2	33.1	20.6	19.7	93.6	93.7	92.0	92.5	C
656	40.3	20.4			<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>			LMU-1

E Festkörper-NMR-spektroskopische Daten des Systems TEOS/PTMOS

Tabelle A.13. Aus ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen und relative Flächen der Signale PTMOS-haltiger M41S-Materialien sowie der Referenzsubstanzen.

Probenbezeichnung	chemische Verschiebung / ppm [relative Fläche des Signals / %]					
	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴
25P0E	-	-	-	-95.6 [9.1]	-102.4 [45.7]	-110.0 [45.2]
25P10E	-	-70.8 [9.4]	-80.0 [12.4]	-91.0 [3.2]	-98.8 [37.2]	-108.6 [37.8]
25P20E	-65.5 [1.2]	-71.0 [7.3]	-77.5 [16.7]	-93.6 [2.2]	-102.6 [36.8]	-110.0 [35.8]
50P0E	-	-	-	-95.7 [12.7]	-102.4 [45.5]	-110.2 [41.8]
50P10E	-	-70.8 [3.4]	-78.4 [7.3]	-94.1 [6.4]	-101.7 [35.5]	-109.8 [47.4]
50P20E	-67.1 [1.5]	-72.2 [8.4]	-80.4 [16.9]	-96.1 [4.2]	-103.7 [30.2]	-111.8 [38.8]
110P0E	-	-	-	-95.0 [6.6]	-102.5 [47.3]	-110.9 [46.1]
110P10E	-	-	-	-96.8 [9.9]	-102.4 [38.5]	-110.3 [51.6]
110P20E	-	-70.4 [3.0]	-78.9 [3.6]	-93.6 [3.6]	-101.5 [41.9]	-109.7 [47.9]

F Zusammensetzungen der Ansätze mit Kombinationen von Tetraethoxysilan mit verschiedenen Alkyl- und Aryltrialkoxysilanen als Silicatquelle

F.1 Phenyltrimethoxysilan

Tabelle A.14. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von PTMOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	PTMOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	7.64	1.80
5	1.30	0.057	7.64	1.80
10	1.23	0.114	7.64	1.80
15	1.16	0.171	7.64	1.80
20	1.09	0.228	7.64	1.80
25	1.02	0.285	7.64	1.80
30	0.96	0.342	7.64	1.80
35	0.89	0.399	7.64	1.80
40	0.82	0.456	7.64	1.80

F.2 Phenyltriethoxysilan

Tabelle A.15. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von PTEOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	PTEOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	7.64	1.80
5	1.30	0.074	7.64	1.80
10	1.23	0.147	7.64	1.80
15	1.16	0.221	7.64	1.80
20	1.09	0.295	7.64	1.80
25	1.02	0.369	7.64	1.80
30	0.96	0.442	7.64	1.80
35	0.89	0.516	7.64	1.80
40	0.82	0.590	7.64	1.80

F.3 Benzyltriethoxysilan

Tabelle A.16. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von BTEOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	BTEOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	7.64	1.80
5	1.30	0.079	7.64	1.80
10	1.23	0.158	7.64	1.80
15	1.16	0.236	7.64	1.80
20	1.09	0.315	7.64	1.80
25	1.02	0.394	7.64	1.80
30	0.96	0.473	7.64	1.80
35	0.89	0.552	7.64	1.80
40	0.82	0.631	7.64	1.80

F.4 (2-Phenylethyl)trimethoxysilan

Tabelle A.17. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von PETMOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	PETMOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	7.64	1.80
5	1.30	0.067	7.64	1.80
10	1.23	0.133	7.64	1.80
15	1.16	0.200	7.64	1.80
20	1.09	0.267	7.64	1.80
25	1.02	0.334	7.64	1.80
30	0.96	0.400	7.64	1.80
35	0.89	0.467	7.64	1.80
40	0.82	0.534	7.64	1.80

F.5 Vinyltriethoxysilan

Tabelle A.18. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von VTEOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	VTEOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	7.64	1.80
5	1.30	0.064	7.64	1.80
10	1.23	0.129	7.64	1.80
15	1.16	0.193	7.64	1.80
20	1.09	0.258	7.64	1.80
25	1.02	0.322	7.64	1.80
30	0.96	0.386	7.64	1.80
35	0.89	0.451	7.64	1.80
40	0.82	0.515	7.64	1.80

F.6 Octyltrimethoxysilan

Tabelle A.19. Zusammensetzungen aller bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Synthesedauer von 48 Stunden unter Verwendung von OTMOS erstellten Ansätze.

