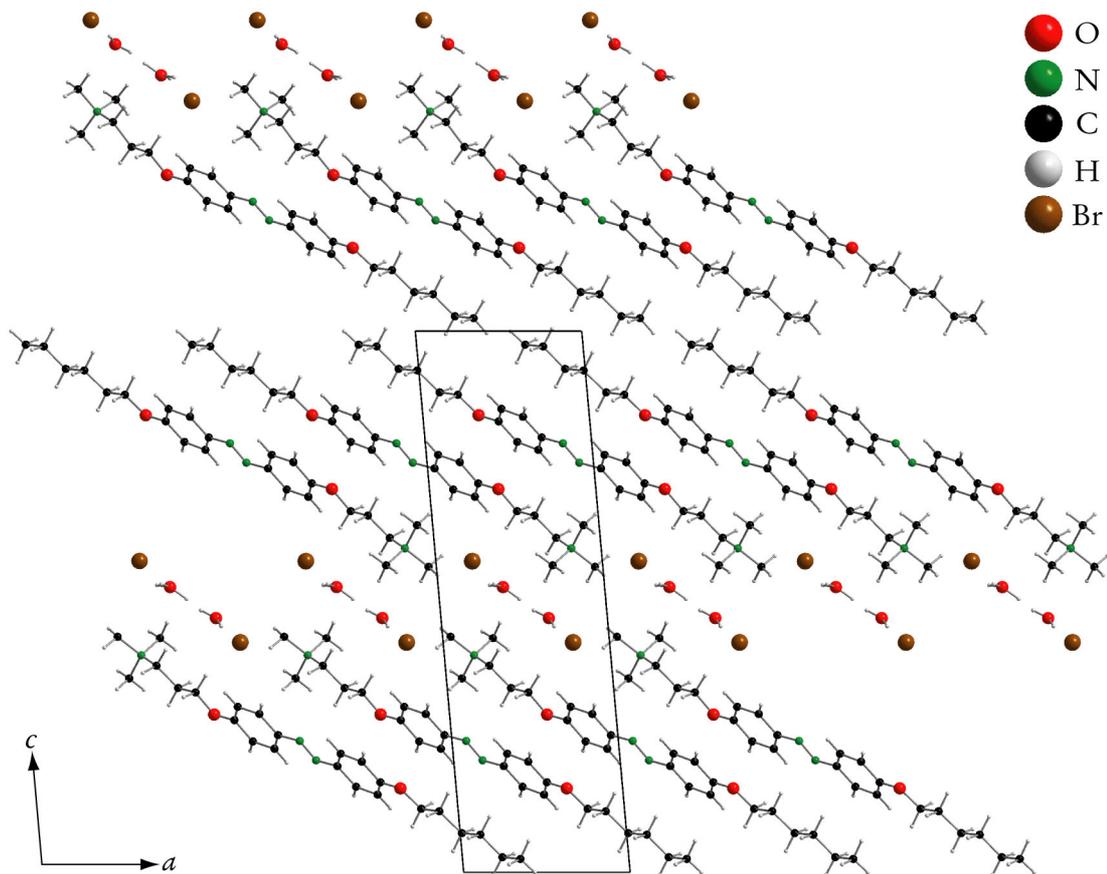


CHEMISCHES SCHALTEN IN COMPOSITEN AUS SILICIUMDIOXID UND AZOBENZOL-GRUPPEN TRAGENDEN TENSIDEN



Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Olaf Musolf

geboren am 27. Januar 1973 in Sande

2004

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Werner Umland

Datum der Promotion: 22. Juli 2004

**CHEMISCHES SCHALTEN IN COMPOSITEN AUS
SILICIUMDIOXID UND AZOBENZOL-GRUPPEN
TRAGENDEN TENSIDEN**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Olaf Musolf

geboren am 27. Januar 1973 in Sande

2004

Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §6.b der gemeinsamen Ordnung der naturwissenschaftlichen Fachbereiche der Universität Hannover für die Promotion zum „Doktor der Naturwissenschaften“, dass ich die Dissertation unter dem Titel „*Chemisches Schalten in Compositen aus Siliciumdioxid und Azobenzol-Gruppen tragenden Tensiden*“ selbst verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben habe.

Gemäß §6.c erkläre ich weiterhin, dass diese Dissertation noch nicht veröffentlicht und in keiner Form als Prüfungsarbeit verwendet wurde.

Hannover, den 2.06.2004

Dipl.-Chem. Olaf Musolf

Für Birthe und Eske

KURZZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Hybridstrukturen, die aus einem anorganischen Material und einem Azofarbstoff - typischerweise ein so genanntes Azotensid, welches einen hydrophoben Molekülteil mit einer eingebauten Azobenzoleinheit und einer polaren Kopfgruppe besitzt - aufgebaut sind.

Im ersten Teil dieser Arbeit geht es um mesostrukturierte Silica-Composite, die unter Verwendung selbst synthetisierter Azotenside als strukturdirigierende Agentien (SDAs) in Siliciumdioxid-Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Solche Azotensid-Silica-Composite sind lamellar aufgebaut, wobei die Farbstoffmoleküle zwischen den Silica-Schichten zwei unterschiedliche Aggregationsformen einnehmen können: eine Doppel- oder eine Monoschicht (*J*- oder *H*-Aggregat). Durch einfaches Bedampfen mit Alkohol kann ein Composit mit *J*-Aggregation in ein *H*-Aggregat überführt werden; Wasserdampf kehrt diesen Vorgang vollständig um. Hierbei handelt es sich um einen für organisch/anorganische Hybridmaterialien völlig neuartigen Effekt, der als „chemisches Schalten“ bezeichnet werden kann. Dieser Effekt wurde eingehend untersucht, wobei die Abhängigkeit vom Dampfdruck des verwendeten Alkohols im Mittelpunkt stand. Es gelang, ein Modell für die beim chemischen Schalten ablaufenden Vorgänge zu entwickeln, das den π - π -Wechselwirkungen zwischen den Azobenzoleinheiten eine entscheidene Rolle zukommen lässt. Untermauert wurde dieses Modell durch die Bestimmung von Strukturen von Azotensiden, von denen im Zuge dieser Untersuchungen Einkristalle gezüchtet werden konnten; diese enthielten zusätzlich Wasser oder Methanol.

Des Weiteren gelang es in diesem Teil der Arbeit durch Verwendung von Tauchbeschichtungsverfahren lamellar strukturierte Azotensid-Silica-Filme herzustellen, die ansatzweise den gleichen Schalteffekt zeigen wie die pulverförmigen Composite.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit in Anwesenheit von Azotensiden hergestellten, fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Compositen. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob bei entsprechenden Proben tatsächlich Azofarbstoffe als Fluorophore wirken. Dazu wurde eine vorliegende, fluoreszierende Probe analysiert und der Versuch unternommen, die Synthese entsprechender $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Composite zu reproduzieren. Es zeigte sich, dass die Fluoreszenz der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe nicht durch einen Azofarbstoff verursacht wurde; der eigentliche Fluorophor konnte jedoch nicht identifiziert werden. Im Rahmen dieser Bemühung gelang es allerdings, *p*-Azodiphenol herzustellen und dessen Struktur durch eine Einkristallanalyse zu bestimmen.

Schlagwörter: Chemisches Schalten, Azotenside, mesostrukturiertes Silica

ABSTRACT

This work deals with hybrid structures consisting of an inorganic material and an azo-dye, typically a so-called “azo-surfactant”, i. e. a molecule possessing a hydrophobic part containing an azobenzene group and a hydrophilic head-group.

The first part of this work deals with lamellar mesostructured silica composites that can be obtained by using such azo-surfactants as structure-directing agents (SDAs) in a silica sol-gel synthesis. In these lamellar hybrid materials, the surfactants, which are located between the silica layers, can form either a double layer (*J*-type aggregation) or an interdigitated monolayer (*H*-type aggregation) arrangement. It is possible to switch from *J*-type to *H*-type aggregation simply by the use of alcohol vapour. Treatment with water vapour causes a complete re-switching. This phenomenon, which can be described as a “chemical switching” of the composite, represents a new property of organic-inorganic hybrid materials. Various methods were used in order to reveal the mechanism of this chemical switching. The influence of the vapour pressure of the involved alcohol on the switching has been investigated in detail. The results suggest that the π - π -interactions between the azobenzene units of the surfactants play an important role. Crystal structures of pure azo-surfactant crystals, which contain water or methanol, respectively, were determined in this work and further support this theory.

Furthermore, it was possible to obtain thin films of azo-surfactant-silica composites by the use of dip-coating. In analogy to the composites mentioned above, these films possess a lamellar structure and a weak switching effect could be observed.

The second part of this work deals with AlPO_4 -5-based composites, which were synthesized in the presence of azo-surfactants and exhibited strong fluorescence. The question was whether the fluorescence is caused by the azo-dyes or by another unknown compound. In order to answer this question, an available fluorescent AlPO_4 -5-composite was investigated. Furthermore, several syntheses were carried out to reproduce the preparation of such composites. Also, *p*-azodiphenol was synthesized and the crystal structure of this azo-dye was determined. Finally, it could be ascertained that the cause for the observable fluorescence is not an azo-dye. However, it was not possible to identify the fluorescent species.

Keywords: chemical switching, azo-surfactants, mesostructured silica

DANKSAGUNG

Eine Arbeit wie die hier vorliegende Dissertation entsteht nicht in geistiger oder sozialer Isolation, sondern es sind eine Vielzahl an Personen mehr oder weniger stark, direkt oder indirekt an ihrer Entstehung beteiligt. Den Menschen, für die das bei meiner Dissertation zutrifft, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. PETER BEHRENS bedanken, der mir das Promotionsthema zur Verfügung stellte und mich die Jahre über gut betreute. Vor allem gab er mir häufig die Gelegenheit, die „Früchte“ meiner Arbeit in Form von Postern oder Vorträgen zu präsentieren. Seine kritische Beurteilung dieser Präsentationen in Hinblick auf Form und Inhalt habe ich dabei als sehr förderlich empfunden.

Herrn Prof. Dr. WERNER URLAND gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus gebührt Herrn Dr. RUDOLF WARTCHOW mein Dank für die Messungen der Einkristalle, Herrn Dr. JOHANN BAUER und Herrn Dr. MICHAEL WIEBCKE für die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren sowie der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hannover, die die NMR-Messungen an Lösungen durchführten.

Was ist ein Doktorand ohne seine Kollegen aus dem Arbeitskreis? Für das nette und freundliche Umfeld im Laboralltag - und darüber hinaus - möchte ich mich herzlich bedanken bei...

...BIRGIT BEISSE, die wegen ihrer offenen Art und ihres Humores eigentlich in keinem Arbeitskreis fehlen sollte.

...SONGÜL ALTUNAY, unserer Neudeutschen, die gar nicht so harmlos ist, wie sie vielleicht auf den ersten Blick scheint.

...MICHAEL WIEBCKE, der ein seltener Gast in der (nunmehr neuen) Teeküche ist, dafür jedoch als wandelnde Literaturdatenbank Anerkennung erntet.

...ANDREAS M. SCHNEIDER, unserem simulierenden Schwaben, der ohne e-mail nicht leben könnte.

...MICHAEL JAHNS, unserem Junior-Simulanten, der sich versiert um Hard- und Software-Probleme kümmert.

...BORIS MAN-KÖNNTE-DOCH-MAL UFER, der Reinkarnation des linken Studenten, der - außer mit seiner Musik - für Spaß bei der Arbeit sorgte.

...STEFAN KLINGELHÖFER, dem bekennenden 96-Fan, der mit seiner sympathischen Art den Arbeitskreis bereichert und mit „Begeisterung“ die STOE-Außenstelle Hannover übernahm.

...RAMONA NECHIFOR, die die Internationalität unseres Arbeitskreises unterstreicht und trotz ihrer Herkunft noch keinem in den Hals biss (bisher...).

...KATRIN BOKELMANN, die ein enges Verhältnis zur Werkstatt pflegt und gerne Mal im Keller verschwindet, obwohl sie das wegen ihrer netten Art gar nicht müsste.

...PETRA BÄRNREUTHER, die immer für einen Schnack (vor allem übers Segeln) zu haben ist und unglaublich schnell viele Knoten machen kann.

...ILKA KRUEGER, die einen beeindruckenden Arbeitseifer an den Tag legt und deshalb meistens beim gemeinsamen Mittagsessen fehlt.

...CARSTEN TINTEMANN, dem Freund des aufgeräumten Schreibtisches.

...unseren „Ehemaligen“ GALLUS SCHECHNER, JOHANN BAUER, RALPH JÄGER, MONIKA HARTL und STEPHAN ALTMAIER, die genötigt wurden, aus ihrer bayrischen Heimat in den Norden umzusiedeln und die sich hoffentlich trotz teilweise zu Tage tretender Mentalitätsunterschiede im hannöverschen Exil wohl fühlten.

Ein dickes Danke geht an CLEMENS KÜHN - der mich seit dem 1. Semester durch das Studium begleitet und ohne den ich wahrscheinlich doch ein Handwerk ergriffen hätte - für seine Freundschaft, für viele nette Erlebnisse und dass er den Igelsatz bekannt machte. Ein weiteres dickes Danke geht an JENS HALLFELDT, der Dauerleihgabe aus dem Arbeitskreis Urland, für die Radtouren auf ausgewählten Strecken im Schaumburger Land, für diverse Grenzerfahrungen im HALLFELDT'schen Garten und für seine Freundschaft.

Das dickste Dankschön überhaupt geht an meine Frau BIRTHE, die es schon unglaublich lange mit mir aushält, die diese Dissertation zur Korrektur las ohne ein Wort zu verstehen („Was ist ein Synthe-Segel?“) und die mit mir seit kurzem das größte, vorstellbare Abenteuer bestreitet: Die Geburt und das Leben mit unserer Tochter ESKE.

INHALT

1 EINLEITUNG	1
2 ALLGEMEINER TEIL.....	7
2.1 Amphiphile Moleküle.....	7
2.1.1 Allgemeine Eigenschaften von Tensidlösungen	7
2.1.2 Thermodynamische Betrachtung der Mizellbildung.....	10
2.1.3 Gestalt der Mizellen.....	14
2.1.3.1 Der kritische Packungsparameter	14
2.1.3.2 Mizellformen	16
2.1.4 Lyotrope Mesophasen	18
2.2 Nanostrukturierte Festkörper	21
2.2.1 Mesostrukturiertes Silica	24
2.2.1.1 Typische Vertreter der M41S-Familie	25
2.2.1.2 Bildungsmechanismen.....	28
2.2.1.3 Mesostrukturierte Filme.....	31
2.2.2 Mikrostrukturierter AlPO ₄ -5	34
2.3 Azofarbstoffe	36
2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von Azobenzolen	38
2.3.1.1 Protonierung der Azogruppe.....	41
2.3.2 cis/trans-Isomerisierung	43
2.3.3 Fluoreszenz von Azoverbindungen	47
2.4 Spektroskopische Eigenschaften von Azobenzol-Aggregaten	49
2.4.1 Excitonen	50
2.4.2 Auswahlregeln.....	53
2.4.3 Die Punktdipol-Näherung.....	54
2.4.4 Das Davydov-Splitting.....	57
2.4.5 Hypo- und Hyperchromie in Farbstoffaggregaten	58
2.4.6 Die Form der Excitonenbande.....	59
2.4.7 Excitonen in Aggregaten amphiphiler Azofarbstoffe.....	60

3 EXPERIMENTELLER TEIL	65
3.1 Synthese der Azoverbindungen.....	65
3.1.1 Darstellung der amphiphilen Azofarbstoffe.....	65
3.1.2 Darstellung von <i>p</i> -Azodiphenol-Hydrat.....	69
3.2 Präparative Methoden	70
3.2.1 Synthese der Azotensid-Silica-Composite	70
3.2.2 Synthese der mesostrukturierten Silica-Filme	72
3.2.2.1 <i>Methode nach WIRNSBERGER</i>	73
3.2.2.2 <i>Methode nach BRINKER</i>	74
3.2.3 Synthese des azofarbstoffbeladenen AlPO ₄ -5.....	75
3.3 Analytische Methoden	76
3.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	76
3.3.1.1 <i>Das Prinzip der Röntgenbeugung</i>	77
3.3.1.2 <i>Relative Elektronendichteverteilung</i>	78
3.3.2 UV-vis-Spektroskopie an Festkörpern	80
3.3.2.1 <i>Kubelka-Munk-Theorie</i>	82
3.3.3 Lumineszenzspektroskopie.....	85
3.3.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	88
3.3.5 Verwendete Geräte.....	90
3.3.5.1 <i>Röntgenbeugung</i>	90
3.3.5.2 <i>UV-vis-Spektroskopie</i>	91
3.3.5.3 <i>Fluoreszenz-Spektroskopie</i>	91
3.3.5.4 <i>NMR-Spektroskopie</i>	92
3.3.5.5 <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	92
3.3.5.6 <i>Schwingungsspektroskopie</i>	92
3.3.5.7 <i>Thermogravimetrie</i>	93
4 LAMELLARE AZOTENSID-SILICA-COMPOSITE	95
4.1 Charakterisierung der Composite.....	95
4.1.1 PXRD-Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen.....	97
4.1.2 UV-vis-spektroskopische Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen.....	102
4.1.3 Thermogravimetrische Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen.....	105

4.2 Chemisches Schalten in lamellaren Azotensid-Silica-Compositen	107
4.2.1 Das Phänomen des chemischen Schaltens	107
4.2.2 Besonderheiten des chemischen Schaltens	111
4.2.3 Untersuchung des chemischen Schaltens	114
4.2.3.1 <i>Untersuchung des Schaltvorganges mit NMR-Methoden</i>	114
4.2.3.2 <i>Bestimmung der beim chemischen Schalten aufgenommenen</i> <i>Alkoholmenge</i>	119
4.2.3.3 <i>Chemisches Schalten mit verschiedenen Alkoholen</i>	120
4.2.4 Untersuchung der Dampfdruckabhängigkeit des chemischen Schaltens	123
4.2.4.1 <i>Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck</i> <i>des Propanols</i>	123
4.2.4.2 <i>Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck</i> <i>des Butanols</i>	129
4.2.4.3 <i>Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck</i> <i>des Pentanols</i>	133
4.2.4.4 <i>Vergleich der Schaltdampfdrücke von Propanol, Butanol</i> <i>und Pentanol</i>	139
4.2.5 Chemisches Schalten bei Azotensiden mit kurzen Alkylspacern	141
4.2.6 Kristallstrukturen der reinen Azotenside	143
4.2.6.1 <i>Polymorphe Strukturen des $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$</i>	143
4.2.6.2 <i>Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$</i>	150
4.2.7 Der Mechanismus des chemischen Schaltens	156
4.3 Mesostrukturierte Silica-Filme	160
4.3.1 Voruntersuchungen zur Protonierung der Azobenzolgruppe	161
4.3.2 Synthese der mesostrukturierten Silica-Filme	163
4.3.2.1 <i>Tauchbeschichtung nach WIRNSBERGER</i>	163
4.3.2.2 <i>Tauchbeschichtung nach BRINKER</i>	177
5 AZOFARBSTOFFE IN $AlPO_4-5$	199
5.1 Fluoreszierende Azotensid-$AlPO_4-5$-Composite	199
5.1.1 Untersuchung eines in Gegenwart von C_8AzoC_4TMABr hergestellten und fluoreszierenden $AlPO_4-5$	201

5.1.2 Versuch der Synthese von fluoreszierenden Azotensid- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Compositen	204
5.1.3 <i>p</i> -Azodiphenol in der Synthese von $\text{AlPO}_4\text{-5}$	213
5.1.3.1 <i>Kristallstruktur von p-Azodiphenol·H₂O</i>	215
5.1.3.2 <i>Synthese von p-Azodiphenol-AlPO₄-5-Compositen</i>	216
6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	223
6.1 Lamellare Azotensid-Silica-Composite.....	223
6.2 Azofarbstoffe in $\text{AlPO}_4\text{-5}$	228
7 LITERATUR	233
8 ANHANG	245
8.1 Verwendete Chemikalien	245
8.2 Bestimmung des Korrekturfaktors <i>K</i>	246
8.3 Dampfdruck von Propanol, Butanol und Pentanol in Abhängigkeit von der Temperatur	247
8.4 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	248
8.4.1 Abbildungsverzeichnis	248
8.4.2 Tabellenverzeichnis	254
8.5 Daten der Einkristall-Strukturlösungen	257
8.5.1 $\alpha\text{-C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}\cdot\text{H}_2\text{O}$	257
8.5.2 $\beta\text{-C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}\cdot\text{H}_2\text{O}$	267
8.5.3 $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	273
8.5.4 <i>p</i> -Azodiphenol· H_2O	279
8.6 Liste der Veröffentlichungen.....	283
8.7 Lebenslauf	285

1 EINLEITUNG

Seit Beginn der 1990er Jahre finden Substanzen mit geordneten Porensystemen verstärkte Anwendungen in der Materialforschung und der Festkörperchemie.^{1,2} Die Faszination, die von diesen Materialien ausgeht, rührt nicht nur von ihrem strukturellen Aufbau, sondern zu einem nicht geringen Anteil von der Methode ihrer Darstellung und den ihrer Bildung zugrunde liegenden Mechanismen her. So handelt es sich bei diesen Verbindungen nicht um im thermodynamischen Sinne stabile, sondern um metastabile Substanzen. Folglich sind sie auch nicht durch klassische Festkörperreaktionen zugänglich, die mit ihren hohen Temperaturen und relativ langen Reaktionszeiten stets Verbindungen entstehen lassen, die im thermodynamischen Minimum des jeweiligen Systems liegen. Damit metastabile Materialien entstehen können, bedarf es vielmehr einer kinetischen Reaktionskontrolle, wie sie durch relativ niedrige Reaktionstemperaturen und kurzen Synthesezeiten gewährleistet wird.

Der poröse Aufbau wird erreicht, indem der Reaktionsmischung zusätzliche Komponenten beigefügt werden, um die sich das anorganische Gerüst bildet. Bei diesen Komponenten kann es sich im einfachsten Fall, wie beispielsweise beim Zeolith A, um Ionen handeln, die lediglich als unspezifisch wirkende Porenfüller dienen. Darüber ist aber auch die Verwendung von organischen Molekülen, Übergangsmetallkomplexen oder ganzen Molekülaggregaten möglich. Das Prinzip, welches dieser Art der Materialsynthese zugrunde liegt, ist das der strukturdirigierten Synthese. Hierbei kommt es während der Synthese zu mehr oder weniger starken Wechselwirkungen zwischen den so genannten Strukturdirektoren und den anorganischen Vorläufermolekülen. Wird dieses Konzept in der Festkörperchemie auch erst seit relativ kurzer Zeit angewendet, so hat es sich in der belebten Natur schon seit Millionen von Jahren bewährt: Sämtliche der so genannten Biominerale, wie beispielsweise das Calciumcarbonat von Muschelschalen oder der Apatit unseres Skelettes und unserer Zähne, werden nach diesem Prinzip hergestellt; ein Umstand, der zur Begründung eines neuen Forschungsansatzes geführt hat, der diese natürlichen Vorgänge untersucht und ansatzweise nachahmt.^{3,4}

Die klassischen Anwendungen poröser Systeme liegen wegen ihrer großen inneren Oberfläche in erster Linie im Bereich der Adsorbentien (Molekularsiebe), des Ionenaustausches (etwa 30 % der modernen Waschmittel bestehen aus Zeolithen) und der formselektiven Katalyse. Heutzutage rücken diese Verbindungen darüber hinaus als anorganische Komponenten neuartiger Funktions- oder Hybridmaterialien in den Blickpunkt der Forschung. Solche Materialien bestehen im Sinne einer Wirt-Gast-Beziehung aus einer anorganischen Gerüststruktur (Wirt) und in den Hohlräumen eingelagerten, organischen Verbindungen (Gast). Die Wirtmatrix kann in solchen Compositen einen ordnenden Einfluss auf die Gastmoleküle ausüben und deren Stabilität zum Teil deutlich erhöhen.^{1,2,5} Ein besonders schönes Beispiel für die Verlängerung der Lebensdauer eines empfindlichen Farbstoffes stellt die Arbeit von ITOH *et al.* dar, der Chlorophyll-A in mesoporöse FSM-Materialien einbaute und dadurch eine vergleichbare Stabilität des Farbstoffes erzielte wie sie in Blättern vorliegt.⁶ Darüber hinaus sind solche Hybridmaterialien sehr interessant, da aus ihnen besondere optische Eigenschaften erwachsen können.⁷ So zeigen beispielsweise mit *p*-Nitroanilin beladene $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle einen starken SHG-Effekt;^{8,9} durch die Einlagerung von Laser-Farbstoffen sind des Weiteren Festkörperlaser in Kristallgröße zugänglich.¹⁰⁻¹³ Auch die Synthese optisch transparenter Materialien ist möglich, die zu Herstellung stabiler Farbpigmente genutzt werden können.¹⁴⁻¹⁶

Neben den mikroporösen Materialien, zu denen die Zeolithe und die zeolithartigen Verbindungen gehören, wird auch mesoporösen Systemen eine verstärkte Aufmerksamkeit entgegengebracht. Zu dieser Klasse gehören beispielsweise die silicatischen Materialien der M41S-Familie, über die erstmalig 1992 berichtet wurde.^{17,18} Hergestellt werden diese Substanzen unter Verwendung von kationischen Tensiden, die als Strukturdirektoren fungieren. Bei der Herstellung dieser Materialien wird die Fähigkeit der Amphiphile zur Selbstorganisation mit der Bildung von anorganischen Netzwerken kombiniert.¹⁹⁻²¹ Da die strukturdirigierende Wirkung nicht von einzelnen Molekülen, sondern von Molekülaggregaten ausgeht, sind die Poren und Strukturen - gerade im Vergleich zu den Zeolithen - deutlich größer, wodurch die Möglichkeit eröffnet wird, auch sterisch anspruchsvollere Gastmoleküle einzulagern. In Analogie zu den Zeolithen können auch hier sowohl die *mesoporösen* Materialien für unterschiedliche Anwendungen benutzt werden^{22,23} als auch die mit Gastmolekülen beladenen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien (*mesostrukturierte* Materialien).

Je nach Wahl der Gastverbindungen können auf diese Weise beispielsweise Laser-Materialien^{10,24} oder auch Sensorsysteme²⁵ aufgebaut werden. Darüber hinaus scheinen mesostrukturierte Verbindungen besonders geeignet, sie in Form von speziellen Morphologien wie Filmen oder Fasern herzustellen, was gerade in Hinblick auf mögliche technische Anwendungen von Vorteil ist.^{26,27}

Auf porösen Verbindungen basierende Hybridmaterialien sind auf unterschiedliche Weise zugänglich: Der klassische Weg sieht die Synthese einer Wirtstruktur vor, aus der der verwendete Strukturdirektor entweder durch Calcination oder Extraktion entfernt wird. Im Anschluss daran kann die Gastverbindung, die die für die Anwendung nötige Funktionalität trägt, auf unterschiedliche Weise in die poröse Struktur eingelagert werden. Dieser Weg ist jedoch nicht immer möglich, vor allem wenn der Zugang zu dem Porensystem der Wirtstruktur von außen, beispielsweise durch relativ kleine Porenöffnungen, erschwert ist. Ein Ausweg kann in solchen Fällen die *ship in the bottle*-Methode bieten, bei der das gewünschte Gastmolekül direkt innerhalb der Wirtstruktur synthetisiert wird.^{15,27,28} Diese der eigentlichen Synthese der Wirtstruktur nachgeschalteten Schritte können jedoch entfallen, wenn es gelingt, die gewünschte Verbindung direkt während der Synthese des Wirtes einzubauen. Dazu müssten die Gastmoleküle den Strukturdirektoren in der Synthese beigemischt werden oder - die eleganteste Methode - es müssen Strukturdirektoren verwendet werden, die die entsprechende Funktionalität schon selbst besitzen.³⁰

Es ist schon angeklungen, dass bei den Hybridmaterialien sehr häufig Farbstoffe als Gastmoleküle Verwendung finden. Von besonderem Interesse sind hierbei Azofarbstoffe. Neben ihrer enormen Vielseitigkeit zeichnet diese Substanz-Klasse aus, dass ihre Vertreter relativ leicht und kostengünstig herzustellen und dass ihre spektroskopischen Eigenschaften sehr gut erforscht sind. Eine Besonderheit der Azoverbindungen besteht in ihrer Befähigung, sich durch Bestrahlung von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration schalten zu lassen; gerade diese Photoisomerisation wird in den meisten Anwendungen von Azofarbstoffen in Funktionsmaterialien ausgenutzt.³¹⁻³³

Auch in dieser Arbeit, die sich in zwei Teile gliedert, spielen Azofarbstoffe eine große Rolle. Der erste und deutlich umfangreichere Teil beschäftigt sich mit lamellaren Silica-Compositen, die unter Verwendung von so genannten Azotensiden in

einer strukurdirigierenden Synthese hergestellt werden. Bei den Azotensiden handelt es sich um Alkyltrimethylammoniumbromide, die in ihren Alkylschwänzen eine Azobenzoleinheit tragen. Durch die Verwendung solcher Tenside ist es möglich, einen Chromophor schon während der Synthese in das Composit einzubinden. Ursprünglich wurden diese Composite erstmalig von GLAUE hergestellt, um durch die *cis/trans*-Isomerisierung der Azofarbstoffe photochemisch schaltbare Materialien zu generieren.^{30, 146} Überraschenderweise zeigten diese Composite einen völlig neuartigen Effekt, der als „chemisches Schalten“ bezeichnet werden kann: Durch Behandlung mit Alkohol- beziehungsweise Wasserdampf können die Azotenside innerhalb der Composite zwischen zwei Aggregationsformen hin- und hergeschaltet werden, was sich unter anderem in einer Änderung des Abstandes der Silicatschichten äußert. In dieser Arbeit wurde dieser Effekt intensiv untersucht, wobei der Einfluss des Dampfdruckes unterschiedlicher Alkohole auf das Schalten im Mittelpunkt stand. Aufgrund dieser Untersuchungen war es möglich, ein Modell der dem chemischen Schalten zugrunde liegenden Vorgänge zu entwickeln. Darüber hinaus gelang es, solche Azotensid-Silica-Composite in Form von dünnen Filmen auf Trägermaterialien abzuscheiden, die auch - zumindest ansatzweise - einen Schalteffekt aufwiesen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit potenziell fluoreszierenden, mit Azofarbstoffen beladenen Alumophosphaten ($\text{AlPO}_4\text{-5}$). PANZ gelang es im Rahmen seiner Doktorarbeit unter Anwesenheit von Azotensiden bei der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese stark fluoreszierende Produkte herzustellen.¹⁷⁸ In dieser Arbeit wurde überprüft, ob es tatsächlich die eingesetzten Azotenside sind, die als Fluorophore wirken. Die Beantwortung dieser Frage erwies sich als sehr schwierig; trotzdem können Azoverbindungen als in den Alumophosphaten fluoreszierende Spezies ausgeschlossen werden.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Amphiphile Moleküle

Für den Aufbau mesostrukturierter Festkörper von Typ der M41S-Materialien (siehe Kapitel 2.3) sind amphiphile Moleküle von existenzieller Bedeutung. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare, grenzflächenaktive Substanzen, die auch als Tenside bezeichnet werden. Aufgrund ihres Aufbaus sind sie während der Synthese der Composit-Materialien in der Lage, nicht nur Wechselwirkungen zu den anorganischen *precursor*-Molekülen einzugehen, sondern auch untereinander. Die damit einhergehende Ausbildung von Tensid-Aggregaten ist verantwortlich für den Aufbau von Materialien mit Strukturierungen im Nanometer-Bereich.

Die Strukturierungen, die bei den M41S-Materialien beobachtet werden können, gleichen sehr stark den Formen, wie sie aus der Tensidchemie wässriger Lösungen bekannt sind. Auch die verwendete Terminologie ist aus diesem Bereich entlehnt. Deswegen soll im Folgenden auf die Eigenschaften von Tensidlösungen eingegangen werden.

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften von Tensidlösungen

In verdünnter, wässriger Lösung liegen Tenside in Form einzelner Moleküle vor. Wird die Konzentration der Tensidmoleküle jedoch über ein kritisches Maß hinaus erhöht, so bilden sich Assoziate aus: die so genannten Mizellen. Die Grenze, oberhalb derer die Mizellbildung einsetzt, wird als kritische Mizellkonzentration bezeichnet (*critical micelle concentration*; *CMC*). Eine Verdünnung auf Konzentrationen unterhalb der *CMC* bewirkt den erneuten Zerfall der Mizellen, wobei sich diese Vorgänge in beide Richtungen beliebig oft wiederholen lassen. Demnach handelt es sich hierbei um ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht.³⁴

Zur Mizellbildung sind solche organischen Moleküle befähigt, die aus Teilen bestehen, die sich in ihrer Polarität stark unterscheiden. Bei den Tensiden liegen eine hydrophile Kopfgruppe und ein oder mehrere hydrophobe Schwanzgruppen vor. Letztere können im einfachsten Fall aus Alkylketten bestehen, allerdings kommen auch Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder fluorierte Kohlenwasserstoffreste in Frage. Im Gegensatz dazu muss der hydrophile Molekülteil eine starke Wechselwirkung mit Wasser eingehen können. Diese Voraussetzung wird vor allem von ionischen Kopfgruppen erfüllt. Entsprechend finden Carboxyl-, Sulfat-, Sulfonat-, und Phosphat-Anionen, sowie substituierte Ammonium- und Phosphonium-Kationen ihre Anwendung. Der hydrophile Molekülteil kann auch aus nichtionischen Komponenten wie beispielsweise Polyethern oder Zuckergruppen bestehen. Jedoch werden im Fall der Polyether meist mehrere dieser polaren Einheiten pro Molekül benötigt.

Die konkreten Zahlenwerte für die *CMC* der einzelnen Tenside sind über einen großen Bereich gestreut, da die Aggregation von mehreren Faktoren beeinflusst wird. So beträgt die *CMC* von Natriumoctansulfonat-(1) beispielsweise $155 \cdot 10^3$ Mol/L, die von Hexadecylbetain jedoch nur $0.018 \cdot 10^3$ Mol/L.³⁴ Ein ausführliches Tabellenwerk mit den *CMC*-Daten unterschiedlichster Tenside wurde von MUKERJEE und MYSELS 1971 vorgelegt.³⁵ Maßgeblich wird die *CMC* von der Länge des hydrophoben Molekülteils beeinflusst. Bei Tensiden mit einfachen Kohlenwasserstoffketten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der *CMC* und der Anzahl der Kohlenstoffatome (2.1): Je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome (m_K), desto niedriger die *CMC*.³⁶

$$\log(CMC) = b_0 - b_1 m_K \quad (2.1)$$

Die Natur der Kopfgruppe bestimmt hierbei die Steigung der Geraden (b_1) sowie deren Achsenabschnitt (b_0). Allgemein kann festgestellt werden, dass nichtionische Tenside deutlich geringere *CMCs* aufweisen als ionische. Modifikationen der Kohlenwasserstoffkette, wie sie beispielsweise durch Verzweigungen oder durch Einführungen von Doppelbindungen oder polarer, funktioneller Gruppen erfolgen können, führen zur Erhöhung der *CMC*. Aromatische Einheiten bewirken genau den gegenteiligen Effekt: So verringert der Einbau eines Benzolringes die *CMC* um den gleichen Wert, wie die Verlängerung der Kohlenstoffkette um 3.5 Methylengruppen.³⁷

Einen überraschend geringen Einfluss üben Temperatur und Druck auf die *CMC* aus, obwohl es sich bei der Mizellenbildung um einen Assoziationsprozess handelt.³⁶ Allerdings ändern sich bei der Ausbildung von Mizellen die Bindungsverhältnisse sowie Wärmekapazität und Volumen kaum, so dass die geringe Temperatur- und Druckabhängigkeit verständlich wird.

Auch der Charakter der Gegenionen beeinflusst die *CMC*. So lassen sich für Carboxylate deutliche Unterschiede feststellen je nach dem, ob Natrium- oder Kaliumionen als Kationen auftreten. Noch stärkere Auswirkung hat die Verwendung unterschiedlich valenter Ionen.³⁸ Auch die Zugabe von zusätzlichem Salz wirkt sich auf die *CMC* aus, vor allem bei ionischen Tensiden. Die überschüssigen Ionen vermindern hierbei die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen der Tenside und sorgen so für eine Absenkung der *CMC*. Um im Falle nichtionischer Tenside einen ähnlichen Effekt zu erzielen, sind allerdings deutlich höhere Salzkonzentrationen notwendig.

Eine Besonderheit der Tenside stellt ihr Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Im Gegensatz zu anderen niedermolekularen Verbindungen ändert sich ihre Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen zunächst nur wenig. Ab einer für jedes Tensid charakteristischen Temperatur steigt die Menge an gelösten Molekülen jedoch sprunghaft an (Abbildung 2-1). Umgekehrt fällt das Tensid beim Abkühlen bei dieser als *Kraft*-Punkt bezeichneten Temperatur schlagartig wieder aus. In einer homologen Reihe liegt die Temperatur des *Kraft*-Punktes um so höher, je länger der Alkylrest ist.

Das Auftreten des *Kraft*-Punktes ist mit der Assoziatbildung der Lösung verbunden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Löslichkeit zu gering, als dass die *CMC* schon erreicht wäre. Wird die *CMC* durch Temperaturerhöhung überschritten, so nimmt auch schlagartig die Löslichkeit des Tensides zu. Dieser Sachverhalt erklärt, warum eine ganze Reihe an Tensiden erst bei erhöhter Temperatur ihre volle Wirksamkeit entfalten können.

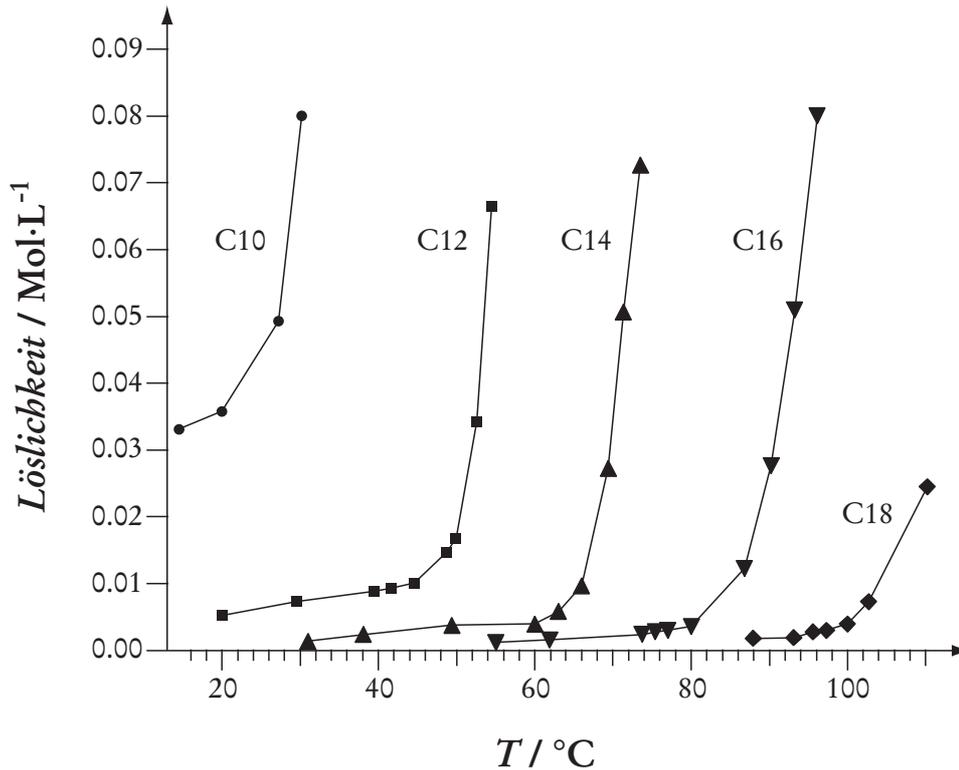


Abbildung 2-1: Darstellung des Löslichkeitsverhalten der homologen Reihe der Alkylsulfonate (nach TARTAR und WRIGHT).³⁹

2.1.2 Thermodynamische Betrachtung der Mizellbildung

Prinzipiell kann man sich der Thermodynamik der Mizellenbildung auf zwei Arten nähern. Zum einen auf dem Weg der strikten und detaillierten Analyse, basierend auf den allgemeingültigen thermodynamischen Theorien solcher Systeme. Ein solches Modell, wie es beispielsweise von HALL und PETHICA⁴⁰ aufgestellt wurde, spiegelt sicherlich die exakten thermodynamischen Zusammenhänge wider, hat jedoch den Nachteil, dass man wenig Klarheit über die physikalischen Hintergründe der Mizellbildung erhält. Die zweite Methode der Annäherung ist eher phänomenologischer Natur und stützt sich auf empirische Daten. Sie ist deshalb im klassischen Sinne nicht ganz so exakt, hat jedoch den Vorteil, die Hintergründe der Aggregation anschaulich darzustellen. In diesem Abschnitt sollen beide Ansätze kurz vorgestellt werden.

Theoretisch kann sich der Thermodynamik der Mizellenbildung genähert werden, indem man eine Mizelle als eigenständige (Pseudo)-Phase betrachtet und das chemische Potenzial eines Tensides in freier Lösung mit dem Potenzial desselben Moleküls, eingebaut in einer Mizelle, in Beziehung gebracht wird. Nach TANFORD setzt sich das chemische Potenzial des Tensides innerhalb der Mizelle ($\mu_{\text{Miz.}}$) zusammen aus der Summe seines Standardpotenzials ($\mu_{\text{Miz.}}^{\circ}$) und einem Ausdruck, der die chemischen und physikalischen Wechselwirkungen mit den anderen Molekülen innerhalb der Mizelle berücksichtigt ($RT/n \cdot \ln(X_n/n)$). Der Ausdruck X_n/n gibt hierbei die Konzentration des einzelnen Tensides wieder, wobei X_n den Molenbruch des Tensides in der aus n Molekülen bestehenden Mizelle darstellt:⁴¹

$$\mu_{\text{Miz.}} = \mu_{\text{Miz.}}^{\circ} + \frac{RT}{n} \cdot \ln\left(\frac{X_n}{n}\right). \quad (2.2)$$

Durch Kombination mit dem chemischen Potenzial des frei in Lösung befindlichen Tensides (μ_1°) lässt sich der Ausdruck

$$\mu_{\text{Miz.}}^{\circ} - \mu_1^{\circ} = RT \cdot \ln a_1 - \frac{RT}{n} \cdot \ln\left(\frac{X_n}{n}\right) \quad (2.3)$$

finden, mit a_1 als der Aktivität des monomeren Tensides.

Wie in 2.1.1 erörtert, setzt die Aggregation der Tenside erst ab einer bestimmten, als *CMC* bezeichneten Konzentration ein. Es ist deshalb sinnvoll, die Änderung der chemischen Potenziale in Abhängigkeit von der *CMC* auszudrücken. Dies kann über mehrere Zwischenstufen erreicht werden, so dass sich folgende Beziehung ergibt:

$$\mu_{\text{Miz.}}^{\circ} - \mu_1^{\circ} = \Delta G_{\text{Aggr.}}^{\circ} = RT \cdot \ln(\text{CMC}). \quad (2.4)$$

Dieser Zusammenhang ist für eine Vielzahl an Anwendungen hinreichend genau und kann für einen breiten Mizellgrößen-Bereich angewendet werden. Allerdings gilt dies nur für nicht-ionische Tenside.

Bei ionischen Tensiden treten wegen der geladenen Kopfgruppen im verstärkten Maße repulsive Wechselwirkungen auf, die die freie Enthalpie der Aggregation maßgeblich beeinflussen können. Im System befindliche Gegenionen können durch Kompensation der Kopfladungen die Abstoßung der Kopfgruppen abmildern.

Entsprechend muss (2.4) um einen Term erweitert werden, der diesen Sachverhalt berücksichtigt. Weitere wichtige Größen sind neben der Anzahl der Tensidmoleküle in der Mizelle n die Konzentration der Gegenionen x sowie ihr Bindungsgrad (das heißt, wie stark die Gegenionen an die Kopfgruppen gebunden sind) b . Letztlich können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Ist x im Verhältnis zur CMC klein, dann gilt für Mizellen mit großem n :

$$\frac{\Delta G_{\text{Aggr.}}^{\circ}}{RT} \propto \left(2 - \frac{b}{n}\right) \cdot \ln(CMC). \quad (2.5)$$

Sind alle Gegenionen fest an die Kopfgruppen der Tenside gebunden (es gilt also $b = 0$), dann geht (2.5) wieder in einen Ausdruck über, der analog zu Formel (2.4) ist.

Liegen jedoch sehr viele Gegenionen vor (sehr großes x bei großem n) lässt sich die freie Enthalpie folgender Maßen ausdrücken:

$$\frac{\Delta G_{\text{Aggr.}}^{\circ}}{RT} = \ln(CMC) + \left(1 - \frac{b}{n}\right) \cdot \ln(x + CMC). \quad (2.6)$$

In dem eher phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Thermodynamik der Mizellbildung wird die freie Enthalpie in die einzelnen Beiträge zerlegt, die durch attraktive beziehungsweise repulsive Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen herühren. Aus welchen Komponenten sich $\Delta G_{\text{Aggr.}}$ im Einzelnen zusammensetzt zeigt rein qualitativ folgende Formel:

$$\Delta G_{\text{Aggr.}} = \Delta g_{\text{Transf.}} + \Delta g_{\text{Def.}} + \Delta g_{\text{Grenzfl.}} + \Delta g_{\text{ion.}} + \Delta g_{\text{ster.}} \quad (2.7)$$

Die Einzelbeiträge zu $\Delta G_{\text{Aggr.}}$ sollen im folgenden Text erklärt und genauer diskutiert werden.

Das Verhalten von Wasser als Lösungsmittel ist in erster Linie durch seine Befähigung zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Wird eine Substanz in Wasser gelöst, so stellt dieses immer eine Störung der Brückenbindungen dar. Handelt es sich bei dem gelösten Stoff beispielsweise um ein Salz, so wird der Energieverlust, der durch die Verringerung der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, durch die freigewordene Hydratationsenthalpie mehr als kompensiert. Anders verhält es sich jedoch bei hydrophoben Substanzen. Hier kann die Abnahme der Energie

durch gestörte Wasserstoffbrückenbindungen nicht aufgewogen werden. Zwar können die Wassermoleküle durch Einschluss der hydrophoben Moleküle innerhalb von Clathrat-Strukturen noch ein Maximum an Brückenbindungen aufrecht erhalten. Allerdings geht mit der Ausbildung derart geordneter Strukturen ein erheblicher Entropieverlust einher. Besitzen die hydrophoben Moleküle jedoch hydrophile Bereiche, wie es bei ionischen Tensiden der Fall ist, so sorgt die Ausbildung mizellarer Strukturen zum einen für einen Energiegewinn, da die geladene Oberfläche des Aggregates solvatisiert wird. Zum anderen erfährt das System einen Entropiegewinn, da keine geordneten Clathrat-Strukturen aufgebaut werden müssen („hydrophober Effekt“).^{42, 43} Diese Vorgänge beim Übergang vom monomeren Molekül zum Aggregat werden in der Transferenergie $\Delta g_{\text{Transf.}}$ berücksichtigt. Sie beinhaltet auch die durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Molekülteilen gewonnene Energie, jedoch ist deren Anteil eher gering.

Mizellen können unterschiedliche Formen annehmen (siehe Kapitel 2.1.3). Damit in ihrem Inneren keine Hohlräume entstehen, müssen die hydrophoben Molekülteile teilweise deformiert werden. Gerade kettenförmige Kohlenwasserstoffe erfahren mitunter sehr starke Faltungen. Wieviel Deformationsenergie $\Delta g_{\text{Def.}}$ aufgebracht werden muss, hängt dabei stark von der vorhandenen Fläche pro Kopfgruppe ab sowie von der Grenzflächenkrümmung der Mizelloberfläche.

Wie bereits erwähnt können Mizellen als eigenständige Phasen betrachtet werden. Folglich stellt die Mizelloberfläche eine Grenzfläche zwischen Wasser und den Tensidmolekülen dar. Die Energie dieser Fläche wird durch die Grenzflächenspannung bestimmt und in (2.7) durch $\Delta g_{\text{Grenzfl.}}$ berücksichtigt. Da die Gestalt der Mizelle eng mit der Größe der Aggregatoberfläche verknüpft ist, übt die Minimierung der Grenzflächenspannung einen großen Einfluss auf die Mizellform aus.

Die letzten beiden Summanden $\Delta g_{\text{ion.}}$ und $\Delta g_{\text{ster.}}$ werden von der Natur der Kopfgruppe geprägt. Bei $\Delta g_{\text{ion.}}$ handelt es sich um den Beitrag zur freien Enthalpie, der durch die Coulombwechselwirkungen - gerade zwischen geladenen Kopfgruppen - verursacht wird. Abhängig ist $\Delta g_{\text{ion.}}$ vor allem von der Höhe der Ladung und damit verbunden von der Art und Anzahl der Gegenionen, die die Kopfloadungen voneinander abschirmen können. Auch die Fläche, die der Kopfgruppe zu Verfügung steht, übt einen Einfluss aus. Sterische Effekte, die mit $\Delta g_{\text{ster.}}$ erfasst werden, treten dagegen

verstärkt bei Tensiden mit nicht-ionischer Kopfgruppe auf. Dies ist zum Beispiel bei Amphiphilen der Fall, die mit Zuckern als Kopfgruppe ausgestattet sind. Bei einfachen Tensiden mit Trialkylammonium-Kopfgruppen wird jedoch erst bei größeren Alkylresten (beispielsweise Butylgruppen) ein merklicher sterischer Einfluss beobachtet.⁴⁴

2.1.3 Gestalt der Mizellen

In der Tensidchemie sind diverse Aggregationsformen bekannt. Dazu gehören beispielsweise sphärische oder zylindrische Mizellen genauso wie Doppelschichten und sich daraus ableitende, komplexere Formen wie etwa Vesikel. Diese Aggregate sind dabei keinesfalls statischer Natur, sondern lassen sie sich durch Änderung der Bedingungen in der Tensidlösung, beispielsweise durch Manipulation des pH-Wertes oder der Elektrolytkonzentration, in einander überführen. Um diese strukturellen Aspekte verstehen zu können, reicht es nicht aus, nur die hinter der Aggregation stehende Thermodynamik zu betrachten. Vielmehr muss auch berücksichtigt werden, in wieweit die Wechselwirkungen zwischen den Tensiden innerhalb einer Mizelle durch die Verhältnisse in der Lösung selbst beeinflusst wird.