Spezialsilan / Mol-%	TEOS [ml]	OTMOS [ml]	0.33 M KOH [ml]	C ₁₄ TMABr [g]
0	1.36	0.000	22.81	0.38
5	1.30	0.079	22.81	0.38
10	1.23	0.158	22.81	0.38
15	1.16	0.237	25.95	5.24
20	1.09	0.316	25.95	5.24
25	1.02	0.395	25.95	5.24
30	0.96	0.474	25.46	6.00
35	0.89	0.553	25.46	6.00
40	0.82	0.632	25.46	6.00

G Berechnung molarer Extinktionskoeffizienten

Die photometrische Bestimmung des *cis-trans*-Verhältnisses der Azofarbstoffisomere erfolgt nach der von A. Glaue beschriebenen experimentellen Vorgehensweise^[G99] und mit Hilfe der Beziehung

$$\alpha_{\text{cis}} = \frac{A_t/A_0 - 1}{\varepsilon_{\text{cis}}/\varepsilon_{\text{trans}} - 1} \quad [\text{A.1}]$$

Aus diesem Grund ist eine Kenntnis der molaren Extinktionskoeffizienten ε_{cis} und $\varepsilon_{\text{trans}}$ der beiden Isomere notwendig. Deren Verhältnis lässt sich aus den Transmissionsspektren von AzoTMOS in ethanolischer Lösung bestimmen. Unter der Annahme, dass der Farbstoff im unbestrahlten Zustand zu 100 % in der *trans*-Konformation vorliegt, wird zunächst ein Spektrum des unbelichteten Azofarbstoffes aufgenommen. Nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm wird erneut ein Transmissionsspektrum des gelösten Farbstoffs aufgenommen. Die Spektren des unbelichteten sowie bestrahlten AzoTMOS sind in Abbildung A.1 dargestellt.

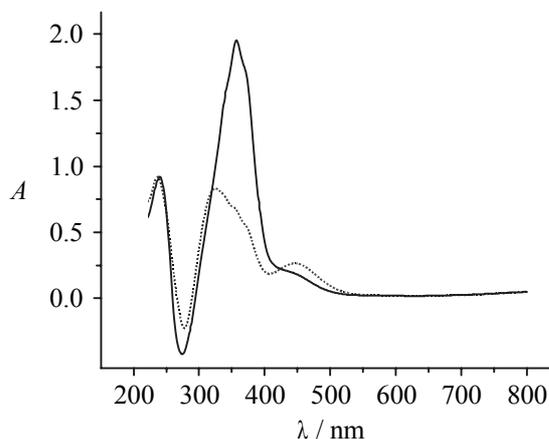


Abbildung A.1. Transmissionsspektren von AzoTMOS in ethanolischer Lösung ($c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$) im unbelichteten Zustand (durchgezogene Linie) sowie nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm (gepunktete Linie).

Ein Gauß-Fit der erhaltenen Spektren zeigt, dass eine Überlappung der Banden des *trans*- mit den Übergängen des *cis*-Isomeren bei 381 nm vernachlässigbar ist, daher ist die Absorption bei dieser Wellenlänge direkt proportional zum Anteil des *trans*-Isomeren. Werden beide

Spektren gemäß dieser Vorgaben ausgewertet, so ergibt sich nach 30-minütiger Bestrahlung im photostationären Gleichgewicht ein Anteil des *trans*-Isomeren von 32 %. Das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten errechnet sich dann aus:

$$\frac{\varepsilon_{\text{cis}}}{\varepsilon_{\text{trans}}} = \frac{A_{\text{ps}}/A_0 - \alpha_{\text{trans}}}{1 - \alpha_{\text{trans}}} \quad [\text{A.2}]$$

(mit A_0 : Absorption bei 450 nm vor der Bestrahlung, A_{ps} : Absorption bei 450 nm nach 30-minütiger Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 356 nm und α_{trans} : *trans*-Anteil nach 30-minütiger Bestrahlung). Für AzoTMOS ergibt sich daraus für $\varepsilon_{\text{cis}}/\varepsilon_{\text{trans}}$ ein Wert von 1.81.

H Berechnung des theoretischen Germanium-Anteils in MCM-41 bei vollständiger Füllung der Poren sowie bei vollständiger Belegung der Oberfläche

H.1 Vollständige Füllung der Poren

Das Porenvolumen des eingesetzten MCM-41 beträgt $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ (siehe Abschnitt 6.3.4). Mit dem Radius eines Ge-Atoms von $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{[\text{HW85}]}$ ergibt sich dessen Volumen zu $7.61 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Entsprechend einer Raumerfüllung von 34 % für die kubische Diamantstruktur des Germaniums können also maximal $5.36 \cdot 10^{22}$ Atome oder 6.41 g Ge pro Gramm MCM-41 in die Kanäle des Wirtmaterials eingelagert werden. Der Massenprozentanteil von Germanium lässt sich mit

$$C_{\text{Ge}} (\text{Massen-}\%) = \frac{m_{\text{Ge}}}{m_{\text{Ge}} + m_{\text{MCM-41}}} \cdot 100 \% \quad [\text{A.3}]$$

zu 86 Massen-% pro Gramm MCM-41 bestimmen. Mit einem theoretischen Si:O-Verhältnis von 1:2 in MCM-41 ergeben sich für die Gerüstatome Silicium und Sauerstoff Anteile von 4.66 beziehungsweise 9.33 Massen-%.

Zur besseren Vergleichbarkeit ist eine Angabe der Anteile in Atomprozent üblich. Der Germanium-Anteil beträgt dann

$$C_{\text{Ge}} (\text{Atom-}\%) = \frac{N_{\text{Ge}}}{N_{\text{Ge}} + N_{\text{Si}} + N_{\text{O}}} \cdot 100 \% . \quad [\text{A.4}]$$

N_{Ge} , N_{Si} und N_{O} geben in Gleichung A.4 die Anzahl der jeweiligen Teilchen an. Für N_{X} gilt allgemein

$$N_{\text{X}} = N_{\text{a}} \frac{C_{\text{X}}}{M_{\text{X}} \cdot 100 \%} . \quad [\text{A.5}]$$

N_{a} ist dabei die Avogadro-Konstante [$6.022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$], C_{X} der Massenprozentanteil und M_{X} die Molekülmasse des Atoms X in g Mol^{-1} .

Setzt man die entsprechenden Parameter ein, errechnet sich bei vollständiger Füllung der Kanäle von MCM-41 ein Ge-Anteil von 61 Atom-%.

H.2 Vollständige Belegung der Oberfläche

Um den theoretischen Germanium-Anteil bei vollständiger Belegung der Porenoberfläche zu berechnen, wird eine spezifische Oberfläche des verwendeten MCM-41 von $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zugrunde gelegt (siehe 6.3.4). Aus dem Radius eines Ge-Atoms ergibt sich eine belegte Grundfläche von $4.68 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ und somit bei kompletter Beladung der Kanalwände mit einer monoatomaren Germaniumschicht eine Zahl von näherungsweise $3.21 \cdot 10^{22}$ Atomen. Dies entspricht 3.83 g Germanium pro Gramm MCM-41 beziehungsweise einen Anteil von 79 Massen-% (Gleichung A.3).

Mit Gleichung A.4 und A.5 errechnet sich ein Germaniumanteil von 49 Atom-% für die vollständige Belegung der Kanaloberfläche.