2.1.3.1 Der kritische Packungsparameter

Nach TANFORD gibt es zwei Hauptkräfte, die die Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen zu organisierten Strukturen prägen. Dabei handelt es sich einerseits um die hydrophoben Wechselwirkungen an der Kohlenwasserstoff-Wasser-Grenzfläche („Hydrophober Effekt“, siehe Abschnitt 2.1.2), welche die Bildung von Assoziaten begünstigt. Demgegenüber steht die *Coulomb*-Abstoßung, die durch die polare Natur der Kopfgruppen der Amphiphile bedingt ist.⁴¹ Die hieraus resultierenden, gegenläufigen Kräfte treten überwiegend an der Grenzfläche zwischen Mizelle und Wasser auf (siehe Abbildung 2-2) und bedingen direkt die den einzelnen Tensidmolekülen zur Verfügung stehende Größe der Fläche an der Grenze zwischen Mizelle und Wasser

(Kopfgruppenfläche A). Die attraktiven, hydrophoben Wechselwirkungen sorgen für eine Verkleinerung von A , da die freie Energie der Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen auf diese Art linear verringert wird. Dagegen bewirken die repulsiven Kräfte eine Vergrößerung von A , da die freie Energie auf diese Weise exponentiell abnimmt. Aus diesem Wechselspiel der Kräfte resultiert eine „optimale Kopfgruppenfläche“ A_0 , bei der die freie Wechselwirkungsenergie für das System minimal ist (Abbildung 2-2).⁴²

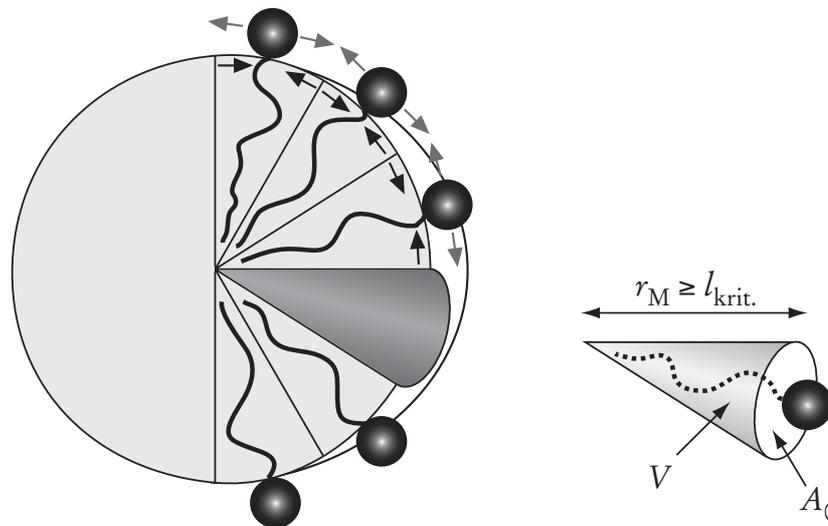


Abbildung 2-2: Modell einer sphärischen Mizelle zur Verdeutlichung des kritischen Packungsparameters. Schwarze Pfeile stellen die attraktiven, die grauen Pfeile die repulsiven Wechselwirkungen dar (nach ISRAELACHVILI).⁴²

Bei der Beantwortung der Frage nach der Gestalt einer Mizelle spielt die optimale Kopfgruppenfläche eine wichtige Rolle, denn sie bestimmt im Wesentlichen die Art des Volumenelements, das ein einzelnes Tensidmolekül beansprucht. So wird A_0 nicht nur durch den Charakter des Tensides bestimmt, sondern auch durch die Bedingungen, die in der Lösung herrschen. Beispielsweise haben pH-Wert und die Konzentration der Gegenionen direkten Einfluss auf die effektive Ladung der Kopfgruppe und damit auf das Maß der repulsiven Wechselwirkungen.

Die geometrischen Packungseigenschaften der Tensidmoleküle werden aber nicht nur durch die Kopfgruppenfläche A_0 bestimmt. Auch das Volumen V , das durch die hydrophoben Tensidschwänze beansprucht wird, übt einen Einfluss aus, genauso wie die kritische Kettenlänge der Alkylkette $l_{\text{krit.}}$ (Abbildung 2-2). Letztere darf den Mizellradius r_M nicht überschreiten. Diese drei Größen ergeben zusammen den dimensionslosen Packungsparameter p .

$$p = \frac{V}{A_0 \cdot l_{\text{krit.}}} \quad (2.8)$$

Die Kopfgruppenfläche A_0 , das Alkylkettenvolumen V , sowie die kritische Kettenlänge $l_{\text{krit.}}$ können für das jeweilige Tensid direkt gemessen oder indirekt bestimmt werden. Der daraus resultierende Packungsparameter kann nach ISRAELACHVILI genutzt werden, die zu erwartende Mizellgestalt vorherzusagen.⁴⁵

2.1.3.2 Mizellformen

Nach ISRAELACHVILI gilt für den kritischen Packungsparameter im Falle sphärischer, also kugelförmiger Mizellen, $p \leq 1/3$ (siehe Tabelle 2-1). Dies kann erreicht werden, wenn die verwendeten Tenside große Kopfgruppenflächen A_0 aufweisen, was naturgemäß bei ionischen Tensiden der Fall ist. Allerdings dürfen sie nur ein relativ geringes Alkylkettenvolumen V beanspruchen, wobei der Mizellradius r_M die kritische Kettenlänge $l_{\text{krit.}}$ nicht überschreiten sollte. Diese strukturellen Voraussetzungen erfüllt beispielsweise das Natriumdodecylsulfat (SDS), das auch tatsächlich in wässriger Lösung kugelförmige Mizellen ausbildet.

Die Gestalt sphärischer Mizellen kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, wenn im Falle ionischer Tenside die Konzentration der Gegenionen erhöht wird. Dadurch erfolgt eine effektivere Abschirmung der Kopfladungen und die benötigte Kopfgruppenfläche A_0 verringert sich. Ein ähnlicher Effekt wird natürlich erreicht, wenn nicht-ionische Tenside Verwendung finden. Erhöht sich der Packungsparameter auf diese Weise auf einen Wert zwischen $1/3$ und $1/2$, so bilden sich zylindrische Mizellen aus. Beispiele hierfür sind SDS oder CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) in

konzentrierter Salzlösung. Problematisch bei zylindrischen Anordnungen ist, dass an den Enden des Zylinders halbkugelförmige Kappen mit $p = 1/3$ ausgebildet werden müssen. Dadurch erhöht sich die freie Energie der Tensidmoleküle in diesen Kappen erheblich. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass zylindrische Mizellen sehr empfindlich auf Änderungen der Temperatur, Kettenlänge und - im Fall ionischer Tenside - der Ionenstärke reagieren.⁴⁶

Tabelle 2-1: Übersicht über die Mizellformen und der sie bedingenden, kritischen Packungsparameter p (nach ISRAELACHVILI).⁴²

Tensid	kritischer Packungsparameter	Geometrie der kritischen Packung	Gestalt der Mizelle
einfache Alkylkette; große Kopfgruppenfläche (z. B. SDS mit wenig Gegenionen)	$\leq 1/3$	Kegel	kugelförmig
einfache Alkylkette; kleine Kopfgruppenfläche (z. B. SDS oder CTAB mit vielen Gegenionen bzw. nicht-ionische Tenside)	$1/3 - 1/2$	gekappter Kegel	zylindrisch
häufig zwei oder starre Alkylketten; kleine Kopfgruppenfläche	~ 1	Zylinder	lamellar
zwei Alkylketten; sehr kleine Kopfgruppenfläche; nicht-ionische Tenside	> 1	invertierter, gekappter Kegel oder Keil	invers

Tenside mit sehr kleiner Kopfgruppenfläche bilden dagegen keine mizellaren Strukturen aus, sondern ordnen sich häufig in Form von Doppelschichten an. Weitaus häufiger ist dies der Fall, wenn die hydrophoben Alkylketten einen höheren Platzbedarf beanspruchen, als ihnen in Mizellen unter Einhaltung der optimalen Kopfgruppenfläche zugesprochen werden könnte. Ein derart erhöhter Platzbedarf wird beispielsweise durch in die Alkylketten eingebaute, aromatische Einheiten verursacht oder wenn statt einer zwei Alkylketten vorliegen. Letzteres ist besonders einleuchtend, da für den Packungsparameter bei Doppelschichten $p \sim 1$ gilt. Daraus lässt sich folgern, dass bei gleicher gegebener Kopfgruppenfläche A_0 und kritischer Kettenlänge $l_{\text{krit.}}$ das Alkylkettenvolumen V bei einer Doppelschicht ungefähr doppelt so groß sein muss, als es bei einer mizellaren Struktur der Fall wäre, da der Packungsparameter hier Werte zwischen $1/3$ und $1/2$ einnimmt.

Bei inversen Mizellen treten Packungsparameter von > 1 auf. In solchen Fällen liegen meist nicht-ionische Tenside vor mit sehr kleinen Kopfgruppenflächen und gleichzeitig sehr hohem Alkylkettenvolumen. Letzteres stellt sich zum Beispiel ein, wenn der hydrophobe Tensidbereich - wie schon erwähnt - aus zwei Alkylketten besteht. Sind diese Ketten darüber hinaus auch noch besonders sperrig, weil sie beispielsweise mehrere Doppelbindungen in *cis*-Konfiguration aufweisen, wird V noch größer. Auch bei höheren Temperaturen werden aufgrund des zunehmenden Platzbedarfes der Alkylketten häufiger inverse Mizellen beobachtet.

2.1.4 Lyotrope Mesophasen

Neben den amphiphilen Molekülen sind auch die durch Aggregation gebildeten Mizellen in der Lage, geordnete Strukturen auszubilden. Die hierdurch entstehenden Überstrukturen werden als *lyotrope Mesophasen* oder auch als *Lyomesophasen* bezeichnet. Bei ihnen handelt es sich prinzipiell um flüssigkristalline Phasen. Sie sollten jedoch nicht als Flüssigkristalle bezeichnet werden, da dieser Begriff bereits für die so genannten thermotropen kristallinen Flüssigkeiten vergeben ist, zu denen nicht unerhebliche Unterschiede bestehen.⁴⁷ So werden thermotrope Flüssigkristalle in der Regel bei nicht-amphiphilen Verbindungen beobachtet. Bezeichnend ist, dass ihre

Ausbildung in erster Linie von der Temperatur abhängt. Wie bei gewöhnlichen Kristallen findet beim Aufschmelzen dieser Flüssigkristalle ein Übergang zu einer isotropen oder auch anisotropen Schmelze statt. Dagegen hängt das Auftreten lyotroper Mesophasen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Systems ab. Eine Gemeinsamkeit beider Phasen ist, dass das Maß ihrer Ordnung zwischen einem echten, kristallinen Feststoff und einer Schmelze angesiedelt ist.

Abbildung 2-3 stellt das Phasendiagramm des kationischen Tensides Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Wasser dar. Es zeigt exemplarisch, wie stark das System gerade von der Zusammensetzung beeinflusst wird. Auch die Abfolge der einzelnen Phasen ist typisch für diese Art System und soll im Weiteren genauer diskutiert werden.

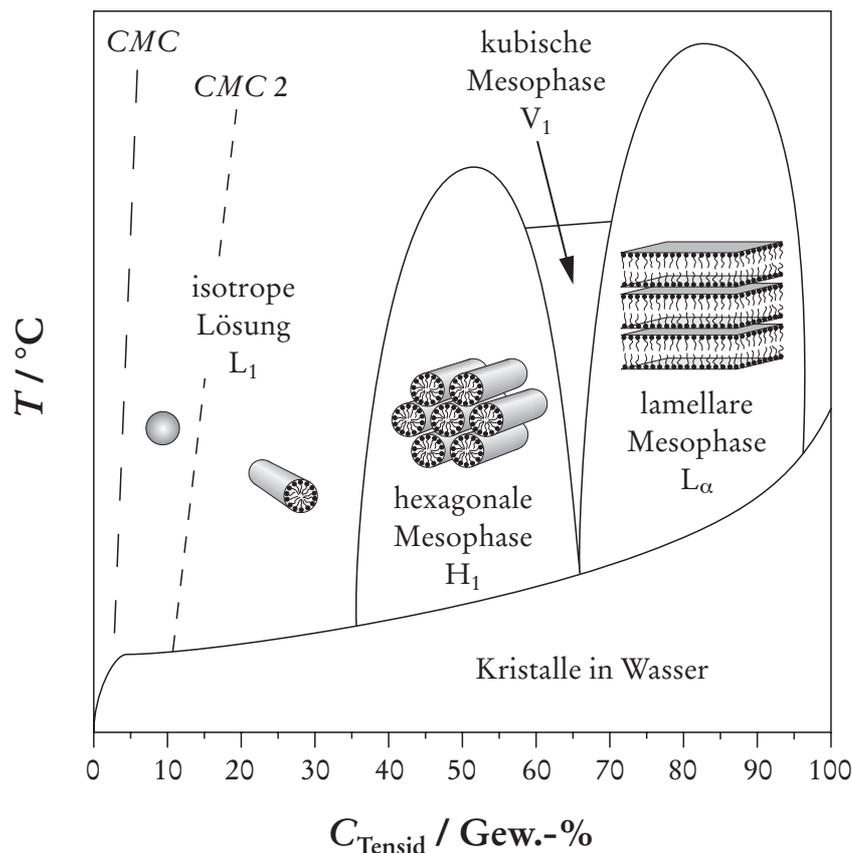


Abbildung 2-3: Vereinfachtes Phasendiagramm des Systems Cetyltrimethylammoniumbromid und Wasser (nach RAMAN).⁴⁸

Bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen liegen die einzelnen Moleküle noch isoliert vor (ideale Lösung). Erst durch Erhöhung der Konzentration jenseits der *CMC* setzt eine Aggregation der monodispersen Tenside zu Mizellen ein (siehe Kapitel 2.1.1). Nach TIDDY wird diese Phase, in der die Mizellen isotrop dispergiert vorliegen, auch als L_1 -Phase bezeichnet.⁴⁹ Welche Form die Mizellen hier einnehmen, hängt direkt mit der Tensidkonzentration zusammen. Eine Erhöhung des Tensidgehalts hat die Zunahme der Ionenstärke des Systems zur Folge. Hieraus resultiert wiederum eine Verringerung der optimalen Kopfgruppenfläche A_0 des Amphiphils und damit eine Vergrößerung des Packungsparameters (siehe Kapitel 2.1.3.1). Folglich kann man innerhalb der Phase der isotropen Lösung beim Überschreiten der so genannten zweiten kritischen Mizellenkonzentration (*CMC* 2) einen Übergang von sphärischen zu zylindrischen Mizellen beobachten. Wird die Ionenstärke des Systems durch Zugabe einer Salzlösung noch weiter erhöht, so können sich auch Mizellen in Form von Lamellen, Scheiben und verzweigten Raumnetzstrukturen ausbilden.⁵⁰

In dem Ausschnitt des Phasendiagramms, in dem Tensidgehalte zwischen 35 und 95 Gewichtsprozent vorliegen, setzt die Aggregation der isolierten Mizellen zu geordneten Strukturen - den lyotropen Mesophasen - ein. Warum sich diese Lyomesophasen ausbilden, lässt sich auf zwei Arten erklären. So steigen durch die Erhöhung der Tensidkonzentration die Dichte des Systems und die Aggregationszahl der Tensidmoleküle stark an. Als Folge davon nehmen die intermizellaren Abstände ab und die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den gleichartig geladenen Mizelloberflächen drastisch zu. Die Ausbildung geordneter Packungen der Mizellen minimiert bei geeigneter Anordnung diese energetisch ungünstigen Wechselwirkungen. Als Folge dieser Minimierung sollte das gesamte Volumen der Lösung durch die entstandene lyotrope Mesophase homogen ausgefüllt sein. Gerade bei Systemen, die aus kationischen Tensiden und hohem Salzgehalt bestehen, oder bei Systemen aus nicht-ionischen Tensiden bei erhöhter Temperatur, wird jedoch sehr häufig die Abtrennung einer tensidreichen Lyomesophase von einer tensidarmen isotropen Phase beobachtet.^{44, 51} Dieses Verhalten kann nur durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Mizellen erklärt werden. Sehr wahrscheinlich werden sie durch eine effektive Abschirmung der Kopfgruppenladungen und der damit verbundenen Verringerung der *Coulomb*-Abstoßung begünstigt.

Dieser Bereich der lyotropen Mesophasen lässt sich feiner unterteilen. So bilden sich bei geringeren Tensidkonzentrationen hexagonale Packungen zylindrischer Mizellen aus (hexagonal, H_1 -Phase). Bei hohem Tensidgehalt wird dagegen die Ausbildung lamellarer L_α -Mesophasen beobachtet (lamellar). Zwischen diesen beiden Lyomesophasen existiert noch ein weiterer Bereich, in dem eine kubische Anordnung anzutreffen ist (*viscous isotropic*, V_1 -Phase). Wie bereits erwähnt, ist diese Abfolge der Phasen exemplarisch. Erklären lässt sich dieser Verlauf mit der Änderung der Grenzflächenkrümmung. Je höher die Tensidkonzentration im System ist, desto mehr Amphiphile müssen pro Mizelle untergebracht werden. Dies kann jedoch nur durch Ausbildung von Aggregaten mit geringerer Oberflächenkrümmung erreicht werden. Tatsächlich nimmt die Krümmung der Grenzflächen ausgehend von Zylindern über verknüpfte Netzwerke hin zu Lamellen ab. Die Oberflächenkrümmung ist direkt mit dem Packungsparameter p verknüpft (siehe Abschnitt 2.1.3.1). Daraus lässt sich folgern, dass sich Faktoren, die einen Einfluss auf p haben, gleichzeitig auf den Charakter der Mesophasen auswirken.

2.2 Nanostrukturierte Festkörper

Typischerweise sind Festkörper so aufgebaut, dass zwischen den einzelnen Atomen möglichst kurze Abstände auftreten. Je nachdem, ob die Atome regelmäßig angeordnet vorliegen oder ungeordnet, handelt es sich um kristalline oder amorphe Substanzen. Bei den so genannten nanostrukturierten Festkörpern verhält es sich anders. Bei ihnen bilden die Atome dreidimensionale Netzwerke in einer solchen Weise aus, dass unabhängig von einer Ordnung auf atomarer Ebene eine Strukturierung auf der Nanometer-Skala vorliegt. Die gebildeten Netzwerke können sowohl kristalliner, als auch amorpher Natur sein. Letzteres ist beispielsweise bei den amorphen mikroporösen Metalloxiden (AMM)⁵² oder den für diese Arbeit sehr wichtigen M41S-Materialien der Fall. Gemeinsam mit den noch nicht zu den nanostrukturierten Verbindung zählenden Zeolithen gehören diese Verbindungen zu den porösen Molekularsieben.

Gemäß IUPAC können die poröse Verbindungen in drei Kategorien unterteilt werden.⁵³ Entscheidendes Kriterium für die Unterteilung ist dabei ausschließlich die Größenordnung der vorliegenden Strukturierung, die im Falle der porösen Materialien mit der Porenweite gleichgesetzt werden kann. Liegen Porenweiten kleiner 20 Å vor, so spricht man von *mikroporösen* Verbindungen. Dagegen werden Materialien mit Porenweiten oberhalb 500 Å als *makroporöse* Systeme betrachtet. Substanzen, deren Porenweiten zwischen 20 und 500 Å betragen, werden der Kategorie der *mesoporösen* Materialien zugeordnet. Abbildung 2-4 zeigt eine Übersicht verschiedener poröser Verbindungen in Abhängigkeit ihrer Porenweiten. Eine wichtige Information, die aus dieser Abbildung entnommen werden kann, ist die der Porenweitenverteilung. Gerade im Hinblick auf technische Anwendungen, wie beispielsweise die Katalyse, ist es sehr wichtig, dass eine synthetisierte Substanz genau einstellbare Eigenschaften aufweist. Zu diesen Eigenschaften gehört auch die Porenweitenverteilung. Ideal verhalten sich in dieser Hinsicht die Zeolithe und die zeolithartigen Substanzen, die aufgrund ihrer kristallinen Natur sehr enge Porenweitenverteilungen zeigen. Dagegen weisen Materialien, deren Netzwerke einen amorphen inneren Aufbau haben, deutlich größere Verteilungen auf. Im Bereich der mesoporösen Substanzen stellen die M41S-Materialien die Substanzklasse mit der mit Abstand engsten Porenweitenverteilung dar. Gerade diese Kombination aus relativ großen Poren bei gleichzeitig relativ scharfer Porenweitenverteilung macht diese Substanzklasse so interessant für die Forschung.

Hergestellt werden nanostrukturierte Festkörper mittels einer so genannten strukturdirigierten Synthese. Entscheidend für solche Reaktionen ist, dass nicht nur die Vorläufer für die anorganische Matrix, auch Wirtgerüst genannt, in der Reaktionsmischung vorliegen, sondern dass zusätzlich strukturdirigierende Agentien (*structure directing agents*, SDAs) eingesetzt werden. Hierbei kann es sich um einfache Ionen handeln, aber auch um einzelne organische Moleküle, Metall-Komplexe oder um Molekülaggregate ausbildende Amphiphile. Die SDAs gehen während der Reaktion starke Wechselwirkungen mit den anorganischen Vorläufern ein und ermöglichen so die Ausbildung nanostrukturierter Materialien. Offensichtlich beeinflussen die SDAs direkt die Keimbildung. Ihr Einfluss auf das gebildete Produkt kann dabei so stark sein, dass ein bestimmter SDA auch nur eine bestimmte Struktur zulässt. In den meisten Fällen beeinflussen aber auch andere Syntheseparameter wie Temperatur,

Zusammensetzung und Reaktionsdauer die Struktur des Produktes, so dass ein und derselbe SDA unterschiedliche Strukturen hervorbringen kann.

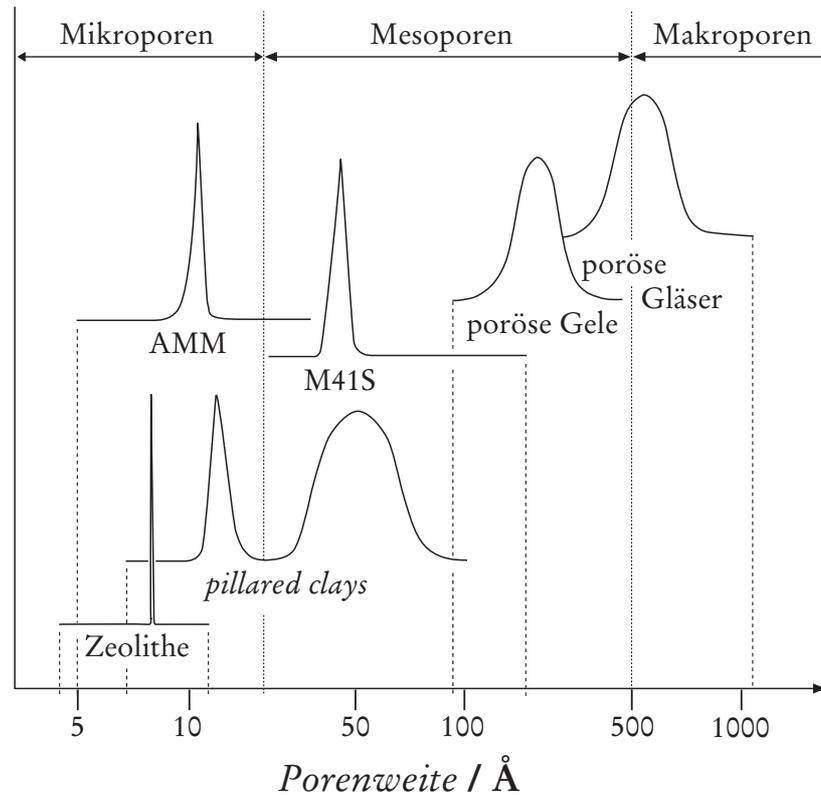


Abbildung 2-4: Porenweiten und Porenweitenverteilung einiger typischer, poröser Materialien (nach BEHRENS).⁵⁴

Bei nanostrukturierten Festkörpern handelt es sich um thermodynamisch instabile Produkte. Entsprechend treten sie in keinem Phasendiagramm auf. Sie sind nur zugänglich, wenn die Synthese unter kinetischer Reaktionskontrolle durchgeführt wird, was die für Festkörpersynthesen eher untypisch niedrigen Temperaturen (unter 200 °C) und kurzen Synthesenzeiten (wenige Tage bis wenige Wochen) erklärt. Ferner ist diese Art der Synthese von der Natur inspiriert. Trotz sehr milder, physiologischer Bedingungen - also unter moderaten Temperaturen und pH-Werten - gelingt es biologischen Systemen mit zum Teil enormer Geschwindigkeit anorganische Gerüststrukturen aufzubauen. Offensichtlich bedienen sich die Organismen auch der struktur-

dirigierten Synthese. Die Bildung so genannter Biominerale unter physiologischen Bedingungen nachzuahmen und nutzbar zu machen ist derzeit aktueller Gegenstand der Forschung. Interessante Übersichtsartikel zu diesem Thema sind von MANN³ und BÄUERLEIN⁴ erschienen.

2.2.1 Mesostrukturiertes Silica*

Die 1992 erschienene Veröffentlichung der Struktur des MCM-41 (*Mobils-composition-of-matter-41*) durch KRESGE *et al.* gilt als erste Beschreibung eines mesostrukturierten Festkörpers.¹⁷ Vermutlich wurden derartige Materialien jedoch schon Jahrzehnte früher hergestellt. So wurde bereits 1971 die Darstellung einer als „Silica geringer Dichte“ bezeichneten Verbindung bekannt, die durch Kondensation von Tetraethoxysilan in Anwesenheit kationischer Tenside zu erhalten ist.⁵⁵ Zwar wurde weder etwas über die Struktur, noch über die Porosität dieses Materials verlautbart, doch lieferten später erfolgte Reproduktionsversuche Hinweise darauf, dass es sich beim „Silica geringer Dichte“ um eine mesoporöse Verbindung gehandelt haben könnte.⁵⁶ 1979 beschrieben MANTON und DAVIDTZ ein Alumosilicat, das durch Zugabe von quartärnen Ammoniumionen zur Syntheselösung hergestellt wurde und nachweislich Mesoporosität aufwies.⁵⁷ Später gelang es auch YANAGISAWA *et al.*, unter Verwendung kationischer Tenside ein Schichtsilicat in ein mesoporöses Material umzuwandeln.⁵⁸ Das von KRESGE *et al.* beschriebene MCM-41 und die anderen Vertreter der M41S-Familie weisen jedoch alle ein deutlich höheres Maß an Ordnung auf, als es die zuvor erwähnten taten. Darüber hinaus war es die Gruppe um KRESGE, die als erste die Verbindung zwischen der hohen Ordnung der Mesostrukturen und der Rolle der Tensidmoleküle als SDAs erkannte.

* Häufig findet man auch den Ausdruck „mesostrukturiertes SiO₂“. Dies ist jedoch nicht ganz korrekt, da die verwendete Summenformel eine stöchiometrische Zusammensetzung suggeriert. Dies ist allerdings nicht der Fall, denn der Kondensationsgrad in solchen Verbindungen ist deutlich geringer als beispielsweise beim Quarz. So befinden sich gerade auf der Oberfläche viele Silanol-Gruppen. In dieser Arbeit wird deshalb dem aus dem Englischen entlehnten Begriff „Silica“ der Vorzug gegeben, der eine stöchiometrische Festlegung vermeidet und sowohl kristalline, als auch amorphe Varietäten umfasst.

Hergestellt werden die M41S-Materialien in einer strukturdirigierten Synthese. Bei der ursprünglichen Reaktionsführung fungieren in alkalischem Milieu und unter hydrothermalen Bedingungen kationische Alkyltrimethylammonium-Tenside als SDAs, die mit anionischen Silicat-Spezies Wechselwirkungen eingehen. Mittlerweile können solch silicatische Mesostrukturen jedoch auch im Säuren oder bei neutralem pH synthetisiert werden. Entsprechend beschränkt sich die Auswahl der Tenside nicht nur auf Verbindungen mit positiver Kopfgruppenladung; es können sowohl anionische als auch neutrale Amphiphile zum Einsatz kommen. Eine Klassifizierung der sich daraus ergebenden, unterschiedlichen Synthesevarianten erfolgte von HUO *et al.*, auf die an dieser Stelle aber nur hingewiesen werden soll.²⁰ Darüber hinaus ist es nicht unbedingt erforderlich die Synthesen bei erhöhter Temperatur durchzuführen, worauf jedoch weiter unten noch eingegangen wird.

Bei den auf diese Weise erhaltenen Composit-Materialien handelt es sich um *mesostrukturierte* Verbindungen. Das *mesoporöse* Material ist erst zugänglich, wenn der SDA durch Extraktion oder Calcination entfernt wurde. Eine Besonderheit der M41S-Materialien besteht darin, dass sie relativ große Poren bei gleichzeitig geringer Porenweitenverteilung aufweisen (siehe Abbildung 2-4). Große Poren sind wichtig und wünschenswert, um das Anwendungsspektrum der nanoporösen Verbindungen zu erweitern. So wurden durch Modifikation der Zeolithsynthese immerhin maximale Porendurchmesser von 12 - 13 Å erreicht (wie beim VIP-5).⁵⁹ Die Familie der mesoporösen Festkörper decken allein durch Verwendung der klassischen Alkyltrimethylammonium-Tenside jedoch einen Größenbereich von 20 - 100 Å ab.⁶⁰ Kommen als SDAs voluminösere Verbindungen wie etwa Polyethylenoxid-Tenside oder Blockcopolymere zum Einsatz, werden sogar Porendurchmesser bis zu 500 Å erreicht.^{61, 62}

2.2.1.1 Typische Vertreter der M41S-Familie

Die Strukturaufklärung an mesostrukturierten Materialien gestaltet sich mitunter als schwierig. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass es nicht „die eine“ Methode zur Charakterisierung dieser Verbindungen gibt. Vielmehr muss eine Vielzahl an unter-

schiedlichen Untersuchungsmethoden herangezogen werden. Die wichtigste Methode ist sicherlich die Röntgenbeugung. Im Gegensatz zu den kristallinen, mikrostrukturierten Zeolithen ist das Wirtgerüst der M41S-Materialien weitestgehend amorph. Deshalb können durch die Röntgenbeugung auch nur Aussagen über die Mesostruktur gemacht werden und nicht über den Aufbau des Silica-Gerüsts. Wegen der mangelnden Kristallinität dieser Materialien gelingt es auch nur unter sehr speziellen Reaktionsbedingungen, einkristalline Proben zu synthetisieren, wie es beispielsweise RYO0 im Falle des MCM-48 gelang.⁶³ Folglich kann nur die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet werden, aus deren Daten nur mit einiger Mühe auf den strukturellen Aufbau der Probesubstanz geschlossen werden kann. Als weitere Methoden werden hauptsächlich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Stickstoffadsorption zur Bestimmung von Oberflächen und Porenvolumina verwendet sowie Analogieschlüsse aus der Tensid- und Kolloidchemie bemüht.

Die Strukturmodelle der wichtigsten Vertreter der M41S-Familie sind in Abbildung 2-5 dargestellt. Namentlich handelt es sich bei ihnen um das MCM-41, das MCM-48 und das MCM-50.

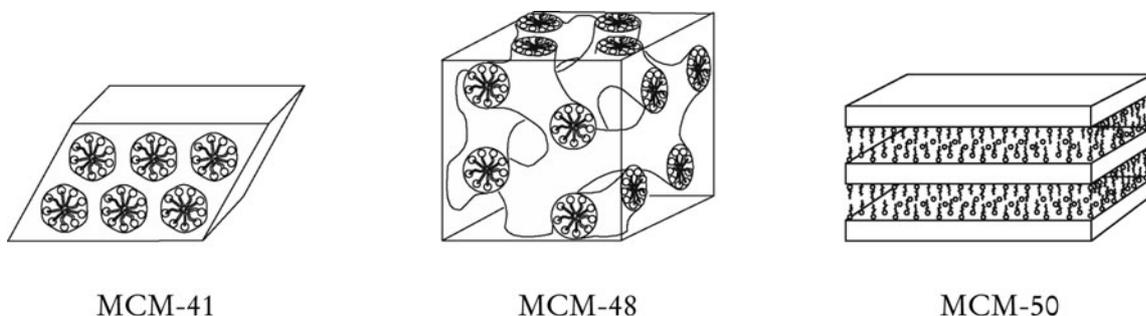


Abbildung 2-5: Strukturmodelle wichtiger Vertreter der M41S-Materialien.

Pulverdiffraktogramme des MCM-41 weisen im Bereich kleiner Winkel Reflexe auf, die sich hexagonal indizieren lassen (Raumgruppe: $P6mm$). Verantwortlich hierfür ist die hexagonale Anordnung von mit Tensidmolekülen gefüllten, zylindrischen Kanälen. Der hexagonale Aufbau wird auch durch TEM-Aufnahmen bestätigt, auf denen bei Blickrichtung entlang der c -Achse bienenwabenartig angeordnete Hohl-

räume zu erkennen sind. Wird die gleiche Probe jedoch entlang der *a*- oder *b*-Achse betrachtet, so zeigen sich Kanalstrukturen. Am MCM-41 konnte gezeigt werden, dass das Silica-Gerüst nicht vollständig amorph vorliegt. So zeigten SiK-Xanes-Untersuchung das Vorhandensein kleinerer, aus SiO₄-Tetraedern bestehender Einheiten.⁶⁴ Folglich handelt es sich also nicht um ein streng amorphes Material.

Der Aufbau des MCM-48 lässt sich von der Struktur einer von MARIANI aufgeklärten, kubischen lyotropen Phase ableiten.⁶⁵ Sie besteht aus zwei einander durchdringenden, zueinander enantiomeren Netzwerken schlauchförmiger Mizellen. Zwischen den Mizellsystemen besteht jedoch keine direkte Verbindung. In Analogie hierzu liegen im MCM-48 zwei verzweigte Kanalsysteme vor, die durch silicatische Wände voneinander getrennt sind. Dieses Modell wird durch Röntgenbeugungsexperimente unterstützt. Die Pulverdiffraktogramme solcher Proben weisen Reflexmuster auf, die eindeutig kubisch indizierbar sind. SCHMIDT *et al.* konnten Indizien für einen solchen Aufbau mit Hilfe von TEM-Untersuchungen liefern.⁶⁶ Darüber hinaus kann die dem MCM-48 zugrunde liegende Struktur auch simuliert werden, da das vorliegende Krümmungsmuster der Kanalwände einer gyroiden Minimalfläche entspricht.⁶⁷ Eine mit dem MCM-48 sehr eng verwandte Struktur ist die des LMU-1⁶⁸ (auch KIT-1⁶⁹), in der ungeordnete dreidimensionale Kanalsysteme vorliegen.

Als dritter wichtiger Strukturtyp ist das schichtförmig aufgebaute MCM-50 zu nennen, dessen Pulverdiffraktogramm die für solche Verbindungen typischen 00 l -Reflexe aufweist. Strenggenommen fallen unter die Bezeichnung MCM-50 nur Strukturen, in denen die Silica-Schichten durch unregelmäßig angeordnete Streben verbrückt und deshalb trotz ihres lamellaren Aufbaus stabil gegenüber der Entfernung der Tensidmoleküle durch Extraktion oder Calcination sind. Die für diese Arbeit wichtigen Azotensid-Silica-Composite leiten sich von der Struktur des MCM-50 ab, weisen jedoch keine Verbrückungen zwischen den Silica-Schichten auf.

2.2.1.2 *Bildungsmechanismen*

Seit dem Bekanntwerden der M41S-Materialien wurde eine Vielzahl an Syntheserouten entwickelt, die sich mehr oder weniger stark voneinander unterscheiden. Entsprechend vielfältig, teilweise sogar widersprüchlich, sind auch die Beobachtungen hinsichtlich der Bildungsmechanismen. Der erste in der Literatur beschriebene Vertreter dieser Substanzklasse ist das MCM-41, weshalb die Diskussion verschiedener Modellvorstellungen auch an seinem Beispiel erfolgen soll.

In der 1992 von KRESGE *et al.* veröffentlichten, ursprünglichen Synthese des MCM-41 wurde in wässriger Lösung und unter alkalischen Bedingungen gearbeitet.¹⁷ Die Entstehung des Composit-Materials beruht hierbei im Wesentlichen auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den als SDA verwendeten, positiv geladenen Tensidmolekülen und den beteiligten, negativ geladenen Silicatspezies. KRESGE selbst schlug noch 1992 den so genannten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*liquid-crystal templating mechanism*, LCT-Mechanismus) vor.¹⁸ Dieses Modell trägt der Tatsache Rechnung, dass die synthetisierbaren M41S-Strukturen sehr starke Ähnlichkeiten mit den schon länger bekannten, mizellaren Strukturen reiner Tensid-Wasser-Systeme aufweisen (Kapitel 2.1.4) und postuliert zwei Bildungswege (siehe Abbildung 2-6). Nach KRESGE bilden sich im Reaktionsmedium über die Zwischenstufe einzelner Mizellen lyotrope Mesophasen aus. Werden die Silicat-*precursor* zugegeben, durchdringen sie den Flüssigkristall und kondensieren an der Grenzfläche zwischen den einzelnen Stäbchenmizellen zu einem anorganischen Netzwerk aus (Bildungsweg 1). Damit die Synthese nach diesem Modell ablaufen kann, muss vorausgesetzt werden, dass Tensidkonzentrationen oberhalb der *CMC* vorliegen. Tatsächlich sind Mesostrukturen wie das MCM-41 aber auch bei anfänglich sehr niedrigen Tensidkonzentrationen, bei denen sich noch keine Mizellen, geschweige denn lyotrope Phasen ausbilden können, zugänglich.⁷⁰ Beim Bildungsweg 1 handelt es sich demnach eher um einen Grenzfall, der beispielsweise bei der Darstellung mesopörsen Silicas nach GÖLTNER und ANTONIETTI zu beobachten ist.⁷¹ Hier werden im Vorfeld gebildete Flüssigkristalle von amphiphilen Blockcopolymeren als Strukturdirektoren eingesetzt, die mit den Silica-Precursoren versetzt werden. Da die verwendeten Lyomesophasen während der gesamten Reaktionszeit erhalten bleiben, wird auf diese Weise gemäß eines *nano castings* ein Negativabdruck der Mizellen generiert. Zugänglich sind so monolithische Körper mit Abmessungen im Centimeter-Maßstab.

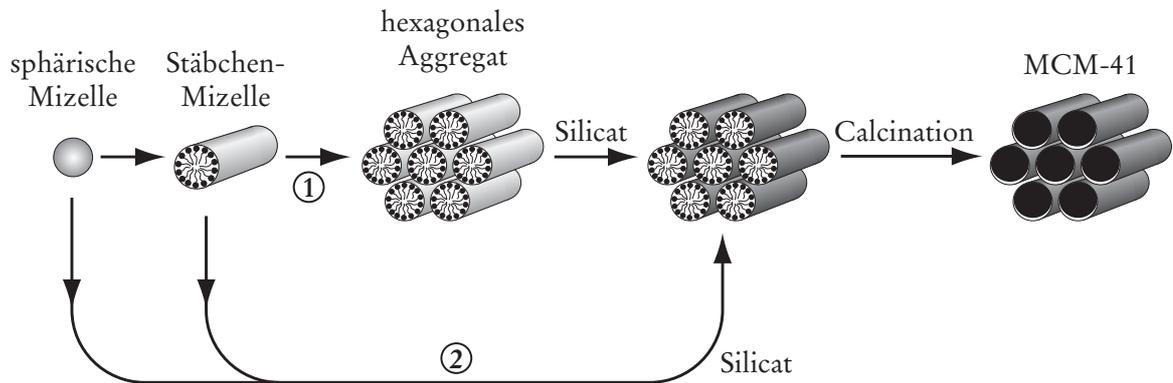


Abbildung 2-6: Darstellung des LCT-Mechanismus zur Bildung von MCM-41 (nach KRESGE).¹⁸

Nach KRESGE ist es jedoch auch möglich, dass sich die geordneten Aggregate erst durch die Zugabe der Silica-Quelle ausbilden (Bildungsweg 2). Dies setzt eine durch die Silica-Precursoren initiierte Absenkung der Tensidkonzentration voraus, die für die Bildung lyotroper Phasen nötig ist.

MONNIER *et al.* haben die Bildung von MCM-41 bei Tensidkonzentrationen von etwa einem Gewichtsprozent untersucht und vermuten aufgrund der gemachten Beobachtungen einen Prozess, der in drei Schritte unterteilt werden kann.¹⁹ Im ersten Schritt fungieren die sich gebildeten, silicatischen Oligomere als Liganden für die kationischen Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Aufgrund dieser starken Wechselwirkungen bildet sich eine lamellare Phase mit einer Tensid/Silica-Grenzfläche aus. Im zweiten Schritt schreitet die Kondensation des Silica fort; dies erfolgt allerdings nicht gleichmäßig, sondern bevorzugt an der Grenzfläche. Dadurch wird dort eine lokale Verringerung der negativen Ladungsdichte bewirkt, auf die das System im letzten Schritt mit einer Phasenumwandlung von einer lamellaren zu einer hexagonalen Struktur reagiert. Dieses Modell weist überraschend starke Übereinstimmungen mit dem von YANAGISAWA *et al.* postulierten Mechanismus für die Bildung der so genannten FSM-Materialien (*folded sheet mesoporous materials*) auf.⁵⁸ Hierbei handelt es sich um mesoporöses Silica, das ausgehend von einem Schichtsilicat (Kanemit)

durch Intercalation von Tensidmolekülen und anschließender, hydrothermalen Behandlung gewonnen wird (*folded-sheet*-Mechanismus⁷²). Allerdings wird von einigen Autoren bezweifelt, ob es sich wirklich um eine direkte Umwandlung des Schichtsilicats in eine gewellte Mesostruktur handelt. Vielmehr könnte das Kanemit lediglich als Silica-Quelle dienen und im Verlauf der Reaktion aufgelöst werden.⁷³ Es muss jedoch eingeräumt werden, dass MCM-41 und FSM-16 zwar die gleiche Struktur aufweisen, sich jedoch in ihrer Oberflächenchemie⁷⁴ und im Adsorptionsverhalten⁷³ unterscheiden.

Die Bildung mesostrukturierter Silicate unter hydrothermalen, alkalischen Bedingungen, wie sie auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Autoklavenansätzen herrschen, können am Besten mit dem von STUCKY *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus einer kooperativen Selbstorganisation erklärt werden.⁷⁵ In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass es zu starken Wechselwirkungen zwischen monodispers vorliegenden Tensidmolekülen und vorgebildeten, silicatischen Oligomeren kommt (kooperative Nukleation, siehe Abbildung 2-7A). Für die gesteigerte Affinität zwischen beiden Komponenten ist vermutlich eine Art Chelat-Effekt verantwortlich.⁷⁵ Demnach sind molekulare Silicationen in der Lage, Tetramethylammoniumionen mit hoher Passgenauigkeit seitlich anzulagern. Nach FIROUZI spielen hierbei vor allem geladene Silicatanionen vom Doppelviererring-Typ ($[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$; D4R) eine Rolle.^{76,77} WIEBCKE konnte darüber hinaus zeigen, dass das Kation von den silicatischen Sauerstoffatomen ähnlich wie in einem Kronenether koordiniert wird.⁷⁸

Im Anschluss daran setzt die Bildung flüssigkristalliner Strukturen mit eingebauten, molekularen Silicat-Spezies ein (Abbildung 2-7B). Diese Aggregation geht einher mit der Fällung einer festen Matrix, in der die Dynamik des Systems schon deutlich vermindert ist. Trotzdem kann es noch auf Änderungen der Ladungsdichteverteilung beispielsweise mit einer Änderung der Lyomesophase reagieren. Die Bildung dieser Strukturen erfolgt sehr schnell nach der Zugabe der Silicatquelle. So konnten SCHÜTH *et al.* zeigen, dass bereits nach 90 Sekunden per Röntgenbeugung detektierbare Mesophasen vorliegen.⁷⁹ Die letzte Phase (Abbildung 2-7C) ist im Wesentlichen nur noch von der Kondensation des anorganischen Wirtgitters geprägt.

Eine anschauliche Übersicht über die verschiedenen, diskutierten Bildungsmechanismen werden von CIESLA und SCHÜTH⁸⁰ sowie von EDLER und ROSER⁸¹ gegeben.

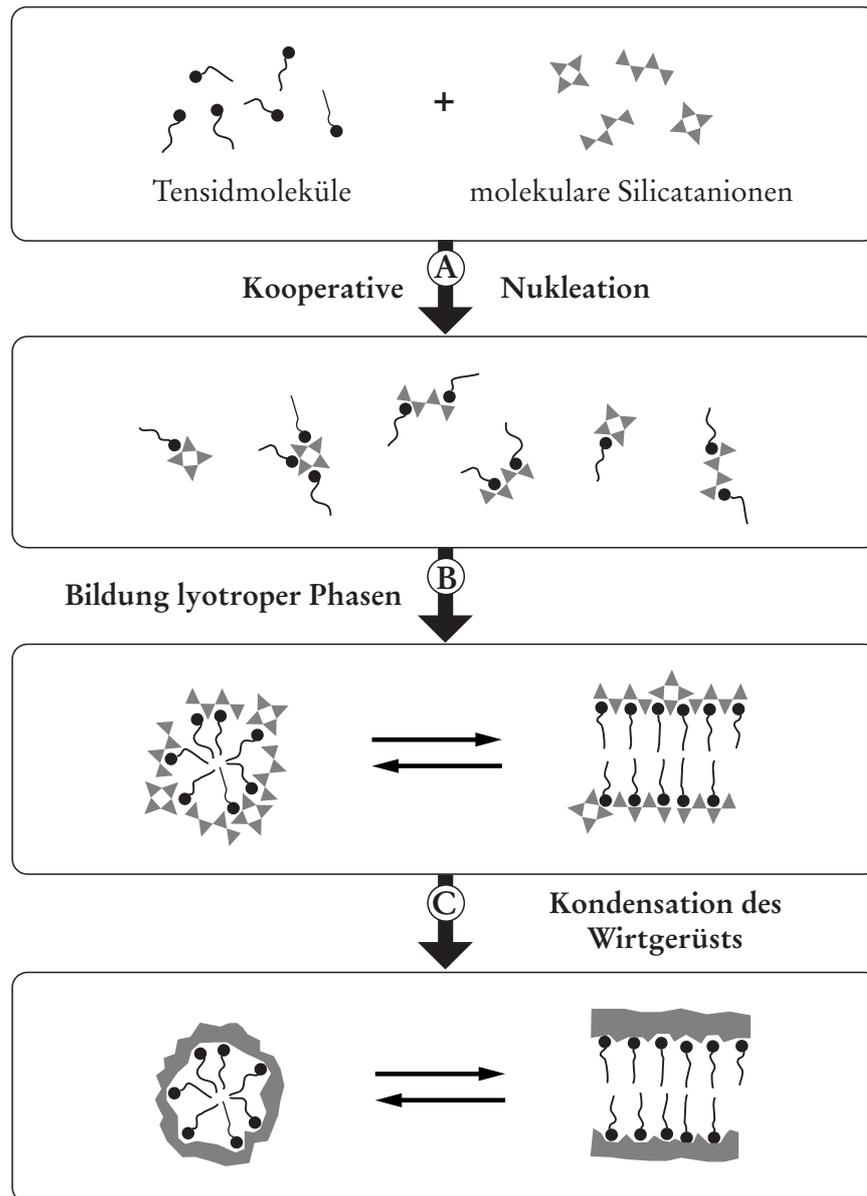


Abbildung 2-7: Mechanismus der kooperativen Selbstorganisation (nach STUCKY *et al.*).⁷⁵

2.2.1.3 Mesostrukturierte Filme

Die klassischen Syntheserouten zur Darstellung mesostrukturierter Materialien führen in der Regel zu pulverförmigen Produkten. Für viele interessante Anwendungen ist es jedoch von Vorteil, wenn diese Verbindungen über den geordneten inneren Aufbau hinaus ebenfalls eine geordnete, makroskopische Morphologie

besitzen. Dies können beispielsweise Fasern sein, wie sie HUO *et al.* 1997 an einer Öl/Wassergrenzfläche herstellte⁸² und die MARLOW *et al.* als Festkörperlaser einsetzten.²⁴ In Hinblick auf Anwendungen sind mesostrukturierte Filme besonders vielversprechend, die beispielsweise als Membranen oder als Dielektrika Verwendung finden können.⁸³ Über stabile, mesostrukturierte Silica-Filme wurde erstmalig von GRUNER *et al.*⁸⁴, OZIN *et al.*⁸⁵ und OGAWA⁸⁶ im Jahre 1996 berichtet. Bei den dort verwendeten Darstellungsverfahren wurde das Trägermaterial direkt in ein Synthesegel getaucht, das aus einer Mischung aus Lösungsmittel, Silica-Quelle und Tensid bestand. Die Konzentrationen der Reaktionspartner in diesen Synthesegelen waren typischerweise ähnlich jenen in den hydrothermalen Ansätzen ($c_0(\text{Tensid}) > \text{CMC}$). Auf diese Weise gelang es, hexagonale Mesophasen auf dem Trägermaterial abzuscheiden. Allerdings waren die so erhaltenen Filme nicht von hoher Qualität: Sie wiesen Inhomogenitäten auf und waren eher granulöser Natur.⁸⁷ Deutlich bessere Ergebnisse werden unter Verwendung stark verdünnter Synthesegele erzielt, in denen noch keine vorgeformten Mesophasen vorliegen. Auch gelingt es, solche Filme einfach an der Wasser/Luft-Grenzfläche eines Synthesegels zu bilden.⁸⁸ Allerdings sind diese Filme aufgrund ihrer geringen Stabilität nur schwer technischen Anwendungen zugänglich.

Mittlerweile haben sich zwei einander sehr ähnliche Verfahren zur Herstellung auf Trägermaterialien gebildeter, mesostrukturierter Filme besonders etabliert. In dem einen wird das Synthesegel auf ein sich schnell drehendes Substrat aufgetropft, so dass sich auf Grund der Fliehkräfte ein Film ausbilden kann (*spin coating*). Beim zweiten Verfahren wird das Trägermaterial einfach in das Synthesegel eingetaucht und mit einer bestimmten Geschwindigkeit wieder herausgezogen (*dip coating*). Diese Tauchbeschichtung ist besonders vorteilhaft für die Herstellung von mesostrukturierten Filmen auf Substraten mit nicht-planarer Oberfläche oder ungewöhnlicher Form. Ein interessantes Beispiel hierfür stellt die Arbeit von HUANG *et al.* dar, denen es auf diese Weise gelang, hohle Fasern herzustellen, nachdem Silica-Filme auf Spinnenfäden abgeschieden wurden.⁹⁰ Als treibende Kraft für die Ausbildung der Mesostrukturen kann die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels verantwortlich gemacht werden. Die Dicke der Filme wird im wesentlichen durch die Geschwindigkeit des Verdampfungsprozesses und der Viskosität des Synthesegels bestimmt. Dabei gilt in der Regel, je dünner die Filme, desto höher ist der Ordnungsgrad der Strukturen.⁸¹ Außerdem ist die Gefahr, dass dünne Filme beim Trocknungsprozess durch Rissbildung oder

einfaches Abblättern zerstört werden, deutlich geringer. So bleiben Filme mit einer Dicke kleiner $\sim 0.5 \mu\text{m}$ unabhängig von der Trocknungsrate intakt, während es beinahe unmöglich ist, Filme, die stärker als $\sim 1 \mu\text{m}$ sind, zerstörungsfrei zu trocknen.⁹⁰

Üblicherweise wird als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und Ethanol verwendet, wobei der Alkohol deutlich im Überschuss vorliegt. Nach BRINKER liegen im Reservoir des Synthesegels noch isolierte Tensidmoleküle vor. Wird das Substrat aus diesem Reservoir herausgezogen, kommt es durch Verdunstung vornehmlich des Ethanols zu einer Aufkonzentrierung der gelösten Spezies (Abbildung 2-8).