I Berechnung von Kristallitgrößen

Werden im Sinne atomarer Dimensionen unendliche Kristallite mit diffraktometrischen Methoden untersucht, so können bei erfüllter Bragg-Bedingung (siehe Abschnitt 3.1) Röntgenreflexe detektiert werden. Ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt und haben daher die ausfallenden Wellen einen Gangunterschied von $\neq \lambda$, so existiert in „unendlichen“ Kristallen für jede Netzebenenschar eine weitere Netzebenenschar, für die der Phasenunterschied der gebeugten Wellen genau 0.5λ ist. Die gebeugte Strahlung wird dann vollständig ausgelöscht und man beobachtet keinen Reflex (Bragg-Auslöschung). Liegt der Winkel der einfallenden Strahlung sehr nahe am Bragg-Winkel und ist die Größe der untersuchten Kristallite sehr klein (etwa unterhalb 1000 \AA), „fehlen“ dem Kristallit einige zur Auslöschung nötige Netzebenenscharen. Der Beugungsreflex weist dann bereits etwas unter und oberhalb des eigentlichen Bragg-Winkels eine von null abweichende Intensität auf. Abbildung A.2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Reflexlinienbreite und der Größe der untersuchten Kristallite.

Neben dieser durch die Kristallitgröße verursachten Reflexverbreiterungen führen auch instrumentelle Gegebenheiten (Wellenlänge der einfallenden Strahlung, Geometrie der Apparatur) zu einem Anstieg der Linienbreite.^[L02]

Eine Abschätzung der Abmessungen von Kristalliten unter Zuhilfenahme der Reflexverbreiterung als Resultat der Kristallitgröße liefert die Scherrer-Gleichung.^{[KA74][JS96]}

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad [\text{A.6}]$$

Die Größe der Kristallite L ergibt sich aus der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung (1.540598 \AA), dem sogenannten Formfaktor K (dieser ist unter anderem abhängig von der Kristallitform und wird hier gleich 0.9 gesetzt) und dem Bragg-Winkel Θ . Die durch die Kristallitgröße verursachte Linienverbreiterung β wird bestimmt aus der Halbwertsbreite B des beobachteten Reflexes abzüglich der instrumentellen Reflexverbreiterung b (in Radianen).

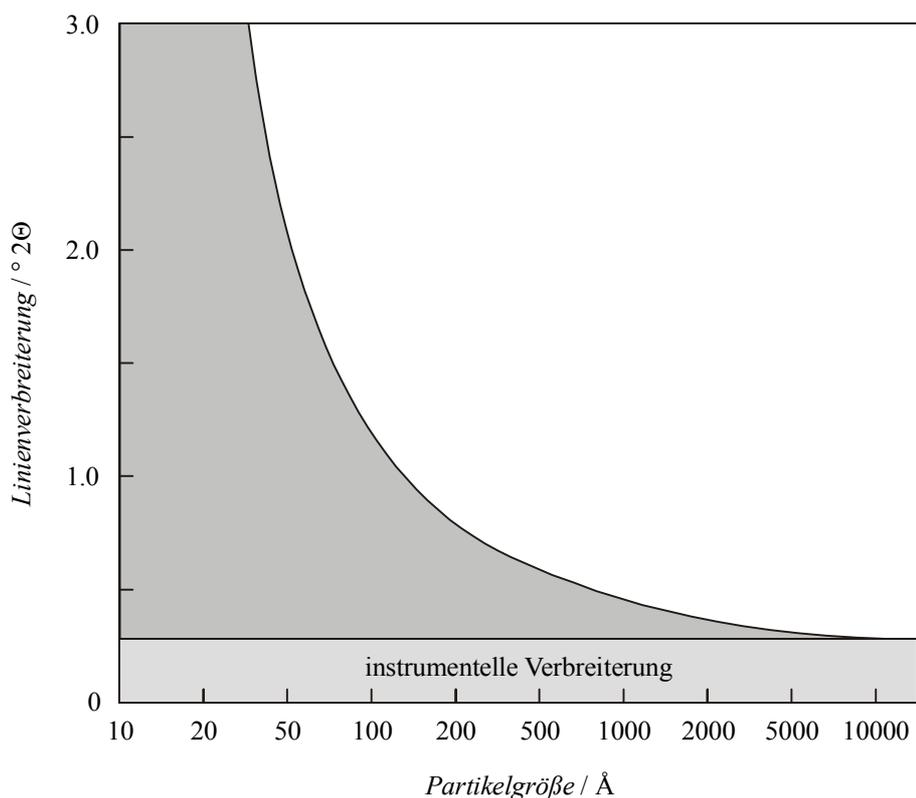


Abbildung A.2. Linienbreite als Funktion der Partikelgröße.^[JS96]

Zur Bestimmung der instrumentell verursachten Linienverbreiterung wird ein Diffraktogramm von kubischem Silicium aufgenommen. Ein Fit des (220)-Röntgenreflexes bei $47.3035^\circ 2\Theta$ liefert eine Halbwertsbreite von $0.106^\circ 2\Theta$ (Abbildung A.3).

Für die (220)-Reflexe des kubischen Germaniums in den Proben MCM-41/Ge-2 **B** und MCM-41/Ge-3 **E** ergeben sich Halbwertsbreiten von $0.546^\circ 2\Theta$ (Probe **B**) sowie von $0.267^\circ 2\Theta$ (Probe **E**) (Abbildung A.4)

Mit Gleichung A.6 errechnen sich für die Proben MCM-41/Ge-2 **B** und MCM-41/Ge-3 **E** die in Tabelle A.20 aufgeführten Kristallitgrößen.

Tabelle A.20. Kristallitgrößen von kubischem Germanium in den Proben MCM-41/Ge-2 **B** und MCM-41/Ge-3 **E**, berechnet aus Gleichung A.3.

Probenbezeichnung	MCM-41/Ge-2 B	MCM-41/Ge-3 E
Linienverbreiterung $\beta / ^\circ 2\Theta$	0.440	0.267
Partikelgröße / Å	203	333

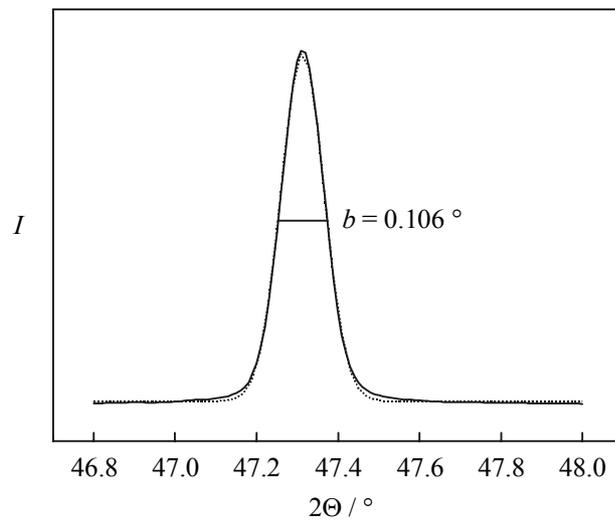


Abbildung A.3. Linienprofil des (200)-Reflexes von kubischem Silicium zur Bestimmung der instrumentell verursachten Linienverbreiterung b . Durchgezogene Linie: gemessenes Diffraktogramm, gepunktete Linie: Gauß-Fit.