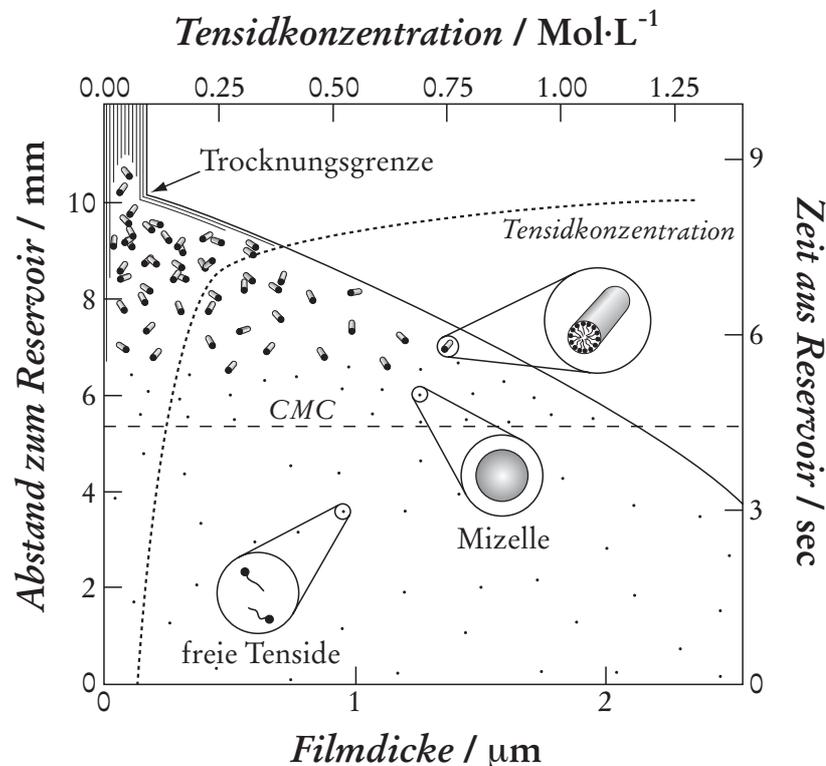


Abbildung 2-8: Darstellung unterschiedlicher Stadien der Bildung eines mesostrukturierten Filmes. Die linke Achse markiert gleichzeitig die Substratoberfläche (nach BRINKER).⁸⁷

Mit zunehmender Tensidkonzentration bilden sich erst Mizellen und im Folgenden Tensid/Silica-Mesostrukturen. Letztere bilden sich in erster Linie an der Substrat/

Synthesegel- und der Synthesegel/Luft-Grenzfläche und initiieren die Bildung geordneter Mesophasen. Durch Variation des Verhältnisses Tensid/Wasser/Alkohol sind auf diese Art lamellar, hexagonal und kubisch strukturierte Filme zugänglich. Problematisch bei diesen Beschichtungsverfahren ist eine zu schnelle Kondensation des Silica. Kleine Silica-Einheiten können deutlich flexibler beim Aufbau von Mesostrukturen verwendet werden als große, sperrige Oligomere. Bei hohen Kondensationsraten leidet daher die Qualität des Filmes. Im Falle silicatischer Systeme ist es deshalb ratsam, im sauren Milieu nahe des isoelektronischen Punktes von kolloidalem Silica zu arbeiten, der sich etwa bei pH 2 beläuft.⁹⁰ Auf der anderen Seite ist dadurch die Vernetzung im anorganischen Wirtgerüst der Filme sehr gering und sie zeigen eher ein flüssigkristallines Verhalten. Erhöht wird der Kondensationsgrad des Silicas entweder durch Wärmebehandlung oder auf basen- beziehungsweise säurekatalytischem Wege (beispielsweise durch Bedampfen mit Ammoniak).⁸⁷

Die Bildung mesostrukturierter Filme wird von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst. So haben natürlich die Zusammensetzung des Synthesegels genauso wie die Konzentrationen der einzelnen Komponenten einen großen Einfluss.⁹¹ Darüber hinaus spielen äußere Faktoren, die die Verdunstung des Lösungsmittels beeinflussen, eine gewichtige Rolle. Dazu gehören neben der Temperatur insbesondere auch die herrschende Luftfeuchtigkeit.⁹²

2.2.2 Mikrostrukturierter $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Zu den mikrostrukturierten, zeolithartigen Verbindungen werden all jene Substanzen gerechnet, die aus Tetraedernetzwerken aufgebaut sind. Beim Zeolith A handelt es sich beispielsweise um ein Alumosilicat, in dem die Aluminium- und Siliciumatome jeweils tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert vorliegen. Mittlerweile sind diverse Systeme bekannt, die zur Ausbildung solcher Strukturen befähigt sind. So gibt es zeolithartige Strukturen unter anderem im reinen SiO_2 -System (Zeosile) oder aber bei den Zinko- und Alumophosphaten. Zu den letztgenannten gehört auch der $\text{AlPO}_4\text{-5}$, auf den genauer eingegangen werden soll.

Der $\text{AlPO}_4\text{-5}$, der erstmals von BENNETT *et al.* im Jahre 1983 synthetisiert und strukturell aufgeklärt worden ist,⁹³ kristallisiert im AFI-Netzwerktyp (Raumgruppe $P6/mcc$), der beispielsweise im Zeosil SSZ-24 seine silicatische Entsprechung findet. Die Mikrostrukturierung rührt von einem System hexagonal angeordneter, zylindrischer Kanäle her (siehe Abbildung 2-9). Die Kanäle selbst sind ausschließlich aus Sechseringen aufgebaut, während die Tetraederschichten senkrecht zu den Kanälen aus alternierenden Sechser- und Viererringen bestehen.

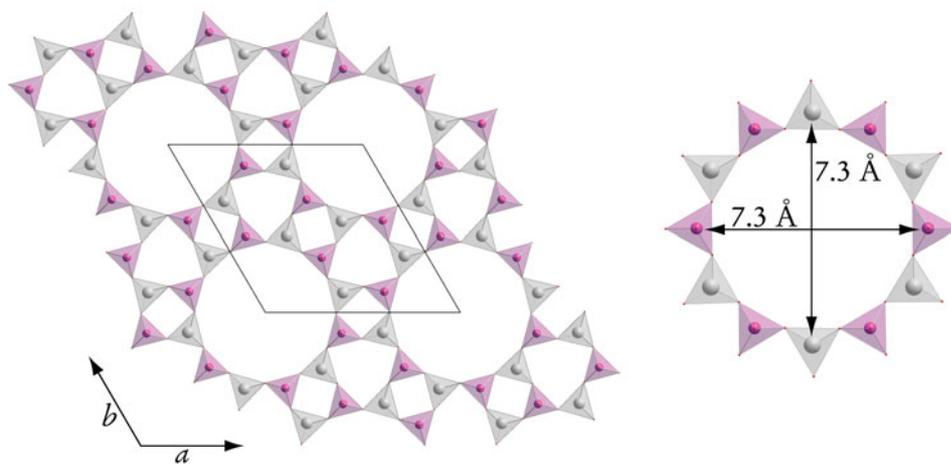


Abbildung 2-9: Darstellung der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Struktur. Gezeigt werden lediglich die tetraedrisch koordinierten Aluminium- (grau) beziehungsweise Phosphoratome (magenta). Links: Blick auf das hexagonale Kanalsystem entlang der $[001]$ -Achse; rechts: Angabe des Kanaldurchmessers.

Die Kanalstruktur macht den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zu einem interessanten Wirtssystem, besonders im Hinblick auf die Entwicklung von Funktionsmaterialien.⁵ Beispielsweise zeigt ein mit *p*-Nitroanilin beladener $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sehr starke SHG-Aktivität.⁹⁴ Auch ist es möglich Festkörper-Laser zu erhalten, wenn entsprechende Farbstoffe während der Synthese in die Kanäle des Alumophosphats eingebaut werden.¹⁰ Die Gastmoleküle, die für die gewünschten Anwendungen gebraucht werden, sind mitunter recht empfindlich. Umso wichtiger war es, dass neben der klassischen Autoklavensynthese auch Methoden etabliert wurden, die die Herstellung von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ unter milderen

Bedingungen möglich macht. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn Mikrowellen als Wärmequelle verwendet werden und die Syntheszeit auf diese Weise drastisch verkürzt wird.⁹⁵ Eine weitere Methode, die gerade für diese Arbeit sehr wichtig ist, stellt die von PANZ entwickelte Glykolsynthese dar, die es wegen der geringen Synthesedauer erlaubt, auch empfindlichere Farbstoffe während der Synthese in die Wirtstruktur einzubauen.⁹⁶

Dass mit Azobenzol beladener $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ein Material mit interessanten, photochemischen Eigenschaften ist, konnten bereits HOFFMANN *et al.* zeigen.⁹⁷ PANZ gelang es darüber hinaus mittels der Glykolsynthese fluoreszierende $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle zu erhalten, indem die Reaktion unter Anwesenheit eines Azotensides durchgeführt wurde (siehe Kapitel 5).⁹⁶ Die Entwicklung der Synthesemethode sowie die Versuche zur Aufklärung des Fluoreszenzphänomens bei den oben genannten Alumophosphatkristallen stellen einen Teil dieser Arbeit dar und wurden in Zusammenarbeit mit KÜHN durchgeführt.⁹⁸

2.3 Azofarbstoffe

Azofarbstoffe sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt und stellen die bei weitem größte Farbstoffklasse dar. Schon früh fanden sie in einer Vielzahl an Gebieten Verwendung, so zum Beispiel zur Färbung von Wolle, Baumwolle, Seide, Hanf, Jute und Leinen sowie von Ölen, Wachsen, Fetten, Holz und Papier. Auch in der Lebensmittelchemie nutzte man Azofarbstoffe als künstliche Färbemittel. Allerdings ist der Einsatz dort stark zurückgegangen, seit einigen hier verwendeten Verbindungen karzinogene Eigenschaften nachgewiesen wurden. Ein Beispiel hierfür ist das zur Margarinefärbung eingesetzte Dimethylaminoazobenzol („Buttergelb“), das im Tierversuch Leberkarzinome erzeugte und bereits 1938 als Lebensmittelzusatzstoff verboten wurde.⁹⁹ Azoverbindungen werden ebenfalls in der Medizin eingesetzt, unter anderem als Medikament gegen Protozoen und als Chemotherapeutikum wie das heute nicht mehr gebräuchliche Prontosil.¹⁰⁰ Des Weiteren finden Azofarbstoffe in Form von verlackten Pigmenten in der Farben-Industrie oder auch als Indikatoren („Kongorot“) im chemischen Laboratorium Verwendung.

Das charakteristische Strukturelement der Azoverbindungen ist die so genannte Azogruppe, die aus zwei mit einer Doppelbindung verbundenen Stickstoffatomen besteht ($R-N=N-R'$). Aliphatische Azoverbindungen wie das Azomethan sind farblos. Farbigkeit erreicht die Azogruppe erst durch Konjugation von Doppelbindungen wie etwa beim Azodicarbonamid oder beim Azobenzol ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$), dem wichtigsten Grundkörper der Azofarbstoffe. Azobenzole sind chemisch leicht zugänglich und günstig herzustellen. Außerdem weisen sie eine gute chemische und photochemische Stabilität auf, die um so höher ist, je stärker die mesomeren und induktiven Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls sind.¹⁰¹

In Analogie zur Ethylengruppe sind auch von der Azogruppe zwei Geometrien bekannt. Dabei handelt es sich um das lineare *trans*-Isomer und um das gewinkelte, thermodynamisch ungünstigere *cis*-Isomer, wobei man nach IUPAC vom *E*- bzw. *Z*-Isomer sprechen sollte. Im Falle des Azobenzols beträgt der Energieunterschied zwischen der *cis*- und *trans*-Form etwa 50 kJ/Mol ¹⁰² und die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung ungefähr 96 kJ/Mol ¹⁰³ in Lösung, beziehungsweise 130 kJ/Mol ¹⁰⁴ im Festkörper. Demnach sollte eine Isomerentrennung möglich sein. In der Tat konnten beide Formen isoliert und ihre Strukturen röntgenographisch aufgeklärt werden.^{105, 106} Während das *trans*-Azobenzol planar ist, liegt beim *cis*-Konformer nur noch die Azogruppe selbst planar vor. Hierfür verantwortlich ist die sterische Hinderung der *o*-Wasserstoffatome. Sie sorgt dafür, dass die Phenylringe parallel zueinander um etwa 56° aus dieser Ebene herausgedreht sind.¹⁰⁵ Folglich liegen bei beiden Isomeren auch unterschiedliche Punktsymmetrien vor: Während die *trans*-Verbindung zur Punktgruppe C_{2h} gehört, fällt die *cis*-Verbindung unter die Gruppe C_{2v} . Die beiden Isomere können durch Bestrahlung ineinander überführt werden (siehe Kapitel 2.4.2); eine Eigenschaft, die gerade in Hinblick auf moderne Anwendungen von Azoverbindungen von großem Interesse ist.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Azobenzole, die für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sehr wichtig sind, sollen im folgenden noch genauer diskutiert werden.

2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von Azobenzolen

Aus spektroskopischer Sicht zeichnet sich die Azogruppe aufgrund der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen durch einen tiefliegenden $^1(n, \pi^*)$ -Zustand aus. Im UV-vis-Spektrum äußert sich dies in Form einer schwachen Absorptionsbande bei größeren Wellenlängen (Abbildung 2-10), deren Lage von der Art der Reste beiderseits der Azogruppe abhängig ist. Erscheint die $n-\pi^*$ -Bande bei aliphatischen Resten bei ca. 355 nm, so liegt sie bei aromatischen Azoverbindungen im Bereich von ungefähr 435-455 nm. Dagegen beeinflussen Art und Ort von Substitutionen an den Phenylringen die Lage der „Azobande“ kaum.

Für die geringe Intensität der $n-\pi^*$ -Bande sind die Auswahlregeln für diese Übergänge verantwortlich. Nach der MO-Theorie ist der $n-\pi^*$ -Übergang für Moleküle mit C_{2h} -Symmetrie in der *trans*-Form verboten. Im Vergleich mit $n-\pi^*$ -Banden bei Carbonyl-Verbindungen ist die Azobande jedoch recht intensiv. Begründet liegt dieser Sachverhalt in der Tatsache, dass der $^1(n-\pi^*)$ -Zustand mit anderen Zuständen

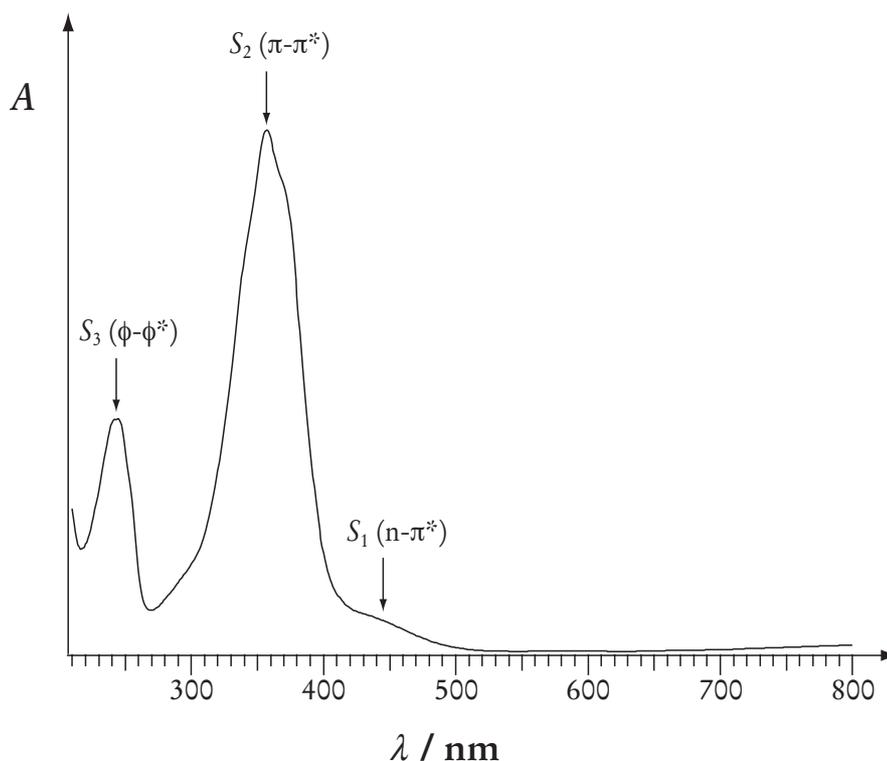


Abbildung 2-10: UV-vis-Spektrum eines *trans*-4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung. Angegeben sind die zu den Banden gehörenden elektronischen Übergänge.

gekoppelt ist. Unter Anwendung der MO-Theorie wurde in diversen Arbeiten die elektronische Struktur des Azobenzol-Systems berechnet (siehe auch Abbildung 2-11).¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Die theoretischen Überlegungen legen eine Schwingungskopplung des n - π^* -Übergangs an den benachbarten und erlaubten π - π^* -Übergang nahe. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung besteht in einer Abweichung der Azo-Einheit von ihrer planaren Anordnung.¹¹⁰ Abbildung 2-11 zeigt zwei n -Orbitale, da sich die für die Berechnungen herangezogenen nicht-bindenden Atomorbitale der Stickstoffatome symmetrisch (n_s) bzw. asymmetrisch (n_a) kombinieren lassen.

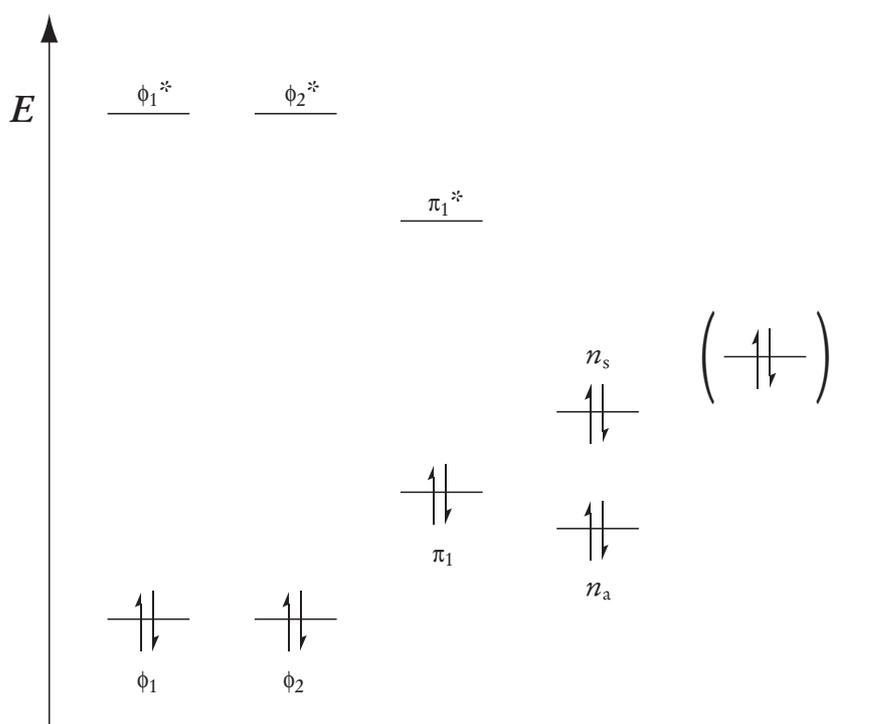


Abbildung 2-11: Vereinfachtes MO-Schema für das Azobenzol-System. Das in Klammern gesetzte Orbital tritt in Azobenzolen mit Substituenten auf, deren freies Elektronenpaar in Konjugation mit dem π -Elektronen-System steht (nach GRIFFITHS 1972)¹¹¹.

Die intensivste Bande des Spektrums kann dem π - π^* -Übergang zugeordnet werden, an dem die π -Elektronen der Phenylringe beteiligt sind. Im Gegensatz zum n - π^* -Übergang wird die Lage dieser Bande sehr stark vom Charakter der Substitu-

enten an den Phenylringen beeinflusst. So können im Falle des in *p*-Stellung einfach substituierten *trans*-Azobenzols Werte für das Absorptionsmaximum zwischen 316 und 358 nm beobachtet werden (siehe Tabelle 2-2). Eine Erklärung für diesen Befund liefert die von SUZUKI beschriebene MO-Berechnung der π -Orbitale des Azobenzols.¹¹² Hierbei wurde das Konzept der MIM-Näherung (*molecule in molecule*) zugrunde gelegt, nach der das Molekülorbital des Azobenzols aus seinen Untereinheiten - zwei Benzolringen und der Azogruppe - zusammengesetzt werden kann. In diesem Ansatz leitet sich das höchste besetzte π -Orbital aus einem bindenden π -Orbital der Benzolgruppe ab, dessen Niveau je nach Charakter des Substituenten angehoben oder abgesenkt wird. Entsprechend lässt sich auch eine Verschiebung der π - π^* -Bande beobachten. Dagegen handelt es sich beim untersten nicht besetzten π -Orbital um ein gestörtes π^* -Orbital der Azogruppe, das naturgemäß nur wenig von den Substituenten an den Phenylringen beeinflusst wird. Folglich verändert sich auch die Lage der Azobande (n - π^* -Bande) kaum.

Tabelle 2-2: Lagen der n - π^* - und π - π^* -Banden substituierter *trans*-Azobenzole vom Typ p -R-C₆H₅-N=N-C₆H₅.

R	Bandenlage / nm		Quelle
	π - π^* -Bande	n - π^* -Bande	
H	316	448	DMS-UV-Atlas ^[16]
[N(CH ₃) ₃] ⁺ I ⁻	316	444	LANDOLT-BÖRNSTEIN ^[17]
CH ₃	333	450	BIRNBAUM 1954 ^[18]
OCH ₃	344	444	HOHLNEICHER 1970 ^[19]
NO ₂	333	454	ROBIN 1962 ^[20]
N(CH ₃) ₂	408	465 [#]	HOHLNEICHER 1970 ^[19]
N=N-C ₆ H ₅	358	454	DAHNS 1953 ^[21]

[#] berechnet

Im Bereich noch kürzerer Wellenlänge tritt eine dritte Bande auf, die ebenfalls einem π - π^* -Übergang zugeordnet werden kann. Allerdings sind die daran beteiligten π - bzw. π^* -Orbitale überwiegend in den Phenylringen des Azobenzols lokalisiert. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wird dieser Übergang auch als ϕ - ϕ^* -Übergang bezeichnet.¹¹¹ Während die Polarisationsrichtung beim π - π^* -Übergang parallel zur Molekülachse liegt, ist der ϕ - ϕ^* -Übergang quer zu ihr polarisiert.

Wie bereits erwähnt, stellen die Azoverbindungen die größte Farbstoffklasse dar. Diese Vielfalt ist im Wesentlichen in den enormen Derivatisierungsmöglichkeiten der Azogruppe begründet. RAU hat versucht, die Bandbreite an Verbindungen nach spektroskopischen Gesichtspunkten zu unterteilen.¹¹⁹

Zum einen gibt es die Verbindungen vom *Azobenzol*typ. Diese sind typischerweise von gelber bis roter Farbe und zeichnen sich durch einen niedrig gelegenen $^1(n,\pi^*)$ -Zustand aus. Sie besitzen einen schwachen, relativ weit rotverschobenen $(n-\pi^*)$ - und einen intensiven $(\pi-\pi^*)$ -Übergang. Namensgeber für diesen Typ ist das bereits diskutierte Azobenzol.

Ferner gibt es Verbindungen vom *Aminoazobenzol*typ. Hierbei handelt es sich um Azobenzole, die an *ortho*-, bzw. *para*-Stellung durch Aminogruppen substituiert sind, wodurch der (n,π^*) - und der (π,π^*) -Zustand sehr eng beieinander liegen. Bei Verbindungen dieses Typus beobachtet man eine starke Abhängigkeit der Bandenlage von der Polarität der Lösungsmittel.

Schließlich ist noch der *Pseudostilben*typ zu nennen. Hier sorgt die Protonierung oder Komplexbildung der Azogruppe bzw. eine Donor-Akzeptor-Substituierung an den Phenylringen für eine Umkehr der Reihenfolge von (π,π^*) - und (n,π^*) -Zustand auf der Energieskala durch eine starke bathochrome Verschiebung des π - π^* -Übergangs.

2.3.1.1 Protonierung der Azogruppe

In Hinblick auf die Anwendung von azobenzolgruppenhaltiger Tenside in der Synthese von mesostrukturierten Festkörpern ist die Frage nach einer eventuellen

Protonierung der Azogruppe unter sauren Bedingungen von Bedeutung. Neben einer möglichen Beeinflussung der tensidischen Wirkung geht mit der Protonierung eine drastische Änderung der spektroskopischen Eigenschaften einher.

Auf welche Art die Azogruppe protoniert wird, ist noch nicht endgültig geklärt. Nach SAUPE findet die Protonierung eines delokalisierten Zustands statt, der durch die Wechselwirkung der n -Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome entsteht.¹²⁰ Folglich bliebe die Azogruppe symmetrisch. Diese These vertreten ebenfalls JAFFÉ und GARDNER, die ferner postulieren, dass in starken Säuren nur die *cis*-Form existieren könne, da nur diese den delokalisierten Zustand der n -Elektronen ermögliche, der die zur Ausbildung einer Bindung zum Wasserstoffatom richtige Symmetrie habe.¹⁰⁸ Nach RAU fehlen jedoch experimentelle Daten, die diese Annahme untermauern könnten, so dass vom protonierten Azobenzol in der *trans*-Form ausgegangen werden kann.

Protonierte Azoverbindungen werden dem Pseudostilbentyp zugeordnet. Die Abbildung 2-12 vergleicht die Terme des unprotonierten mit denen des protonierten Azobenzols:

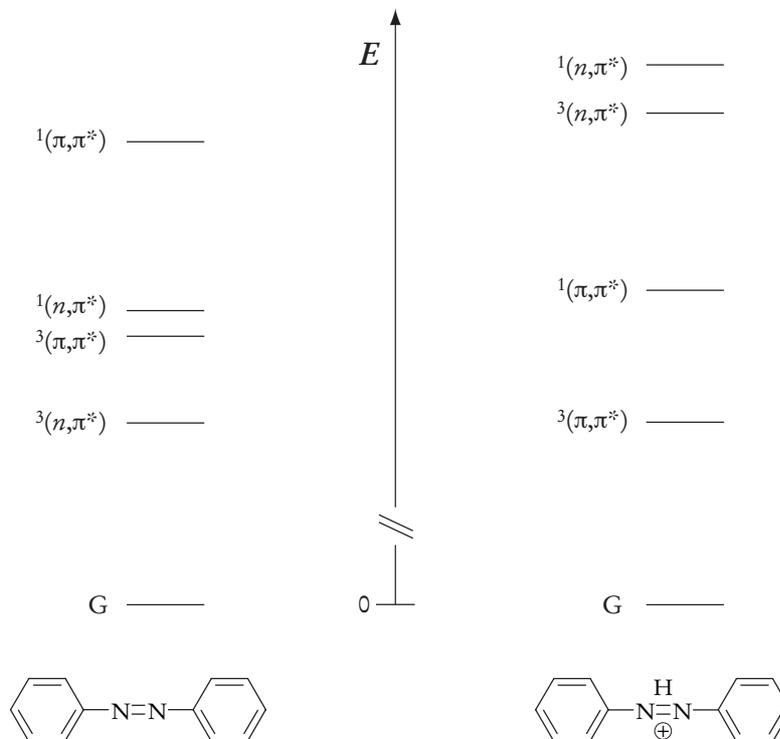


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Terme des unprotonierten und des protonierten Azobenzols (nach RAU 1967).¹²¹

Aus ihr wird ersichtlich, dass die $^1(\pi,\pi^*)$ - und $^3(\pi,\pi^*)$ -Terme durch die Protonierung auf der Energieskala abgesenkt werden, während die $^1(n,\pi^*)$ - und $^3(n,\pi^*)$ -Terme eine Anhebung erfahren. Daraus resultiert eine Rotverschiebung der Bande des $(\pi-\pi^*)$ -Übergangs sowie eine Blauverschiebung der Bande des $(n-\pi^*)$ -Übergangs (Abbildung 2-13).

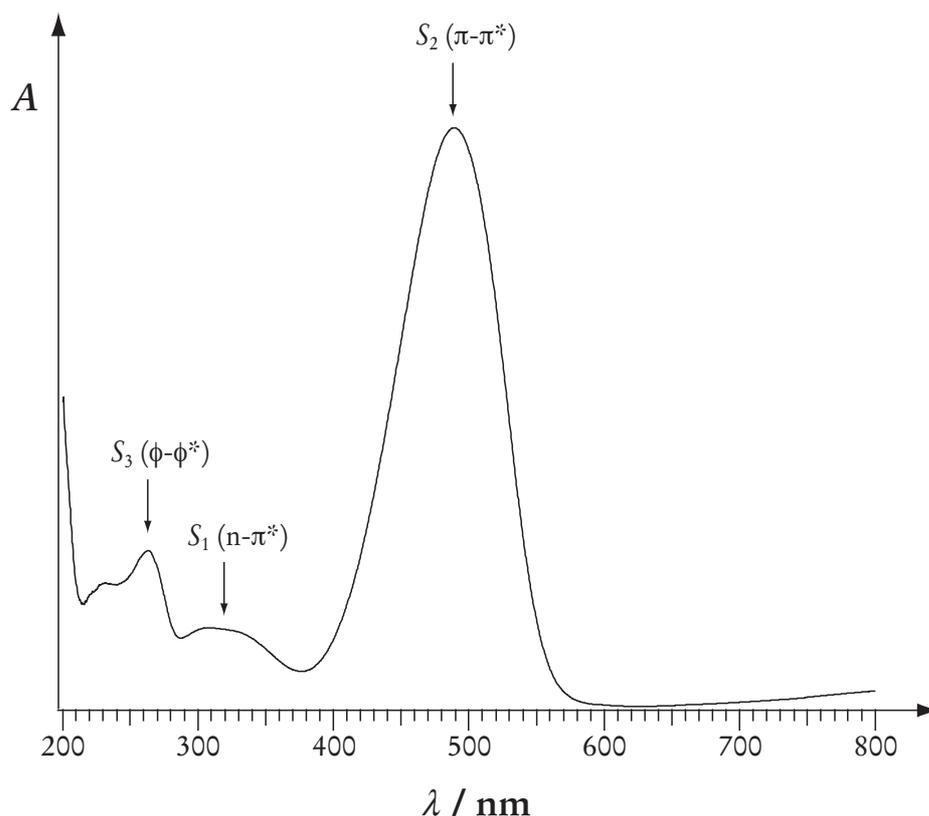


Abbildung 2-13: UV-vis-Spektrum des *p*-Hydroxyazobenzols in Schwefelsäure.

2.3.2 *cis/trans*-Isomerisierung

Wie bereits beschrieben, kann die Azogruppe zwei Isomere ausbilden: das *trans*- und das *cis*-Isomer. Beide Formen unterscheiden sich bereits in ihrer Geometrie erheblich von einander. Beträgt der Abstand zwischen C4 und C4' im *trans*-Azobenzol 9.0 Å, so beläuft er sich im *cis*-Isomer lediglich auf 6.2 Å (siehe Abbildung 2-14).

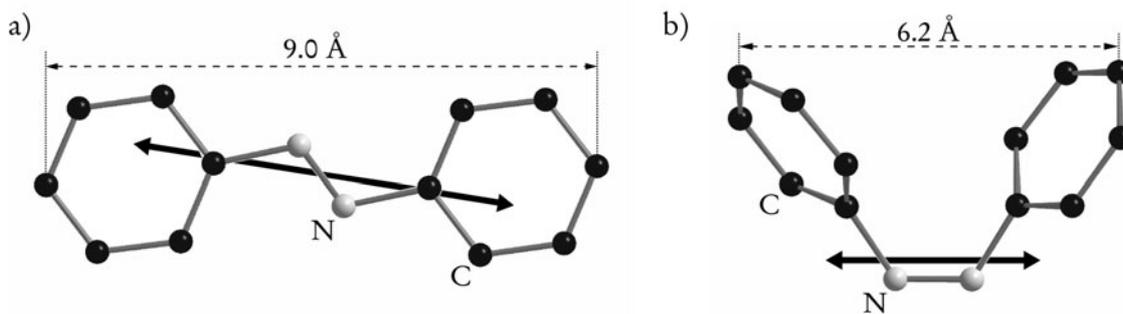


Abbildung 2-14: Darstellung der *trans*-(a) und *cis*-Isomere (b) des Azobenzols. Der schwarze Doppelpfeil gibt die Polarisationsrichtung des $(\pi-\pi^*)$ -Übergangs an.

Auch aus spektroskopischer Sicht unterscheiden sich beide Formen deutlich. Während der $(n-\pi^*)$ -Übergang im *trans*-Isomer aufgrund der Symmetrie der Azobenzoleinheit (C_{2h}) verboten ist, ist er im *cis*-Isomer (C_{2v}) wegen der Abweichung von ihrer planaren Anordnung erlaubt. Folglich ist im UV-vis-Spektrum der *cis*-Verbindung eine deutlich stärkere $(n-\pi^*)$ -Bande zu beobachten. Dies ist selbst mit bloßem Auge zu erkennen, da hiermit eine Farbvertiefung der Substanz einher geht. Im Falle des Azobenzols lassen sich für das *cis*-Isomer um den Faktor drei erhöhte Extinktionskoeffizienten finden.¹²² Gleichzeitig kann beim *cis*-Isomer eine deutlich schwächere $(\pi-\pi^*)$ -Bande beobachtet werden, die zudem noch zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist (Abbildung 2-15).

Die Transformation vom *trans*- zum *cis*-Isomer erfolgt photochemisch durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge des $\pi-\pi^*$ -Übergangs. Die Rückreaktion vom *cis*- zum *trans*-Isomer erfolgt entsprechend durch Einstrahlung mit längerwelligem Licht in den $n-\pi^*$ -Übergang. Im Gegensatz zur *trans-cis*-Isomerisierung kann der Übergang von der *cis*- zur *trans*-Form auch thermisch erfolgen. Diese als Dunkelreaktion bezeichnete Variante verläuft bei Raumtemperatur nur langsam, wird durch Wärme jedoch deutlich beschleunigt.

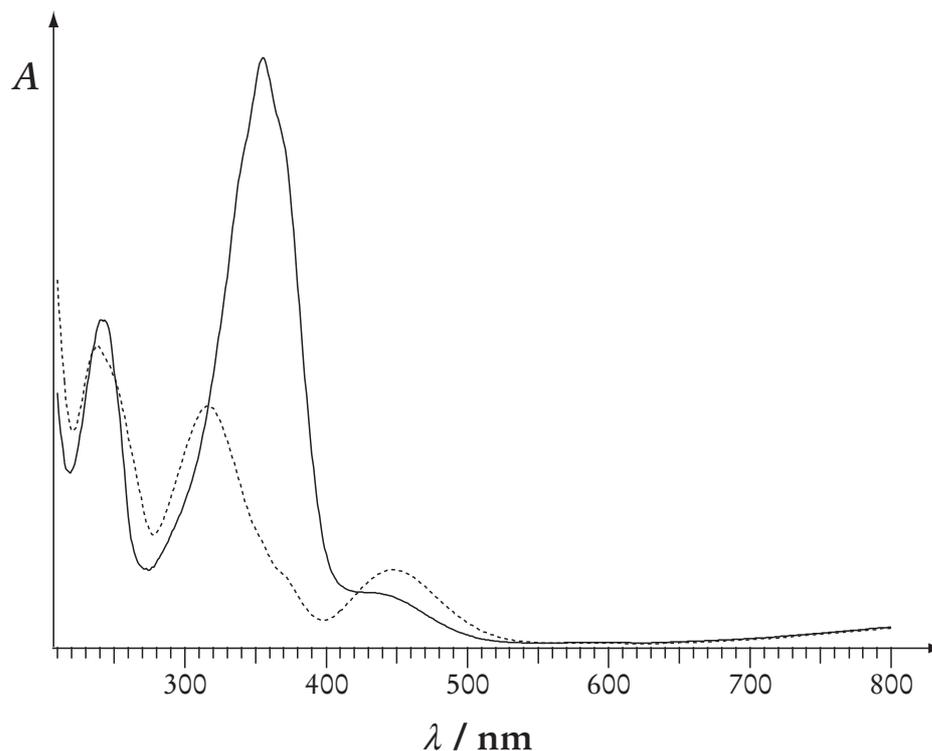


Abbildung 2-15: UV-vis-Spektren des *trans*- (durchgezogene Linie) beziehungsweise *cis*-Isomers (gestrichelte Linie) eines 4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung.

Große Aufmerksamkeit wurde der Frage geschenkt, nach welchem Mechanismus diese Isomerisierungsreaktionen ablaufen. Prinzipiell ist die Überführung der Isomere ineinander auf zwei Arten denkbar: in einem Rotations- und in einem Inversionprozess. Beim Inversionsprozess dreht sich ein Phenylring innerhalb der Molekülebene um etwa 120° um das mit ihm verbundene Stickstoffatom. Hierbei wird ein semilinearer Übergangszustand mit einem *sp*-hybridisierten Stickstoffatom durchlaufen (Abbildung 2-16a). Die Planarität des Moleküls wird während des gesamten Vorgangs beibehalten. Beim Rotationsprozess dagegen vollzieht ein Phenylring eine 180° -Drehung um die Achse der N-N-Doppelbindung der Azogruppe und durchläuft dabei einen nicht-planaren Übergangszustand (Abbildung 2-16b). Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Doppelbindung frei drehbar, das heißt geschwächt ist, was im π^* -Zustand auch der Fall ist.

Bei beiden Prozessen wird davon ausgegangen, dass nur ein Phenylring an der Isomerisierung beteiligt ist. Theoretisch könnten auch beide Phenylgruppen gleichzeitig unter Ausbildung eines linearen Übergangszustandes involviert sein, in dem beide Stickstoffatome mit *sp*-Hybridisierung vorliegen. Allerdings gibt es *Ab-initio*-Rechnungen an Diiminen und Azomethan, die für einen solchen Mechanismus sehr hohe Aktivierungsenergien postulieren. Folglich kann der Weg über eine semi-lineare Zwischenstufe als wahrscheinlicher angesehen werden.¹²³⁻¹²⁵

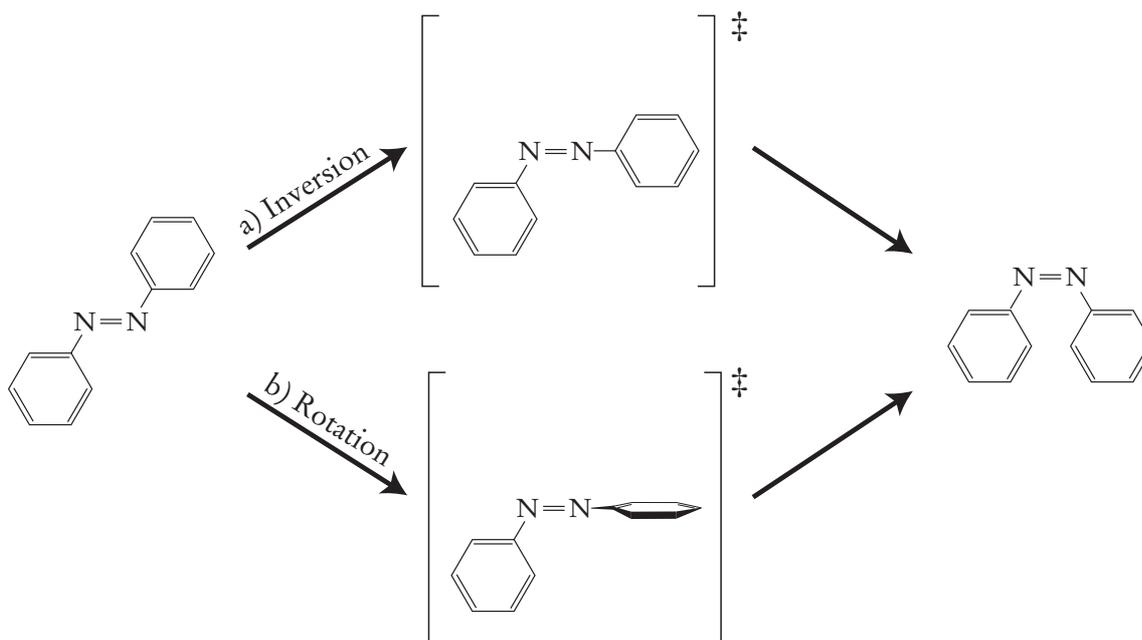


Abbildung 2-16: *cis/trans*-Isomerisierung von Azobenzol nach dem a) Inversions- und b) Rotationsmechanismus (nach RAU 1990).¹¹⁹

Auf welche Art die *cis/trans*-Isomerisierung tatsächlich abläuft, ist lange Zeit kontrovers diskutiert worden. Während man für die thermische Isomerisierung den Inversionsmechanismus allgemein akzeptierte, wurde die Fähigkeit des Azobenzols zur photochemischen Inversion lange in Frage gestellt;¹²⁶ vor allem vor dem Hintergrund, dass bei den Ethylenanaloga - den Stilbenen - der Rotationsmechanismus als gesichert gilt. RAU konnte jedoch die photochemische Isomerisierung an cyclischen Azobenzolderivaten nachweisen.¹²⁷⁻¹²⁹ Da diesen durch sterische Hinderung eine Rotation der Phenylringe unmöglich ist, gelten diese Ergebnisse als Beweis für das Auftreten des

Inversionsmechanismus. Darüber hinaus hat RAU ein Konzept entwickelt, das unterschiedliche Mechanismen für unterschiedliche angeregte Zustände berücksichtigt und mit den meisten experimentellen Befunden konform geht. Demnach erfolgt bei Azobenzolen die Isomerisation aus dem $^1[n-\pi^*]$ -Zustand über einen Inversionsmechanismus, während sie aus dem $^1[\pi-\pi^*]$ -Zustand nach einem Rotationsprozess abläuft. Dass bei $\pi-\pi^*$ -Anregung teilweise auch der Inversionsprozess beobachtet werden kann, liegt nach RAU an einer Umwandlung des $^1[\pi-\pi^*]$ -Zustands in einen $^1[n-\pi^*]$ -Zustand durch *internal conversion* (siehe auch Kapitel 3.3.3).

2.3.3 Fluoreszenz von Azoverbindungen

Im Gegensatz zu den Stilbenen zeigen Azoverbindung gemeinhin keine Fluoreszenz.^{130, 131} Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass die elektronische Anregungsenergie durch Torsionsschwingung um die N-N-Doppelbindung strahlungslos in Wärmeenergie umgewandelt werden kann. In der Literatur wird jedoch auch von Ausnahmen berichtet. So wurde bei cyclischen *cis*-Azoverbindungen Emissionen beobachtet,^{132, 133} genauso wie bei einigen auf textilem Gewebe adsorbierten *trans*-Azoverbindungen.¹³⁴ Auch zeigen zur Bildung intra- oder intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Hydroxyazoverbindungen im festen Zustand bei Raum- und Tieftemperatur Fluoreszenz. Bei einigen wurde sie sogar im gelösten Zustand in Hexan bei 77 K beobachtet.¹³⁵ NURMUKHAMEDOV führt dieses Verhalten darauf zurück, dass sich durch die Wasserstoffbrücke ein ebener Sechsring ausbildet, der die Azogruppe mit einschließt. Dies bewirkt eine Versteifung des Moleküls, wodurch die Abgabe der Anregungsenergie durch Torsionsschwingung verhindert wird. Die fluoreszierenden Hydroxyazobenzole sind in der Lage, eine tautomere Hydrazoneform zu bilden, was nach BRICKMANN und ZIMMERMANN zu einer Verstärkung der Wasserstoffbrücke führt.¹³⁶

Auch nach RAU ist die Ausbildung einer starken Wasserstoffbrücke entscheidend für das Auftreten einer Fluoreszenz. Jedoch macht RAU dafür weniger die stabilisierende Wirkung und die damit einhergehende Verhinderung von Torsionsschwingungen verantwortlich, sondern vielmehr den Einfluss des Hydroxylprotons auf die

n -Elektronen der Azogruppe.¹²¹ Um diese Frage zu klären, wurden protonierte Azofarbstoffe auf ihre Fluoreszenz überprüft. Durch Protonierung sollte der Einfluss auf die n -Elektronen deutlich stärker sein, ohne dass eine stabilisierende Wirkung auftreten sollte. In der Tat wurde bei Azoverbindungen, die unprotoniert nicht (zum Beispiel Azobenzol) oder nur schwach (*o*-Hydroxyazoverbindungen) fluoreszieren, in starken Säuren Fluoreszenz mit großen Quantenausbeuten beobachtet, vor allem bei tiefen Temperaturen.

Fluoreszenz wird fast ausschließlich aus den niedrigsten angeregten Zuständen des Singulett- und Triplettsystems beobachtet. Nach RAU fluoreszieren normale Azoverbindungen deshalb nicht, weil sie von ihrem tiefsten Singulettzustand, einem (n,π^*) -Zustand von großer Lebensdauer, in das Triplettssystem übergehen, aus dem sie strahlungslos in den Grundzustand zurückfallen. Die Protonierung der Azogruppe bewirkt eine Anhebung des (n,π^*) -Zustands. Gleichzeitig wird der (π,π^*) -Zustand abgesenkt, so dass es sich nunmehr beim (π,π^*) -Zustand um den tiefsten angeregten Singulettzustand handelt (Abbildung 2-12). Der Übergang aus diesem zum Grundzustand erfolgt direkt und unter Auftreten von Fluoreszenz. Für die schwach fluoreszierenden Hydroxyazoverbindungen postuliert RAU eine Zwischenstellung zwischen unprotonierten und protonierten Azoverbindungen. Hier ist durch die starke Wasserstoffbrücke der (n,π^*) -Zustand auf ein ähnliches Energieniveau angehoben wie der (π,π^*) -Zustand, wodurch strahlungslose Deaktivierung und Fluoreszenz mit einander konkurrieren.¹²¹

Schließlich tritt bei *N*-alkylsubstituierten Aminoazobenzolen und einigen Diaminoazobenzolen bei tiefer Temperatur eine schwache Fluoreszenz auf, die auf der Kopplung der $^1(n,\pi^*)$ - und $^1(\pi,\pi^*)$ -Zustände beruht. Dadurch wird der eigentlich symmetrieverbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ermöglicht und ein genügend großes Übergangsmoment für eine $n \leftarrow \pi^*$ -Fluoreszenz erreicht.¹³⁷

2.4 Spektroskopische Eigenschaften von Azobenzol-Aggregaten

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zum Aufbau mesostrukturierter Silica-Composite fast ausschließlich amphiphile Azofarbstoffe, wie sie in Abbildung 3-1 dargestellt sind, verwendet. Abbildung 2-10 zeigt das UV-vis-Spektrum eines solchen Tensides in ethanolischer Lösung. Die intensivste Bande ist - wie für Azoverbindungen üblich - die des π - π^* -Übergangs mit einem Absorptionsmaximum von 358 nm. Deutlich abweichende Spektren werden jedoch erhalten, wenn diese Azotenside statt in Ethanol in Wasser gelöst beziehungsweise in Composit-Materialien eingebaut vorliegen (Abbildung 2-17).

In verdünnter ethanolischer Lösung liegen die Tensidmoleküle wegen eines fehlenden permanenten Dipolmoments isoliert vor, so dass in diesem Fall ein „Monomeren-Spektrum“ erhalten wird. Anders verhält es sich zum Beispiel in wässriger Lösung, in der eine Mizellenbildung, also eine Aggregation der Azotenside eintritt. SHIMOMURA und KUNITAKE untersuchten die spektroskopischen Eigenschaften verwandter amphiphiler Azofarbstoffe in solchen wässrigen Lösungen und an dünnen Filmen.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Sie fanden heraus, dass die aufgenommenen UV-vis-Spektren in starkem Maße von der Art der Aggregation der Farbstoffmoleküle abhängig sind. Entsprechend kann vermutet werden, dass beobachtbare Änderungen im Absorptionsverhalten auf unterschiedliche Wechselwirkungen innerhalb eines Molekülverbandes zurückzuführen sind. Gemäß des in Abbildung 2-17 abgebildeten Spektrums eines Azotensid-Composites muss demnach davon ausgegangen werden, dass auch in diesem Fall die Chromophore aggregiert vorliegen.

FRENKEL erarbeitete bereits im Jahre 1931 ein Konzept, mit dessen Hilfe der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zwischen lichtabsorbierenden Substanzen auf ihre spektroskopischen Eigenschaften beschrieben werden kann.¹⁴¹ Von DAVYDOV wurde dieses Konzept der Molekül- oder auch *Frenkel*-Excitonen 1948 auf organische Molekülkristalle ausgedehnt¹⁴² und in den 1960er Jahren von KASHA und McRAE soweit vereinfacht, dass eine Vielzahl von spektroskopischen Beobachtungen an Farbstoffaggregaten, Molekülkristallen, Filmen und Membranen gedeutet werden konnten.^{143, 144}

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die UV-vis-Spektroskopie dazu verwendet, Informationen über den Aufbau der Tensidaggregate innerhalb der Composit-Materialien zu erhalten. Deshalb soll im folgenden ausführlicher auf das Konzept der Molekül-Excitonen eingegangen werden.

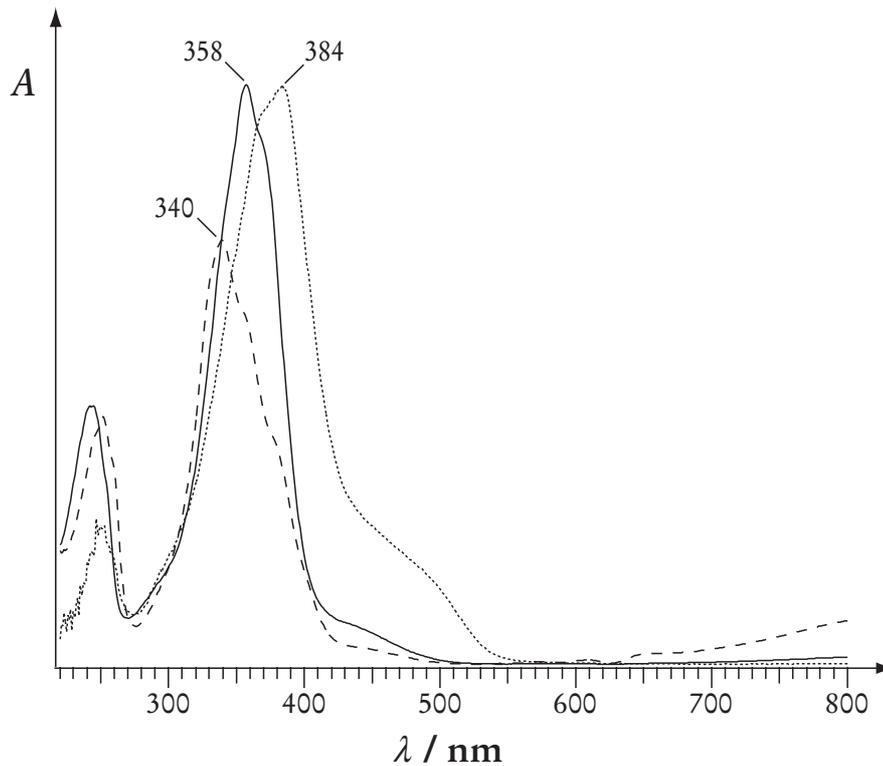


Abbildung 2-17: UV-vis-Spektren eines Azotensides gelöst in Ethanol (durchgezogene Linie), in Wasser (gestrichelte Linie) und eingebaut in einem silicatischen Composit (gepunktete Linie).