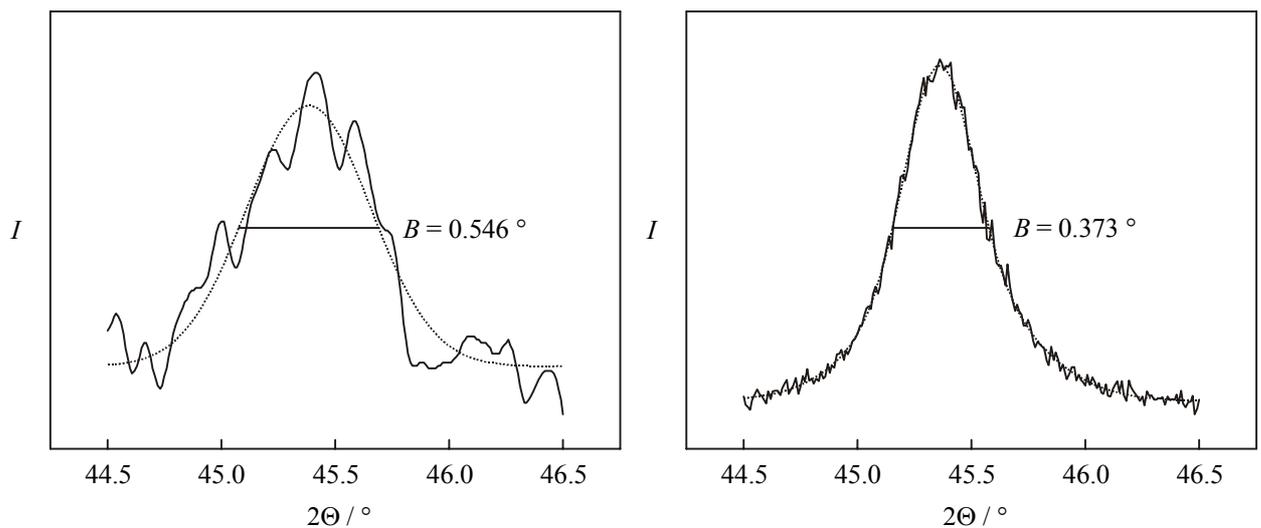


Abbildung A.4. Linienprofile der (220)-Reflexe der Proben MCM-41/Ge-2 **B** (links) und MCM-41/Ge-3 **E** (rechts). Durchgezogene Linien: gemessenes Diffraktogramm, gepunktete Linien: Gauß-Fits. B Halbwertsbreiten.

Liste der Veröffentlichungen

unterteilt in Originalarbeiten und Tagungsbeiträge

a) Originalarbeiten

S. Altmaier, P. Behrens

Modification of ordered mesostructured materials during synthesis.

in: Silicon chemistry – from the atom to extended systems, Hrsg. P. Jutzi, U. Schubert, Wiley, Weinheim (2003)

C. Seebacher, C. Hellriegel, F.W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, P. Behrens, K. Müllen

Observation of translational diffusion of single terylenediimide molecules in a mesostructured molecular sieve.

J. Phys. Chem. B 2002, 106, 5591-5595

C. Seebacher, J. Rau, F.W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens

Visualisation of mesostructures and organic guest inclusion in molecular sieves with confocal microscopy.

Adv. Mater. 2001, 13, 1374-1377

S. Altmaier, K. Nusser, P. Behrens

Influence of substituted trimethoxysilanes on the synthesis of mesostructured materials.

in: Organosilicon IV, Hrsg. N. Auner, J. Weis, Wiley, Weinheim (2000)

b) Tagungsbeiträge

S. Altmaier, K. Dittmar, P. Jutzi, P. Behrens

Loading of mesoporous MCM-41 with silicon and germanium using novel organometallic precursors.

14. Deutsche Zeolithtagung, 6.-8. März 2002, Frankfurt.

C. Seebacher, C. Hellriegel, F.W. Deeg, C. Bräuchle, M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens

Single molecule microscopy and spectroscopy in nanostructured molecular sieves.

CeNS-Workshop: Nanoscience: Tools and devices, 24.-28. September 2001, Venedig/Italien.

C. Seebacher, C. Hellriegel, T. Ruppert, F.W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens, M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff

Dynamics of single chromophores in porous host/guest systems.

13. Deutsche Zeolithtagung, 7.-9. März 2001, Erlangen.

S. Altmaier, P. Behrens

Direkte Modifizierung von mesoporösem MCM-41: Der Einfluß der Reaktionstemperatur.

13. Deutsche Zeolithtagung, 7.-9. März 2001, Erlangen.

C. Seebacher, C. Hellriegel, F.W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens, M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff

Confocal microscopy and single molecule spectroscopy of organic guests in nanoporous molecular sieves.

CeNS-Winterschool: Sensing and manipulating in the nanoworld, 18.-23. Februar 2001, Mauterndorf.

S. Altmaier, P. Behrens

Synthese und Charakterisierung funktionalisierter mesoporöser M41S-Materialien.

DFG-Schwerpunktprogramm "Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie", 28./29. September 2000, Werfenweng/Österreich.

S. Altmaier, P. Behrens

Sorption experiments and solid state NMR spectroscopy on modified mesoporous M41S materials.

12. Deutsche Zeolithtagung, 1.-3. März 2000, München.

S. Altmaier, P. Behrens

Mesostructured silica materials: Interesting hosts for molecular guests.

Symposium "New trends in physics, chemistry, and biology with single molecules", 14.-16. Juni 1999, Wiesbaden.

S. Altmaier, P. Behrens

The use of substituted trialkoxysilanes in the synthesis of mesoporous M41S materials.

DFG-Schwerpunktprogramm "Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie", 10./11. Mai 1999, Bielefeld.

S. Altmaier, P. Behrens

The use of substituted trialkoxysilanes in the synthesis of mesoporous M41S materials.

11. Deutsche Zeolithtagung, 3.-5. März 1999, Stuttgart.

P. Behrens, S. Altmaier

Direkte Ankopplung funktionstragender Moleküle bei der Synthese mesostrukturierter Materialien.

DFG-Symposium Silicium-Chemie, 12./13. Juni 1998, Werfenweng/Österreich.

S. Altmaier, K. Nusser, P. Behrens

Covalent linking of phenyltrimethoxysilane to the walls of mesoporous M41S materials during synthesis.

IV. Münchner Silicontage, 7./8. April 1998, München.

Name	Stephan Altmaier
geboren am	25. Juni 1972
geboren in	München
1978 – 1980	Grundschule Markt-Schwaben
1980 – 1982	Grundschule Dachau
1982 – 1991	Gymnasium Dachau
1991	Abitur
10.1991 – 03.1998	Studiengang Chemie Diplom an der Ludwig-Maximilians-Universität München
05.1994	Vordiplomprüfung
07.1997	Diplomprüfung
09.1997 – 03.1998	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Behrens am Institut für Anorganische Chemie der LMU München, Thema: <i>Mesoporöse Siliciumdioxidphasen vom M41S-Typ: Funktionalisierung der Porenwände mit Trialkoxysilanen während der Synthese</i>
03.1998	Abschluss: Diplom-Chemiker
04.1998	Beginn der Promotion in der Arbeitsgruppe für Festkörper- und Materialchemie von Prof. Dr. Peter Behrens am Institut für Anorganische Chemie, Lehrgebiet Anorganische Festkörperchemie, der Universität Hannover, Thema: <i>Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien</i>

10. – 12.1993	Studentische Hilfskraft am Institut für Bodenkunde der Ludwig-Maximilians-Universität München, Weihenstephan (Labortätigkeit , Betreuung von Literaturdatenbanken)
08. – 10.1995	Studentische Hilfskraft am Institut für die Didaktik der Biologie der Ludwig-Maximilians-Universität München (Literaturrecherche, Auswertung von Umfragen)
03. – 04.1996	Praktikant am GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Ökologische Chemie, Neuherberg (Labortätigkeit, Luftschadstoffanalytik)
06. – 12.1996	Studentische Hilfskraft am GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Ökologische Chemie, Neuherberg (Labortätigkeit, Luftschadstoffanalytik)
04.1998 – 06.1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Lehrgebiet Anorganische Festkörperchemie, der LMU München (Forschungstätigkeit)
07.1998 – 12.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Lehrgebiet Anorganische Festkörperchemie, der Universität Hannover (Lehr- und Forschungstätigkeit)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, sämtliche Hilfsmittel angegeben und alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte als solche kenntlich gemacht zu haben.

Hannover, 10. Juli 2003

Stephan Altmaier