2.4.1 Excitonen

Allgemein beschreibt der Begriff „Exciton“ eine elektronische Anregung, die über eine kondensierte Phase delokalisiert ist. Die besagte kondensierte Phase besteht hierbei aus Untereinheiten, bei denen es sich sowohl um Atome als auch um Ionen oder Moleküle handeln kann. Die elektronische Anregung wird zwischen diesen Untereinheiten durch Energietransferprozesse übertragen und kann als spinloses Quasi-Teilchen (als „Exciton“) betrachtet werden. Mittlerweile stellt der Ausdruck

„Exciton“ in der Physik einen Sammelbegriff für eine Vielzahl zum Teil sehr unterschiedlicher Effekte dar, so dass zwischen ihnen genauer unterschieden werden muss.

Als *Wannier*-Excitonen werden durch elektronische Anregung erzeugte Elektron-Loch-Paare in Atom- oder Ionenkristallen bezeichnet. Weder das Elektron noch das Loch sind hierbei an die ursprünglichen Atomrümpfe gebunden, sondern können sich sogar mehrere Atompositionen voneinander entfernen. In diesem Zusammenhang wird deshalb auch von „locker gebundenen“ Excitonen gesprochen.¹⁴⁵

Anders verhält es sich bei Molekülaggregaten, wie sie in den Azotensid-Silica-Compositen auftreten, die Gegenstand dieser Arbeit sind, oder in Molekülkristallen. Hier sind die durch elektronische Anregung entstandene Elektron-Loch-Paare in der Regel nicht frei beweglich, sondern auf das jeweilige Molekül begrenzt; ein Elektronenaustausch mit Nachbarmolekülen findet nicht statt. Folglich liegen in solchen Systemen „fest gebundene“ Excitonen vor. Mathematisch beschreiben lassen sich solche Systeme durch das Modell der Molekül- oder *Frenkel*-Excitonen (auch: *Davydov*-Excitonen). Nach KASHA kommt es in Aggregaten beziehungsweise Kristallen von Chromophoren zu einer Kopplung der Übergangsdipolmomente.¹⁴³ Daraus resultiert die Delokalisierung einer optischen Anregung über den gesamten Molekülverband. Besteht ein solches Aggregat aus N Molekülen, so spaltet sich der angeregte Zustand dieses Aggregats in ein Excitonenband mit N Energieniveaus auf. Durch die Annahme, dass die auftretende Kopplungsenergie im Verhältnis zur intramolekularen Energie klein ist, lässt sich dieses Problem störungstheoretisch behandeln. Die Wellenfunktion des Aggregates im Grundzustand kann demnach in Näherung nullter Ordnung als Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Moleküle formuliert werden:

$$\Phi_G^{(0)} = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \dots \cdot \varphi_N \cdot \quad (2.9)$$

Treten zwischen den Molekülen des Aggregates keine Wechselwirkungen auf, so führt die Anregung eines solchen Molekülverbandes zu einem N -fach entarteten Zustand des Ensembles. Dementsprechend lässt sich die Wellenfunktion des Systems mit dem angeregten Molekül ϕ'_p und $N-1$ im Grundzustand verbliebenen Molekülen ausdrücken mit:

$$\phi_p^{(0)} = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \dots \cdot \varphi'_p \cdot \dots \cdot \varphi_N \quad \text{mit } p = 1, \dots, N \cdot \quad (2.10)$$

Kommt es jedoch zu Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, koppeln die Zustände der einzelnen Moleküle miteinander. Hieraus folgt eine Aufspaltung der diskreten Energieniveaus in ein Band mit N Zuständen. Durch Linearkombination der jeweiligen Produktwellenfunktionen ϕ_p lassen sich die Funktionen der resultierenden Energieniveaus wie folgt entwickeln:

$$\Phi_E^{(0)} = \sum_{p=1}^N a_p \cdot \phi_p \quad \text{mit} \quad \sum_{p=1}^N a_p^* \cdot a_p = 1. \quad (2.11)$$

Das Produkt $a_p^* \cdot a_p$ entspricht hierbei der Wahrscheinlichkeit, mit der das Molekül p angeregt ist. Wird ein eindimensionales Aggregat mit großem N angenommen, so lassen sich die Entwicklungskoeffizienten im Sinne periodischer Randbedingungen durch $N^{-1/2} e^{ikr_p}$ ersetzen. Mit der Position r_p des p -ten Moleküls und der Gitterkonstanten a ergibt sich:

$$\Phi_{E,k}^0 = N^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum e^{ikr_p} \cdot \phi_p \quad (2.12)$$

$$\text{mit} \quad k = \frac{2\pi n}{Na} \quad \text{und} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \frac{N}{2}.$$

Die Phasenbeziehung der Übergangsdipolmomente wird hierbei durch den Phasenfaktor e^{ikr_p} beschrieben. Nach KASHA und DAVYDOV werden die Energieeigenwerte E_G und $E_{E,k}$ in Analogie zur *Hückel*-MO-Methode durch Einsetzen von Φ_G und $\Phi_{E,k}$ in die *Schrödinger*-Gleichung erhalten.^{141, 142}

Die Anregungsenergie für ein bestimmtes Energieniveau des Excitonbandes $\Delta E(k)_{\text{Aggregat}}$ resultiert aus der Differenz der Energie dieses angeregten und des Grundzustands.

$$\Delta E(k)_{\text{Aggregat}} = \Delta E(k)_{\text{Monomer}} + D_S + \varepsilon(k). \quad (2.13)$$

$\Delta E_{\text{Monomer}}$ gibt dabei die Anregungsenergie des isolierten Chromophors an, k entspricht dem Wellenvektor des Excitons. Neben der Resonanzwechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten $\varepsilon(k)$ gibt es weitere Beiträge zur Energie des Molekülaggregates beziehungsweise Molekülkristalls, bei denen es sich zum überwiegenden Teil um *van-der-Waals*-Wechselwirkungen handelt. In D_S sind die Diffe-

renzen dieser Beiträge zwischen Grund- und angeregtem Zustand zusammengefasst. Bei Farbstoffen mit zentrosymmetrischem Chromophor - wie es auch bei den Azotensiden der Fall ist - wird D_S gegenüber $\varepsilon(k)$ vernachlässigbar klein. Folglich lässt sich die Energie des Übergangsdipolmoments mit dem Kopplungsterm $I_{p,q}$ als Korrektur erster Ordnung in Bezug auf die Energie durch folgende Formel ausdrücken:

$$\varepsilon(k) = \sum I_{p,q} \cdot e^{ika(q-p)} \quad \text{mit } I_{p,q} = \int \varphi'_p \varphi_q \cdot \varphi_p \varphi'_q \cdot \nabla \tau . \quad (2.14)$$

Bei V handelt es sich um einen Operator, der die Wechselwirkungen zwischen den Übergangsdipolmomenten beschreibt. Werden lediglich Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn angenommen, so gilt $I_{p,p+1} = I_{p,p-1} = I$. Entsprechend vereinfacht sich $\varepsilon(k)$ zu:

$$\varepsilon(k) = 2I \cdot \cos(ka) . \quad (2.15)$$

2.4.2 Auswahlregeln

Für das Auftreten spektroskopischer Effekte ist die Existenz eines Übergangsdipolmoments μ nötig. Mit Hilfe der Wellenfunktion lässt sich das Übergangsdipolmoment einer optischen Anregung mit

$$\mu = \int \Phi_{E,k}^* H_S \Phi_G \cdot d\tau \quad (2.16)$$

ausdrücken, wobei H_S den Operator für die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld darstellt.¹⁴⁵ Eine Umformung führt zu

$$\mu = M \cdot \sum_p \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot e^{i(Q-k)r_p} \quad (2.17)$$

mit einem von p unabhängigen Term M und den Wellenvektoren für das Exciton (k) und das Strahlungsfeld (Q). Durch Summation über alle angeregten Moleküle p fällt die Summe weg, wenn nicht $Q = k$ gilt (Impulserhaltungssatz für die Absorption und Emission von Licht). Strebt N gegen unendlich, kann auch integriert werden. Da die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sehr viel größer ist als der Abstand der Mole-

küle, kann der Wellenvektor des Strahlungsfeldes gleich Null gesetzt werden ($Q \approx 0$). Desweiteren gilt $k \approx 1/a$, woraus sich für den elektrischen Dipolübergang in den Molekülaggregaten die Auswahlregel $k = 0$ ergibt. Physikalisch ist dies so zu deuten, dass eine Lichtwelle die Moleküle in solchen Aggregaten nur gleichphasig anregen kann. Der Ausdruck für die Übergangsenergie vereinfacht sich demnach zu:

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + 2I, \quad (2.18)$$

wobei für endliche N näherungsweise gilt:

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + 2I \cdot \frac{N-1}{N}. \quad (2.19)$$

2.4.3 Die Punktdipol-Näherung

Der Kopplungsterm I wird bestimmt durch die gegenseitige Orientierung der einzelnen Übergangsdipolmomente der Chromophore im Aggregat zueinander. Die chromophore Einheit der Azotenside mit der Lage des Übergangsdipolmoments ist in Abbildung 2-18 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Übergangsdipolmoment parallel zur Azobenzoleinheit und damit ebenfalls parallel zum gesamten Azotensid ausgerichtet ist. Sind die Moleküle und damit auch die Übergangsdipolmomente in einem Aggregat so orientiert, dass sie entlang ihrer imaginären Verbindungslinie stark geneigt sind (kleiner Neigungswinkel α), so findet wegen der Auswahlregel $k = 0$ bei elektronischer Anregung ein Übergang in ein Niveau des Excitonenbands statt, welches energetisch niedriger liegt als der angeregte Zustand des monomeren Moleküls (Abbildung 2-19a). Bei dieser Molekülausrichtung spricht man von einer *head-to-tail*-Anordnung, beziehungsweise nach SCHEIBE und JELLY von einem *J(ELLY)*-Aggregat. Im UV-vis-Spektrum macht sich dieser Sachverhalt durch eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bemerkbar. Anders verhält es sich, wenn die Moleküle entlang ihrer Verbindungslinie wenig oder gar nicht geneigt sind (großer Neigungswinkel α). Hier stellt das ($k = 0$)-Niveau den energetisch höchsten Zustand

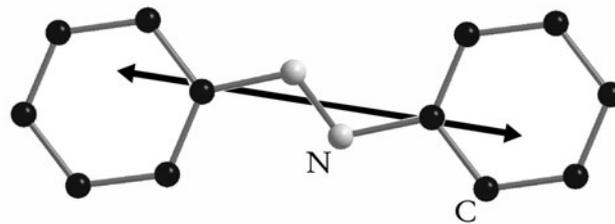


Abbildung 2-18: Chromophore Einheit eines Azotensides; der Pfeil gibt die Lage des Übergangsdipolmoments an.

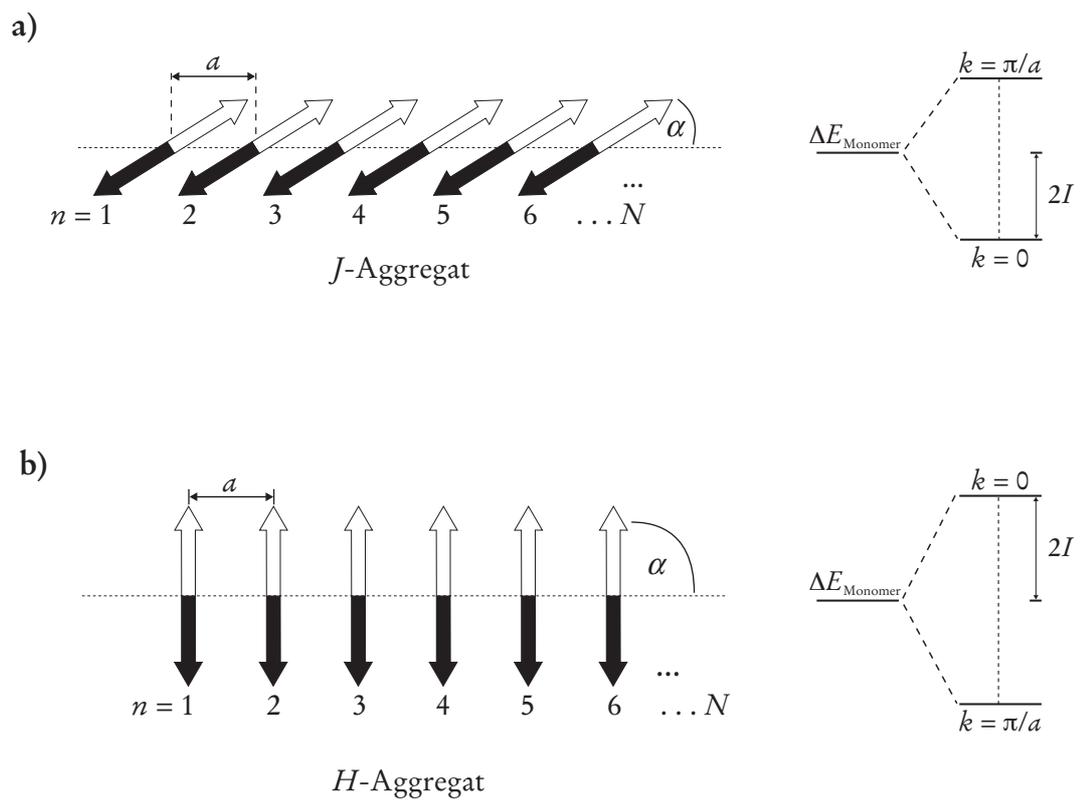


Abbildung 2-19: Darstellung der Übergangsdipolmomente im a) J - und b) H -Aggregat und der daraus resultierenden Excitonenzonen. Die schwarzen beziehungsweise weißen Pfeilspitzen geben die Phasenbeziehung für $k = 0$ wider (nach GLAUE¹⁴⁶).

des Excitonenbands dar. Im Gegensatz zum angeregten Monomer erfolgt demnach bei dieser Molekulanordnung bei elektronischer Anregung ein Übergang in ein höher liegendes Energieniveau, was sich spektroskopisch durch eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums äußert (Abbildung 2-19b). Aufgrund dieser hypsochromen Verschiebung wird diese Art Molekulanordnung als *H*-Aggregat oder auch als *side-by-side*-Anordnung bezeichnet.

Diese Beziehung zwischen der Orientierung der Moleküle und der Aufspaltung des angeregten Zustands in ein Excitonenband lässt sich nach KASHA und MCRAE mit einem einfachen Modell beschreiben. In diesem Modell wird der Kopplungsterm I als Punktdipolwechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten zweier Chromophore μ_m und μ_n im Abstand R angenähert:

$$I_{m,n} = \frac{1}{D} \cdot \left(\frac{\mu_m \cdot \mu_n}{R^3} - 3 \cdot \frac{(\mu_m R)(\mu_n R)}{R^5} \right). \quad (2.20)$$

Im Falle einer linearen Kette translationsäquivalenter Moleküle lässt sich die Energie der excitonischen Anregung demzufolge mit

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + 2 \cdot \left(\frac{N-1}{N} \right) \cdot \frac{\mu^2}{DR^3} \cdot (1 - 3\cos^2\alpha) \quad (2.21)$$

beschreiben. Neben dem Betrag des Übergangsdipolmoments μ treten als weitere Größen die Dielektrizitätskonstante des Mediums D , der Neigungswinkel zwischen den Übergangsdipolmomenten und der Verbindungslinie zwischen den Molekülzentren α , sowie die Anzahl der Moleküle N , über die sich das Exciton erstreckt, auf. Aus Gleichung (2.21) geht hervor, dass es einen Winkel α gibt, bei dem der Energieunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand des Monomers ($\Delta E_{\text{Monomer}}$) beziehungsweise des Aggregates ($\Delta E_{\text{Aggregat}}$) Null ist. Entsprechend kann ein solches Aggregat von einem monomeren Molekül im UV-vis-Spektrum auch nicht unterschieden werden. Der Winkel, bei dem dies eintritt, beläuft sich bei 54.7° . Aus einem kleineren Winkel folgt eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, aus einem größeren eine Blauverschiebung.

Wie Gleichung (2.21) zeigt, nehmen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Abstand in der dritten Potenz ab. Folglich sind sie bei großen Abständen zwischen den Molekülen zu vernachlässigen. Dies ist auch der Fall, wenn wie im Falle der Azotenside flache Moleküle gestapelt vorliegen. In Stapelrichtung liegen die Moleküle dicht beieinander, während in den anderen Richtungen die Abstände zwischen den Chromophoren deutlich größer sind. Entsprechend brauchen auch nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entlang dieser Stapelrichtung berücksichtigt werden, wodurch sich das Problem auf eine eindimensionale Kette reduzieren lässt.

2.4.4 Das *Davydov-Splitting*

Bis jetzt wurde von einem Molekülaggregat oder Molekülkristall ausgegangen, in dem nur translationsäquivalente Moleküle vorliegen. Es ist jedoch auch möglich, dass ein Aggregat aus mehreren nicht translationssymmetrischen Molekülen besteht. In solchen Fällen müssen die verschiedenen Wechselwirkungen, die aus den unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle herrühren, berücksichtigt werden. Liegen in einer Molekülanordnung zwei nicht translationssymmetrische Moleküle pro Elementarzelle vor, dann lässt sich für $k = 0$ die Energie des Übergangs in den angeregten Zustand wie folgt ausdrücken:

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + \sum_m I_{l,m} \pm \sum_n I_{l,n} . \quad (2.22)$$

Der Kopplungsterm $I_{l,m}$ berücksichtigt alle Moleküle m , die translationssymmetrisch zum l -ten Molekül sind, während $I_{l,n}$ alle Moleküle n beschreibt, die es nicht sind.¹⁴⁷ Aus Gleichung (2.22) lässt sich entnehmen, dass es nun zwei unterschiedliche Zweige an Excitonenbänder geben muss. Für beide Zweige gilt die Auswahlregel $k = 0$, so dass es pro Zweig nur ein Energieniveau gibt, welches bei elektronischer Anregung besetzt werden kann. Folgerichtig spaltet sich im Absorptionsspektrum die Excitonenbande eines solchen Molekülaggregats beziehungsweise Kristalls in zwei Banden auf. Die Energiedifferenz dieser Aufspaltung wird als „*Davydov-Splitting*“ bezeichnet.

Wie sich die Intensitäten der beiden Banden zueinander verhalten, lässt sich mathematisch herleiten. In nullter Ordnung der Störungstheorie ergibt sich das Übergangsdipolmoment eines Aggregats aus der vektoriellen Addition der Übergangsmomente der einzelnen Moleküle.¹⁴⁴ Liegen nicht translationssymmetrische Moleküle vor, resultieren aus der symmetrischen und der antisymmetrischen Addition der Momente zwei senkrecht aufeinander stehende Vektoren, deren Beträge sich wie $\cos \alpha$ zu $\sin \alpha$ verhalten. In der Tat wird dieses Verhältnis im Experiment bestätigt. Im Falle einer parallelen Orientierung der Übergangsdipolmomente erfolgt dagegen eine einfache symmetrische Addition. Entsprechend wird im Absorptionsspektrum auch nur eine Excitonenbande beobachtet.

2.4.5 Hypo- und Hyperchromie in Farbstoffaggregaten

Neben einer Verschiebung des Absorptionsmaximums werden in Molekülaggregaten auch häufig eine Abschwächung (Hypochromie) beziehungsweise eine Verstärkung (Hyperchromie) der Bandenintensität beobachtet. Ein solcher hypochromer Effekt tritt zum Beispiel auf, wenn polymere DNS von ihrer denaturierten, ungeordneten Form in die native Form der Doppelhelix übergeht. Hierbei lässt sich eine Abnahme der Absorptionsintensität von ungefähr 40 % beobachten. TINOCO und RHODES konnten den Einfluss der Orientierung der Chromophore auf die Oszillationsstärke deuten, indem sie die Wellenfunktion erster Ordnung für den Molekülverband der Nucleotide im DNS-Strang aufstellten.^{148, 149} Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass *J*-Aggregate einen hyperchromen, *H*-Aggregate jedoch einen hypochromen Effekt bedingen.

Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten amphiphilen Azofarbstoffen treten solche Effekte auf. So lassen sich - bezogen auf das Monomerspektrum - in *H*-Aggregaten Intensitätsverringerungen von bis zu 50 % ausmachen. Dies verwundert zunächst, da sich das Übergangsdipolmoment der excitonischen Anregung aus der Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen Moleküle ergibt. Liegen N Moleküle mit N Übergangsdipolmomenten vor, dann resultiert hieraus ein einziges Moment von N -facher Stärke. Folglich sollten unterschiedlichen Aggregatsformen

keine Unterschiede in den Absorptionsintensitäten verursachen. Trotzdem treten diese Unterschiede auf.

Theoretisch lässt sich dieser Sachverhalt erklären, wenn im störungstheoretischen Ansatz auch Terme höherer Ordnung miteinbezogen werden. Wesentlich anschaulicher ist jedoch die physikalische Deutung dieses Problems. So ist davon auszugehen, dass es neben der mit dem elektronischen Übergang verbundenen Oszillation des Übergangsdipolmoments eine weitere, oszillierende Polarisierung der Elektronen aller Moleküle gibt, die durch das elektromagnetische Feld des eingestrahlten Lichtes verursacht wird. Es liegen also Übergangs- und Polarisierungsdipole nebeneinander vor, die je nach Orientierung der Chromophore auf unterschiedliche Art miteinander wechselwirken und auf diese Weise eine Verstärkung oder Abschwächung der Oszillationsstärke des Übergangs bewirken.

2.4.6 Die Form der Excitonenbande

Absorptionsbanden, die auf einen Excitoneneffekt beruhen, weisen prinzipiell eine geringere Halbwertsbreite auf als die korrespondierenden Monomerenbanden. Erklärbar ist dies durch die Vorstellung eines sich sehr schnell über das gesamte Molekülaggregat bewegenden Excitons. Auf diese Weise werden etwaige statistische Inhomogenitäten, die für eine Bandenverbreiterung sorgen könnten, herausgemittelt. Diesem Effekt, der auch als *motional narrowing* bezeichnet wird, hat sich KNAPP mathematisch genähert. Er leitete eine Beziehung zwischen der Kohärenzlänge N , also der Anzahl der Moleküle über die sich das Exciton erstreckt, und der Breite der Absorptionsbande her. Gemäß dieser Überlegungen nimmt die Halbwertsbreite einer Excitonenbande um $1/N^{1/2}$ ab.¹⁵⁰

Neben der geringeren Halbwertsbreite zeigen Excitonenbanden auch häufig stärkere Asymmetrien, als dies bei den Monomerenbanden der Fall ist. Während eine Flanke typisch gaußförmig verläuft, ist bei der anderen oft ein starker Lorentz-Charakter festzustellen.¹⁵⁰ Für diesen Sachverhalt können zwei Erklärungen herangezogen werden. Zum einen gilt die Auswahlregel $k = 0$ für unendlich große, ideal periodische Molekülanordnungen. In der Praxis liegen jedoch Aggregate mit begrenzter

Molekülanzahl vor, die darüber hinaus auch Inhomogenitäten aufweisen. Dadurch kommt es zu einer Aufweichung der ($k = 0$)-Regel.¹⁵¹ Zum anderen spielen auch Gitterschwingungen bei der elektronischen Anregung eine Rolle, so dass auch der Wellenvektor des Phonons q berücksichtigt werden muss. Für die Auswahlregel gilt entsprechend: $Q = k \pm q$. Folglich sind auch Übergänge in Zustände möglich, die innerhalb des Excitonbandes liegen.¹⁴² Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in den oberen beziehungsweise unteren Rand des Excitonbandes am höchsten.

Bei J -Aggregaten liegt das Energieniveau, für das die ($k = 0$)-Regel erfüllt ist, am unteren Ende des Excitonbandes (siehe Abbildung 2-19). Werden durch Anregung Zustände innerhalb des Bandes besetzt, so liegen sie auf der Energieskala höher. Entsprechend sind die daraus resultierenden Banden im Absorptionsspektrum blauverschoben, was einen Lorentzschweif auf der kurzwelligen Flanke der π - π^* -Bande verursacht. Umgekehrt verhält es sich bei H -Aggregaten. Hier befindet sich das ($k = 0$)-Niveau am oberen Ende des Excitonbandes. Übergänge innerhalb des Bandes liegen entsprechend bei niedrigeren Energien, was sich durch einen Lorentzschweif auf der langwelligen Flanke der π - π^* -Bande äußert.

2.4.7 Excitonen in Aggregaten amphiphiler Azofarbstoffe

Wie aus Abbildung 2-17 ersichtlich unterscheidet sich das UV-vis-Spektrum eines in einem silicatischen Composit eingebauten amphiphilen Azofarbstoffes von dem des monomeren Moleküls in ethanolischer Lösung. In diesem Beispiel ist die Bande des π - π^* -Übergangs um 26 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Daneben sind aber auch Composite möglich, die im Absorptionsspektrum eine Blauverschiebung dieser Bande aufweisen. Bei solchen Hybrid-Materialien muss demnach davon ausgegangen werden, dass die Azotenside nicht isoliert, sondern in irgendeiner Form aggregiert vorliegen.

Dieses Verhalten kann mit Hilfe der Theorie der Molekül-Excitonen erklärt werden. Geht man von lamellaren Compositen aus, in denen die Farbstoffmoleküle Mono- oder Doppelschichten ausbilden, kann die im Rahmen der Punktdipol-Nähe-

hergeleitete Formel (2.21) herangezogen werden, um eine Verknüpfung zwischen der Art der Anordnung der Tensidmoleküle und der Verschiebung des Absorptionsmaximums zu erhalten.

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + 2 \cdot \left(\frac{N-1}{N} \right) \cdot \frac{\mu^2}{DR^3} \cdot (1 - 3\cos^2\alpha) \quad (2.21)$$

Sowohl in der Mono- als auch in der Doppelschichtanordnung liegen die Azofarbstoffe als eindimensionale Stapel vor. Der aus spektroskopischer Sicht entscheidende Unterschied zwischen diesen Aggregationsformen besteht in den unterschiedlichen Neigungswinkeln α der Moleküle. Gelingt es, einen Ausdruck für die Verschiebung des Absorptionsmaximums $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit vom Neigungswinkel zu finden, so steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dessen Hilfe die Orientierung der Farbstoffmoleküle festgestellt werden kann.

Dazu ist es nötig, die Energien $\Delta E_{\text{Monomer}}$ und $\Delta E_{\text{Aggregat}}$ mit der Wellenlänge des absorbierten Lichtes zu verknüpfen. Dies gelingt über die Wellenzahl der Strahlung.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{und} \quad E = h \cdot \nu$$

Werden ferner für N sehr große Werte angenommen, so dass $(N-1)/N = 1$ gesetzt werden kann, folgt daraus:

$$\lambda_{\text{Aggregat}} = \frac{1}{2 \cdot \frac{\mu^2}{DR^3 \cdot hc} \cdot (1 - 3\cos^2\alpha) + \frac{1}{\lambda_{\text{Monomer}}}}. \quad (2.23)$$

Da $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggregat}} - \lambda_{\text{Monomer}}$ gilt, ergibt sich schließlich:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2 \cdot \frac{\mu^2}{DR^3 \cdot hc} \cdot (1 - 3\cos^2\alpha) + \frac{1}{\lambda_{\text{Monomer}}}} - \lambda_{\text{Monomer}}. \quad (2.24)$$

Das Übergangsdipolmoment μ hat GLAUE für die hier verwendeten Azotenside anhand des $C_{10}AzoC_6TMABr$ bestimmt.¹⁴⁶ Hierzu hat er über die Integration der Fläche der $\pi-\pi^*$ -Bande die Oszillatorstärke f dieses Übergangs ermittelt. Ist f bekannt, dann ist damit auch das Übergangsdipolmoment zugänglich. Der von GLAUE

ermittelte Wert beträgt 6.0 Debye ($2.0 \cdot 10^{-29}$ Cm), wobei angenommen werden kann, dass dieser Wert weitestgehend unabhängig von der Länge der Alkyl-Substituenten ist. R entspricht dem Abstand der Punktdipole, also dem der Chromophorzentren. Er setzt sich seinerseits aus dem Packungsabstand der Moleküle d und ihrem Neigungswinkel α zusammen ($R = d/\sin \alpha$). OKUYAMA gelang es, Kristallstrukturen verwandter amphiphiler Azofarbstoffe zu untersuchen.^{152, 153} Aus ihnen konnte ein *van-der-Waals*-Abstand der flach aufeinander gestapelten Moleküle von $d = 3.6 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Dagegen besteht zwischen zwei Molekülen benachbarter Stapel mindestens ein Abstand von 6.5 \AA , so dass nur äußerst schwache Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülstapeln zu erwarten sind. Für D wird die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot (\text{Vm})^{-1}$) gesetzt; λ_{Monomer} , das Absorptionsmaximum des monomeren Azofarbstoffes, liegt bei 358 nm.

Abbildung 2-20 zeigt die Auftragung von $\Delta\lambda$ gegen α , wie sie aus Gleichung (2.24) hervorgeht. Es ist zu erkennen, dass der Graph die x -Achse bei 54.7° schneidet. Bei diesem Neigungswinkel ist ein Molekülaggreat im Absorptionsspektrum von einem Monomer nicht zu unterscheiden. Wird eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen beobachtet, liegt ein *H*-Aggregat vor, in dem die Moleküle einen Neigungswinkel zwischen 55 und 90° einnehmen. Zeigt sich im UV-vis-Spektrum jedoch eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen, liegt ein Neigungswinkel $\alpha > 55^\circ$ und damit ein *J*-Aggregat vor. Hier ist auffällig, dass der Graph ein Maximum durchläuft und sich bei kleinem α wieder Null annähert. Bei sehr flachen Neigungswinkeln wird eine Überlappung der π -Systeme und damit eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren immer schwieriger, bis sie gar nicht mehr stattfindet. Damit liegen praktisch wieder isolierte Moleküle vor, die sich spektroskopisch auch als solche verhalten. Als Folge hiervon gibt es zu jedem positiven $\Delta\lambda$ -Wert zwei mögliche Neigungswinkel. Da *a priori* keinem der beiden Werte der Vorzug gegeben werden kann, müssen zur eindeutigen Beantwortung der Frage nach dem tatsächlichen Neigungswinkel der Chromophore weitere Methoden - wie zum Beispiel die Röntgenbeugung - hinzugezogen werden.

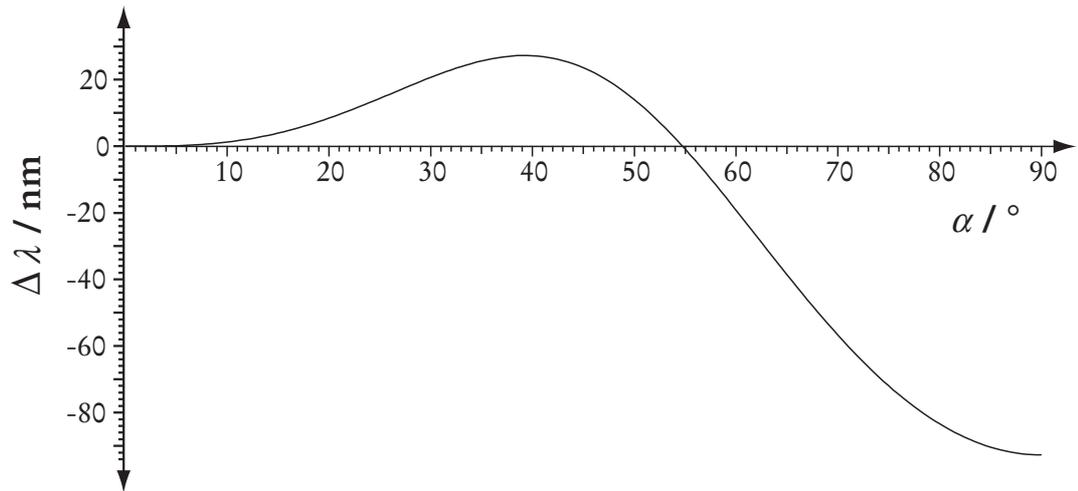


Abbildung 2-20: Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums $\Delta\lambda$ und dem Neigungswinkel α der Chromophore in Molekülaggregaten.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Synthese der Azoverbindungen

3.1.1 Darstellung der amphiphilen Azofarbstoffe

Von den in dieser Arbeit verwendeten Azobenzol-Gruppen tragenden Tensiden wurden verschiedene Varianten synthetisiert. Sie alle bestehen aus einer polaren Trimethylammoniumbromid-Kopfgruppe und einem unpolaren Molekülteil, der die über Ethersauerstoffatome mit dem Alkylspacer und dem Alkylschwanz verbrückte Azobenzoleinheit birgt. Systematisch werden diese Azotenside als 4-Alkoxy-4'-(trimethylammonioalkoxy)azobenzole bezeichnet, jedoch wird zur Vereinfachung das Akronym $C_m\text{Azo}C_n\text{TMABr}$ verwendet. „ C_m “ und „ C_n “ stehen hierbei für die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkylschwanz beziehungsweise Alkylspacer, „Azo“ für die Azobenzoleinheit und „TMABr“ für die Trimethylammoniumbromid-Kopfgruppe (Abbildung 3-1).

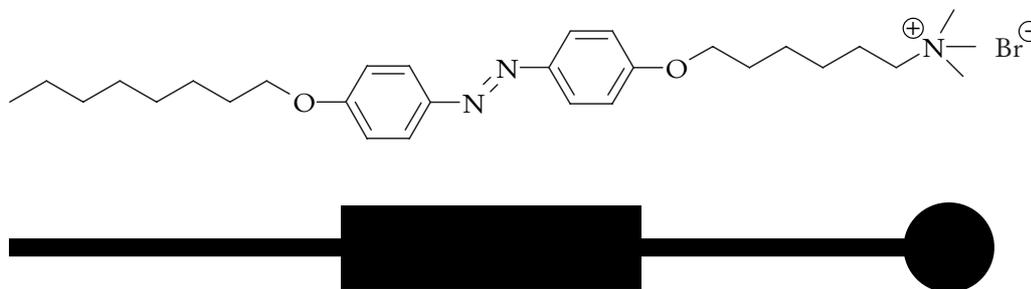


Abbildung 3-1: Strichformel des Azotensides 4-Octyloxy-4'-(trimethylammoniohexyloxy)azobenzol ($C_8\text{Azo}C_6\text{TMABr}$) sowie das allgemein in dieser Arbeit benutzte Symbol für amphiphile Azofarbstoffe.

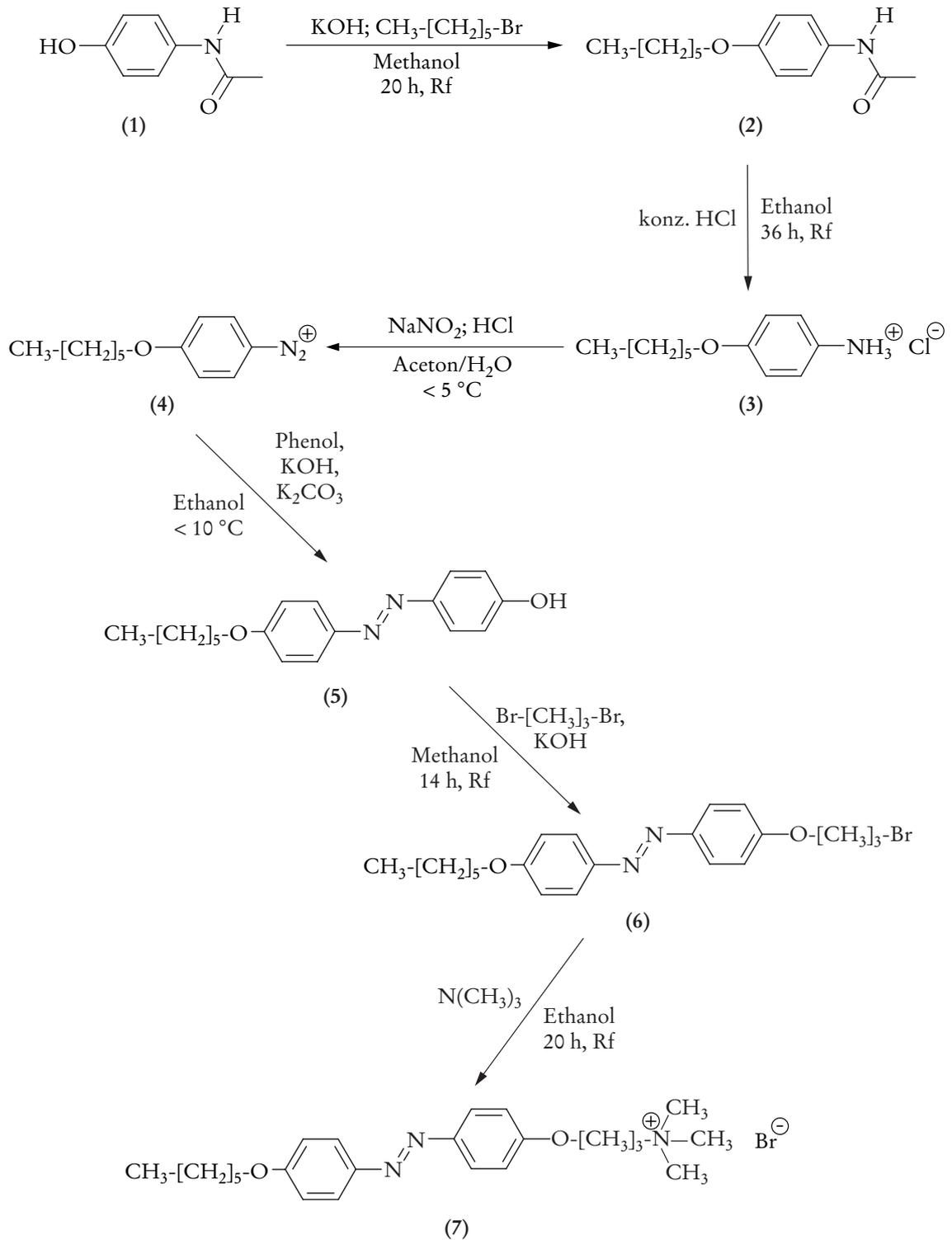
In der Synthese wurden die Länge von Alkylspacer und Alkylschwanz variiert und somit die folgenden Tenside dargestellt: $C_8\text{Azo}C_6\text{TMABr}$, $C_6\text{Azo}C_4\text{TMABr}$, $C_6\text{Azo}C_3\text{TMABr}$ und $C_3\text{Azo}C_2\text{TMABr}$. Die Synthese von $C_3\text{Azo}C_1\text{TMABr}$ schlug fehl, worauf jedoch an entsprechender Stelle näher eingegangen werden soll.

Im folgenden wird die Synthese eines solchen Azotensides anhand des C_6AzO_3TMABr beispielhaft beschrieben (Abbildung 3-2 zeigt das entsprechende Reaktionsschema).

Die Ausgangsverbindung der Synthese stellt das 4-Hydroxyacetanilid (**1**) dar, von dem 10 g (66.15 mMol, 1 eq) zusammen mit 5.196 g (92.61 mMol, 1.4 eq) Kaliumhydroxid in 50 mL Methanol gelöst werden. Die Lösung wird um 16.8 mL (119.07 mMol, 1.8 eq) 1-Bromhexan ergänzt, erwärmt und für 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das verwendete KOH deprotoniert das Anilid, so dass das entstandene Phenolat das Bromhexan während der Reaktion nucleophil angreifen kann und sich das Alkoxyanilid (**2**) bildet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Bromhexan werden entfernt; als Rohprodukt bleibt ein brauner Feststoff zurück. Nach Umkristallisation aus Ethanol liegen 13.748 g (58.42 mMol) des sandfarbenen Produktes vor (Ausbeute: 88 %).

In der zweiten Stufe wird das Alkoxyanilid (**2**) durch saure Hydrolyse in die Hydrochloridform (**3**) überführt. Dazu wird das Alkoxyanilid aus der ersten Stufe in 70 mL Ethanol gelöst, mit 70 mL (728 mMol, 12.5 eq) konzentrierter Salzsäure versetzt und 36 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Abziehen des Lösungsmittels liefert einen weißen Feststoff (13.386 g, 58.26 mMol). Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

Die Azokupplung erfolgt in zwei Schritten (Stufe drei und vier), die direkt im Anschluss nacheinander durchgeführt werden. Zunächst wird das Hydrochlorid (**3**) in einem Gemisch aus 60 mL Aceton und 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure (291.3 mMol HCl, 5 eq) gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf unter 5 °C abgekühlt. Anschließend werden 5.025 g (72.82 mMol, 1.25 eq) Natriumnitrit, die zuvor in etwa 10 mL Wasser gelöst worden sind, portionsweise zugetropft, wobei sich die Lösung braun-violett verfärbt. Die Nitritzugabe darf nicht zu schnell erfolgen, damit die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 5 °C ansteigt und das generierte Diazoniumsalz (**4**) nicht zu schnell unter Eliminierung von elementarem Stickstoff zerfällt.

Abbildung 3-2: Reaktionsschema für die Synthese des Azotensides C₆AzoC₃TMABr.

Für den zweiten Teil der Kupplung werden 8.224 g (87.38 mMol, 1.5 eq) Phenol, 8.170 g (145.64 mMol, 2.5 eq) Kaliumhydroxid und 24.155 g (174.77 mMol, 3 eq) Kaliumcarbonat in 100 mL Wasser gelöst und im Eisbad eingekühlt. Portionsweise wird die Reaktionslösung mit dem Diazoniumsalz zugegeben; dabei darf die Temperatur nicht über 10 °C steigen. Außerdem muss der pH-Wert oberhalb von 7 liegen, da sich ansonsten keine Phenolate bilden können. Durch Mesomerie sind diese in der Lage, in *para*-Stellung zum Sauerstoffatom ein Carbanion auszubilden. Während der Kupplungsreaktion reagiert das Carbanion mit dem elektrophilen Diazoniumion unter Bildung eines orange-braunen Feststoffs. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und noch über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, das Rohprodukt abfiltriert und wieder in Ethanol aufgenommen. Wird der ethanolischen Lösung viel Wasser zugesetzt, fällt das 4-(4'-Hexyloxyphenylazo)phenol (**5**) als oranger Feststoff aus (bei längeren Alkylketten eher als bronzefarbene Blättchen). Um Verunreinigungen von anorganischen Salzen zu entfernen, wird das Produkt noch einmal in einem Chloroform/Wasser-Gemisch aufgenommen, die wässrige Phase verworfen und die organische Phase einrotiert. Übrig bleiben 16.291 g (54.59 mMol) Produkt, was einer Ausbeute von 94 % entspricht.

In der fünften Stufe der Synthese wird der Alkylspacer generiert. Dazu wird (**5**) in 110 mL Methanol gelöst und mit 27.8 mL (272.96 mMol, 5 eq) 1,3-Dibrompropan versetzt. In der Siedehitze wird über einen Zeitraum von drei Stunden eine Lösung von 3.063 g (54.59 mMol, 1 eq) Kaliumhydroxid, gelöst in 30 mL Methanol, zugegeben. Durch die langsame Zugabe der Base sowie durch den großen Überschuss an Dibromalkan wird verhindert, dass an einem Dibromhexan-Molekül zwei nucleophile Substitutionen stattfinden. Anschließend wird die Reaktionslösung noch über Nacht unter Rückfluss gekocht. Methanol und überschüssiges Dibromhexan werden abdestilliert und der Rückstand in einem Dichlormethan/Wasser-Gemisch aufgenommen, um das bei der Reaktion entstandene Kaliumbromid abzutrennen. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wird abschließend aus Ethanol umkristallisiert. Am Ende liegen 14.216 g (33.90 mMol) des leuchtend gelben 4-Hexyloxy-4'-(brompropyloxy)azobenzols (**6**) vor (Ausbeute: 62 %). Die Bildung eines C₁-Spacers ist auf diese Weise nicht möglich, da geminale Dihalogenkane, wie das in diesem Fall zu verwendende Dibrommethan (CH₂Br₂), zu reaktiv sind.

Im letzten Schritt wird das Farbstoffmolekül mit der Trimethylammonium-Kopfgruppe versehen, indem (6) in 150 mL Ethanol gelöst, mit 40.5 mL (169.48 mMol, 5 eq) einer 33 %igen ethanolischen Trimethylamin-Lösung versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss gekocht wird. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung fallen bereits große Mengen des Produktes (7) aus, das abfiltriert wird. Allerdings lassen sich aus dem Filtrat gegebenenfalls noch bis zu zwei Fraktionen gewinnen. Auf diese Weise werden 15.541 g (32.48 mMol) des orange-gelben Tensides gewonnen (Ausbeute: 96 %).

Die Gesamtausbeute dieser Synthese liegt bei 49 %.

3.1.2 Darstellung von *p*-Azodiphenol-Hydrat

Das hier beschriebene *p*-Azodiphenol wurde benötigt für die Synthese potenziell fluoreszierender $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Materialien (siehe Kapitel 5.1.3). Als Grundlage für die Farbstoffsynthese diente eine Vorschrift von WILLSTÄTTER und BENZ aus dem Jahre 1906.¹⁵⁴

Als Edukt wird käuflich erworbenes 4-Nitrosophenol verwendet ((1) in Abbildung 3-3). Bevor es in der Synthese eingesetzt wird, ist jedoch noch eine Aufreinigung erforderlich. Dazu wird eine bestimmte Menge des schwarzen Feststoffes in einer Soxhlet-Apparatur über mehrere Stunden mit Diethylether extrahiert. Nach dem Abziehen des Ethers liegt nun das gereinigte, dunkelbraune 4-Nitrosophenol vor (etwa 60 % der eingesetzten Menge).

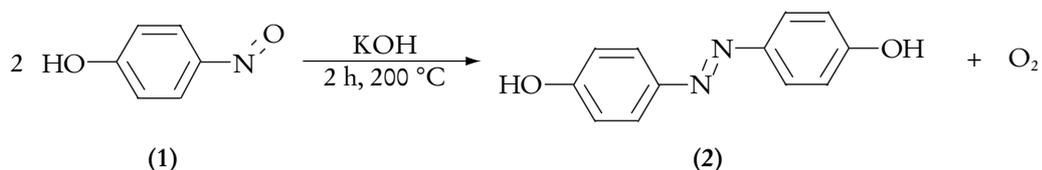


Abbildung 3-3: Darstellung des *p*-Azodiphenols aus 4-Nitrosophenol in einer Kalischmelze.

Zur Darstellung des *p*-Azodiphenols werden 10 g (81.22 mMol) des gereinigten 4-Nitrosophenols mit ebenfalls 10 g (178.22 mMol, 2.2 eq) Kaliumhydroxid in einem Eisentiegel vermischt und mit 1-2 mL Wasser versetzt. Die Mischung wird über der Brennerflamme unter ständigem Rühren mit einem Glasstab langsam erhitzt. Es bildet sich dabei eine Schmelze, aus der langsam Wasser entweicht. Durch weiteres Erhitzen wird die Schmelze zunehmend viskoser und Sauerstoffentwicklung setzt ein. Nach zwei Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die mittlerweile dunkelrot-violett gefärbte Schmelze abgekühlt.

Zur Aufarbeitung muss die erkaltete Masse in Wasser aufgenommen werden. Im Anschluss daran wird die orange-braune Lösung mit Salzsäure neutralisiert, wobei das Rohprodukt ausfällt. Der schmutzig ockerfarbene Niederschlag wird getrocknet und zur Reinigung noch mit Diethylether extrahiert. Schließlich liegt das *p*-Azodiphenol (**2**) als braun-gelber Feststoff vor.

Es gelang, von dem Produkt Einkristalle herzustellen (siehe Kapitel 5.1.3.1). Aus deren Analyse geht hervor, dass pro Mol *p*-Azodiphenol ein Mol Wasser eingebaut vorliegt. Folglich entsprechen die erhaltenen 5.67 g einer Stoffmenge von 24.41 mMol (Ausbeute: 60 %).

3.2 Präparative Methoden

3.2.1 Synthese der Azotensid-Silica-Composite

Bei der überwiegenden Mehrheit der in dieser Arbeit behandelten Azotensid-Silica-Compositen handelt es sich um pulverförmige Substanzen, die in einer hydrothermalen Synthese und unter alkalischen Bedingungen hergestellt werden. Das hierzu nötige Prozedere soll im Folgenden anhand eines typischen Ansatzes beschrieben werden.

In einem 10-mL-Becherglas werden 7.64 mL einer 0.33 M Kalilauge (2.50 mMol KOH, 0.41 eq) zu einer Menge von 628.7 mg (1.15 mMol, 0.19 eq) des Azotensides C_8AzoC_6TMABr gegeben. Unter Rühren wird die Mischung für kurze Zeit auf etwa

60 °C erhitzt, um durch Überschreitung des *Kraft*-Punktes die Löslichkeit des Tensides zu erhöhen. Damit ein übermäßiger Verlust an Wasser verhindert wird, muss das Becherglas während dieser Zeit mit einem Uhrglas abgedeckt sein. Beim Lösen des Tensides geht die ehemals gelbe Suspension in eine orange Lösung über. Anschließend wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fällt das Tensid zum größten Teil wieder aus; da jedoch während der ganzen Zeit gerührt wird, liegt es fein dispers vor. Anschließend werden 1.36 mL (6.10 mMol, 1.00 eq) Tetraethoxysilan (TEOS) als Silica-Quelle zugegeben. Um eine vollständige Hydrolyse des TEOS zu gewährleisten, wird das Synthesegel 2 Stunden bei offenem Becherglas gerührt. Letzteres ist nötig, damit das als Hydrolyseprodukt entstehende und die Composit-Synthese störende Ethanol verdunsten kann. Dass die Hydrolyse abgeschlossen ist, kann unter anderem an dem Verschwinden der feinen TEOS-Tröpfchen im Synthesegel erkannt werden.

Die Composit-Synthese selbst findet in mit Teflon-Einsätzen ausgekleideten Stahlautoklaven statt. In diese wird das mitunter sehr viskose Synthesegel gefüllt, wobei darauf zu achten ist, dass der Füllstand in den Einsätzen ungefähr 90 % beträgt. Die Autoklaven werden fest verschlossen und für die Dauer von drei Tagen auf eine Temperatur von 160 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung der Composit-Materialien werden die Autoklaven abgekühlt, allerdings nicht bis auf Raumtemperatur. Idealerweise werden sie bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 100 °C geöffnet. Dies hat den Vorteil, dass sich überschüssiges Azotensid noch in Lösung befindet und somit leichter abgetrennt werden kann. In der Regel bildet das Produkt einen festen Bodensatz, so dass die überstehende, gelbe Lösung einfach abdekantiert werden kann. Schließlich wird der Bodensatz mit heißem Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und solange mit heißem Wasser gespült, bis selbiges farblos abläuft. Nach Trocknung an der Luft (etwa 1 Tag) liegen 627 mg des Composites *as-synthesized* vor.

Zur Berechnung der Ansätze kann bequem auf Formel (3.10) zurückgegriffen werden. In ihr wird berücksichtigt, dass in den jeweiligen Synthesen in der Regel lediglich die Gehalte an Tensid beziehungsweise TEOS variiert werden. Die konstanten Größen wie das molekulare Gewicht und die Dichte von TEOS ($M = 208.33 \text{ g/Mol}$, $\rho = 0.933 \text{ g/Mol}$), die Molarität der verwendeten Kalilauge (0.33 M) sowie das Volumen des Synthesegels (9 mL) werden in (3.10) stets berücksichtigt. Als Variable tritt nur die Molalität, also die Stoffmenge pro Kilogramm

Lösungsmittel, des TEOS auf (b_{TEOS}). Demnach gilt:

$$V_{\text{KOH}} = 9 \text{ mL} - V_{\text{TEOS}}$$

$$\text{mit } V_{\text{TEOS}} = b_{\text{TEOS}} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{kg}} \right] \cdot V_{\text{KOH}} [\text{mL}] \cdot \rho_{\text{KOH}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{mL}} \right] \cdot \frac{M_{\text{TEOS}} \left[\frac{\text{g}}{\text{Mol}} \right]}{\rho_{\text{TEOS}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right]}$$

$$\Rightarrow V_{\text{KOH}} = \frac{9 \text{ mL}}{b_{\text{TEOS}} \cdot 0.223 \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} + 1} \cdot \quad (3.10)$$

Ist die Menge der Kalilauge bekannt, kann durch die ebenfalls vorgegebene Molalität des SDAs (b_{SDA}) die nötige Menge des Azotensides bestimmt werden. Hierbei muss lediglich darauf geachtet werden, dass das benötigte Volumen TEOS nicht als Lösungsmittel fungiert. Bei den Berechnungen kann für die Dichte der Kalilauge vereinfachend der Wert von 1 g/mL angenommen werden.

3.2.2 Synthese der mesostrukturierten Silica-Filme

Die mesostrukturierten Silica-Filme werden nach dem Verfahren des *dip coatings* (siehe Kapitel 2.2.1.3) hergestellt. Als Trägermaterial für die mesostrukturierten Filme werden einfache, käuflich zu erwerbende Objektträger verwendet, die vor dem Beschichtungsvorgang mit Isopropanol und Toluol gereinigt beziehungsweise entfettet werden. Das *dip coating* selbst wird in einem modifizierten Exsikkator (Abbildung 3-4) durchgeführt. Eine Stahlstange (2), die durch eine im Deckel des Exsikkators (1) befestigte Führungshülse (3) per Hand verkanntungsfrei vertikal bewegt werden kann, ermöglicht das Eintauchen des Trägers (5) in das Synthesegel sowie das folgende Herausziehen. Am unteren Ende der Stahlstange ist eine Klammer (4) angebracht, mit deren Hilfe der Objektträger festgeklemmt werden kann. Das Synthesegel befindet sich im Falle der ersten Versuche nach WIRNSBERGER in einem Becherglas, später in einem zylindrischen Gefäß (6), dessen Abmessungen denen eines Objektträgers angepasst ist, auf dem Boden des Exsikkators. Um eine konstante Luftfeuchtigkeit im

Inneren des Exsikkators zu gewährleisten, ist der Boden des Apparates mit einer wässrigen Glukose-Lösung (50 Gew.-%) bedeckt. Auf eine konstante Temperierung wird verzichtet.

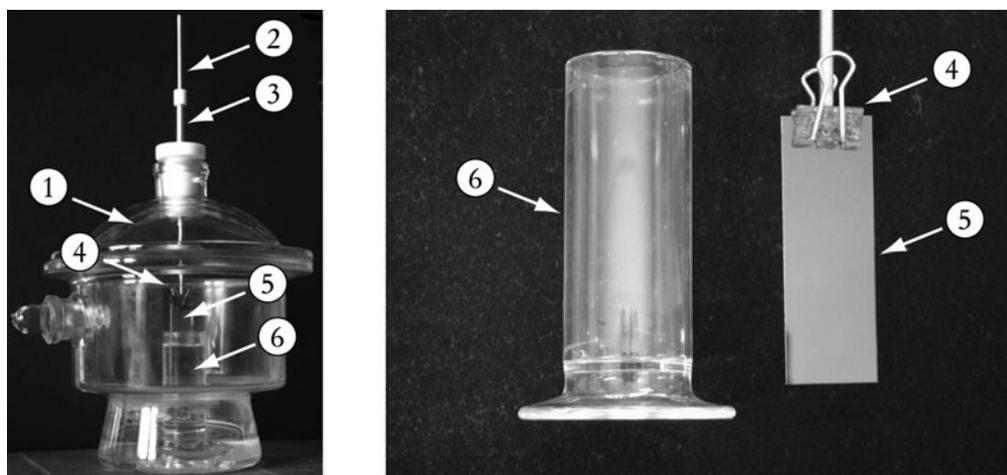


Abbildung 3-4: Darstellung des für die Tauchbeschichtungen verwendeten, modifizierten Exsikkators (links); rechts: Detailaufnahme des Synthesegel-Reservoirs und eines mit Klammer an der Führungsstange befestigten Objektträgers.

Dieser Aufbau wurde bei allen Tauchbeschichtungen verwendet. Allerdings kamen zwei verschiedenartige Synthesegele, die sich in der Zusammensetzung und der Herstellung unterscheiden, zum Einsatz. So wurde einerseits eine von WIRNSBERGER mündlich überlieferte Rezeptur verwendet, andererseits diente eine Synthesevorschrift von BRINKER *et al.*¹⁵⁵ als Vorlage. Auf beide Methoden soll in den nächsten beiden Abschnitten eingegangen werden.

3.2.2.1 Methode nach WIRNSBERGER

Die Zusammensetzung des Synthesegels sowie die Durchführung der Beschichtung soll anhand eines konkreten Beispiels beschrieben werden: 5 g (13.72 mMol, 0.15 eq) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (HDTAB) werden in ein Becherglas gegeben

und in 62.5 mL (1,072.67 mMol, 12 eq) Ethanol und 5 mL (277.78 mMol, 3.1 eq) Wasser gelöst und mit 0.47 mL 2 N Salzsäure (0.94 mMol HCl, 0.01 eq) versetzt. Nun erfolgt die Zugabe von 20 mL (89.57 mMol, 1 eq) TEOS, nach der die Lösung für eine Dauer von 5 Minuten kräftig gerührt wird, um das Becherglas unmittelbar danach in den Exsikkator zu überführen. Zur Tauchbeschichtung wird das Gefäß verschlossen, anschließend der Objektträger für etwa 30 Sekunden in das Synthesegel eingetaucht und binnen 30 Sekunden wieder herausgezogen. Der nunmehr beschichtete Träger verbleibt weitere 20 Minuten im Exsikkator, so dass der Film vortrocknen kann. Für einen zweiten Trocknungsschritt wird der Objektträger für zwei Stunden bei 60 °C in einen Umluftofen gehängt.

3.2.2.2 Methode nach BRINKER

Im Vergleich zu der eben beschriebenen Methode ist diese etwas komplizierter. Dies liegt daran, dass in diesem Fall das Synthesegel aufwendiger vorbereitet wird: In einem Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler und Thermometer, wird ein Gemisch aus 7.83 mL (134.24 mMol, 3 eq) Ethanol, 6.46 mL (358.89 mMol, 8 eq) Wasser, 1.12 µL 2 N Salzsäure ($2.24 \cdot 10^{-3}$ mMol HCl, $5 \cdot 10^{-5}$ eq) vorgelegt, mit 10 mL (44.78 mMol, 1 eq) TEOS versetzt und unter Rühren für 1.5 Stunden auf 60 °C erhitzt. Jetzt werden weiter 88 µL 2 N Salzsäure (0.176 mMol HCl, 0.004 eq) zuge tropft und jeweils für 15 Minuten erst bei Raumtemperatur und anschließend bei 50 °C weitergerührt. Zum Schluss wird die Lösung (etwa 20-25 mL) 1:3 mit Ethanol verdünnt (ca. 70 mL, 1.2 Mol, 27 eq) und mit 2.448 g (6.72 mMol, 0.15 eq) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (HDTAB) versetzt. Hat sich das Tensid komplett gelöst, wird das Synthesegel umgefüllt und sofort für die Tauchbeschichtung verwendet. In Analogie zur vorherigen Methode wird der Objektträger für 30 Sekunden in das Reaktionsgemisch eingetaucht und langsam wieder herausgezogen (über eine Dauer von ebenfalls 30 Sekunden). Nachdem der Träger 20 Minuten im Exsikkator vortrocknen konnte, erfolgte die endgültige Trocknung im auf 120 °C vorgeheizten Umluftofen (2 Stunden).

3.2.3 Synthese des azofarbstoffbeladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Als Grundlage für die Darstellung des $\text{AlPO}_4\text{-5}$ dient die Glykolsynthese von PANZ, die in Zusammenarbeit mit KÜHN modifiziert wurde (siehe auch Kapitel 2.2.2 und 5.1.2, beziehungsweise für Details bei KÜHN⁹⁸). Das Durchführungsschema dieser Synthese ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

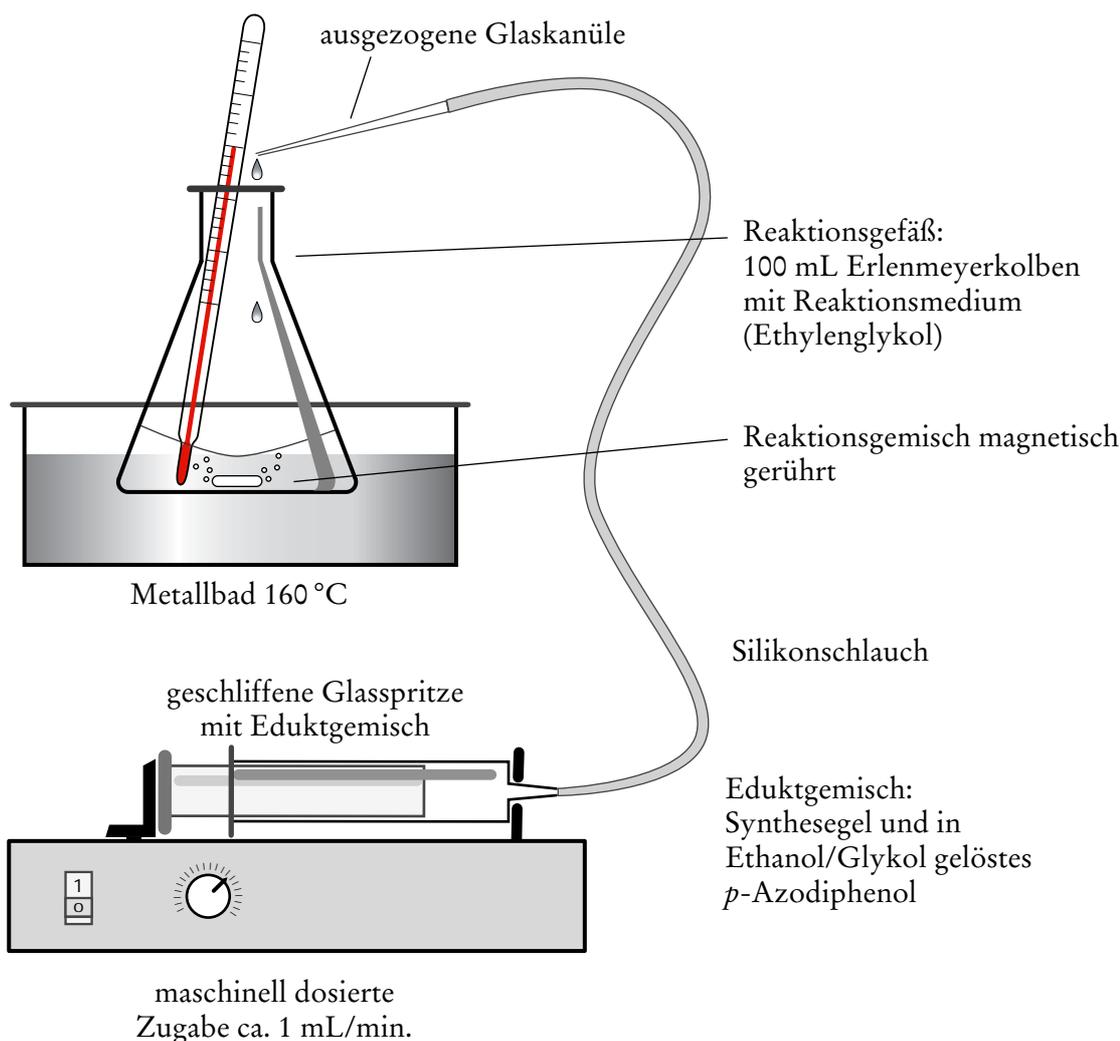


Abbildung 3-5: Versuchsaufbau zur Darstellung von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ nach der Glykol-Methode (Abbildung nach KÜHN).⁹⁸

Für die Herstellung des Synthesegels werden 16 mL (888.9 mMol, 258 eq) Wasser mit 0.4 mL (6.9 mMol, 2 eq) konzentrierter Phosphorsäure und 1.8 mL (9.5 mMol, 2.7 eq) Tripropylamin vermengt. Die Mischung wird solange gerührt, bis eine homogene

Lösung entstanden ist. Als Aluminium-Quelle werden 0.72 g (3.5 mMol, 1 eq) Aluminiumtriisopropylat zugegeben, das mindestens für 1.5 Stunden unter Rühren hydrolysiert wird. Anschließend werden 160 μL ($2.34 \cdot 10^{-3}$ mMol, $6.7 \cdot 10^{-4}$ eq) Flusssäure (48 %) als Mineralisator zugetropft und das Synthesegel über Nacht zum Altern stehen gelassen, wobei weiterhin gerührt wird. Parallel hierzu werden 385 mg (1.7 mMol, 0.5 eq) *p*-Azodiphenol-Hydrat mit einer möglichst kleinen Menge eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Ethylenglykol gelöst und nach der Alterungszeit mit dem Synthesegel vereint. Die Reaktion findet in einem enghalsigem 100 mL Erlenmeyerkolben statt, in dem 20 mL Ethylenglykol vorgelegt werden. Hierzu wird das Synthesegel, gesteuert durch einen Spritzenautomat, langsam zu dem mit Hilfe eines Metallbades auf 160 °C erhitzten Glykol hinzugetropft (Abbildung 3-5). Ist das gesamte Synthesegel zugegeben, wird das Metallbad entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Filtration und Waschen des Filtrerrückstandes mit Wasser, Ethanol und Diethylether bleibt feinkristalliner, gelblicher $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zurück.

3.3 Analytische Methoden

Zur Analyse und Charakterisierung von Compositmaterialien wird üblicherweise eine große Bandbreite an Untersuchungsmethoden bemüht. In diesem Abschnitt sollen einige Aspekte der für diese Arbeit wichtigen Methoden erläutert werden.

3.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

In der Festkörperchemie stellt die Röntgenbeugung die wichtigste Analysemethode dar. Aus diesem Grund hat die Theorie der Röntgenbeugung auch Einzug in die meisten Lehrbücher der Anorganischen Chemie gehalten. In diesem Abschnitt soll deshalb nur kurz auf die allgemeinen Hintergründe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (*powder X-ray diffraction*, PXRD) und der Einkristallröntgenbeugung einge-

gangen werden. Ein speziell für diese Arbeit wichtiges Werkzeug ist die Bestimmung der projizierten relativen Elektronendichteverteilung, wie sie aus den gewonnenen Röntgendaten erfolgen kann.

3.3.1.1 Das Prinzip der Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung macht man sich zu Nutze, dass Röntgenstrahlen an Elektronen gebeugt werden. Liegt eine Probe mit sehr hoher Nah- und Fernordnung vor, beispielsweise ein Einkristall, trifft der Röntgenstrahl auf periodisch angeordnete Atome und damit auf regelmäßig verteilte Elektronendichten. Durch diese aufgespannten, periodischen Netzebenen kommt es zu einer gerichteten Beugung des Röntgenstrahls. Da der Röntgenstrahl in einer Probe an unterschiedlichen Netzebenen gebeugt werden kann, kommt es darüber hinaus durch Überlagerung auch zu Interferenzen. Wird die aus der Probe austretende Strahlung winkelabhängig detektiert, so erhält man ein für den vorliegenden Strukturtyp charakteristisches Beugungsmuster. Im Falle eines Einkristalls erhält man auf diese Weise Informationen über die einzelnen Atompositionen und damit über die Gitterkonstanten, die Bindungslängen und die Bindungswinkel. Wird dagegen lediglich ein kristallines Pulver vermessen, so ergibt sich eher eine Art Fingerabdruck der Substanz. Handelt es sich um das Diffraktogramm einer bekannten Verbindung, so kann diese daran zweifelsfrei identifiziert werden. Die Struktur einer unbekanntem Verbindung anhand eines Pulverdiffraktogramms zu beschreiben, ist dagegen nur eingeschränkt möglich.

Im Falle nanostrukturierter Festkörper kommt es auf zwei unterschiedliche Arten zu einer periodischen Anordnung von Elektronendichten. Zum einen ist hierfür natürlich die definierte Positionierung der einzelnen Atome im kristallinen Verband des Wirtsgitters verantwortlich, wie sie beispielsweise auch bei dichten Phasen auftritt. Die resultierenden Reflexe treten erst bei größeren Beugungswinkeln auf. Zum anderen werden auch durch die Strukturierung auf der Nanometerskala Reflexe erzeugt, also beispielsweise durch die periodische Anordnung von Käfigen oder Kanälen. Solche Reflexe finden sich im Diffraktogramm naturgemäß bei kleineren Beugungswinkeln wieder (unter $10^\circ 2\theta$). So handelt es sich beispielsweise beim

AlPO₄-5 um eine kristalline Verbindung, dessen anorganisches Netzwerk, in denen alle Atome definierte Plätze einnehmen, regelmäßig angeordnete Kanäle ausbilden. Entsprechend können bei dieser Substanz in einem großen Winkelbereich Röntgenreflexe beobachtet werden. Dagegen liegt bei den mesostrukturierten MCMs das Silica-Gerüst weitestgehend amorph vor. Folglich treten bei diesen Verbindungen auch nur Reflexe auf, die von der Mesostruktur herrühren und deshalb im Bereich kleiner Beugungswinkel liegen.

Mit Hilfe des Konzeptes von BRAGG kann die Röntgenbeugung theoretisch beschrieben werden. Dazu wird das Translationsgitter des Festkörpers in Scharen von parallel angeordneten Netzebenen unterteilt, an denen die Reflexion der Röntgenstrahlung erfolgt. In Abhängigkeit vom Winkel, in dem die Röntgenstrahlung relativ zur Netzebene einfällt, herrschen beim Streuprozess unterschiedliche Interferenzbedingungen. Einen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d und dem sogenannten Glanzwinkel θ (auch Beugungswinkel) wird durch die Bragg'sche Gleichung hergestellt:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda . \quad (3.1)$$

Bei λ handelt es sich um die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, während n die Beugungsordnung beschreibt. Im Falle lamellarer Strukturen kann aus (3.1) durch Einsetzen des aus den Pulverdaten zugänglichen Beugungswinkel θ und unter Berücksichtigung der Beugungsordnung n direkt der Netzebenenabstand bestimmt werden, der hier identisch mit dem Schichtabstand c ist.

3.3.1.2 Relative Elektronendichteverteilung

Die silicatischen Composit-Materialien, die Gegenstand dieser Arbeit sind, bilden unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Einkristalle aus. Entsprechend können an ihnen lediglich PXRD-Untersuchungen erfolgen, weshalb die Summe an Informationen, die die Röntgenbeugung liefert, eingeschränkt ist. Wie bereits angedeutet, sind im Pulverdiffraktogramm einer Substanz nicht nur die Lagen der Reflexe charakteristisch. Auch ihr Intensitätsverhältnis kann wichtige Hinweise auf den struk-

turellen Aufbau einer Probe geben. So liegen innerhalb einer Probe eine Vielzahl unterschiedlicher Netzebenen vor, an denen der Röntgenstrahl mit unterschiedlicher Intensität gebeugt wird. Aus den Intensitäten lässt sich die relative Elektronendichte ρ auf der Basis einer Fourierreihe entwickeln.¹⁵⁶ Für den dreidimensionalen Fall stellt sich dies wie folgt dar:

$$\rho(x, y, z) \propto \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi \cdot i(hx + ky + lz)}. \quad (3.2)$$

Bei F_{hkl} handelt es sich um die so genannten Strukturformfaktoren: komplexe Fourierkoeffizienten für die *Miller*'schen Indizes h , k und l . Sie stellen durch die Beziehung $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ das Bindeglied zu den Reflexintensitäten I_{hkl} dar. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Silica-Composit-Materialien weisen ausschließlich lamellare Meso-Strukturierungen auf. In solchen Fällen wird lediglich entlang der c -Achse, die senkrecht zu den Schichten verläuft, eine periodische Abfolge an Elektronendichte beobachtet. Es müssen demnach nur die $00l$ -Reflexe berücksichtigt werden, wodurch sich (3.2) auf den eindimensionalen Fall vereinfachen lässt.

$$\rho(z) \propto \sum_l \phi(l) \cdot |F_l| \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot l \cdot z}{c}\right) \quad \text{mit} \quad |F_l| = \sqrt{(I_l \cdot K \cdot l)} \quad (3.3)$$

Der Phasenfaktor $\phi(l)$ nimmt im Fall zentrosymmetrischer Verbindungen den Wert +1 beziehungsweise -1 ein. Allerdings kann nicht vorhergesagt werden, welcher der beiden Werte jeweils für ein bestimmtes l zutrifft. Wenn es sich jedoch nur um eine geringe Anzahl an Reflexen handelt, kann er durch Ausprobieren ermittelt werden. Bei c handelt es sich um die Gitterkonstante entlang der c -Achse, für die direkt der Schichtabstand eingesetzt werden kann. I_l gibt die Intensität der jeweiligen Reflexe an. Damit eventuelle Verfälschungen der Intensitäten ausgeglichen werden, muss I_l jedoch mit dem Korrekturfaktor K multipliziert werden. Fehler im Intensitätsverhältnis treten vor allem auf, wenn an einem Röntgengerät mit θ - θ -Geometrie in Reflexion gemessen wird. Gerade bei kleineren Winkeln kommt es hier zu Überstrahlungsfehlern, da der Röntgenstrahl die Probenoberfläche nicht mehr scharf fokussiert trifft. Hier werden für den Korrekturfaktor leicht Werte von $K > 4$ erreicht. Bei Geräten, die in Transmission messen, kann der Korrekturfaktor jedoch gleich 1 gesetzt werden. Auf die experimentelle Bestimmung von K wird im Anhang detaillierter eingegangen.

3.3.2 UV-vis-Spektroskopie an Festkörpern

In den Kapiteln 2.4 und 2.5 wurden die spektroskopischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Azoverbindungen ausführlich diskutiert. Entsprechend dieser Eigenschaften spielt die Verwendung der UV-vis-Spektroskopie zur Analyse der azotensidhaltigen Composite eine große Rolle.

Im Gegensatz zur Transmissionsmessung bei Flüssigkeiten oder Lösungen erfolgt die Aufnahme von Absorptionsspektren fester Proben durch Bestimmung der diffusen Reflexion (Remissionsspektroskopie). Bei der Remissionsspektroskopie wird die Probe mit Licht bestrahlt und die reflektierte Strahlung dedektiert. Um dies zu bewerkstelligen, gibt es unterschiedliche apparative Lösungen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Absorptionsspektren wurden mittels einer als *Praying Mantis* bezeichneten Zusatzeinrichtung aufgenommen. In dieser Einrichtung befindet sich die Probe (P) im Brennpunkt zweier rotationsellipsoider Spiegel (Abbildung 3-6). Über den ersten Ellipsoidspiegel (S 1) wird der Lichtstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Der zweite Spiegel (S 2) hat die Aufgabe, das reflektierte Licht zu sammeln und es dem Detektor zuzuführen.

Bei der Methode der Remissionsspektroskopie lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Liegen ideal glatte Oberflächen vor, so kommt es an ihnen zu regulärer Reflexion (Spiegelreflexion), bei der der Ausfallswinkel des Lichtes gleich dem Einfallswinkel ist. Anders verhält es sich, wenn ein Lichtstrahl auf eine ideal matte Oberfläche trifft. Hier wird das Licht diffus reflektiert und die beobachtbare Strahlungsdichte ist isotrop. An realen Proben tritt naturgemäß keiner der beiden Fälle ausschließlich auf; vielmehr ist stets eine Mischung aus regulärer und diffuser Reflexion zu beobachten.¹⁵⁷

Das Auftreten diffuser Reflexion an Pulvern oder Dispersionen lässt sich wie folgt erklären. Ist der Durchmesser der einzelnen Teilchen größer als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, dann kann an allen Flächen dieser Teilchen das Licht regulär reflektiert werden. Jede einzelne Fläche wirkt hierbei als Elementarspiegel. Aufgrund der statistischen Verteilung der Ausrichtung dieser Spiegel wird das Licht auch in alle möglichen Richtungen reflektiert. Daraus resultieren im Inneren des Pulvers oder der Dispersion Mehrfachreflexionen sowie Beugung und Brechung des Lichtes, so dass es von der Probe nur diffus remittiert werden kann. Übertrifft dagegen die Wellenlänge

des eingestrahnten Lichtes den Teilchendurchmesser, so wird das Licht gestreut. Liegen die Abstände zwischen den Partikeln zudem in der Größenordnung der Teilchendurchmesser, so nimmt die Streuung sogar noch zu. Die Folgen sind eine Mehrfachstreuung und das Auftreten von Interferenz, aus denen letztlich eine isotrope Streustrahlung resultiert.¹⁵⁷

Es ist demnach ersichtlich, dass bei der Reflektionsspektroskopie die Intensität des reflektierten Lichtstrahls nicht nur durch die Absorption durch den Chromophor verringert wird, sondern auch durch Streu-, Beugungs- und Brechungseffekte innerhalb der Probe. Dies wird in der *Kubelka-Munk*-Theorie berücksichtigt und soll im folgenden genauer erläutert werden.

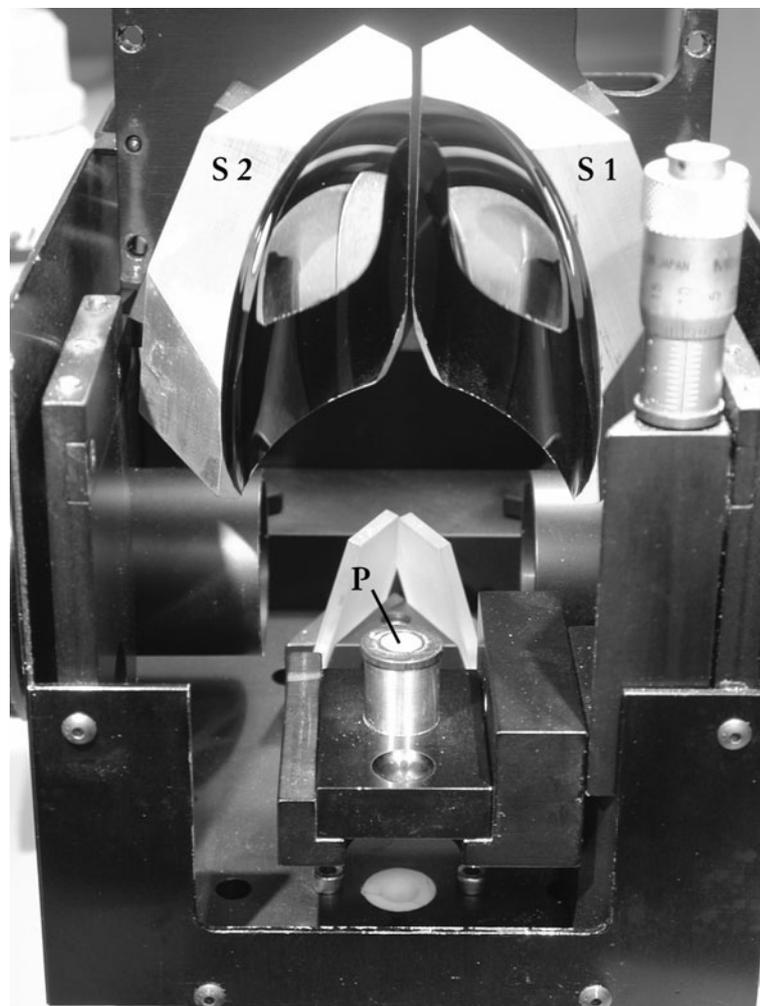


Abbildung 3-6: Hochgeklappter *Praying Mantis*-Aufsatz am UV-vis-Spektrometer. S 1 und S 2 benennen die beiden Ellipsoidspiegel, P die Probe.

3.3.2.1 Kubelka-Munk-Theorie

Bei der Transmissionsmessung nicht streuender Lösungen wird die Absorption A über einen großen Konzentrationsbereich durch das *Lambert-Beer'sche* Gesetz bestimmt (3.4). Nach diesem Gesetz verhält sich A proportional zum Extinktionskoeffizienten des Farbstoffes ε , zur Konzentration der Lösung c und der Schichtdicke der Lösung l , durch die der Messstrahl geführt wird. Exponentiell wird die Absorption als negativ dekadischer Logarithmus des Quotienten aus der Intensität des die Probe verlassenen Lichtes I und der Intensität des in die Lösung einstrahlenden Lichts I_0 bestimmt.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = -\log \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

Bei der Remissionsspektroskopie kommt es darüber hinaus zu Streuung, Beugung und Brechung des Lichtes. Dies verursacht eine weitere Verringerung der Intensität der remittierten Strahlung. Um bei der Untersuchung von festen Proben trotzdem ein reines Absorptionsspektrum erhalten zu können, muss der Anteil der Strahlungsintensität, der durch diese Prozesse verloren geht, herausgefiltert werden. In den 1930er Jahren haben KUBELKA und MUNK eine Theorie entwickelt, mit deren Hilfe dies gelingt. Sie beruht auf der Erstellung einer Gesamtgleichung der Flüsse aller in Pulvern oder Dispersionen auftretender Strahlungen.¹⁵⁸ Eine Übersicht der berücksichtigten Strahlungsströme gibt Abbildung 3-7.

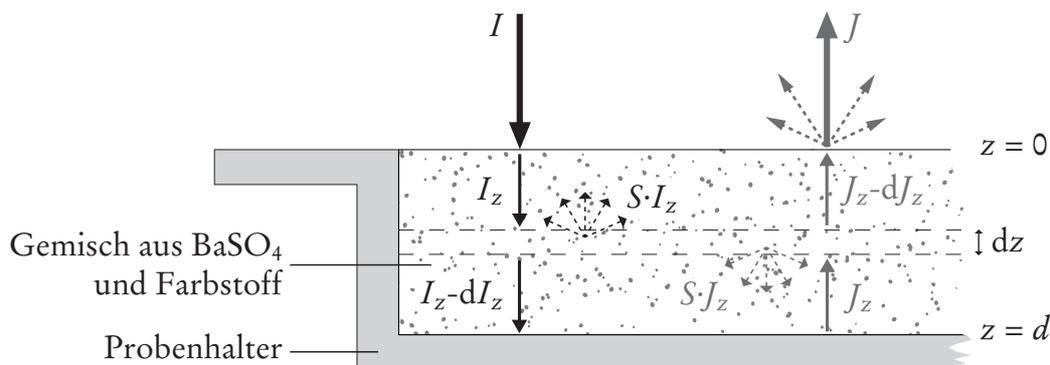


Abbildung 3-7: Übersicht über die in der *Kubelka-Munk*-Theorie berücksichtigten Strahlungsflüsse in Pulvern oder Dispersionen. I bezeichnet die Intensität des in die Probe eingestrahlen Lichtes, J die des emittierten.

Bei diesem Ansatz wird das Strahlungsfeld in zwei gegenläufige Strahlungsflüsse unterteilt, die in Richtung z beziehungsweise $-z$ fließen. Wird eine isotrope Winkelverteilung der Strahlung angenommen, so ergibt die Integration über alle drei Raumrichtungen eine mittlere freie Weglänge von $2dz$ für das Intervall dz . Auf diese Art wird die Strahlung in alle Raumrichtungen berücksichtigt und das Problem kann auf eine Dimension beschränkt werden (hier: die z -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche). Wird nun ein Lichtstrom mit der Intensität I_0 in die Probe eingestrahlt, so verringert sich seine Intensität beim Durchlauf des Intervalls dz um dI_z . Das Ausmaß der Intensitätsverringernug ist hierbei abhängig vom Absorptionskoeffizienten K und vom Streukoeffizienten S :

$$dI_z = -K \cdot I_z dz - S \cdot I_z dz + S \cdot J_z dz . \quad (3.5)$$

Der Term $(K \cdot I_z dz)$ beschreibt die Abschwächung der Strahlungsintensität im Intervall dz , die durch Absorption verursacht wird. Dagegen trägt $(S \cdot I_z dz)$ der Abnahme aufgrund von Streuprozessen Rechnung. Auch beim reflektierten Strahl mit der Intensität J_z kommt es zu Rückstreuung, die für eine Verstärkung der Intensität des eingestrahlteten Strahls um $(S \cdot J_z dz)$ sorgt. Der für die mittlere freie Weglänge durch Integration ermittelte Faktor von 2 steckt in den Koeffizienten K und S .

Hierzu analog lässt sich eine Formel für die Intensitätsabnahme des reflektierten Strahls im Intervall dz aufstellen:

$$dJ_z = +K \cdot J_z dz + S \cdot J_z dz - S \cdot I_z dz . \quad (3.6)$$

Der Quotient aus der Intensität des reflektierten Strahls und der Intensität des in die Probe einstrahlenden Lichtes bildet das Reflexionsvermögen R . Der Gesamtstrahlungsfluss lässt sich demnach wie folgt beschreiben:

$$\text{mit} \quad \frac{dR}{S \cdot dz} = -2R \cdot \left(\frac{S+K}{S} \right) + R^2 + 1 \quad R = \frac{J_z}{I_z} . \quad (3.7)$$

Wird die Differenzialgleichung (3.7) gelöst und das Ergebnis über eine unendlich große Schichtdicke integriert, so resultiert daraus die *Kubelka-Munk*-Funktion (3.8). Bei R_∞ handelt es sich um die absolute Reflektivität, also um die Gesamreflektivität einer unendlich dicken Probenschicht.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.8)$$

Der Streukoeffizient S ist in den meisten Fällen wellenlängenunabhängig, wodurch sich die Gesamreflektion proportional zur Absorption verhält:

$$F(R_\infty) \propto K \propto A \quad \text{wenn} \quad S(\lambda) = \text{const.} \quad (3.9)$$

Unter Einhaltung bestimmter Voraussetzungen kann die durch die *Kubelka-Munk*-Funktion erhaltene „Farbkurve“ als identisch mit einem Absorptionsspektrum betrachtet werden. Zu diesen Voraussetzungen gehört, dass die Einstrahlung in die Probe diffus erfolgen muss. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Absorption der Probe im Verhältnis zu ihrer Streuung schwach ist. Um dies zu gewährleisten, wird der Chromophor mit einem Weiß-Standard stark verdünnt. Das Licht wird so zuerst am Standard diffus gestreut, bevor es vom Farbstoff absorbiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für diesen Zweck Bariumsulfat verwendet (siehe hierzu auch Abbildung 3-7). Außerdem bedarf es nach Formel (3.8) einer unendlich dicken Probenschicht, damit die *Kubelka-Munk*-Funktion Gültigkeit hat. Dies ist in der Praxis natürlich nicht zu realisieren. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei Messung an stark streuenden Proben wie zum Beispiel Pulvern eine Schichtdicke von wenigen Millimetern ausreichend ist.

Die *Kubelka-Munk*-Theorie geht des Weiteren davon aus, dass der Anteil diffuser Reflexion deutlich größer ist als der Anteil an regulärer Reflexion. Aus diesem Grund muss bei der Probenpräparation ein besonderer Wert auf eine glatte, aber nicht glänzende Oberfläche gelegt werden. Eine gerichtete Einstrahlung des Lichts kann das Maß an regulärer Reflexion noch zusätzlich verstärken. Durch die Spiegelgeometrie des verwendeten *Praying-Mantis*-Aufsatzes wird jedoch vermieden, dass der Licht-

strahl in einem Winkel auf die Probe trifft, unter dem reguläre Reflexion auftritt. Auch die Partikelgröße beeinflusst den Anteil regulärer Reflexion. Je größer die Teilchen, desto stärker wird das Licht an ihnen regulär reflektiert. Durch das Vermahlen der Probensubstanz mit dem Weiß-Standard wird diese Fehlerquelle jedoch minimiert.

Schließlich darf die Probe weder Inhomogenitäten aufweisen noch fluoreszieren. Da die *Kubelka-Munk*-Theorie von absoluten Reflektivitäten ausgeht, ist es unerlässlich, den zum Verdünnen der Probe verwendeten Weiß-Standard als Referenzprobe zu verwenden. Seine Reflektivität wird gleich 1 gesetzt. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Bariumsulfat finden auch Magnesiumoxid und PTFE (Spectralon[®]) als Weiß-Standards Verwendung.

3.3.3 Lumineszenzspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung der Azofarbstoff- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Composite eingesetzt (siehe Kapitel 5). In diesem Abschnitt soll deshalb kurz auf die Grundlagen der Lumineszenz im Allgemeinen und der Fluoreszenz im Besonderen eingegangen werden.

Das Phänomen der Fluoreszenz wurde bereits Mitte des 19. Jahrhunderts beobachtet, ohne es jedoch nach dem damaligen Wissensstand erklären zu können. So beschrieb HERSCHEL im Jahre 1845 Folgendes: Wird ein Glas mit Tonic Water im Sonnenlicht betrachtet, dann erscheint häufig ein schwacher, blauer Schimmer auf der Getränkeoberfläche. Die Intensität dieses Schimmerns wird maximal, wenn der Winkel zwischen Auge und einfallendem Sonnenlicht 90° beträgt.¹⁵⁹ Für dieses Verhalten zeichnet sich das Chinin verantwortlich, das als Bitterstoff Bestandteil von Tonic Water ist. Es wird von der im Sonnenlicht enthaltenen UV-Strahlung angeregt und remittiert Licht der Wellenlänge von ungefähr 450 nm.

Fluoreszenz wird typischer Weise bei organischen, aromatischen Molekülen beobachtet. Zu den klassischen Fluorophoren gehören neben dem eben erwähnten Chinin auch das Fluorescein, das Rhodamin B und Cumarinderivate. Dagegen fluo-

reszieren einzelne Atome in kondensierten Phasen in der Regel nicht. Eine wichtige Ausnahme stellen die Lanthanide dar: Die Fluoreszenz von Elementen wie Europium und Terbium wird hierbei durch elektronische Übergänge zwischen f -Orbitalen verursacht, die durch höhere Orbitale vor äußeren Einflüssen abgeschirmt werden.¹⁶⁰

Genau wie die Phosphoreszenz gehört auch die Fluoreszenz zum Phänomen der Lumineszenz. Allgemein gesprochen versteht man unter Lumineszenz die Emission von Licht, verursacht von Substanzen, die sich in elektronisch angeregten Zuständen befinden. Ob es sich dabei um eine Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzerscheinung handelt, hängt von der Natur des angeregten Zustands ab. Von Fluoreszenz wird gesprochen, wenn das Elektron im angeregten Orbital im Vergleich zum Elektron im Grundzustand mit anti-parallem Spin vorliegt (Singulett-Zustand). Demnach ist der Übergang zurück in den Grundzustand Symmetrie-erlaubt und erfolgt entsprechend schnell unter Emission eines Photons. Die Fluoreszenz tritt nur so lange auf, wie die Probe mit dem anregenden Licht auch bestrahlt wird. Die Phosphoreszenz bezeichnet dagegen die Emission von Licht aus einem angeregten Triplett-Zustand heraus (parallele Spins). Übergänge von Triplett-Zuständen in den Grundzustand sind allerdings Symmetrie-verboden, so dass die Emission von Licht nur langsam erfolgen kann. Dies ist auch der Grund, warum einige phosphorisierende Substanzen noch Minuten nach ihrer Bestrahlung leuchten.

JABLONSKI ersann eine Möglichkeit, die verschiedenen molekularen Prozesse, die in angeregten Zuständen auftreten können, übersichtlich darzustellen.¹⁶¹ Solch ein typisches *Jablonski*-Diagramm zeigt Abbildung 3-8. S_0 , S_1 und S_2 symbolisieren hierbei den Singulett-Grundzustand sowie den ersten und zweiten angeregten Zustand. In jedem dieser Zustände kann der Fluorophor verschiedene Schwingungszustände besetzen, die in der Abbildung mit 0, 1 und 2 bezeichnet sind. Die Anregung von Elektronen erfolgt normalerweise durch Bestrahlung ($h \cdot \nu_A$) aus dem untersten Energieniveau des S_0 -Zustands in ein schwingungsangeregtes Energieniveau von S_1 oder S_2 . Aus diesem geht das Elektron innerhalb kürzester Zeit (10^{-12} Sekunden oder schneller) durch einen als *internal conversion* bezeichneten Prozess in das niedrigste Niveau des S_1 -Zustands über.

Von diesem Zeitpunkt an kann das Elektron zwei unterschiedliche Wege beschreiten. Bei der Fluoreszenz geht das Elektron aus dem S_1 -Zustand direkt und

unter Aussendung von Licht ($h \cdot \nu_F$) zurück in ein Niveau des S_0 -Zustands. Im Vergleich hierzu kann das Elektron aber auch durch Spinumkehr zuerst in einen Triplett-Zustand übergehen (T_1) und von dort aus in den Grundzustand zurückfallen. Dieser $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang wird auch als *intersystem crossing* bezeichnet. Die bei der Rückkehr in den S_0 -Zustand freiwerdende Energie wird als Phosphoreszenz ($h \cdot \nu_P$) abgestrahlt.

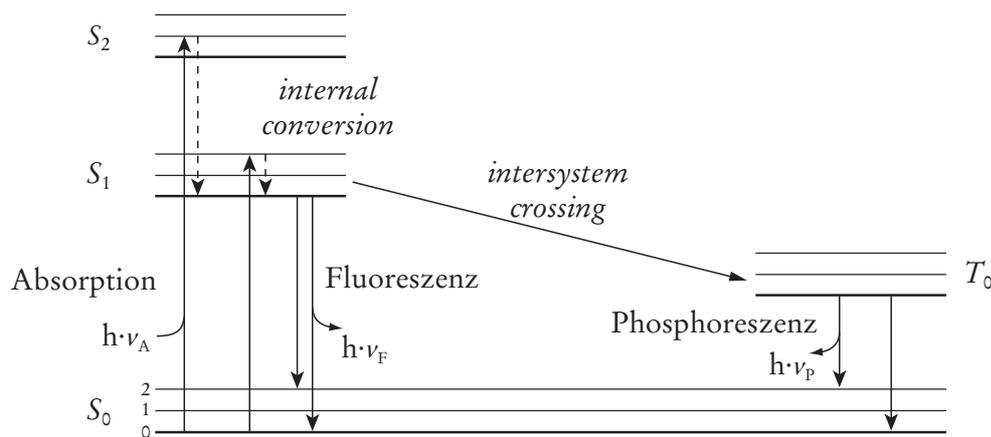


Abbildung 3-8: Jablonski-Diagramm zur Entstehung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz (nach LAKOWICZ).¹⁶²

Die Fluoreszenz erfolgt teilweise unter sehr hohen Quantenausbeuten, so dass eine sehr empfindliche Detektion der Fluorophore möglich ist. Dies wurde bereits am Ende des 19. Jahrhunderts ausgenutzt, als es gelang, mit Hilfe von Fluoreszein eine unterirdische Verbindung zwischen der Donau und dem Rhein nachzuweisen.¹⁶³ Heute stellt die Fluoreszenzspektroskopie ein wichtiges Forschungswerkzeug dar, vor allem in den Bereichen der Biochemie, Biophysik und der Medizin. So wird sie unter anderem zur Identifikation von Zellen, zur Untersuchung der Abläufe innerhalb einer Zelle und zur DNA-Sequenzierung verwendet. Abgesehen von diesen Einsatzgebieten erfüllt die Fluoreszenzspektroskopie allerdings auch ihren Zweck in der modernen Materialforschung, gerade wenn es um die Erforschung lumineszierender Festkörper geht.

Die meisten Fluoreszenzspektrometer nehmen sowohl das Anregungs- als auch das Emissionsspektrum einer Probe auf. Das Emissionsspektrum gibt die Wellenlängenverteilung der Emission bei einer bestimmten Anregungswellenlänge wieder. Dagegen wird bei einem Anregungsspektrum die Intensität der Emission bei einer bestimmten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge bestimmt. Beide Spektren können zu einem zweidimensionalen Plot zusammengefasst werden, der die Fluoreszenz einer Probe übersichtlich darstellt.

3.3.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Ursprünglich fast ausschließlich zur Identifizierung und Strukturaufklärung an organischen Molekülen genutzt, stellt die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR-Spektroskopie) mittlerweile auch in der Anorganischen Chemie eine wichtige Analysemethode dar. Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass die Anwendbarkeit auf eine Vielzahl unterschiedlicher Kerne ausgeweitet werden konnte. Darüber hinaus wurde es im Zuge der Weiterentwicklung dieser Methode auch möglich, nicht mehr nur Lösungen, sondern ebenfalls feste Probesubstanzen zu untersuchen, was gerade in Hinblick auf die anorganische Festkörperchemie ganz neue Möglichkeiten eröffnete und immer noch eröffnet.

Bei der NMR-Spektroskopie werden die zu untersuchenden Kerne als Sonden benutzt, um Informationen über ihre magnetischen Eigenschaften zu erfahren. Diese sind direkt von der chemischen Umgebung der Kerne abhängig: So übt die Art der an den Sondenkern gebundenen Substituenten einen sehr starken Einfluss aus, aber auch geringere Unterschiede, wie beispielsweise die Änderung von Bindungswinkeln, spiegeln sich in den aufgenommenen Spektren mitunter wider. Die Kerne, die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtig sind, sind das ^{13}C und das ^{29}Si .

Dass NMR-Untersuchungen an festen Proben erst relativ spät etabliert werden konnten, liegt an grundlegenden Problemen, die durch den Einbau der Kerne in starre und feste Strukturen bedingt sind. So liefern einfache NMR-Messungen an Festkörpern nur sehr stark verbreiterte Signale, anhand derer eine einfache Interpretation der

chemischen Umgebung nicht möglich ist. Verursacht wird dies in erster Linie durch drei Effekte. Dazu zählen die Anisotropie, also Richtungsabhängigkeit, der chemischen Verschiebung und der direkten Kopplung benachbarter magnetischer Kerne sowie die in polykristallinen Festkörpern auftretenden, sehr langen Spin-Gitter-Relaxationen.

In einer Flüssigkeit wird die Anisotropie der chemischen Verschiebung und der Dipol-Kopplung herausgemittelt. Durch Modifikation der Messmethode kann dies auch bei festen Proben gelingen. Sowohl die Verschiebung als auch die Kopplung können mathematisch als Tensoren beschrieben werden. Gemäß dieser formalen Ähnlichkeit wird die Richtungsabhängigkeit beider Größen vom in z -Richtung einstrahlenden, äußeren Magnetfeld durch den Term $3 \cdot \cos^2 \theta - 1$ beschrieben. Dabei entspricht θ zum einen dem Winkel des magnetischen Moments eines Kernes μ zum äußeren Magnetfeld B_0 (anisotrope chemische Verschiebung) und zum anderen dem Winkel des Verbindungsvektors zweier, miteinander koppelnder, magnetischer Momente μ_i und μ_j zum Magnetfeld B_0 (dipolare Kopplung). Beim so genannten „magischen Winkel“ $\theta = 54^\circ 44'$ nimmt der Cosinus²-Term den Wert Null an. Das bedeutet, durch sehr schnelle Rotation der Probe in diesem Winkel relativ zum äußeren Magnetfeld werden auch die linienverbreiternden Beiträge Null. Diese Tatsache wird beim MAS-Verfahren (*magic angle spinning*) ausgenutzt, welches dadurch bei Festkörperproben deutlich bessere Ergebnisse erzielt als das konventionelle NMR-Messverfahren.

Wie schon angemerkt wurde, sorgt auch die mitunter sehr lange Spin-Gitter-Relaxation (Relaxationszeit T_1) für Probleme bei der Messung von Festkörperproben. Je größer T_1 , desto länger ist die Zeitspanne, die nach einem Magnetisierungspuls verstreichen muss, bevor eine neue Messung erfolgen kann. Dadurch kann die Messzeit zum Teil erheblich verlängert werden. Um die Relaxationszeit zu verkürzen und damit die Messfrequenz zu erhöhen, kann sich der Technik der Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP) bedient werden. Bei dieser Methode wird neben dem eigentlich zu messenden Kern gleichzeitig das auch im Festkörper schneller relaxierende Protonen-Kernspinsystem angeregt, wodurch die Magnetisierung der Protonen auf die Atomkerne übertragen wird. Lässt man nun die Messkerne relaxieren, kann ein so genanntes FID-Signal (*free induction decay*, FID: Spektrum in der zur Frequenz reziproken Zeitdomäne) aufgenommen werden. Auf diese Weise kann die Messfrequenz

durchaus um den Faktor drei erhöht werden. Gleichzeitig sorgt dieses Verfahren für eine Verstärkung der Signale. Daraus leitet sich jedoch auch direkt ein Nachteil dieser Methode ab: Je mehr Wasserstoffatome sich in der Nähe des Messkernes befinden, desto größer ist auch der Effekt der Signalverstärkung. Spektren, die in einem CP-MAS-Experiment aufgenommen wurden, sind entsprechend nur schwer quantifizierbar.

Spektren, anhand derer quantitative Aussagen gemacht werden können, sind durch HPDEC-MAS-Experimente (*high power decoupling*, HPDEC) zugänglich. Diese Methode hat darüber hinaus den Vorteil, dass nicht nur die direkten dipolaren Kopplungen der zu messenden Kerne miteinander, sondern auch die indirekte Kopplung mit den Protonen, wie sie über Bindungselektronen erfolgen kann, minimiert. Dies kann erreicht werden, wenn während der Aufnahme des FID auf der Protonenfrequenz ein breites Frequenzband eingestrahlt wird. Als Folge dreht sich die komplette Protonenmagnetisierung aus der z -Richtung in die xy -Ebene. Da die Magnetisierung der Kohlenstoffkerne dadurch jedoch nicht beeinflusst wird, resultiert hieraus eine Entkopplung der beiden Spinsysteme.

3.3.5 Verwendete Geräte

3.3.5.1 Röntgenbeugung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten PXR-D-Untersuchungen erfolgten an zwei unterschiedlichen Geräten. Beim ersten handelt es sich um ein StadiP-Diffraktometer der Firma STOE mit θ - 2θ -Geometrie, Germanium-[111]-Kristallmonochromator, Transmissionsoptik und PSD (*position sensitive detector*). Es wurde Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ verwendet; die Probenpräparation erfolgte zwischen Folien. Darüber hinaus wurden einige Diffraktogramme mit einem STOE StadiP-Diffraktometer mit θ - θ -Geometrie erstellt. Hier erfolgte die Messung nicht in Transmission, sondern in Reflexion, mit variabler Divergenzblende und einem Graphit-Sekundärmonochromator. Statt eines PSDs wurde an diesem Gerät zur Detektion des Messsignals ein Scintillationszähler verwendet.

Die Einkristalldaten wurden mit einem STOE IPDS-Diffraktometer (*imaging plate detector system*), das mit einer Wolframröhre ausgerüstet ist, aufgenommen. Im Gegensatz zum klassischen Vierkreisdiffraktometer wird der Kristall bei diesem Gerät lediglich um eine Achse gedreht (ϕ -Kreis). Beim Detektor handelt es sich um einen Flächendetektor, der einen Bereich von rund $\pm 60^\circ 2\theta$ abdeckt.

3.3.5.2 UV-vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-vis-Spektren wurde das Cary 5E-NIR-Photospektrometer der Firma VARIAN genutzt. Die Messungen erfolgten im Falle von Lösungen in Transmission, bei festen Proben in diffuser Reflexion unter Verwendung einer als *Praying Mantis* bezeichneten Zusatzeinrichtung (siehe Kapitel 3.3.2). Als Weiß-Standard für die Reflexionsmessungen wurde Bariumsulfat (FLUKA) verwendet, genauso wie zur Verdünnung der pulverförmigen Proben.

3.3.5.3 Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem LS-50B-Lumineszenz-Spektrometer der Firma PERKIN-ELMER aufgenommen. Dieses Gerät erlaubt die Aufzeichnung sowohl des Extinktions- als auch des Emissionsspektrums. Als Strahlungsquelle dient eine Xenon-Entladungslampe. Die Detektion der Strahlung bis 650 nm erfolgt über einen Photomultiplier; für Strahlung bis 900 nm steht ein zusätzlicher, rotsensitiver Photomultiplier bereit. Zur Frequenzwahl werden MONK-GILLIESON-Monochromatoren verwendet. So können Anregungswellenlängen von 200 bis 800 nm eingestellt und Emissionsstrahlung im Bereich von 200 bis 900 nm detektiert werden (Fehler: ± 0.5 nm). Es können neben Flüssigkeiten auch feste Proben vermessen werden. Für flüssige Proben oder Lösungen stehen 10 mm Küvetten zur Verfügung. Pulverförmige Proben werden fein verrieben und in einem verschraubbaren Probenträger gegen eine Quarzglas- oder PE-Scheibe gepresst; die Messung erfolgt in Reflexion.

3.3.5.4 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren zur Charakterisierung der synthetisierten Azotenside wurden von der Analytik-Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Hannover aufgenommen. Die Aufnahme der Festkörper- ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren erfolgte im Hause. Verwendet wurde dazu das Fourier-Transformations-NMR-Spektrometer MSL 200 der Firma BRUKER, das über einen Messkopf für MAS-Experimente verfügt. Als Probenbehälter wurden Röhrchen aus Zirkondioxid verwendet, die im Messkopf mit Druckluft angeblasen werden und als Rotor fungieren. Die Rotationsfrequenzen betragen zwischen 1 und 2 kHz, die Feldfrequenz etwa 50 MHz.

3.3.5.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem FEI/Philips XL 30 (Baujahr 2001) aufgenommen. Der Elektronenstrahl wird in diesem Gerät mit Hilfe einer Wolfram-Kathode erzeugt, die mit einer Spannung von 0.5 bis 30 kV betrieben werden kann. Detektiert werden die aus dem Objekt wieder austretenden Sekundärelektronen. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Proben wurden selbige mit Gold bedampft.

3.3.5.6 Schwingungsspektroskopie

IR-Untersuchungen wurden mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer IFS 25 der Firma BRUKER durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in Form von Kaliumbromid-Presslingen, die Messungen selbst fanden an der Luft statt.

Die Raman-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Firma BRUKER aufgenommen, das über einen Raman-Zusatz FRA 106 verfügt. Die Probesubstanz wurde in dünnen Glasröhrchen (Schmelzpunktbestimmungsröhrchen,

Durchmesser etwa 1 mm) gefüllt und die Messungen in 180° Rückstreuungsgeometrie aufgenommen. Für die Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm verwendet.

3.3.5.7 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Untersuchung (TG) erfolgte mittels der Thermowaage L81 der Firma LINSEIS nach dem „Null-Balance-Prinzip“. Hierbei handelt es sich um eine senkrechte Messanordnung, bei der eine Massenveränderung der Probe, die induktiv erfasst wird, durch eine Kompensationsspulen wieder ausgeglichen wird. Der Kompensationsstrom ist proportional zur Gewichtänderung, woraus das TG-Signal bestimmt werden kann. Die Messungen erfolgten unter atmosphärischen Bedingungen (Normaldruck und Luft); zur Korrektur des Auftriebes wurde unter den gleichen Bedingungen hochgeglühtes Al_2O_3 vermessen. Das entsprechende Messsignal wurde von der Geräte-Software automatisch von dem der Probe abgezogen.

4 LAMELLARE AZOTENSID-SILICA-COMPOSITE

4.1 Charakterisierung der Composite

Werden Synthesen zur Darstellung von M41S-Materialien mit den in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Azotensiden als SDAs durchgeführt, so sind die erhaltenen Composite stets lamellarer Natur und leiten sich also vom MCM-50 ab.^{30, 146, 164} Für diesen Befund können zwei Gründe verantwortlich gemacht werden. Einerseits sorgt die Azobenzolgruppe im unpolaren Alkylschwanz des Moleküls für eine Vergrößerung des Packungsparameters p des Tensides (siehe Kapitel 2.1.3.1 und 2.1.3.2). Nach ISRAELACHVILI geht dies mit einer Bevorzugung von mizellaren Strukturen einher, die eine geringere Grenzflächenkrümmung aufweisen.⁴⁵ Entsprechend werden lamellare Anordnungen der Tensidmoleküle bevorzugt, wogegen zylindrische beziehungsweise sphärische Gebilde gemieden werden. Auf der anderen Seite spielen auch die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Azobenzoleinheiten eine wichtige Rolle. Zwar beläuft sich der Energiebetrag, der aus der Wechselwirkungen zweier aromatischer Systeme miteinander resultiert, Berechnungen zu Folge nur auf etwa 2 kJ/Mol.¹⁶⁵ Liegt jedoch ein Aggregat, bestehend aus einer Vielzahl an Molekülen, vor, so kann der aus der Summe dieser Einzelbeträge erwachsene Beitrag zur Gesamtenergie des Systems eine beachtliche Größe annehmen.

Der lamellare Aufbau der Composit-Materialien besteht in der alternierenden Anordnung von Silica-Schichten und Tensidmolekülen. Die Frage, wie die Amphiphile angeordnet sind, ist damit noch nicht geklärt. So kann es sein, dass die SDAs weitestgehend ungeordnet vorliegen und lediglich als Abstandhalter für die Silica-Schichten dienen (Abbildung 4-1a). Aufgrund der Neigung amphiphiler Moleküle, Mizellen auszubilden und der oben schon angesprochenen π - π -Wechselwirkungen ist es allerdings eher wahrscheinlich, dass nicht nur die anorganischen Komponenten sondern auch die Tenside strukturiert vorliegen. Prinzipiell sind in diesem Fall zwei Anordnungen denkbar: die einer Doppel- oder einer Monoschicht (Abbildung 4-1b und c).

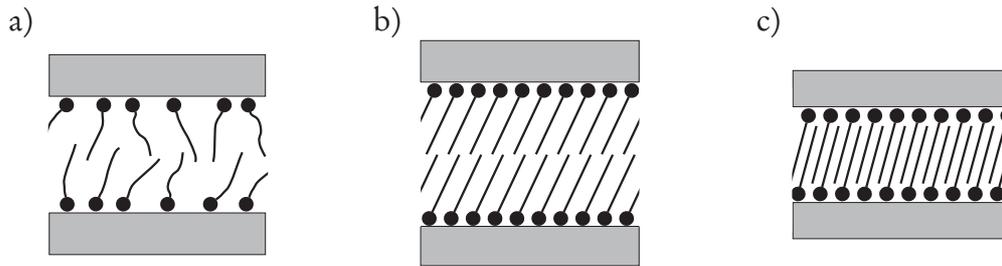


Abbildung 4-1: Mögliche Anordnungen der Tensidmoleküle in lamellaren Composit-Materialien: a) ungeordnet, b) Doppelschicht- beziehungsweise c) Monoschichtanordnung.

GLAUE konnte zeigen, dass im Falle der Azotenside das Längenverhältnis zwischen Alkylspacer und Alkylschwanz darüber entscheidet, ob die Mono- oder die Doppelschichtanordnung bevorzugt wird. Ist der Spacer des verwendeten Tensides kürzer als der Schwanz, dann wird im *as synthesized* Composit eine Doppelschichtanordnung beobachtet (*J*-Aggregat, siehe Abbildung 4-2). Verhält es sich umgekehrt, so wird der Monoschichtanordnung (*H*-Aggregat) der Vorzug gegeben.^{146, 30}

Vermutlich sind auch hier die π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten von entscheidender Bedeutung. Das System versucht, durch optimale Überlappung der π -Systeme die daraus freiwerdende Energie zu maximieren. Hierbei gilt es zu berücksichtigen, dass sich die beiden Aggregationsformen deutlich in den Neigungswinkeln der Tensidmoleküle α unterscheiden.

Mit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und der UV-vis-Spektroskopie stehen zwei Methoden zur Verfügung, mit denen die Azotensid-Silica-Composite gut charakterisiert werden können und die eine eindeutige Bestimmung der jeweiligen Aggregationsform erlauben. Die auf diese Weise erkennbaren Unterschiede zwischen *J*- und *H*-Aggregation sollen in den nächsten beiden Abschnitten diskutiert werden.

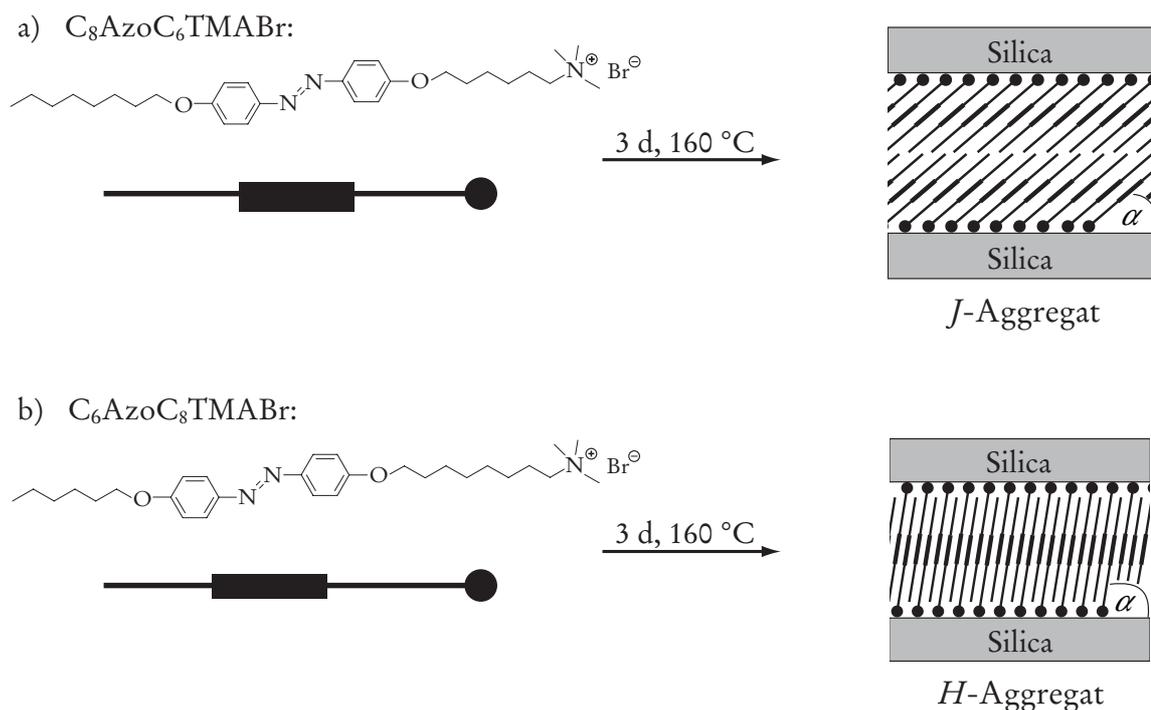


Abbildung 4-2: Mögliche Aggregationsformen bei Azotensid-Silica-Compositen. Bildung a) einer Doppelschicht (*J*-Aggregat) und b) einer Monoschicht ineinander geschobener Moleküle (*H*-Aggregat).

4.1.1 PXRD-Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen

Wie schon in Kapitel 2.2.1.1 und 3.3.1 beschrieben wurde, zeigen M41S-Materialien im Bereich kleinerer Winkel Reflexe, die von ihrer Mesostrukturierung herrühren. Abbildung 4-3 zeigt die Pulverdiffraktogramme lamellarer Azotensid-Silica-Composite, in denen die Tensidmoleküle *H*- beziehungsweise *J*-Aggregate ausbilden. Beide Diffraktogramme zeigen Reflexe, die der für lamellare Strukturen typischen $00l$ -Serie zuzuordnen sind (üblicherweise 001 bis 003, gelegentlich auch noch 004). Darüber hinaus gibt es jedoch auch Punkte, in denen sich die beiden Diffraktogramme voneinander unterscheiden. So ist in Abbildung 4-3 gut zu erkennen, dass die $00l$ -Reflexe im Falle des *H*-Aggregates zu größeren Winkeln verschoben sind. Daraus lässt sich folgern, dass die Ausbildung einer Monoschicht zu einem geringeren Schichtabstand d führt, obwohl die Tensidmoleküle im *H*-Aggregat einen größeren Winkel relativ zur Silica-Oberfläche einnehmen (großer Neigungswinkel α).

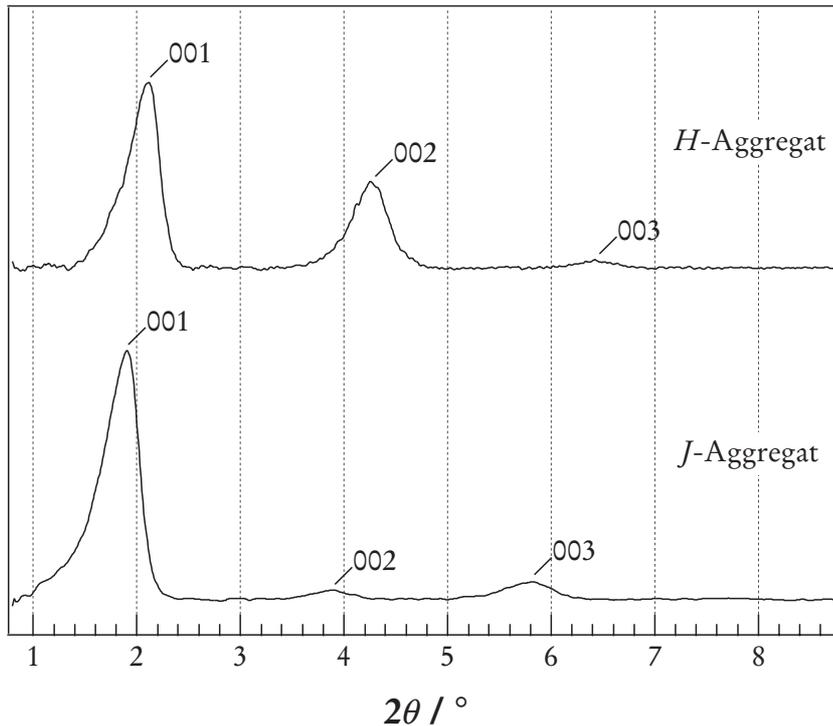


Abbildung 4-3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme lamellarer C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composite, in denen die Tensidmoleküle entweder ein *H*- oder ein *J*-Aggregat ausbilden (die $00l$ -Reflexe sind indiziert).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Pulveraufnahmen besteht in den Reflexintensitäten. Lamellar strukturierte Verbindungen zeigen häufig einen ebenmäßigen Abfall der Intensitäten der $00l$ -Reflexe, wie dies im Fall eines *H*-Aggregates auch zu beobachten ist (Abbildung 4-3 oben). Anders stellt sich die Situation beim *J*-Aggregat dar: Hier folgt auf einen sehr starken 001 -Reflex ein nur sehr schwacher 002 -Reflex. Der ebenfalls zu erkennende 003 -Reflex dagegen ist wieder intensiver. Dieses Reflexmuster ist möglich, da nicht nur die lamellare Strukturierung der Silica-Schichten maßgeblich für die Interferenzbedingungen innerhalb der Probe ist, sondern auch die Anordnung der Tensidmoleküle zwischen den Schichten. Die Azobenzolgruppen stellen neben den kompakten Silicat-Schichten Orte mit einer relativ hohen Elektronendichte dar. Bilden die Azotenside wie im *H*-Aggregat eine Monoschicht aus, so befindet sich diese zusätzliche Elektronendichte genau in der Mitte zwischen zwei Silica-Schichten und bildet eine zusätzliche Lage erhöhter Elektronendichte (Abbil-

dung 4-4b). Folglich gelten bei einem solchen Composit ähnliche Interferenzbedingungen wie bei einfach aufgebauten lamellaren Verbindungen, was sich auch im Intensitätsverhältnis der $00l$ -Reflexe niederschlägt. Anders verhält es sich bei einem J -Aggregat. Hier liegen zwei Lagen erhöhter Elektronendichte zwischen den Silica-Schichten, woraus andere Interferenzbedingungen folgen, die für eine starke Abschwächung des 002 -Reflexes beziehungsweise eine relative Anhebung der Intensität des 003 -Reflexes sorgen (Abbildung 4-4a).

Anhand der Reflexintensitäten gelingt es bei diesen Systemen, eine eindimensionale Elektronendichteverteilung zu berechnen (siehe Kapitel 3.3.1.2). In Abbildung 4-4 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen für beide Aggregat-Formen dargestellt.

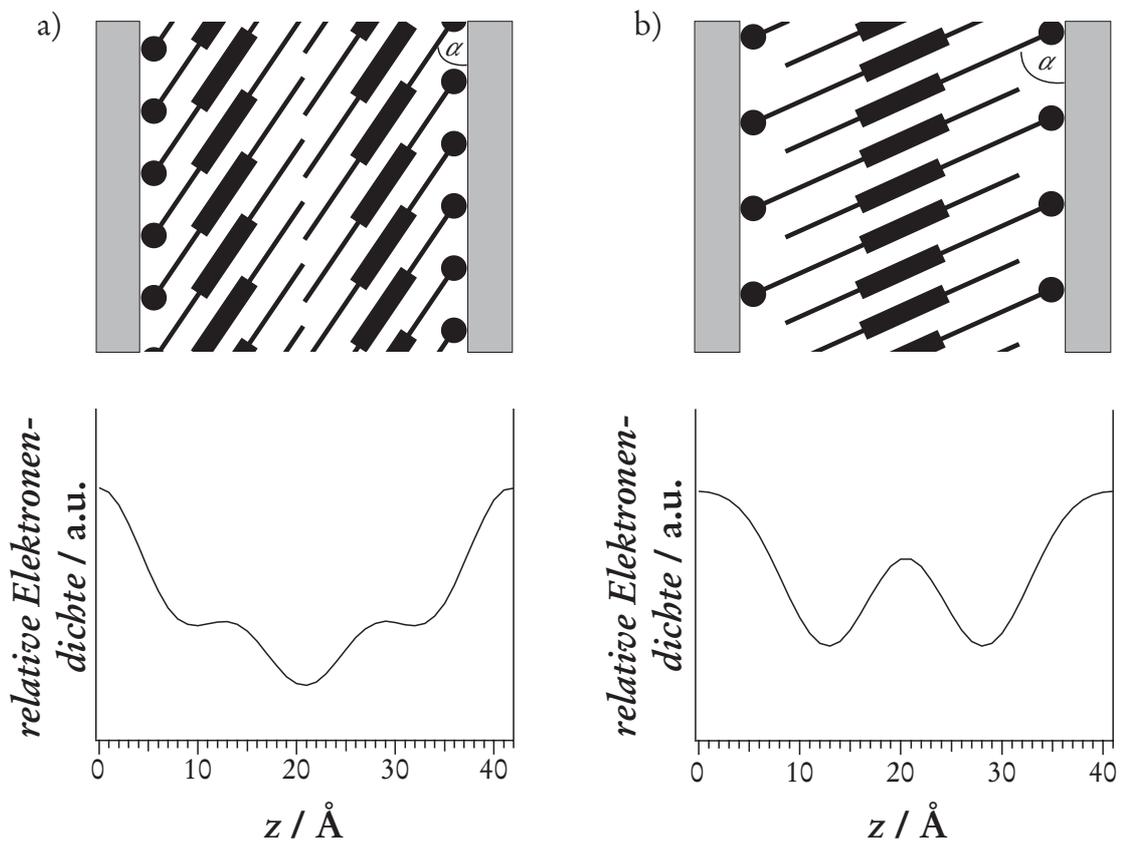


Abbildung 4-4: Relative, eindimensional projizierte Elektronendichteverteilung für a) ein J -Aggregat beziehungsweise für b) ein H -Aggregat.

Da für diese Berechnungen bei den in dieser Arbeit behandelten Compositen im Regelfall nur drei bis vier Reflexe zur Verfügung stehen, ist die Auflösung der resultierenden Dichteverteilungs-Kurve nicht sehr hoch. Auch die Genauigkeit, mit der die Lage der Maxima und Minima bestimmt wird, ist damit gering. Trotzdem spiegeln die berechneten Elektronendichteverteilungen die Situation in den Compositen recht gut wider. So zeigen die Kalkulationen im Bereich der Silica-Schichten die höchsten Elektronendichten. Das ist auch vernünftig, da hier die Elemente Silicium und Sauerstoff mit relativ vielen Elektronen lokalisiert sind. Im Bereich der Tensidmoleküle ist die Elektronendichte insgesamt geringer, weist jedoch relative Maxima auf: Im Falle des *J*-Aggregates werden zwei beobachtet, beim *H*-Aggregat dagegen nur eins. Auffällig gut stimmen sowohl die Anzahl als auch die Lage dieser Maxima mit den unterschiedlichen Positionen der Azobenzoleinheiten in den beiden Aggregationsformen überein.

Die aus der Röntgenbeugung zugänglichen Daten können des Weiteren dazu verwendet werden, die Neigungswinkel α , die die Azotenside relativ zu den Silica-Schichten einnehmen, zu bestimmen. Die Stärke der silicatischen Schichten hat sich für diese Systeme als nahezu konstant erwiesen und beläuft sich auf 8.9 Å.¹⁶⁶ Ferner kann die Abmessung der Azotensid-Moleküle geschätzt werden. Für das in dieser Arbeit häufig verwendete C₈AzoC₆TMABr beträgt die Länge 30.2 Å.¹⁴⁶ Durch einfache geometrische Überlegungen können so unter Verwendung des Schichtabstandes d die Neigungswinkel α für Mono- und Doppelschichten berechnet werden; α kann auch durch UV-vis-spektroskopische Untersuchungen bestimmt werden (siehe nächsten Abschnitt), wobei die Ergebnisse beider Methoden in der Regel eine gute Übereinstimmung zeigen.

Die von den Azotensiden in diesen Composit-Verbindungen gebildeten Aggregate sind nicht so starr, wie es die schematischen Abbildungen eventuell suggerieren. Die molekularen Verbände weisen eher einen flüssigkristallinen Aufbau auf. Dies wird deutlich, wenn ein solches Composit erhitzt wird. Aufgrund der zunehmenden, molekularen Bewegung der Tensidmoleküle kommt es zu einem Aufschmelzen der Aggregate. Im Pulverdiffraktogramm äußert sich dies insofern, als dass sich bei einem *as synthesized*-Material mit *J*-Aggregation das dafür typische Intensitätsverhältnis der Reflexe ändert. Abbildung 4-5 zeigt die Diffraktogramme eines solchen Composites, aufgenommen bei 25 °C und 150 °C. Das Diffraktogramm bei Raumtemperatur zeigt

das typische Reflexmuster eines *J*-Aggregates mit einem starken 001-Reflex, einem sehr schwachen 002- und einem etwas stärkeren 003-Reflex. Dagegen ähnelt das bei 150 °C erhaltene Intensitätsverhältnis dem eines *H*-Aggregates oder - eher noch - einer einfach lamellar strukturierten Verbindung. Dass sich das *J*-Aggregat durch Temperaturerhöhung in ein *H*-Aggregat umwandelt, ist unwahrscheinlich und widerspricht auch den Beobachtungen, die bei der entsprechenden UV-vis-spektroskopischen Untersuchung gemacht werden (siehe nächstes Kapitel). Sinnvoller ist die Deutung, dass das geordnete Tensid-Aggregat gemäß eines Flüssigkristall-Flüssigkeit-Übergangs* aufschmilzt, wodurch die Azotenside mehr oder weniger ungeordnet zwischen den Silica-Schichten vorliegen. Dadurch gehen auch die durch die regelmäßige Anordnung der Azobenzoleinheiten gebildeten Lagen mit relativ hoher Elektrodichte verloren; es gelten demnach nicht mehr die für *J*-Aggregate charakteristischen Interferenzbedingungen.

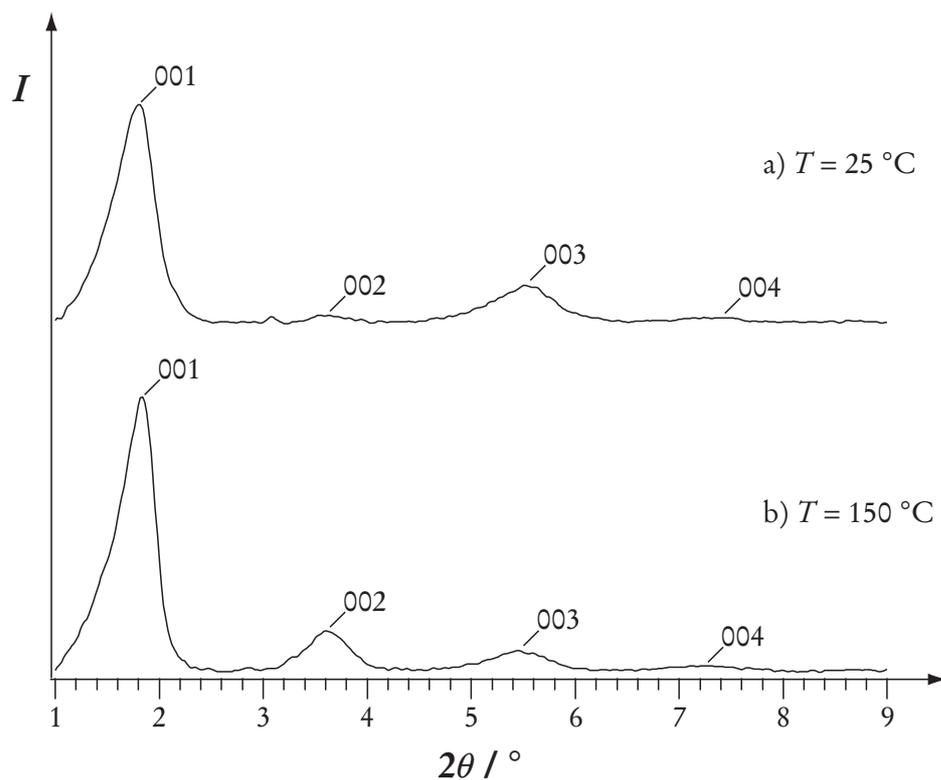


Abbildung 4-5: Pulverdiffraktogramme eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites aufgenommen bei a) 25 °C und b) 150 °C.

* Flüssigkristall-Flüssigkeit-Übergänge in verwandten Systemen sind in der Literatur beschrieben.¹⁶⁷ Außerdem konnte GLAUE solche Umwandlungen in Azotensid-Silica-Compositen mit Hilfe von DSC-Messungen beobachten.¹⁴⁶

Die Zerstörung des *J*-Aggregates schlägt sich entsprechend auch in den berechneten relativen Elektronendichteverteilungen nieder. Die Verteilung für das Composit bei 25 °C (Abbildung 4-6a) zeigt im Raum zwischen den Silica-Schichten deutlich zwei relative Maxima, die den Azobenzoleinheiten in der geordneten Doppelschicht der Azotenside zuzuordnen sind. Wird das *J*-Aggregat aufgrund einer Temperaturerhöhung aufgeschmolzen, dann wird diese Ordnung aufgehoben. Als Konsequenz hieraus sollten die beiden relativen Maxima in der Elektronendichteverteilung verschwinden. Dies kann bei der Dichteverteilung des Composites bei 150 °C auch tatsächlich beobachtet werden: Statt ausgeprägter Maxima oder Minima liegt im Bereich von 10-40 Å eine deutlich ebenmäßigere Elektronendichte vor (Abbildung 4-6b).

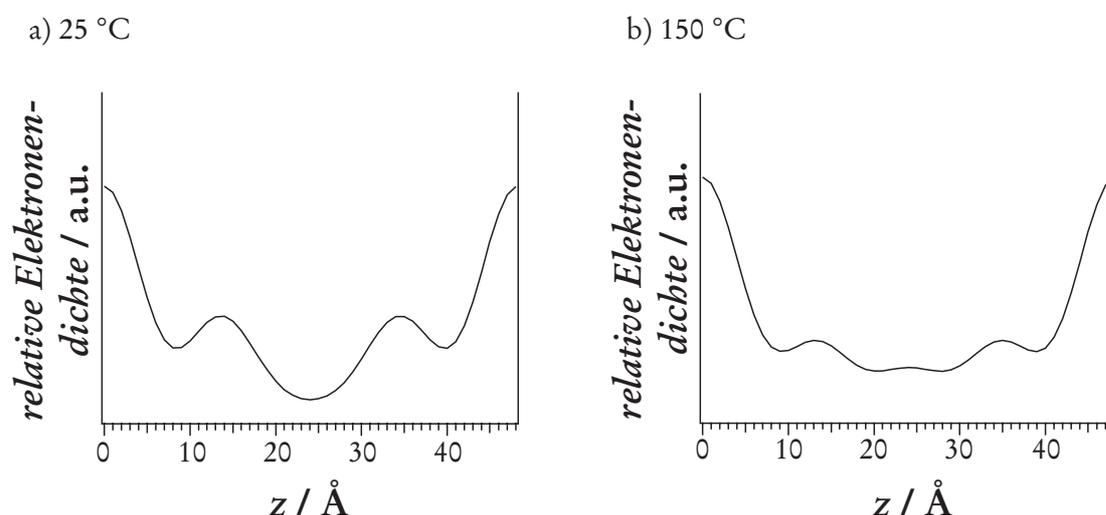


Abbildung 4-6: Relative Elektronendichteverteilungen eines Azotensid-Silica-Composites: a) als *J*-Aggregat bei 25 °C und b) bei 150 °C mit aufgeschmolzenem Tensid-Aggregat. Die Skalierungen der y -Achsen beider Graphen sind identisch.

4.1.2 UV-vis-spektroskopische Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen

Die in dieser Arbeit verwendeten Azofarbstoffe zeigen im UV-vis-Spektrum drei typische Banden, die den ϕ - ϕ^* -, π - π^* - und n - π^* -Übergängen der Azobenzoleinheit zugeordnet werden können (siehe Kapitel 2.3.1). Für die Charakterisierung der

Azotensid-Silica-Composite mit Hilfe dieser Methode ist vor allem die Bande des π - π^* -Übergangs interessant. Hierfür verantwortlich ist die Tatsache, dass die Lage dieser Bande maßgeblich davon abhängig ist, ob und auf welche Art und Weise die Azofarbstoffe aggregiert vorliegen (Kapitel 2.4). Abbildung 4-7 zeigt die UV-vis-Spektren zweier C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composite, in denen die Azotenside ein J - beziehungsweise ein H -Aggregat ausbilden. Zum Vergleich ist auch das in ethanoli-scher Lösung aufgenommene Monomerspektrum des Farbstoffes dargestellt.

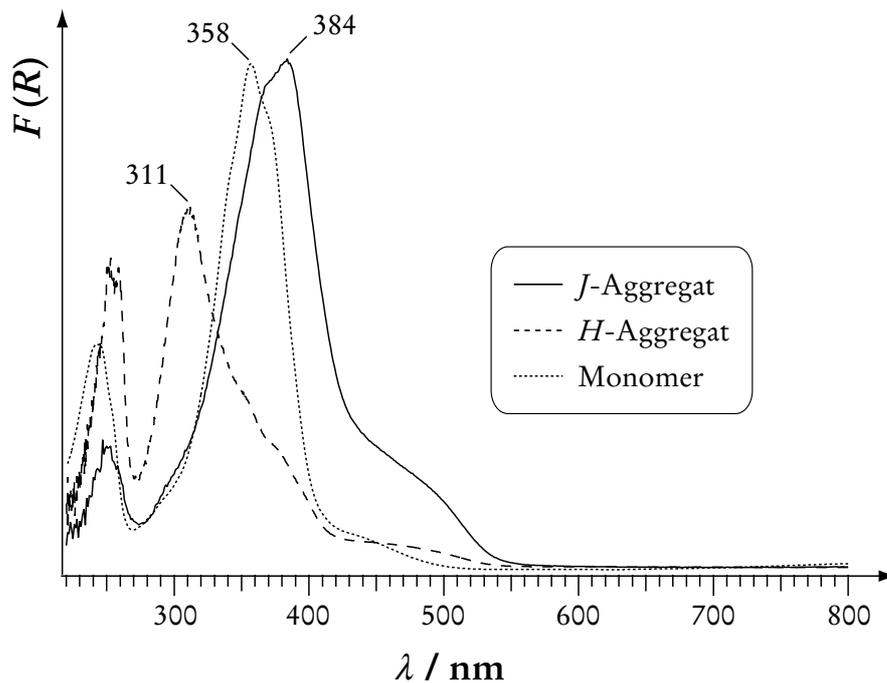


Abbildung 4-7: UV-vis-Spektren von C_8AzoC_6TMABr -Silica-Compositen mit J - (durchgezogene Linie) und H -Aggregation (gestrichelte Linie) in Vergleich zum Spektrum des monomeren Azotensides (gepunktete Linie). Die Lage der Bande des π - π^* -Übergangs ist angegeben.

Es ist erkennbar, dass sich die Lagen der Absorptionsmaxima beider Spektren, die den Banden des π - π^* -Übergangs zuzuordnen sind, deutlich unterscheiden. So befindet sich das Maximum des H -Aggregates bei 311 nm, das des J -Aggregates jedoch bei 384 nm. Mit Hilfe der Excitonentheorie kann anhand dieser Spektren der Neigungswinkel der Azotenside α innerhalb der Composit-Materialien bestimmt werden. Dazu

ist es nötig, die Verschiebung der Maxima relativ zum Monomerenspektrum zu ermitteln. Wie aus Abbildung 2-17 hervorgeht, wird bei monomeren, also nicht aggregierten, Azofarbstoffen diesen Typs für die Lage des Absorptionsmaximums ein Wert von 358 nm beobachtet. Im Falle des *J*-Aggregates liegt demnach eine Verschiebung von $\Delta\lambda = 26$ nm vor, beim *H*-Aggregat eine von $\Delta\lambda = -47$ nm. Unter Zuhilfenahme des Graphen aus Abbildung 2-20 kann nun direkt α abgelesen werden. Im konkreten Beispiel nehmen die Azotenside im *H*-Aggregat einen Neigungswinkel von 68° ein, während sich α beim *J*-Aggregat auf 36° oder 43° beläuft. Wie schon in Kapitel 2.4.7 beschrieben wurde, liefert die Excitonentheorie bei einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums zwei Lösungen. Durch Vergleich mit den Werten für α , die aus entsprechenden Pulverdaten gewonnen wurden (siehe vorheriges Kapitel), kann im Regelfall jedoch eine der beiden Lösungen verworfen werden.

An dieser Stelle soll noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass sich die Bezeichnungen *J*- und *H*-Aggregat von den spektroskopischen Eigenschaften der Azotenside, also der Blau- beziehungsweise Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, die in Farbstoffaggregaten aufgrund unterschiedlicher Neigungswinkel der Moleküle beobachtet wird, ableiten. Bei den in dieser Arbeit behandelten Compositen weisen *J*-Aggregate stets eine Doppelschichtanordnung auf, wogegen *H*-Aggregate immer Monoschichten ausbilden. Dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich, auch wenn die Begriffe in dieser Arbeit häufig synonym verwendet werden.

Wie schon mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie kann das Aufschmelzen der Tensidaggregate innerhalb der Composite bei Temperaturerhöhung auch durch die UV-vis-Spektroskopie sichtbar gemacht werden. Abbildung 4-8 zeigt die UV-vis-Spektren eines Composites bei 20°C sowie nach dem Aufheizen der Probe auf 140°C . Das erste Spektrum mit einem Absorptionsmaximum von 380 nm kann eindeutig einem Composit mit *J*-Aggregation zugeordnet werden. Dagegen weist das Spektrum bei 140°C ein Maximum bei 358 nm auf. Dies entspricht einem Ergebnis, das man von einem monomeren Azotensid, wie es beispielsweise in verdünnter ethanolischer Lösung vorliegt (siehe Abbildung 2-17), erwartet. Unter Berücksichtigung der Resultate, die entsprechende Röntgenbeugungs-Untersuchungen liefern, kann dieser Befund nur dahingehend interpretiert werden, dass die Tensidmoleküle beim Aufheizvorgang ihre geordnete, zu Aggregaten geformte Struktur aufgeben. Durch die aufgrund der hohen Temperatur erhöhte Beweglichkeit der Moleküle wird eine

Wechselwirkung zwischen den Farbstoffen verhindert und damit auch die Ausbildung eines Excitons unterbunden.

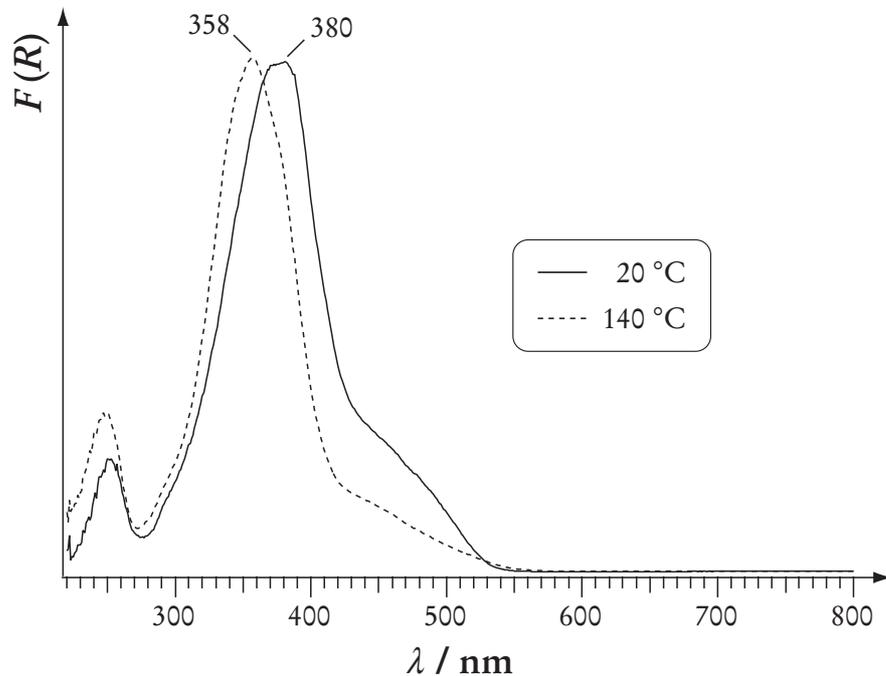


Abbildung 4-8: UV-vis-Spektren eines Azotensid-Silica-Composites bei unterschiedlichen Temperaturen: Bei 20 °C mit *J*-Aggregation (durchgezogene Linie) sowie bei 140 °C mit aufgeschmolzenem Tensid-Aggregat (gestrichelte Linie).

4.1.3 Thermogravimetrische Untersuchung von Azotensid-Silica-Compositen

Composite vom Typ der M41S-Materialien beinhalten im *as synthesized*-Stadium stets eine gewisse Menge Wasser, welche sich zusammen mit den Tensidmolekülen zwischen den Silica-Schichten befindet. Um den Wassergehalt zu bestimmen, kann sich der Thermogravimetrie bedient werden. Eine solche Untersuchung wurde anhand eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites durchgeführt; das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4-9 dargestellt.

Bei der Messung ist im Bereich von 20-70 °C ein so genanntes Einschwingen der Messkurven zu beobachten. Dieses Phänomen ist methodenbedingt (Veränderung der

Auftriebskraft beim Aufheizen). Die Unterscheidung von probenbedingten Effekten ist in diesem Temperaturintervall demgemäß schwierig. Ab einer Temperatur von etwa 136 °C wird ein deutlicher Massenverlust registriert. Er hält bis ca. 188 °C an und beträgt insgesamt 2.7 %. Verursacht wird diese Massenabnahme durch das im Composit befindliche Wasser, das in diesem Bereich verdampft. Durch Calcination der Composite kann der Gesamtgehalt an Tensid und Wasser bestimmt werden. Typischerweise werden bei C₈AzoC₆TMABr-Silica-Composite Massenverluste von 60-70 % beobachtet. Wird dieser Massenverlust in Relation zum im Rahmen der thermogravimetrischen Untersuchung bestimmten Wassergehalt des Composites gesetzt, kann das Tensid/Wasser-Verhältnis grob auf 0.7 bis 0.8 geschätzt werden. Demnach kommen auf ein Tensidmolekül im Mittel ein bis eineinhalb Wassermoleküle.

Dass das Wasser bei einer Temperatur verdampft, die höher ist als die Siedetemperatur des reinen Wassers, ist typisch, da die Wassermoleküle nur unter erschwerten Bedingungen aus den lamellaren Composit-Partikeln austreten können. Ein weiterer, sehr starker Massenverlust wird ab ungefähr 230 °C beobachtet und hält bis zum Ende der Messung (300 °C) an. Mit dieser Massenabnahme wird der thermische Abbau der Azotenside und die Freisetzung von Wasser durch die Kondensation der Silanolgruppen dokumentiert.

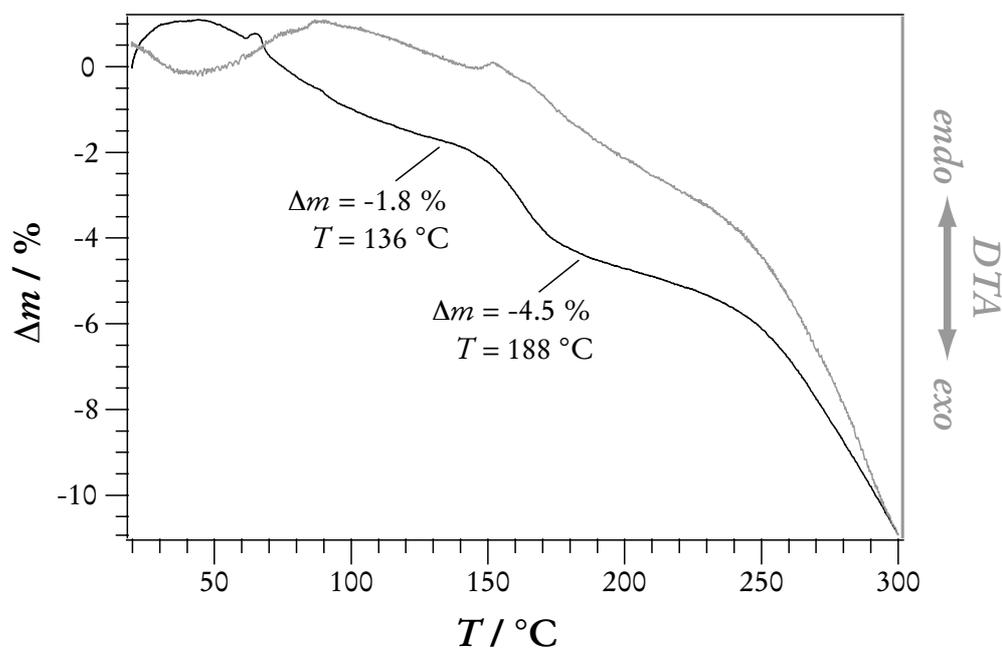


Abbildung 4-9: Thermogravimetrische Untersuchung an einem C₈AzoC₆TMABr-Silica-Composit. Die Messung erfolgte an der Luft.

4.2 Chemisches Schalten in lamellaren Azotensid-Silica-Compositen

4.2.1 Das Phänomen des chemischen Schaltens

Lamellare Azotensid-Silica-Composite weisen die Besonderheit auf, sich chemisch schalten zu lassen.^{30, 168} Wird ein Composit, dessen Tensidmoleküle im *as synthesized*-Zustand *J*-Aggregation aufweisen, beispielsweise mit Alkoholdämpfen behandelt, so kann der Übergang zu einem *H*-Aggregat beobachtet werden. Dieser Schaltvorgang ist vollständig umkehrbar, wenn das Material mit Wasserdampf behandelt respektive für etwa 24 Stunden offen an der Raumluft gelagert wird (Abbildung 4-10). Hierbei handelt es sich um ein neuartiges Phänomen, das sich von dem von LAGALY und WEISS beschriebenen Quellen von Schichtsilicaten mit Alkoholen deutlich unterscheidet.¹⁶⁹

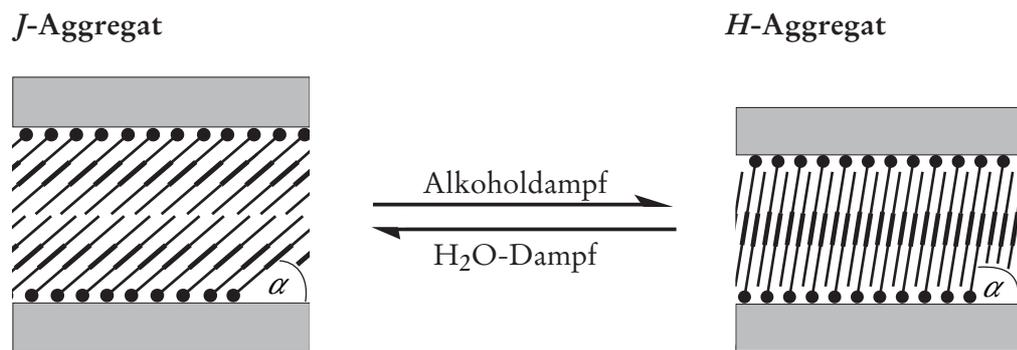


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung des chemischen Schaltens lamellarer Azotensid-Silica-Composite mit Alkohol- beziehungsweise Wasserdampf.

Das chemische Schalten zwischen *J*- und *H*-Aggregation kann sehr gut mittels Röntgenbeugung sowie mit der UV-vis-Spektroskopie beobachtet werden. Abbildung 4-11a zeigt das Pulverdiffraktogramm eines *as synthesized*-Composites, das die typischen Merkmale eines *J*-Aggregates aufweist (siehe Kapitel 4.1.1) und bei dem der Schichtabstand $d = 46.3 \text{ \AA}$ beträgt. Zur Behandlung mit Alkoholdampf (in diesem Fall wurde Methanol verwendet) wurde die Probensubstanz auf ein kleines Uhrglas gegeben. Als Bedampfungskammer kam ein größeres Becherglas zum Einsatz. Der

Boden des Becherglases war mit Zellstoff ausgelegt, das anschließend mit Alkohol getränkt wurde. Um einen direkten Kontakt des Alkohols mit der Probe zu verhindern, musste zwischen dem mit Alkohol bedeckten Becherglasboden und dem mit dem Composit beladenen Uhrglas ein Abstandshalter angebracht werden. Dieser Zweck wurde von einem sehr kleinen Becherglas gut erfüllt. Schließlich wurde die Bedampfungskammer mit einem großen Uhrglas abgedeckt. Bereits kurze Zeit nach Beginn der Bedampfung kann eine Umwandlung festgestellt werden; ein vollständiges Schalten zum *H*-Aggregat ist nach zwanzigminütiger Behandlung erfolgt (Abbildung 4-11b).

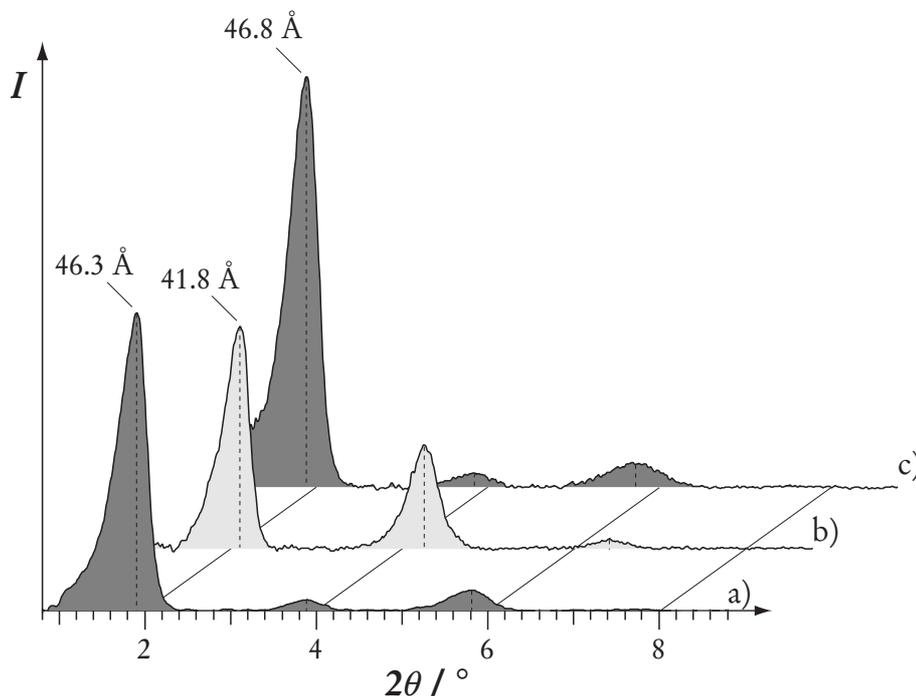


Abbildung 4-11: Chemisches Schalten eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites: Pulverdiffraktogramme des Materials *as synthesized* (a), nach der Behandlung mit Methanoldampf (b) sowie mit Wasserdampf (c); d_{001} ist angegeben.

Bei diesem Schaltvorgang kommt es nicht nur zu einer dramatischen Änderung im Aufbau des Tensidaggregates, vielmehr kann eine deutliche Abnahme des Schichtabstandes beobachtet werden. Im konkreten Fall verringert sich d um 4.5 \AA auf einen Wert von 41.8 \AA , was einer Abnahme von ungefähr 10 % entspricht. In der Regel treten Änderungen im d -Wert zwischen 10 % und 20 % auf. Ein Rückschalten vom

H- zum *J*-Aggregat kann auf zweierlei Arten erreicht werden. So kann man die Probe für etwa 24 Stunden offen an der Raumluft lagern. Ein schnelleres Rückschalten wird jedoch erreicht, wenn das Composit mit Wasserdampf behandelt wird. In der Praxis wurde hierbei ähnlich verfahren wie bei der Bedampfung mit Alkohol. Es erwies sich allerdings als unnötig, den Boden des Becherglases mit Zellstoff auszulegen. Dafür wurde das Wasser mit einer Heizplatte auf etwa 60-70 °C geheizt. Ein Kondensieren des Wassers in die Probe konnte verhindert werden, indem die Kammer nicht mit einem Uhrglas, sondern mit einem umgedrehten Glastrichter abgedeckt wurde. Durch diesen Aufbau konnte die nötige Bedampfungsdauer auf etwa 20 Minuten verkürzt werden. Abbildung 4-11c zeigt das Diffraktogramm eines Azotensid-Silica-Composites nach dieser Prozedur. Es ist ersichtlich, dass das Schalten zurück zum *J*-Aggregat vollständig erfolgte: Sowohl der Schichtabstand ($d = 46.8 \text{ \AA}$) als auch das Intensitätsverhältnis der 00*l*-Reflexe entsprechen denen des Diffraktogrammes des Composites *as synthesized* (a) mit *J*-Aggregation.

Die Reversibilität dieses Schaltvorganges konnte über 30 Zyklen nachgewiesen werden (Abbildung 4-12):

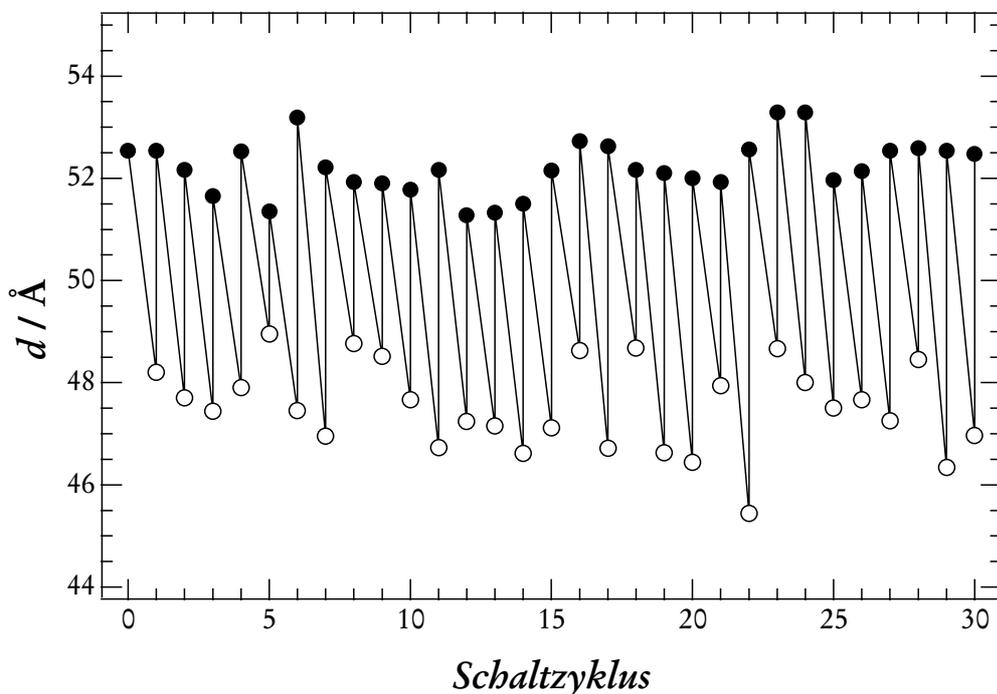


Abbildung 4-12: Zyklisches Schalten zwischen *J* (geschlossene Kreise) und *H*-Aggregat (offene Kreise) durch Behandlung mit Methanol- beziehungsweise Wasserdampf, detektiert über die Änderung des Schichtabstandes d .

Aus praktischen Gründen erfolgte diese Untersuchung am Diffraktometer mit θ - θ -Geometrie, an dem die Messungen in Reflektion durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.3.5.1). Dies bot den Vorteil, dass das Composit für die Bedampfungen nicht jedesmal aus dem Probenträger entfernt werden mussten: Der Probenträger wurde dem Gerät entnommen und direkt in die Bedampfungskammer gegeben. Wäre die Messung der Schaltzyklen in Transmission erfolgt, so hätte dies wegen der Folienpräparation einen sehr hohen Substanzverbrauch bedeutet. Der Nachteil des gewählten Verfahrens besteht aufgrund der Überstrahlfehler in der geringeren Reflexintensität im Bereich kleiner Beugungswinkel. In Kombination mit der relativ kurzen Messzeit der Einzelmessungen sorgt dies für eine ungenauere Bestimmung der Reflexlagen, woraus letztlich das zum Teil recht hohe Rauschen der Messwerte in Abbildung 4-12 resultiert.

Um das chemische Schalten mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie zu verfolgen, bedarf es eines höheren präparativen Aufwandes als es bei der Röntgenbeugung der Fall ist. Dies liegt in erster Linie daran, dass bei der Reflexionsspektroskopie die Probe mit einem Weiß-Standard vermischt und danach in einen Probebehälter gepresst wird (siehe Kapitel 3.3.2). Das verwendete UV-vis-Spektrometer bot jedoch durch Verwendung einer speziellen Probenkammer die Gelegenheit, Messungen unter Schutz- beziehungsweise Fremdgasen durchzuführen. Darüber hinaus war eine Temperierung der Probe möglich. Die Behandlung des Composites mit Alkoholdampf konnte deshalb im Spektrometer selbst erfolgen. Dazu wurde die Probenkammer zuerst evakuiert und anschließend mit Stickstoff, der zuvor durch eine mit Alkohol gefüllte Waschflasche geleitet wurde und als Trägergas fungiert, wieder belüftet. Wie schon bei der Röntgenbeugung erfolgte die Bedampfung auch hier über einen Zeitraum von 20 Minuten, in denen ein steter Gasstrom über die Probe geleitet wurde.

Abbildung 4-13 zeigt die UV-vis-Spektren eines Composites *as synthesized* (a) sowie nach der Behandlung mit Methanoldampf (b). Wie schon bei den PXRD-Untersuchungen ist auch hier der eindeutige Übergang von einer *J*-Aggregation ($\lambda_{\max} = 384$ nm) der Azotenside hin zu einem *H*-Aggregat ($\lambda_{\max} = 311$ nm) zu beobachten. Das Rückschalten zum *H*-Aggregat lässt sich dagegen mit dieser Methode nicht so gut verfolgen. Mit dem oben beschriebenen Aufbau gelang es nicht, die Probe in ausreichendem Maße mit Wasserdampf zu behandeln, ohne sie gleich-

zeitig mit Wasser zu benetzen. Auch das Rückschalten durch Lagerung der Probe an der Luft lieferte - vermutlich wegen der Einbettung des Composites in der festen und kompakten Matrix des Weiß-Standards - keine befriedigenden Ergebnisse. Eine Möglichkeit, vom *H*-Aggregat zurück zu einer *J*-Aggregation zu schalten, besteht dagegen darin, die Probe im Vakuum aufzuheizen (etwa 100-140 °C) und sie anschließend mit Raumluft zu belüften. Diese Methode ist jedoch keineswegs mit dem einfachen und „sanften“ Rückschalten zu vergleichen, wie sie im Falle der röntgenographischen Untersuchungen erfolgen kann.

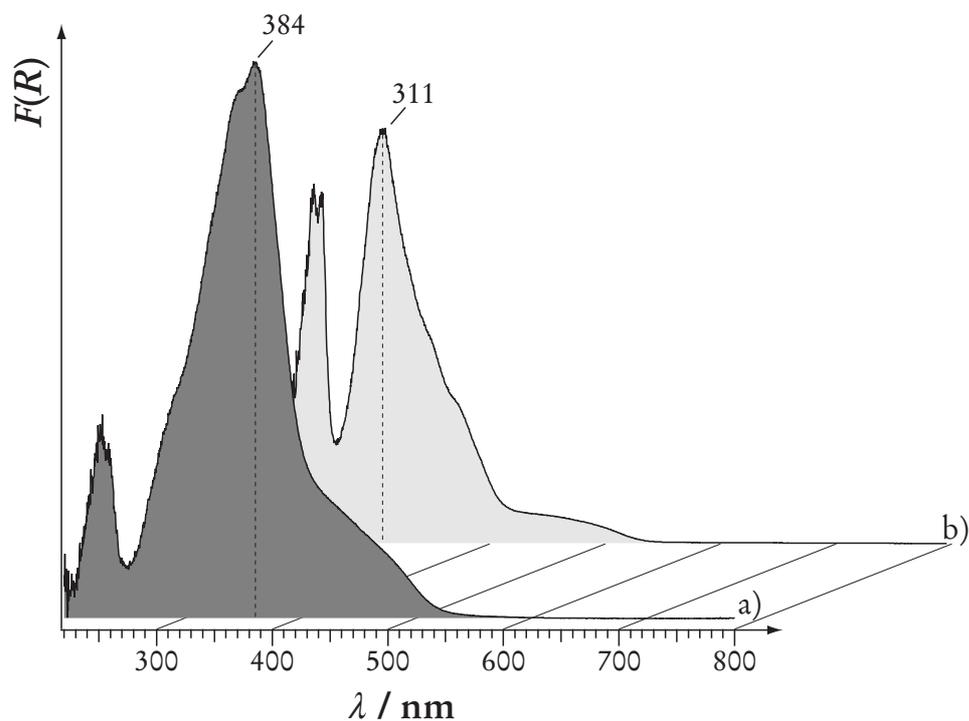


Abbildung 4-13: Chemisches Schalten eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites: UV-vis-Spektren des Composites *as synthesized* (a) und nach Methanoldampf-Behandlung (b); Angegeben ist die Lage der Absorptionsmaxima.

4.2.2 Besonderheiten des chemischen Schaltens

Schon in den 1970er Jahren beschäftigten sich WEISS und LAGALY mit vergleichbaren organisch-anorganischen lamellaren Systemen. Sie untersuchten Schichtsilicate, in die sie durch Ionenaustauschreaktionen nachträglich *n*-Alkylammonium-Tenside einla-

gerten. Auf diese Weise erhielten sie lamellar strukturierte Verbindungen, die den in dieser Arbeit verwendeten Azotensid-Silica-Compositen recht ähnlich sind. Unter anderem untersuchten sie den Einfluss von primären Alkoholen auf diese Verbindungen, wozu die Silicate mit dem Alkohol „verrieben“ wurden. Dabei stellten sie fest, dass die Schichtabstände der Silicate stark anstiegen. Durch Entfernen der Alkohole im Hochvakuum konnten die ursprünglichen Schichtabstände wiederhergestellt werden.^{169, 170} WEISS und LAGALY konnten in dem von ihnen verwendeten System also ein *Aufquellen* der Schichtverbindung unter Alkoholeinfluss beobachten. Beim chemischen Schalten der Azotensid-Silica-Composite dagegen verursachen die Alkoholmoleküle eine *Abnahme* des Schichtabstandes. Dass in dem einen Fall Schichtsilicate wie Glimmer und Vermiculit, also Alumosilicate, verwendet wurden, in dieser Arbeit jedoch mesostrukturiertes Silica, scheint für dieses unterschiedliche Verhalten unerheblich zu sein. Dies zeigt sich, wenn die Schaltexperimente mit lamellaren Silica-Compositen durchgeführt werden, die nicht durch Azotenside, sondern durch einfache Alkyltrimethylammonium-Tenside gebildet wurden.

In Abbildung 4-14 ist das Diffraktogramm eines lamellaren Composites dargestellt, das unter Verwendung von Eicosyltrimethylammoniumbromid ($C_{20}TMABr$) als SDA synthetisiert wurde. Die Länge des Tensides kann auf etwa 25 Å geschätzt werden. Da der Schichtabstand in dieser Verbindung 38.4 Å beträgt, sollten die Tensidmoleküle - unter Annahme einer Doppelschichtanordnung - einen Neigungswinkel von etwa 36° ausbilden, was für diese Systeme ein typischer Wert ist (siehe oben).

Wird diese Verbindung Methanoldämpfen ausgesetzt, so ist keine nennenswerte Veränderung im Pulverdiffraktogramm zu beobachten (Abbildung 4-14). In Bezug auf die Intensitätsverhältnisse der Reflexe war das auch nicht zu erwarten, da es sich hier um ein „normales“ lamellares System handelt. Darüber hinaus ist jedoch auch keine wesentliche Änderung des Schichtabstandes zu beobachten, die über die übliche Abweichung bei aufeinander folgenden Messungen hinaus geht. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den zum chemischen Schalten befähigten Azotensid-Silica-Compositen und den Compositen mit dem $C_{20}TMABr$ besteht in der zusätzlichen Funktionalität im Alkylschwanz des verwendeten Tensides: der Azobenzoleinheit. Die Neigung eines solchen aromatischen Systems zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen wurde bereits in Kapitel 4.1 erwähnt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie bei diesem Phänomen eine entscheidende Rolle spielen. Die Beleuchtung der

Frage nach dem Mechanismus, der hinter dem zu beobachtenden Schalten steckt, wirft eine weitere Überlegung auf: Warum verursachen ausgerechnet Alkohole das Schalten vom *J*- zum *H*-Aggregat, nicht aber einfache Kohlenwasserstoffe? Dass sie mit der Hydroxylfunktion über einen polaren Charakter verfügen, scheint nicht ausreichend zu sein, da beispielsweise eine Behandlung mit Acetondampf völlig wirkungslos bleibt. Es hat sich gezeigt, dass eine polare Gruppe alleine nicht ausreichend ist. Zusätzlich muss das den Schaltvorgang auslösende Molekül zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sein. Diese Voraussetzungen erfüllt auch Ethylamin, das in der Tat zum Durchführen des Schaltens verwendet werden kann. Auch Ammoniak sollte demnach ein geeigneter „Schaltauslöser“ sein, bewirkt jedoch keine Umwandlung vom *J*- zum *H*-Aggregat. Daraus lässt sich ableiten, dass eine dritte Voraussetzung erfüllt sein muss. Diese weitere Gemeinsamkeit, die Alkohole und Alkylamine neben der zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten polaren Gruppe haben, ist das Vorhandensein eines unpolaren Alkylrestes, auch wenn dieser im Falle von Methanol sehr klein ist.

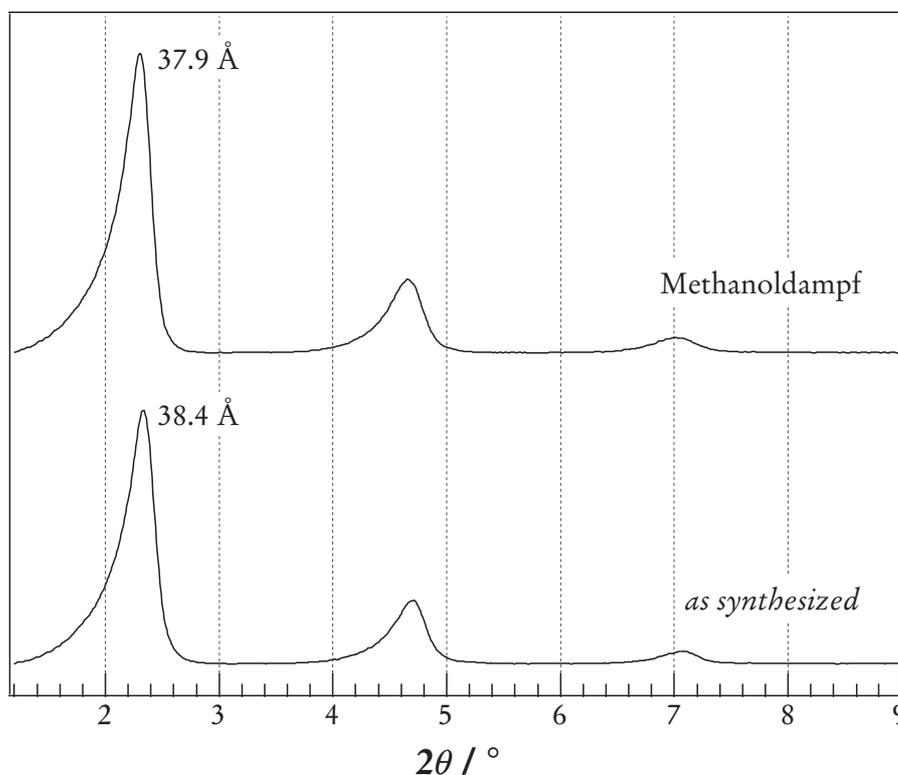


Abbildung 4-14: Röntgendiffraktogramme eines lamellaren $C_{20}TMABr$ -Silica-Composites *as synthesized* beziehungsweise nach der Behandlung mit Methanoldampf; d_{001} ist angegeben.

4.2.3 Untersuchung des chemischen Schaltens

Ein sehr wichtiger Teil dieser Arbeit bestand in der Suche nach den Ursachen für das chemische Schalten in Azotensid-Silica-Compositen und dem Mechanismus, der diesem Phänomen zugrunde liegt. In diesem Kapitel werden verschiedene, zum Teil sehr unterschiedliche Untersuchungen vorgestellt und diskutiert, die zum Verständnis der Vorgänge beim Schalten beitragen.

4.2.3.1 Untersuchung des Schaltvorganges mit NMR-Methoden

Für Festkörper-NMR-Untersuchungen an den Azotensid-Silica-Compositen bieten sich ^{29}Si und ^{13}C als Sondenkerne an. Dadurch können Informationen sowohl über die anorganische Matrix als auch über die organischen Farbstoffmoleküle erhalten werden. Abbildung 4-15 zeigt ^{29}Si -CP-MAS-Spektren eines solchen Composites, die im *as synthesized*-Stadium, nach der Behandlung mit Methanoldampf sowie nach Bedampfung mit Wasser aufgenommen wurden. Zu erkennen sind zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von -111 ppm beziehungsweise -102 ppm. Das Signal bei -111 ppm kann Siliciumatomen zugeordnet werden, die keine Hydroxylgruppen mehr tragen (Q^4) - also vollständig in die Silica-Schicht eingebunden sind - und sich in erster Linie im Inneren der Silica-Schichten befinden. Dagegen wird das zweite Signal bei -102 ppm von Siliciumatomen verursacht, die noch eine Hydroxylgruppe besitzen (Q^3). Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Q^3 -Siliciumatome überwiegend an der Oberfläche der Silica-Schichten lokalisiert sind. Dass die beiden Signale beinahe vollständig basisliniengetrennt sind, ist typisch für lamellar strukturierte Verbindungen.

Wie aus Abbildung 4-15 ersichtlich ist, werden die Verschiebungen der Q^3 - und Q^4 -Signale durch die Behandlung mit Methanoldampf nicht beeinflusst. Allerdings ist eine deutliche Veränderung im Verhältnis der Signalintensitäten zu erkennen. Vor den Schaltexperimenten wird ein Verhältnis von $\text{Q}^4/\text{Q}^3 = 1.2$ beobachtet (Tabelle 4-1). Durch die Bedampfung mit Methanol ändert sich dies jedoch drastisch: Die Intensität des Q^3 -Signals nimmt in Relation zum Q^4 -Signal sehr stark ab, so dass das Verhältnis

Q^4/Q^3 auf einen Wert von 2.6 ansteigt. Wird das Composit mit Wasserdampf wieder zurückgeschaltet, so gleicht sich auch das NMR-Spektrum wieder dem des *as synthesized*-Zustandes an ($Q^4/Q^3 = 1.3$).

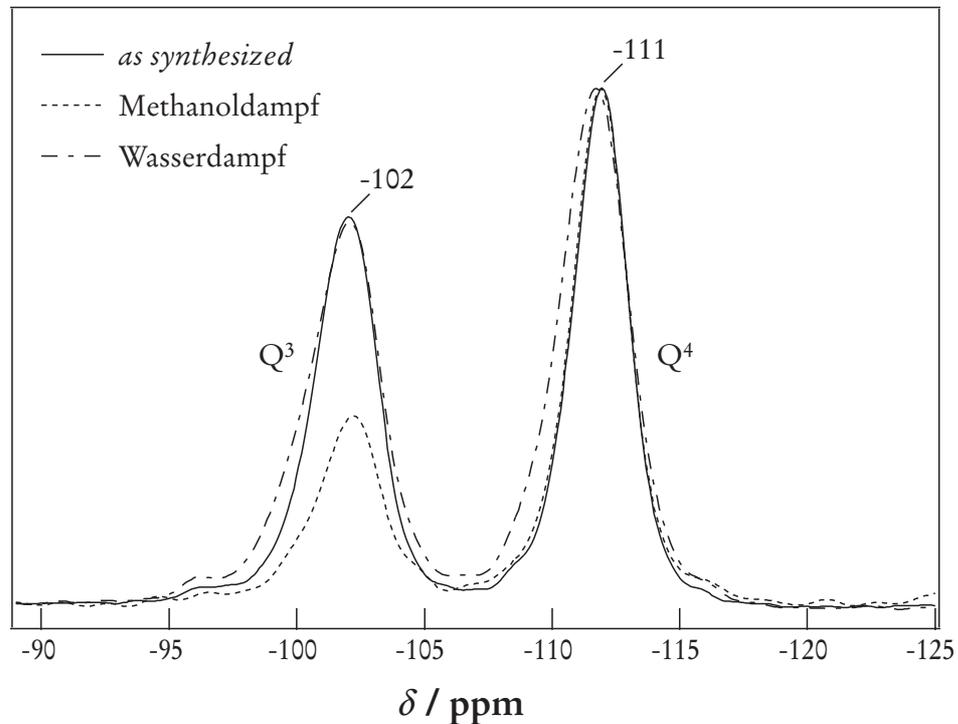


Abbildung 4-15: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren eines $\text{C}_8\text{AzO}\text{C}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites *as synthesized* (Linie durchgezogen), nach Bedampfung mit Methanol (Linie gestrichelt) sowie nach erneuter Behandlung mit Wasserdampf (Strich/Punkt-Linie); Verschiebungen der Q^3 - und Q^4 -Signale sind angegeben.

Tabelle 4-1: Übersicht der Q^4/Q^3 -Verhältnisse in den ^{29}Si -NMR-Spektren des *as synthesized*-Materials sowie nach Methanol- und Wasserdampfbehandlung.

Zustand des Composites	Q^4/Q^3 -Verhältnis
<i>as synthesized</i>	1.2
Methanoldampf	2.6
Wasserdampf	1.3

Um diesen Befund interpretieren zu können, darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die ^{29}Si -NMR-Spektren mit Hilfe der *cross polarization* (CP, siehe Kapitel 3.3.4) aufgenommen wurden. Bei dieser besonderen Messmethode wird zur Signalverstärkung die Polarisation von Wasserstoffkernen auf die der Siliciumkerne übertragen. Die dadurch erzeugte Verstärkung erfolgt jedoch nicht für alle Siliciumkerne gleichmäßig: Je mehr Wasserstoffatome ein Siliciumatom in seiner Nachbarschaft hat, desto größer der Effekt der *cross polarization*. Die in Abbildung 4-15 dargestellten Änderungen im Q^4/Q^3 -Verhältnis lassen sich damit direkt auf eine Änderung der chemischen Umgebung der Siliciumatome im Composit zurückführen. Der experimentelle Befund muss so interpretiert werden, dass die Anzahl der Wasserstoffatome in der Nachbarschaft der an der Oberfläche der Silica-Schichten lokalisierten Q^3 -Siliciumatome unter Methanoleinfluss abnimmt, durch Behandlung mit Wasserdampf jedoch wieder auf den Ausgangswert zurückgeht.

Zwischen den Silica-Schichten der Composite befinden sich neben den Tensiden zusätzlich noch Wassermoleküle. Gemäß ihres stark polaren Charakters sollten sie sich auf der mit Silanolgruppen besetzten Silicaoberfläche zwischen den ebenfalls polaren Kopfgruppen der Amphiphile aufhalten (Abbildung 4-16a). Gesetzt den Fall, die Wassermoleküle bilden mit den Silanolgruppen Wasserstoffbrückenbindungen aus, so kann in einem CP-MAS-Experiment die Magnetisierung der Wassermoleküle auf die Q^3 -Siliciumatome übertragen werden. Wird das Composit mit Alkoholdampf behandelt, so werden die Wassermoleküle - zumindest teilweise - von Alkoholmolekülen verdrängt (Abbildung 4-16b). Alkohole können zwar auch Wasserstoffbrücken mit den Silanolgruppen ausbilden, haben jedoch im Vergleich zu den Wassermolekülen nur ein dazu befähigtes Wasserstoffatom. Des Weiteren ist zu erwarten, dass die unpolare Alkylgruppe in das innere der organischen Schicht zeigt und keine wesentliche Kreuzpolarisation mit den Siliciumatomen eingeht. Als Konsequenz kann beispielsweise Methanol im CP-MAS-Experiment auch nur die Magnetisierung eines Protons auf den Siliciumkern übertragen und nicht wie Wasser die zweier Protonen. Durch Bedampfung mit Wasser wird der Alkohol wieder aus dem Composit verdrängt und es stellt sich ein *as synthesized*-analoger Zustand ein (Abbildung 4-16c).

Auch GLAUE erhielt Hinweise, dass die Alkoholmoleküle beim chemischen Schalten vom *J*- zum *H*-Aggregat an der Oberfläche der Silica-Schichten wirken. Er

fürte Schaltexperimente mit Ethanol und Bromethanol durch und verglich die anhand der Röntgendiffraktogramme berechneten Elektronendichteverteilungen. Die Kalkulation beim Composit mit dem elektronenreicheren Bromethanol lieferte hierbei in dem Bereich, der der Oberfläche der Silica-Schicht zugeordnet werden kann, eine im Vergleich zum Ethanol-Composit signifikant erhöhte Elektronendichte.¹⁴⁶

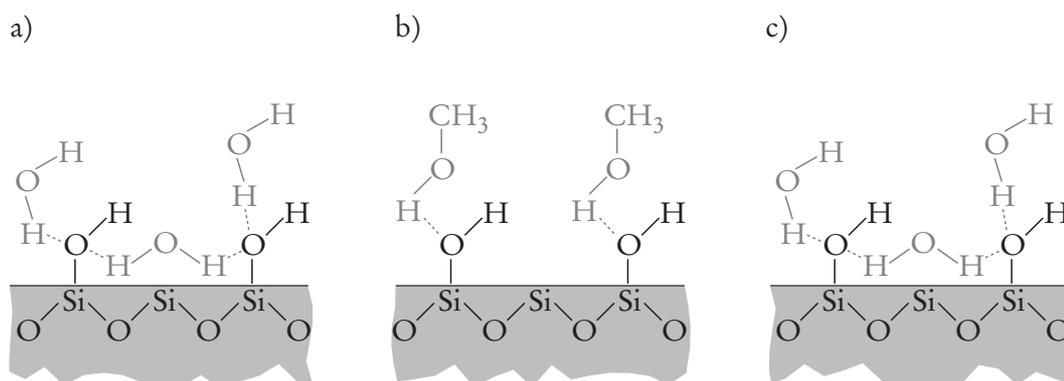


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung der wahrscheinlichen Anordnung von Wasser- beziehungsweise Methanolkonzentrationen im Composit: a) *as synthesized*, b) nach Methanolbehandlung und c) nach Bedampfung mit Wasser.

Wie bereits erwähnt kann das chemische Schalten auch mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Abbildung 4-17 zeigt die CP-MAS-Spektren eines Composites vor (a) und nach der Behandlung mit Methanoldampf (b). Beide Spektren unterscheiden sich in zwei Punkten ganz wesentlich voneinander. Der erste Unterschied besteht darin, dass Spektrum b ein zusätzliches Signal aufweist, welches eindeutig dem Methylkohlenstoffatom des Methanols zugeordnet werden kann. Die Empfindlichkeit der ¹³C-NMR-Spektroskopie ist allerdings recht begrenzt. Demnach muss davon ausgegangen werden, dass das Composit bei der Methanolbedampfung nennenswerte Menge Alkohol aufgenommen hat. Der zweite Unterschied besteht in der Linienschärfe der einzelnen Signale. Vor allem im Bereich der chemischen Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome ($\delta > 100$ ppm) sind die Signale des *as synthesized*-Composites breit und von geringer Intensität. Nach der Behandlung mit Alkoholdampf jedoch hat ihre Halbwertsbreite deutlich ab- und ihre Intensität

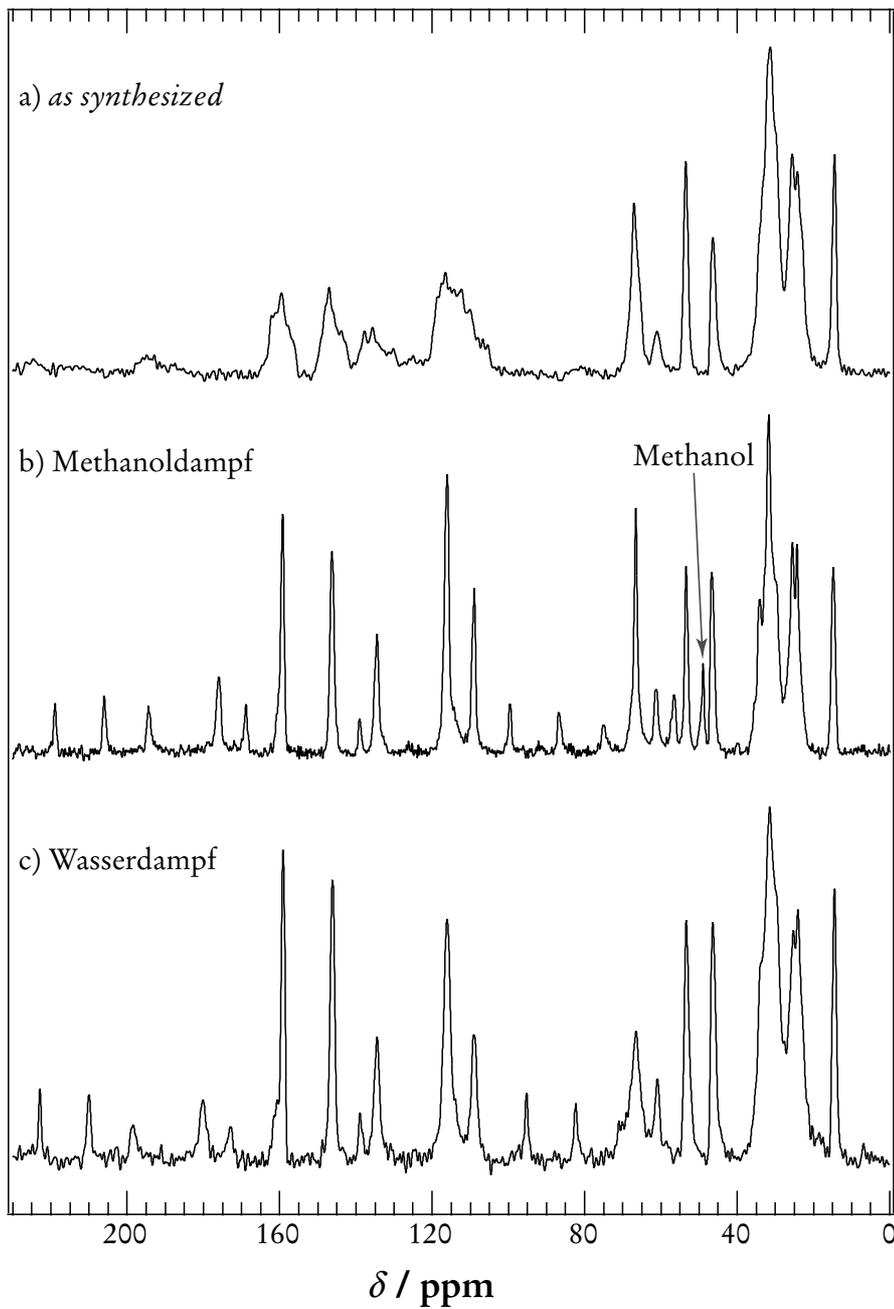


Abbildung 4-17: ^{13}C -CP-MAS-Spektren eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites: a) *as synthesized*, b) nach Methanoldampf- und c) nach Wasserdampfbehandlung.

sehr stark zugenommen. Diese Beobachtung kann mit einer Zunahme der Ordnung der Tensidmoleküle innerhalb der Composite erklärt werden. Es ist denkbar, dass bei der Aufarbeitung des Composites nach der Hydrothermalsynthese ein Zustand

„eingefroren“ wird, in dem sich die Azotenside noch nicht perfekt ausgerichtet haben. Das tensidische *J*-Aggregat weist entsprechend Störungen auf und der Aufbau der Doppelschichten ist teilweise fehlerhaft. Unter dem Einfluss der Methanolküle kommt es durch die Umwandlung in ein *H*-Aggregat mit seiner Monoschicht zu einer kompletten Neuorientierung der Amphiphile. Die gewonnene, höhere Ordnung bleibt auch nach dem Zurückschalten mit Wasserdampf erhalten, was anhand Spektrum c) in Abbildung 4-17 deutlich wird.

4.2.3.2 Bestimmung der beim chemischen Schalten aufgenommenen Alkoholmenge

Bei der Bedampfung eines Composites mit Methanoldampf wird eine ausreichend hohe Menge Alkohol aufgenommen, so dass diese mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie detektierbar ist (Abbildung 4-17b). Da diese Spektren mit der CP-MAS-Technik aufgenommen wurden, lässt sich aus ihnen jedoch keine Aussage über das Mengenverhältnis von Alkohol zu Tensid ableiten. Um quantifizierbare Spektren zu erhalten, muss sichergestellt werden, dass die Signalintensitäten nicht verfälscht werden. Dies gelingt, wenn das ^{13}C -System vollständig von der Magnetisierung der Protonen entkoppelt wird, was nur in einem HPDEC-MAS-Experiment gewährleistet wird (siehe Kapitel 3.3.4). Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 4-18 wiedergegeben.

Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 49 ppm liegt das Methanolsignal, das nur leicht mit einem Tensid signal überlappt. Stellvertretend für die Azotenside kann das Signal bei ungefähr 14 ppm verwendet werden, das zur Methylgruppe des tensidischen Alkylschwanzes gehört. Durch Anfitten können die Flächen der beiden Signale leicht bestimmt und somit das Tensid/Methanol-Verhältnis ermittelt werden. In diesem Fall beträgt es 2.7:1. Das heißt, auf ein aufgenommenes Methanolküle kommen ungefähr drei Tensidküle.

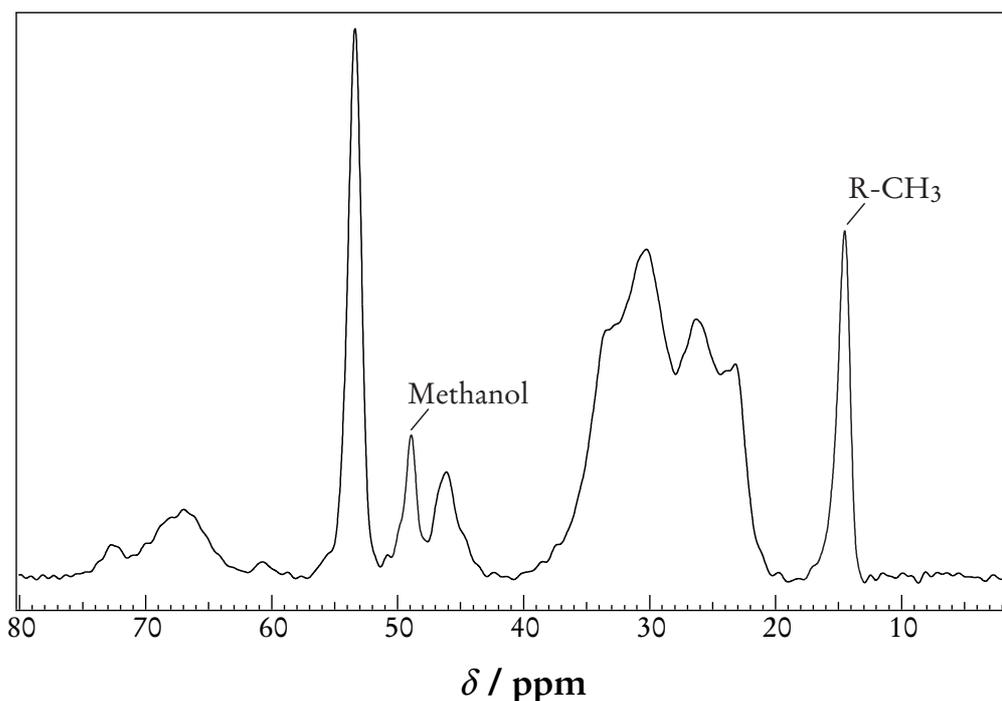


Abbildung 4-18: Ausschnitt aus einem ^{13}C -HPDEC-MAS-Spektrum eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMA-Br}$ -Silica-Composites nach der Behandlung mit Methanoldampf. Die Signale der Kohlenstoffatome des Methanols sowie der Methylgruppe des Alkylschwanzes des Azotensides sind markiert.

4.2.3.3 Chemisches Schalten mit verschiedenen Alkoholen

Bisher wurde ausschließlich von Schaltexperimenten berichtet, in denen Methanol verwendet worden ist. Die Umwandlung vom *J*- zum *H*-Aggregat erfolgt jedoch auch unter Verwendung höherer Alkohole. So wurde das chemische Schalten mit der Reihe der *n*-Alkanole vom Methanol bis einschließlich zum Oktanol röntgenographisch untersucht. In Abbildung 4-19 ist der Schichtabstand der Composite nach dem Schalten anhand d_{001} in Abhängigkeit von der Kettenlänge des verwendeten Alkohols aufgetragen. Um eine bessere Orientierung zu gewährleisten, wurde d_{001} des *as synthesized*-Materials mit angegeben (gepunktete Linie). Als erstes wurden die Schaltexperimente bei Raumtemperatur durchgeführt ($T_{\text{Alkohol}} = 21\text{ °C}$; durchgezogene Linie). Für die *n*-Alkanole Propanol bis Oktanol wurden die Versuche ein zweites Mal durchgeführt, nachdem die Alkohole auf eine Temperatur von 90 °C erwärmt wurden (gestrichelte Linie).

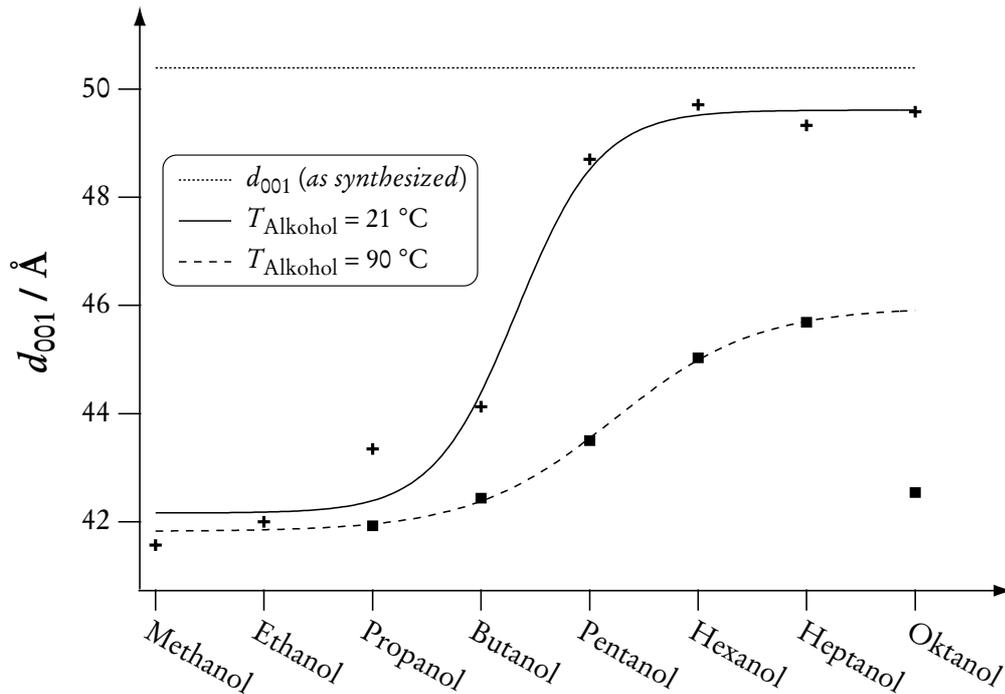


Abbildung 4-19: Chemisches Schalten mit unterschiedlichen Alkoholen: Abhängigkeit des Schichtabstandes (d_{001}) vom verwendeten Alkohol bei $T_{\text{Alkohol}} = 21\text{ °C}$ (durchgezogene Linie) und $T_{\text{Alkohol}} = 90\text{ °C}$ (gestrichelte Linie).

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Schichtabstand des Composites bei der Behandlung mit auf 21 °C temperiertem Alkohol im Falle von Methanol und Ethanol am stärksten abnimmt. Höhere Alkohole zeigen einen deutlich verminderten Schalteffekt. Dabei gibt es keinen linearen Zusammenhang zwischen d -Wert und Kettenlänge des Alkohols; vielmehr kann ein sigmoidaler Verlauf der angefitteten Kurve beobachtet werden. Der Sprung der Kurve befindet sich beim Übergang von Butanol zu Pentanol. Allerdings ist selbst bei der Verwendung von Oktanol noch ein Effekt zu erkennen. Wird die Temperatur des Alkohols auf 90 °C erhöht (Propanol bis Oktanol), so bewirken auch die höheren Alkohole eine deutlichere Abnahme des Schichtabstandes. Jedoch ist auch bei dieser Temperatur noch ein sigmoidaler Kurvenverlauf festzustellen. Augenscheinlich fällt der Messwert für $T_{\text{Oktanol}} = 90\text{ °C}$ heraus und wurde deshalb beim Anfitten auch nicht berücksichtigt. Diese starke Abweichung ist in der Durchführung der Versuche begründet. Die Alkohole wurden in der Bedampfungskammer temperiert und danach die Composit-Probe auf einem Uhrgläs-

chen (beides hatte Raumtemperatur) in die Kammer gegeben. Durch den großen Temperaturunterschied kommt es bei Oktanol zu einer spontanen Kondensation des Alkoholdampfes am Uhrgläschen sowie an der Probe. Das Composit wird deshalb nicht mehr nur mit Alkohol-Dampf behandelt, sondern regelrecht mit Oktanol getränkt. Dies verfälscht die Messung natürlich erheblich.

Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Schichtabstandsverringern - und damit mit dem Schalten vom *J*- zum *H*-Aggregat - und dem Dampfdruck des Alkohols. Methanol und Ethanol weisen schon bei Raumtemperatur einen beachtlichen Dampfdruck auf und bewirken dementsprechend einen deutlichen Schalteffekt. Dagegen benötigen höhere Alkohole, wie beispielsweise Hexanol oder Heptanol mit Siedepunkten über 100 °C, eine deutliche Erwärmung, damit ihr Dampfdruck ausreichend hoch ist, um eine nennenswerte Veränderung in den Compositen zu verursachen. Dieser Zusammenhang wird durch Abbildung 4-20 verdeutlicht. Dort sind die Dampfdrücke der *n*-Alkanole von Methanol bis Oktanol bei 21 °C im Vergleich mit denen bei 90 °C dargestellt (nach SMITH und SRIVASTAVA)¹⁷¹.

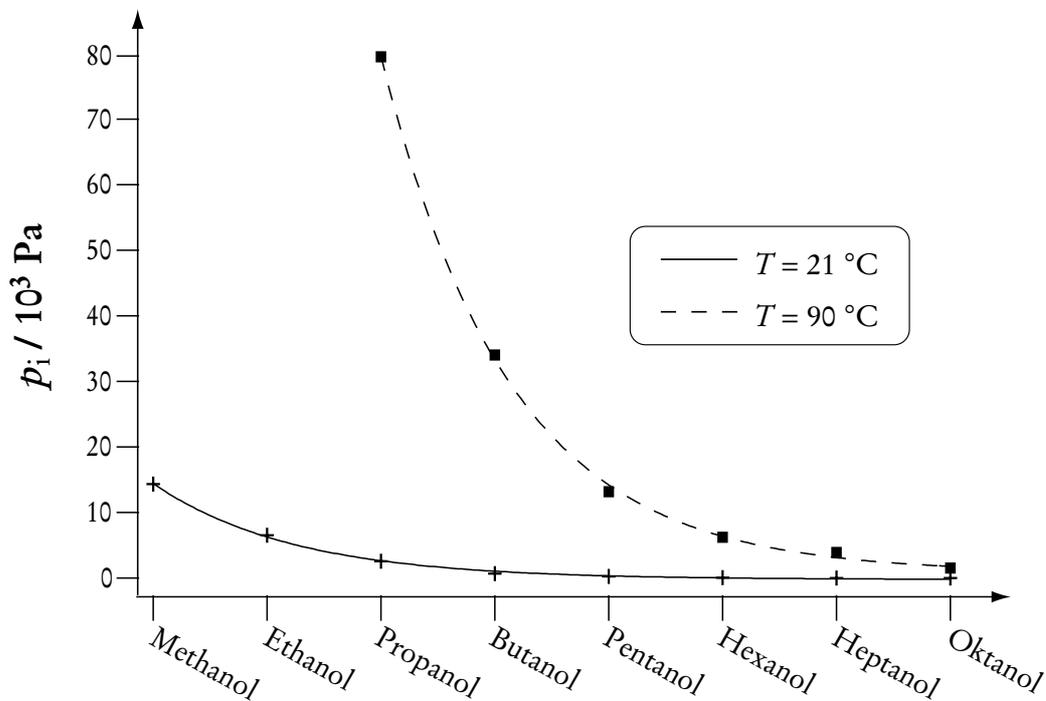


Abbildung 4-20: Dampfdruck einiger *n*-Alkanole bei 21 °C (durchgezogene Linie) und bei 90 °C (gestrichelte Linie); Daten nach SMITH und SRIVASTAVA.¹⁷¹

4.2.4 Untersuchung der Dampfdruckabhängigkeit des chemischen Schaltens

In Abschnitt 4.2.3.3 wurde deutlich, wie stark das chemische Schalten vom Dampfdruck des verwendeten Alkohols abhängig ist. Dabei ist ein höherer Dampfdruck des Alkohols gleichzusetzen mit einem Mehr an Alkoholmolekülen, die in das Composit eindringen und dort eine Umwandlung vom *J*- zum *H*-Aggregat verursachen. Diese Abhängigkeit wurde beispielhaft an drei Alkoholen - Propanol, Butanol und Pentanol - genauer untersucht. Dazu wurden definierte Dampfdrücke der Alkohole eingestellt, bevor Composit-Proben mit ihnen behandelt wurden. Die Einstellung von p_i erfolgte über die Temperierung der Alkohole; der Zusammenhang zwischen T_{Alkohol} und dem korrespondierendem Dampfdruck wurde mittels der im Anhang gezeigten Funktionen ermittelt (Abbildung 8-2). Untersucht wurde die Dampfdruckabhängigkeit des Schaltens mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie und der UV-vis-Spektroskopie sowie im Falle von Propanol und Pentanol zusätzlich durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. All diese Untersuchungen wurden an Proben eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites durchgeführt, die aus demselben Syntheseansatz stammen. Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass beobachtete Abweichungen bei den verschiedenen Alkoholen bedingt sind durch die Variation zwischen unterschiedlichen Ansätzen eines Composites.

4.2.4.1 Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Propanols

Wird ein lamellares Azotensid-Silica-Composit mit Alkoholdampf chemisch geschaltet, so macht sich der Übergang vom *J*- zum *H*-Aggregat im Röntgendiffraktogramm unter anderem durch die deutliche Abnahme des Schichtabstandes d und der Halbwertsbreite HWB des 001-Reflexes bemerkbar (siehe dazu Kapitel 4.2.1). Diese beiden Größen stellen deswegen gute Indikatoren dar, die Abhängigkeit des Schaltens vom Dampfdruck des verwendeten Alkohols zu untersuchen wie dies in Abbildung 4-21 für Propanol gezeigt ist. Die Einstellung der Dampfdrücke p_{Alkohol} erfolgte über die Regelung der Temperatur T_{Alkohol} des Alkohols. Dazu wurde die

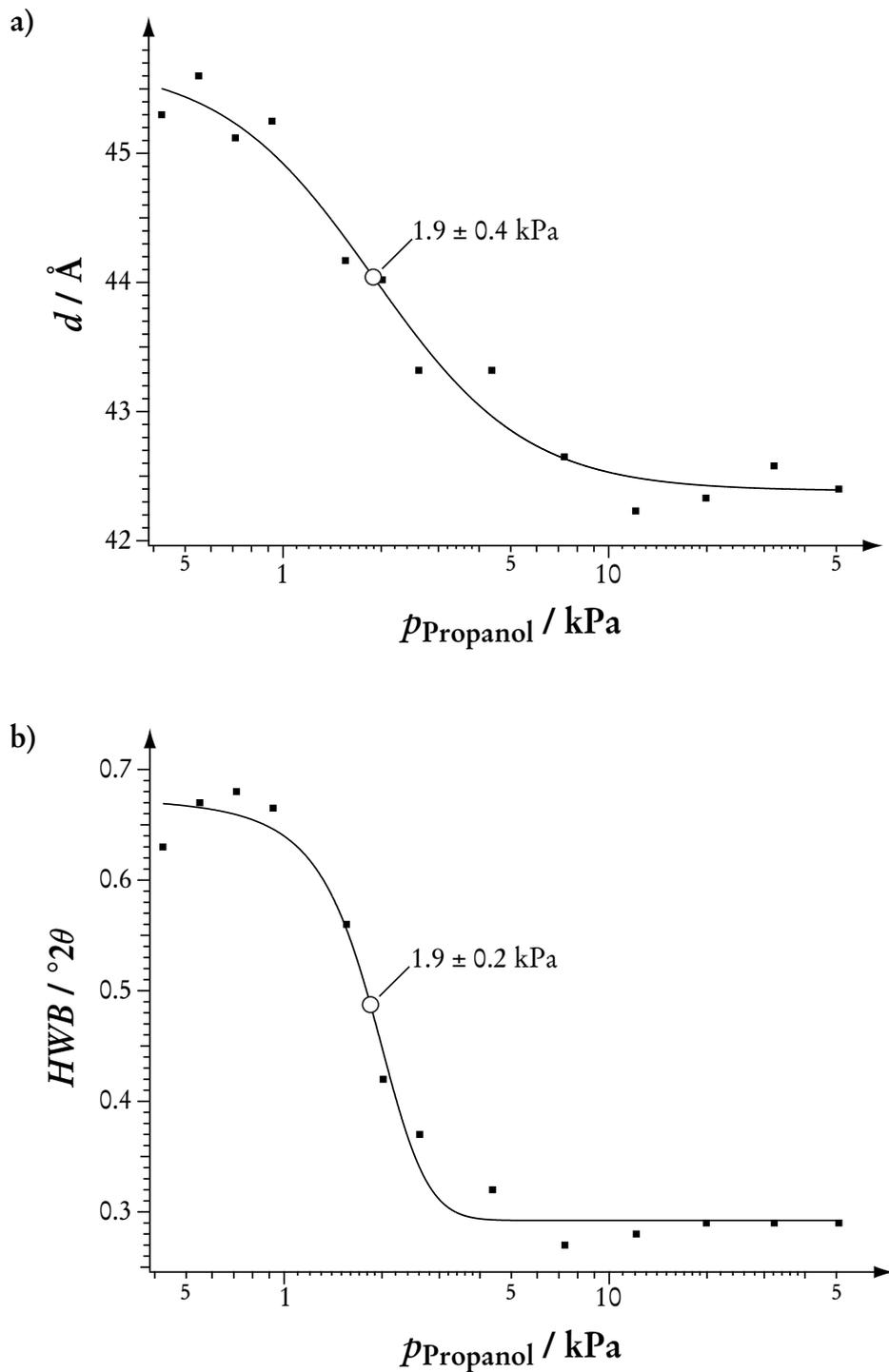


Abbildung 4-21: Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Propanols mittels PXRD: Änderung des a) Schichtabstandes d und der b) Halbwertsbreite HWB des 001-Reflexes; Wendepunkte der Fit-Funktionen sind markiert.

komplette Bedampfungskammer mit Hilfe eines Kältethermostates wie gewünscht temperiert. Im Falle des Propanols wurden Temperaturen von -15 °C bis 80 °C eingestellt, was einem Dampfdruckbereich von 0.42 kPa bis 50.84 kPa entspricht.

Wie aus Abbildung 4-21a und b ersichtlich wird, nehmen sowohl Schichtabstand als auch Halbwertsbreite mit zunehmendem Dampfdruck des Propanols p_{Propanol} ab. Allerdings folgt diese Abnahme keinem linearen Zusammenhang, sondern erfolgt eher sprunghaft. Die Messwerte können deshalb recht gut mit einer sigmoidalen Funktion angefitet werden. Des Weiteren fällt auf, dass d und HWB nicht beliebig weit abnehmen, sondern sich einem Grenzwert annähern. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass es einen Mindestdampfdruck des Alkohols bedarf, um eine Umwandlung vom J - zum H -Aggregat zu bewirken. Ist p_{Propanol} zu gering, dann reicht die Anzahl an Propanolmolekülen, die über die Gasphase in das Composit eindringen können, nicht aus, um die Umstrukturierung des Tensidaggregates auszulösen. Ab einem bestimmten Dampfdruck gelangen dagegen genug Alkoholmoleküle in das Composit, damit eine vollständige Transformation zum H -Aggregat erfolgen kann. Dies bedeutet, dass der Schichtabstand auf einen minimalen Wert abgesackt ist. Auch die Halbwertsbreite nimmt bei weiterer Steigerung von p_{Propanol} nicht mehr ab. Fraglich ist, ob die „überflüssigen“ Moleküle trotzdem noch zusätzlich vom Composit aufgenommen werden oder nicht.

Um den für das Propanol nötigen „Schaltdampfdruck“ bestimmen zu können, kann der Wendepunkt der sigmoidalen Fit-Funktion herangezogen werden. Dabei weisen die Werte, die durch Untersuchung der Halbwertsbreite HWB und des Schichtabstandes d gewonnen wurden, eine erstaunlich gute Übereinstimmung auf (p_{Schalten} jeweils 1.9 kPa). Die Fehlerangaben resultieren alleine aus dem Anfitten der Messwerte. Fehler, die durch ungenaue Temperierung des Alkohols oder bei der Auswertung der Diffraktogramme entstanden, wurden dabei nicht berücksichtigt.

Das Ergebnis der dampfdruckabhängigen Änderung des Absorptionsmaximums λ_{max} in den UV-vis-Spektren ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Im Gegensatz zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde hier allerdings nur ein verkleinerter Dampfdruckbereich eingestellt (-0 °C bis 60 °C , was einem p_{Propanol} von 0.71 kPa bis 19.88 kPa entspricht). Hierfür verantwortlich ist zum Teil der bereits beschriebene Messaufbau. Der Weg zwischen der mit Alkohol gefüllten Waschflasche und der

Messkammer ist relativ weit. Messungen mit auf unter -5 °C abgekühltem Propanol konnten deshalb nicht durchgeführt werden, da sich der Alkohol bis zum Erreichen der Probe bereits wieder zu stark erwärmt hatte. Außerdem zeigte es sich, dass der Schaltvorgang schon bei relativ niedrigen Dampfdrücken, respektive Alkoholtemperaturen, abgeschlossen war, weshalb auf die Messungen bei hohem p_{Propanol} verzichtet wurde.

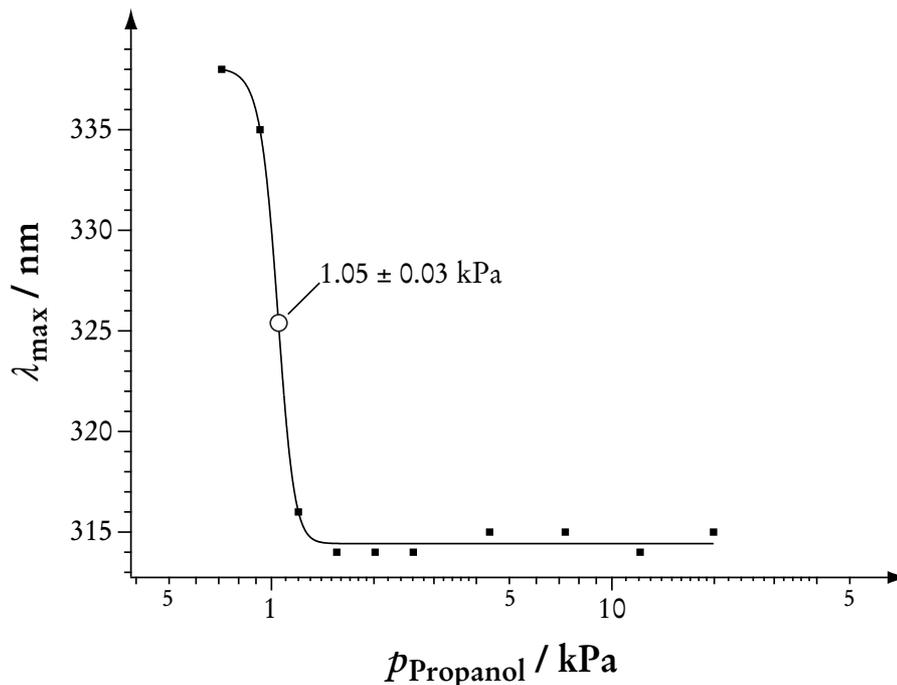


Abbildung 4-22: Änderung des Absorptionsmaximums λ_{max} eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Propanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols p_{Propanol} ; der Wendepunkt der Fit-Funktion ist markiert.

Trotz dieser Umstände gelang es, eine Messreihe aufzunehmen, in der das Absorptionsmaximum des Composites eine vergleichbare Abhängigkeit von p_{Propanol} zeigt wie bereits dessen Schichtabstand und die Halbwertsbreite des 001-Reflexes. Besonders fällt hier jedoch der im Vergleich sehr steile Verlauf der Fit-Funktion auf. Dies könnte zu einem kleinen Teil an dem Fehlen von Messpunkten im Bereich niedriger Dampfdrücke liegen. Größtenteils ist hierfür allerdings der Charakter der Messgröße verant-

wortlich. So wird bei den UV-vis-Spektren kein Übergleiten vom Absorptionsmaximum des *J*-Aggregates zum korrespondierenden Wert des *H*-Aggregates beobachtet. Dagegen ist es so, dass aus der π - π^* -Bande des *J*-Aggregates langsam eine Schulter des *H*-Aggregates herauswächst, bis diese schlagartig das Absorptionsmaximum darstellt und sich das ehemalige Maximum zu einer Schulter in dieser neuen Bande reduziert. Vom einen Spektrum zum nächsten tritt deshalb eine sprunghafte Änderung von λ_{\max} auf. Im Gegensatz zu den PXRD-Untersuchungen wird hier ein niedrigerer Wert für den Schaltdampfdruck ermittelt ($p_{\text{Schalten}} = 1.05$ kPa). Sehr wahrscheinlich können hierfür die sich deutlich unterscheidenden Messaufbauten verantwortlich gemacht werden.

Durch Mittelung der Schaltdampfdrücke, die sich aus den drei Untersuchungsmethoden ergaben, kann der mittlere Schaltdampfdruck des Systems für Propanol ermittelt werden (Tabelle 4-2). Er beträgt 1.6 ± 0.2 kPa.

Tabelle 4-2: Schaltdampfdrücke für Propanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert.

Method	$p_{\text{Schalten}} / \text{kPa}$	Mittelwert / kPa
PXRD (<i>d</i>)	1.9 ± 0.4	1.6 ± 0.2
PXRD (<i>HWB</i>)	1.9 ± 0.2	
UV-vis (λ_{\max})	1.05 ± 0.03	

Wie bereits erwähnt, wurde die Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Propanols auch mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft. Die einzelnen Messungen erfolgten als HPDEC-MAS-Experimente. So war es möglich, die bei einem eingestellten Dampfdruck p_{Propanol} vom Composit aufgenommene Menge Alkohol zu bestimmen. Im Gegensatz zu der unter 4.2.3.2 beschriebenen Quantifizierung des aufgenommenen Methanols mussten in diesem Fall jedoch andere Signale des Spektrums verwendet werden, da die Signale der Methyl-

kohlenstoffatome des Propanols und des tensidischen Alkylschwanzes praktisch die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes wurde aus diesen Gründen das Signal des Methylenkohlenstoffatoms gewählt, das die Hydroxylgruppe trägt ($\delta = 64.2$ ppm). Stellvertretend für das Azotensid wurde das Signal der Methylkohlenstoffatome der Ammoniumkopfgruppe verwendet ($\delta \approx 54$ ppm). Bei der Quantifizierung muss hierbei darauf geachtet werden, dass es von letzterem drei C-Atome pro Tensidmolekül gibt.

Aus Abbildung 4-23 wird ersichtlich, dass mit Zunahme des Propanoldampfdruckes auch die Menge des vom Composit aufgenommenen Alkohols zunimmt. Wiederum liegt kein linearer Zusammenhang vor, denn die Messwerte können mit einer sigmoidalen Funktion angefitet werden.

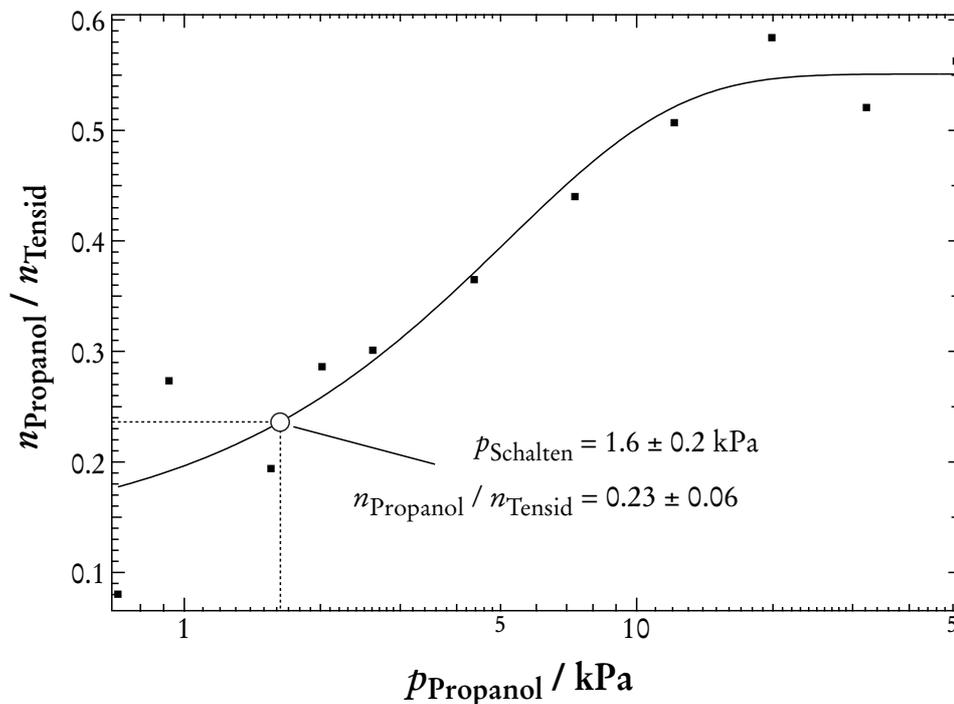


Abbildung 4-23: Abhängigkeit des Propanol/Azotensid-Verhältnisses im Composit vom Dampfdruck des Alkohols. Hervorgehoben ist das Verhältnis beim Schaltdampfdruck des Propanols.

Wie schon bei den vorhergehenden Untersuchungen kann auch hier beobachtet werden, dass diese nicht beliebig weiter ansteigt, sondern sich einem Grenzwert annähert. Offensichtlich ist die Aufnahme von Propanol in das Composit begrenzt, wobei der limitierende Faktor jedoch nicht das Angebot an Alkoholmolekülen ist. Beim besagten Grenzwert handelt es sich um $n_{\text{Propanol}}/n_{\text{Tensid}} = 0.55 \pm 0.08$ (die Fehlerangabe resultiert wieder allein aus dem Fehler der Fit-Funktion). Das bedeutet, im mit Propanol „gesättigten“ Zustand kommt auf ungefähr zwei Tensidmoleküle ein Alkoholmolekül.

Es fällt ins Auge, dass die Messwerte bei kleinem p_{Propanol} recht stark streuen. Dies liegt in erster Linie an der Qualität der Spektren. Durch die geringe natürliche Häufigkeit der ^{13}C -Kerne (nur etwa 1 %), gepaart mit dem Umstand, dass die Messung, um eine Quantifizierung der Signale zu ermöglichen, mit der Methode der HPDEC erfolgten, sind sehr lange Messzeiten nötig. In diesem Fall dauerte die Messung pro Spektrum etwa einen Tag. Trotzdem musste ein starkes Grundrauschen in Kauf genommen werden. Entsprechend schwierig gestaltete sich in diesem Bereich die Bestimmung der Integrale.

Der im Vorfeld bestimmte Schaltdampfdruck des Propanols (1.6 ± 0.2 kPa) kann nun dazu genutzt werden, um mit Hilfe der Ergebnisse aus den NMR-Untersuchungen das korrespondierende Propanol/Tensid-Verhältnis im Composit zu bestimmen (Abbildung 4-23). Durch einfaches Ablesen kann somit für das „Schaltverhältnis“ $n_{\text{Propanol}}/n_{\text{Tensid}}(\text{Schalten})$ der Wert von 0.23 ± 0.06 ermittelt werden. Damit ein Umschalten von *J*- zu *H*-Aggregation erfolgt, muss demnach im Fall von Propanol nur soviel Alkohol aufgenommen werden, dass auf ein Propanolmolekül im Mittel 4.3 Tensidmoleküle kommen.

4.2.4.2 Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Butanols

Analog zum Propanol wurde auch die Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Butanols mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der UV-vis-Spektroskopie untersucht. Die NMR-spektroskopische Messreihe entfiel. Dies ist in

der Tatsache begründet, dass die Butanol-Untersuchungen zeitlich gesehen nach denen mit Propanol und Pentanol erfolgten. Von dem bis dahin verwendeten Composit existierten zu diesem Zeitpunkt jedoch nur noch begrenzte Mengen. Da aber gerade die NMR-Experimente relativ große Substanzmengen benötigen, musste im Falle des Butanols darauf verzichtet werden. Bei den PXRD-Untersuchungen wurden Dampfdrücke p_{Butanol} zwischen 0.25 kPa und 21.64 kPa eingestellt. Die korrespondierenden Alkoholtemperaturen lagen im Bereich von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Bedampfung mit $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte dagegen bei der UV-vis-Spektroskopie nicht realisiert werden, da das Butanol bereits vor der Messkammer kondensierte. Stattdessen lag hier die obere Grenze bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($p_{\text{Butanol}} = 13.25\text{ kPa}$).

In Abbildung 4-24a und b sind die Ergebnisse dieser Messreihen dargestellt. Wie schon beim Propanol wird die Abnahme des Schichtabstandes und der Halbwertsbreite bei Zunahme des Butanoldampfdruckes beobachtet, wobei die Messwerte mit einer sigmoidalen Funktion angefitet werden können. Auch hier erfolgt diese Abnahme nicht unbegrenzt; die Fit-Funktion nähert sich einem Grenzwert an. Durch Bestimmung der Wendepunkte konnte der Schaltdampfdruck des Butanols ermittelt werden. Im Unterschied zu Propanol ist hier eine größere Abweichung zwischen den beiden Werten p_{Schalten} , die aus der Schichtabstandsänderung beziehungsweise der Änderung der Halbwertsbreite resultieren, zu konstatieren. Gemäß der Untersuchung der Abhängigkeit von d erfolgt das chemische Schalten bei einem Butanoldampfdruck von $2.3 \pm 0.5\text{ kPa}$, gemäß der Abhängigkeit der Halbwertsbreite dagegen bei $1.4 \pm 0.6\text{ kPa}$. Es gilt hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass die aus dem Anfiten resultierenden Fehlerbreiten relativ groß sind. Werden diese mit berücksichtigt, dann stimmen beide Werte einigermaßen gut miteinander überein. Begründet ist der größere Fehler vermutlich darin, dass aufgrund der schon erwähnten geringen, verbliebenen Compositmenge nur sehr kleine Probemengen vermessen wurden. Daraus folgten geringe Reflexintensitäten, die die Bestimmung der Reflexlage und Reflexhalbwertsbreite erschwerten. Vor allem bei der Messreihe, in der die *HWB* untersucht wurde, äußert sich dies durch eine stärkere Streuung der einzelnen Messpunkte.

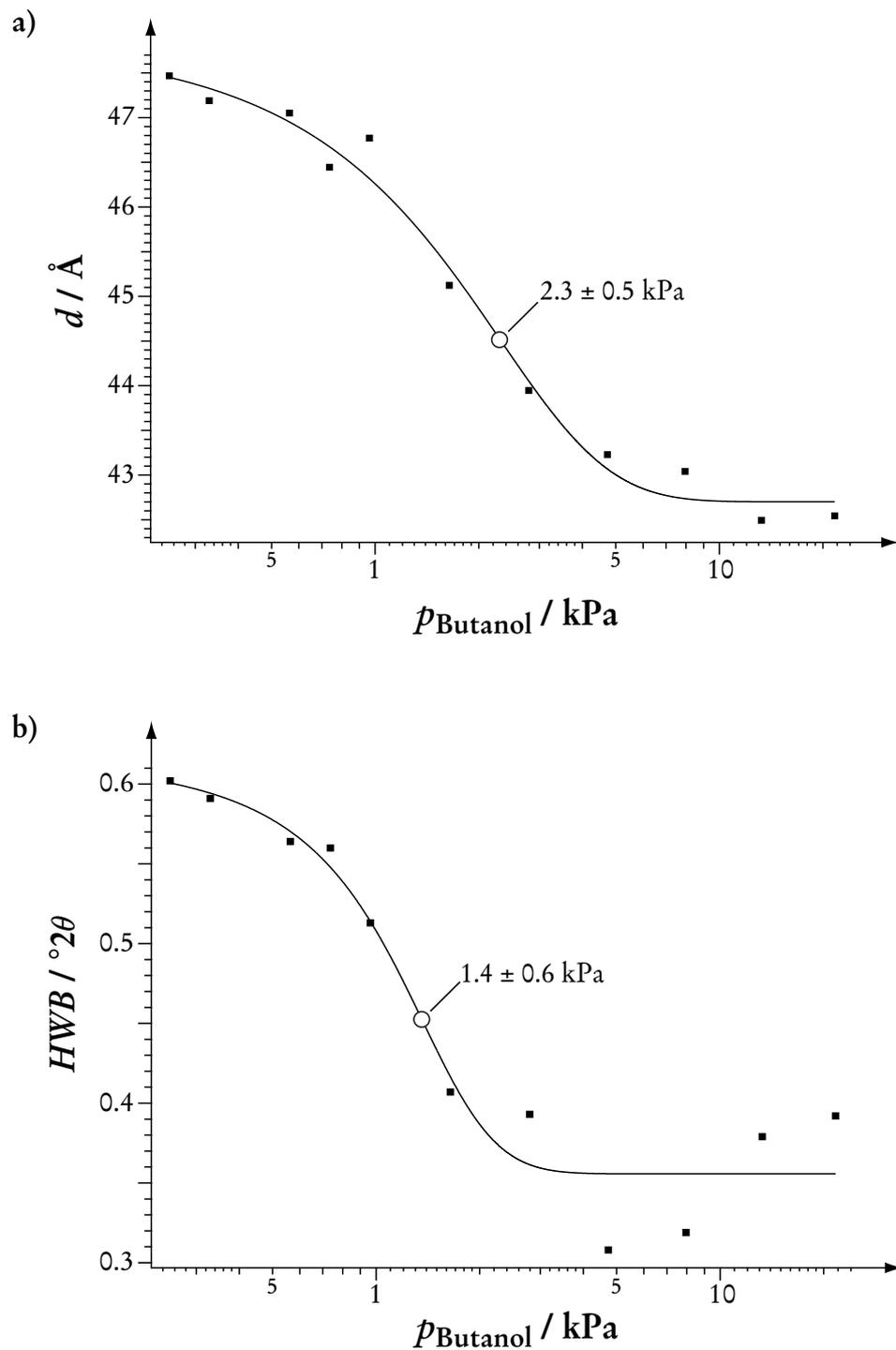


Abbildung 4-24: Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Butanols mittels PXRD: Änderung des a) Schichtabstandes d und der b) Halbwertsbreite HWB des 001-Reflexes; Wendepunkte der Fit-Funktionen sind markiert.

Wie zu erwarten war, ist der Sprungbereich der Fit-Funktion für die Messwerte aus den UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen schmaler und die Kurve verläuft steiler (Abbildung 4-25).

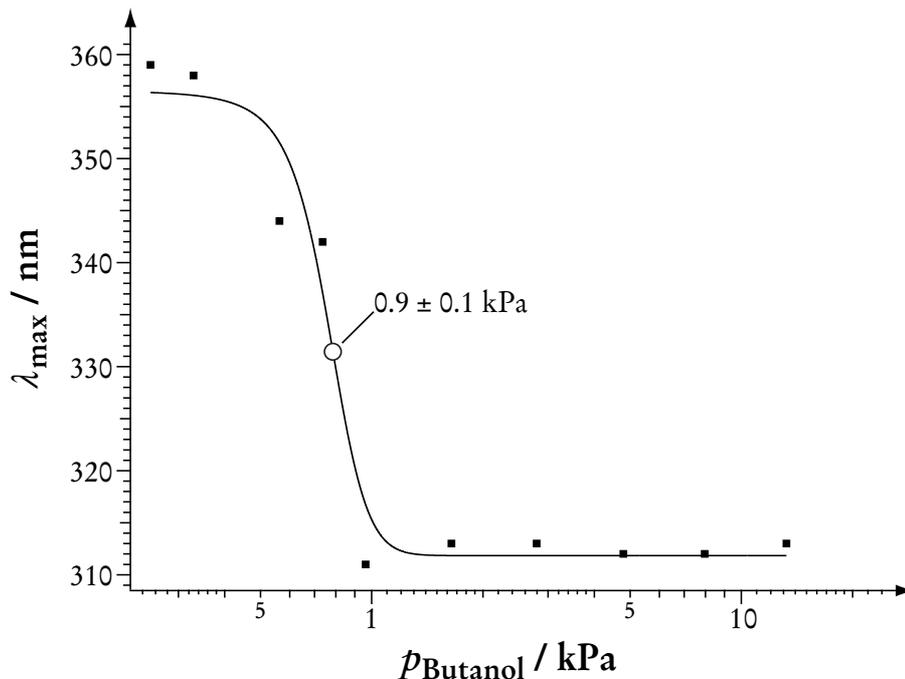


Abbildung 4-25: Änderung des Absorptionsmaximums λ_{max} eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Butanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols p_{Butanol} ; der Wendepunkt der Fit-Funktion ist markiert.

Für den Schaltdampfdruck des Butanols kann mit dieser Methode ein Wert von $0.9 \pm 0.1 \text{ kPa}$ ermittelt werden, der damit deutlich unter dem mit Hilfe des Schichtabstandes bestimmten Druck liegt ($2.3 \pm 0.5 \text{ kPa}$). Werden die Ergebnisse aller drei Methoden gemittelt, so ergibt sich $p_{\text{Schalten}}(\text{Butanol}) = 1.5 \pm 0.4 \text{ kPa}$ (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Schaltdampfdrücke für Butanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert.

Method	$p_{\text{Schalten}} / \text{kPa}$	Mittelwert / kPa
PXRD (d)	2.3 ± 0.5	1.5 ± 0.4
PXRD (HWB)	1.4 ± 0.6	
UV-vis (λ_{max})	0.9 ± 0.1	

4.2.4.3 *Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Pentanols*

In der Reihe der genauer untersuchten Alkohole stellt Pentanol den Vertreter mit der längsten Alkylkette und damit auch mit dem höchsten Siedepunkt dar. Deshalb war es nötig, den Alkohol bis auf 90 °C zu erwärmen, um einen für die Aufnahme der Messreihe ausreichend hohen Dampfdruck zu erzielen ($p_{\text{Pentanol}}(90 \text{ °C}) = 15.39 \text{ kPa}$). Die niedrigste Pentanoltemperatur, die eingestellt wurde, belief sich auf -5 °C, was einem Dampfdruck von 0.08 kPa entspricht. Wie schon beim Propanol erfolgte auch beim Pentanol neben den röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen die Bestimmung der aufgenommenen Alkoholmenge mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die aus den Röntgenbeugungsexperimenten gewonnenen Messreihen sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Die erhaltenen Verläufe der angefitteten Kurven sind vergleichbar mit denen, die bei den anderen beiden Alkoholen beobachtet wurden und sollen deshalb nicht mehr im einzelnen diskutiert werden. Anzumerken ist jedoch, dass die einzelnen Messwerte wie schon bei den mit Propanol - und im Gegensatz zu den mit Butanol - aufgenommenen Reihen wiederum eine geringe Streuung aufweisen. Entsprechend liegen die Werte für den Schaltdampfdruck des Pentanols, die durch Untersuchung der Änderung des Schichtabstandes und der Halbwertsbreite des 001-Reflexes ermittelt wurden, recht eng beieinander ($0.32 \pm 0.07 \text{ kPa}$ beziehungsweise $0.42 \pm 0.05 \text{ kPa}$).

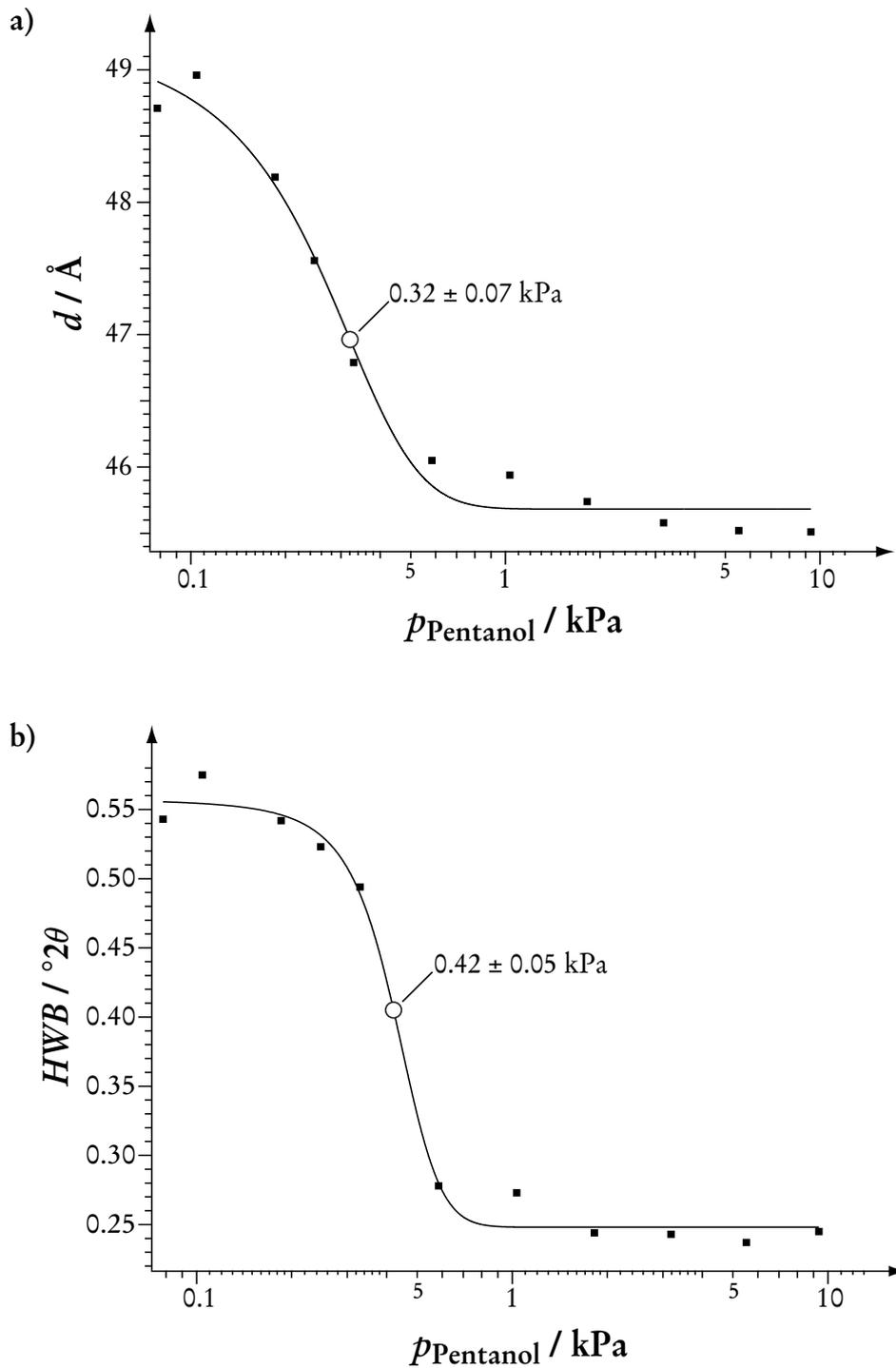


Abbildung 4-26: Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Pentanols mittels PXRD: Änderung des a) Schichtabstandes d und der b) Halbwertsbreite HWB des 001-Reflexes; Wendepunkte der Fit-Funktionen sind markiert.

Gleiches gilt für die UV-vis-spektroskopischen Untersuchung. Auch hier lässt sich ein für diese Methode typischer, scharfer Übergang der Fit-Funktion ausmachen (Abbildung 4-27). Ein Unterschied zu den anderen Alkoholen besteht allerdings: Im Falle von Propanol und Butanol sind die durch die UV-vis-Spektroskopie erhaltenen Werte für den Schaltdampfdruck merklich kleiner als die, die durch die röntgenographischen Methoden ermittelt wurden. Bei Pentanol verhält es sich umgekehrt, wobei die Abweichung jedoch nicht so groß ausfällt ($p_{\text{Schalten(UV-vis)}} = 0.5 \pm 0.2 \text{ kPa}$).

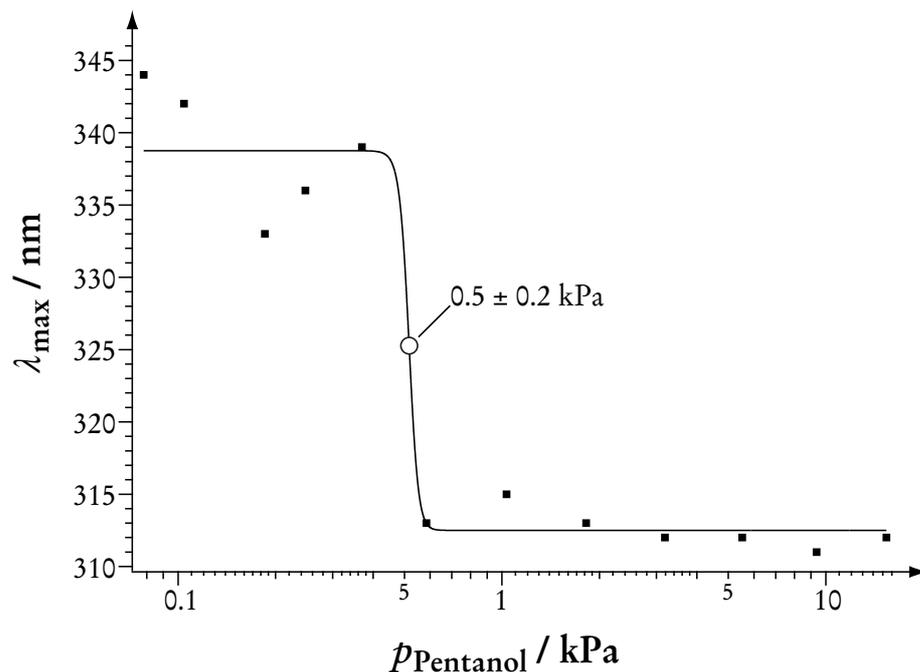


Abbildung 4-27: Änderung des Absorptionsmaximums λ_{max} eines $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Pentanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols p_{Pentanol} ; der Wendepunkt der Fit-Funktion ist markiert.

Der mittlere Schaltdampfdruck beläuft sich bei Pentanol entsprechend auf einen Wert von $0.42 \pm 0.09 \text{ kPa}$ (siehe Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Schaltdampfdrücke für Pentanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert.

Method	$p_{\text{Schalten}} / 10^3 \text{ Pa}$	Mittelwert / 10^3 Pa
PXRD (d)	0.32 ± 0.07	0.42 ± 0.09
PXRD (HWB)	0.42 ± 0.05	
UV-vis (λ_{max})	0.5 ± 0.2	

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Schaltdampfdrücke des gleichen Alkohols von Composit zu Composit unterscheiden, wurden die röntgenographischen Untersuchungen mit Pentanol zusätzlich an einer Vergleichsprobe durchgeführt. Dieses Composit 2 wurde ebenfalls unter Verwendung von $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ als SDA sowie bei einer Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionsdauer von drei Tagen hergestellt; allerdings unterschied sich die Zusammensetzung beider Synthesegele leicht ($b_{\text{Tensid}} = 0.15 \text{ Mol/kg}$ statt 0.2 Mol/kg ; b_{TEOS} bei beiden 0.8 Mol/kg). Die Messreihen der Vergleichsprobe zeigen keinerlei Abweichungen von den vorher beschriebenen, weshalb nur die Ergebnisse beider Proben miteinander verglichen werden sollen (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Vergleich des Schaltdampfdruckes von Pentanol unterschiedlicher Composit-Proben.

Method	Probe	$p_{\text{Schalten}} / \text{kPa}$
d -Wert	Composit	0.32 ± 0.07
	Composit 2	0.40 ± 0.08
HWB	Composit	0.42 ± 0.05
	Composit 2	0.6 ± 0.2

Es ist offensichtlich, dass sich die ermittelten Schaltdampfdrücke nur leicht voneinander unterscheiden. Werden die Fehler, die ja nur aus dem Anfitten der Messpunkte resultieren, mitberücksichtigt, so wird die Überschneidung der Ergebnisse noch deutlicher. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Höhe der zum chemischen Schalten nötigen Dampfdrücke in erster Linie von der Art des verwendeten Alkohols bestimmt werden und nicht von eventuellen Abweichungen in der Zusammensetzung des Composites.

Abbildung 4-28 zeigt das durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelte Pentanol/Azotensid-Verhältnis innerhalb des Composites nach der Behandlung mit Alkohol bei verschiedenen Pentanol-Partialdrücken. Es ist offensichtlich, dass der Alkoholgehalt mit steigendem Dampfdruck zunimmt. Wie bei der entsprechenden Untersuchung mit Propanol (siehe Abbildung 4-23) verläuft der Anstieg des Pentanol/Azotensid-Verhältnisses jedoch nicht linear, sondern gehorcht einem sigmoidalen Zusammenhang und nähert sich einem Grenzwert an.

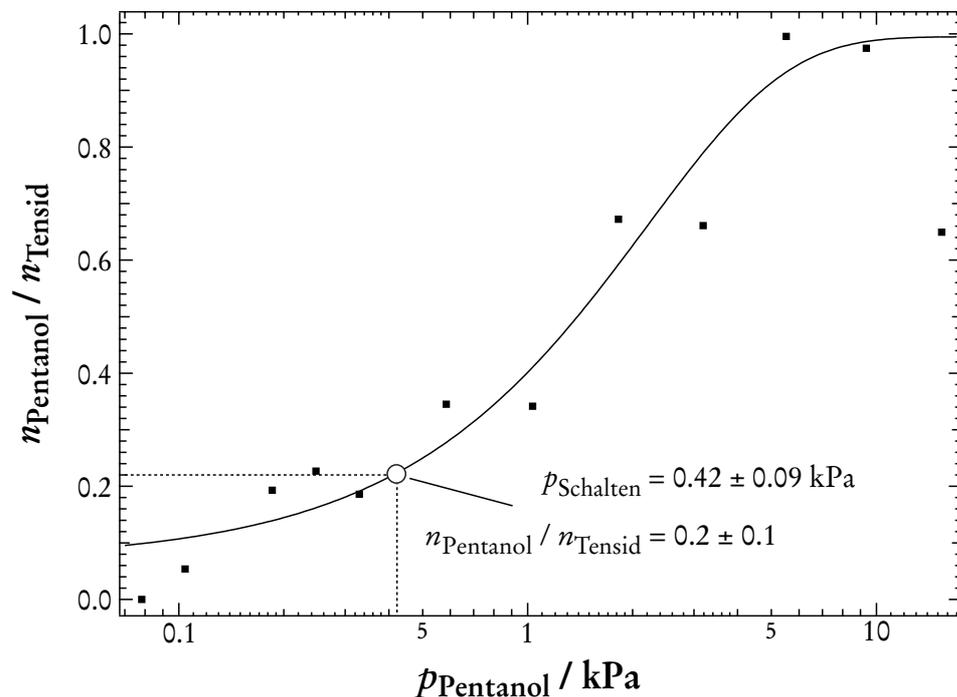


Abbildung 4-28: Abhängigkeit des Pentanol/Azotensid-Verhältnisses im Composite vom Dampfdruck des Alkohols. Hervorgehoben ist das Verhältnis beim Schaltdampfdruck des Pentanols.

Es fällt auf, dass der Messwert, der bei einer Pentanoltemperatur von 90 °C (das entspricht einem Dampfdruck von 15.39 kPa) aufgenommen wurde, überraschend niedrig ist. Um diesen Sachverhalt erklären zu können, muss folgendes berücksichtigt werden: Bei der Bedampfung des Composites befindet sich die Probe für 20 Minuten in der Bedampfungskammer, die über den gesamten Zeitraum geheizt wird (siehe Kapitel 4.2). Deshalb erwärmt sich in diesem Zeitraum die Composit-Probe selbst. Wird der Alkohol auf 90 °C erhitzt, so fällt auch die Erwärmung der Probe entsprechend hoch aus. Hieraus resultiert zwangsläufig, dass nicht nur Alkohol in das Composit gelangt, sondern seinerseits wieder durch Verdunstung abgegeben wird. Möglicherweise wurde bei dieser Temperatur eine Grenze überschritten, oberhalb derer die Abgabe des Pentanols aus dem Composit überhand nimmt und sich der Alkoholgehalt deshalb insgesamt verringert. Beim Anfitten der Kurve wurde dieser Messwert nicht berücksichtigt.

Das besagte Grenzverhältnis beläuft sich beim Pentanol auf 1.0 ± 0.2 . Das bedeutet, dass bei der Maximalbeladung mit Pentanol ein 1:1-Verhältnis von Tensid zu Alkohol vorliegt. Beim Propanol wurde dagegen ein beinahe um die Hälfte geringeres Grenzverhältnis beobachtet. Auch für diesen Befund kann wahrscheinlich die Erwärmung der Probe während der Behandlung mit Alkoholdampf verantwortlich gemacht werden. So weist Propanol im Vergleich zu Pentanol beispielsweise bei 60 °C einen um Faktor sechs höheren Partialdruck auf (19.88 kPa beziehungsweise 3.19 kPa). Folglich könnte sich beim Propanol der Alkoholgehalt des Composites durch das Aufheizen in der Bedampfungskammer auch schon bei niedrigeren Temperaturen drastisch verringern.

Als mittlerer Schaltdampfdruck des Pentanols wurde ein Wert von 0.4 ± 0.2 kPa bestimmt. Das korrespondierende Pentanol/Tensid-Verhältnis im Composit entspricht demnach einem Wert von 0.2 ± 0.1 (4.5 Tensidmoleküle auf ein Pentanolmolekül), was eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis für Propanol (0.23 ± 0.06) zeigt.

4.2.4.4 Vergleich der Schaltdampfdrücke von Propanol, Butanol und Pentanol

Werden die mittleren Schaltdampfdrücke von Propanol, Butanol und Pentanol miteinander verglichen, so lässt sich folgender Trend ausmachen: Je länger der Alkohol, desto geringer ist der benötigte Partialdruck, der das chemische Schalten auslöst. Während beim Propanol noch ein Druck von 1.6 kPa nötig ist, so reicht im Falle von Pentanol ein Druck von 0.42 kPa aus. Dieser deutliche Trend wird allerdings durch das Butanol ein wenig getrübt. Mit einem Schaltdampfdruck von 1.5 kPa unterscheidet es sich nur wenig von dem des Propanols. In Abschnitt 4.2.4.2 wurde jedoch bereits darauf eingegangen, dass die für das Butanol bestimmten, einzelnen Schaltdampfdrücke relativ große Abweichungen und Fehler aufweisen, was vor allem darauf zurückzuführen ist, dass die Messungen nur mit geringen Probenmengen durchgeführt werden konnten. Der mittlere Schaltdampfdruck des Butanols ist deswegen nicht von der gleichen Güte wie der des Propanols und des Pentanols. Dies verdeutlichen auch die Fehlerbalken in Abbildung 4-29. Werden nur die konkreten Werte der mittleren Schaltdampfdrücke der Alkohole betrachtet, so ist nicht eindeutig, ob ihre Abnahme einem linearen Zusammenhang folgt oder doch eher einem parabolischen. Wenn jedoch die Fehlerbereiche - gerade die des Butanols - mitberücksichtigt werden, so lässt sich die Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Schaltdampfdruck und Kettenlänge des Alkohols vertreten. Um in dieser Frage größere Sicherheit zu erlangen, wären Messreihen mit weiteren Alkoholen sinnvoll. Allerdings stünden für diese zusätzlichen Untersuchungen nur noch Alkohole mit relativ geringen beziehungsweise schon recht hohen Dampfdrücken zur Verfügung, was zu erheblichen, praktischen Problemen führen dürfte.

Der nötige Schaltdampfdruck von Propanol ist ungefähr viermal größer als der von Pentanol. Man kann deshalb vermuten, dass ein Composit mehr Propanolmoleküle aufnehmen muss, damit der Schaltvorgang erfolgen kann, als dies bei Pentanolmolekülen der Fall ist. Dieser Annahme widersprechen allerdings die mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Alkohol/Tensid-Verhältnisse im Composit bei den jeweiligen Schaltdampfdrücken. Nach diesen Untersuchungen befinden sich am Schalterpunkt ebenso viele Propanol- wie Pentanolmoleküle im Composit. Dieser Widerspruch kann nur durch die Annahme aufgelöst werden, dass sich beim Propanol durch den größeren Schaltdampfdruck zwar mehr Moleküle in der Gasphase

befinden, deswegen aber nicht mehr Moleküle in das Composit gelangen. Demnach wäre im Fall von Propanol ein größeres Molekülangebot von Nöten als bei Pentanol, um die gleiche Anzahl an Teilchen im Composit zu verankern. Wenn dies zuträfe, bleibt die Frage, worin dies begründet ist. Denkbar ist, dass die Länge des Alkylschwanzes eine Schlüsselrolle spielt. Unter anderem legen die ^{29}Si -NMR-Untersuchungen des chemischen Schaltens die Vermutung nahe, dass die Alkoholmoleküle zwischen den Kopfgruppen der Tenside nahe der Oberfläche der Silica-Schichten wirken (siehe Kapitel 4.2.3.1). Gemäß ihrer chemischen Natur dürften sich die Alkoholmoleküle dabei so anordnen, dass sich die Hydroxylgruppen im Bereich der polaren Kopfgruppen befinden, während sich die unpolaren Alkylreste parallel zu den hydrophoben Molekülteilen der Azotenside ausrichten. Je länger der Alkylrest des Alkohols, desto stärkere *van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit den Methylgruppen der Kopfgruppe und den Alkylspacern der Azotenside können sich dadurch ausbilden. Demnach wäre die Aufnahme von Pentanol energetisch stärker begünstigt als die von Propanol. Dies könnte erklären, warum es eines größeren Propanol-Parti-aldruckes bedarf, damit die gleiche Menge Alkohol vom Composit aufgenommen wird wie es beim Pentanol der Fall ist. Auf der anderen Seite wäre der Entropieverlust beim Einbau von Pentanol in eine geordnete Struktur natürlich größer als beim Propanol.

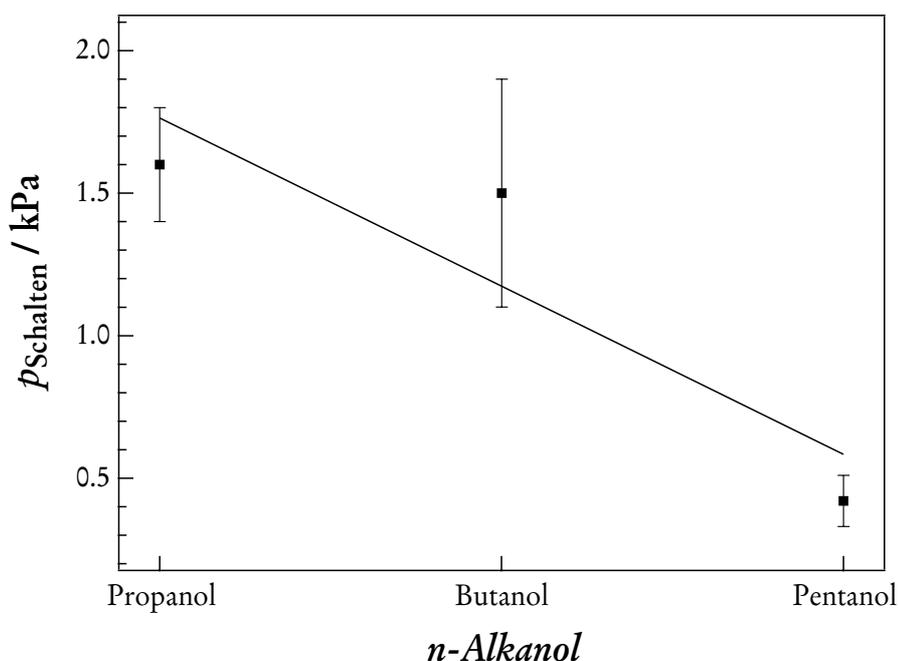


Abbildung 4-29: Vergleich der mittleren Schaltdampfdrücke der untersuchten *n*-Alkanole.

Darüber hinaus ist es interessant, die Schaltdampfdrücke der Alkohole mit den korrespondierenden Alkoholtemperaturen in Verbindung zu bringen. Bei Propanol wird der für das Schalten benötigte Partialdruck bereits bei einer Temperatur von etwa 10 °C erreicht. Wird ein Composit also bei Raumtemperatur mit Propanoldampf behandelt, so erfolgt der Übergang vom *J*- zum *H*-Aggregat vollständig. Pentanol muss dagegen auf ungefähr 25 °C erwärmt werden, um eine ausreichende Anzahl an Alkoholmolekülen in der Gasphase bereitzustellen. Entsprechend sollte Methanol diese Umwandlung noch auslösen, selbst wenn dessen Temperatur schätzungsweise nur 0 °C betrüge. In Kapitel 4.2.3.2 wurde bereits beschrieben, dass sich das Tensid/Alkohol-Verhältnis nach Bedampfung mit auf 21 °C temperiertem Methanol auf 2.7:1 beläuft. Aus den ¹³C-NMR-Untersuchungen für Propanol und Pentanol kann geschlossen werden, dass sich ein solches Verhältnis erst durch Behandlung mit auf etwa 30 °C erwärmten Propanol beziehungsweise mit auf ca. 38 °C erwärmten Pentanol einstellen ließe. Die Untersuchungen von Methanol lassen sich demnach gut mit denen der beiden höheren Alkohole korrelieren.

4.2.5 Chemisches Schalten bei Azotensiden mit kurzen Alkylspacern

Wie bereits diskutiert wurde deutet viel darauf hin, dass sich die bei der Behandlung mit Alkoholdampf aufgenommenen Alkoholmoleküle mit ihren Alkylschwänzen parallel zu den Alkylspacern der Azotenside ausrichten, während sich ihre polaren Hydroxylgruppen in der Nähe der Silicaoberfläche und zwischen den Kopfgruppen der Tenside positionieren. Ferner wurde auf die Bedeutung der π - π -Wechselwirkungen zwischen den Azobenzoleinheiten bei der Formation der Tensidaggregate hingewiesen. Aus diesen beiden Sachverhalten lässt sich eine interessante Fragestellung ableiten: Kann das chemische Schalten auch bei Azotensid-Silica-Compositen, bei denen die Tenside relativ kurze Alkylspacer haben, beobachtet werden, vor allem wenn höhere Alkohole mit relativ langen Alkylketten bei der Bedampfung verwendet werden? Bei einer solchen Konstellation könnte das Problem auftreten, dass die Alkoholmoleküle bei der oben beschriebenen Anordnung im Composit theoretisch in den Bereich der Azobenzoleinheiten hineinragen müssten, woraus eine starke Störung der π - π -Wechselwirkungen resultieren dürfte. Somit ist es fraglich, ob bei solchen

Systemen tatsächlich noch eine Aufnahme von Alkoholmolekülen und damit ein Wechsel vom *J*- zum *H*-Aggregat erfolgt. Bei den vorhergehenden Kapiteln wurde das chemische Schalten in erster Linie anhand von $C_8\text{Azo}C_6\text{TMABr}$ -Silica-Compositen diskutiert. Die oben formulierte Fragestellung anhand dieses Systems zu überprüfen ist jedoch nicht möglich, da bei dem C_6 -Spacer selbst Oktanol nicht lang genug ist, um in den Bereich der aromatischen Ringe hineinzureichen. Dies gelänge vermutlich Nonanol oder Dekanol; wegen der sehr niedrigen Dampfdrücke dieser Alkohole sind Untersuchungen mit ihnen allerdings nicht praktikabel.

Aus diesem Grunde wurden Azotenside mit sehr kurzen Alkylspacern synthetisiert. Ideal für die angestrebte Untersuchung wäre ein $C_m\text{Azo}C_1\text{TMABr}$ bei dem Butanol als „kritischer Alkohol“ verwendet werden könnte. Durch die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute ist es jedoch nicht möglich ein Tensid mit einem C_1 -Spacer zu generieren (siehe Kapitel 3.1.1). Dafür gelang es, das $C_3\text{Azo}C_2\text{TMABr}$ mit einem C_2 -Spacer herzustellen. Allerdings stellte sich heraus, dass Tenside mit einem derart kurzen Spacer unter den für die Synthese schaltbarer Composite nötigen Reaktionsbedingungen (3 d, 0.33 M KOH, 160 °C) nicht stabil sind. Die höchste Temperatur, bei der strukturierte $C_3\text{Azo}C_2\text{TMABr}$ -Silica-Composite hergestellt werden konnten, belief sich auf 110 °C. Bei höherer Synthesetemperatur bildete sich stets eine schwarz-braune, unangenehm riechende Substanz. Entsprechend wurden Azotenside mit längeren Spacern synthetisiert. Dabei handelte es sich um das $C_6\text{Azo}C_3\text{TMABr}$, das $C_6\text{Azo}C_4\text{TMABr}$ und das $C_{12}\text{Azo}C_4\text{TMABr}$. Leider erwiesen sich auch diese Tenside als nicht ausreichend stabil. Zwar lieferten die Azotenside mit C_4 -Spacern bei 160 °C noch gelbe Produkte; allerdings waren diese vollständig unstrukturiert. Offensichtlich ist in diesen Fällen das Tensid an sich zerfallen, die Azobenzoleinheit aber noch intakt geblieben.

Aufgrund dieser Ergebnisse musste hingenommen werden, dass die eingangs gestellte Frage auf diese Weise nicht beantwortet werden kann. Die positive Seite an der Synthese der kürzerkettigen Azotenside ist, dass selbige leichter kristallisieren als es bei den längerkettigen Farbstoffen der Fall ist. So konnten auf diesem Weg Azotensid-Einkristalle gewonnen werden, auf deren Struktur im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

4.2.6 Kristallstrukturen der reinen Azotenside

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, vom reinen Azotensid C_6AzoC_3TMABr auf verschiedene Weisen Einkristalle zu erhalten. Auf diesem Weg konnten insgesamt drei unterschiedliche Tensidstrukturen aufgeklärt werden, zwei mit eingebautem Kristallwasser und eine mit eingebautem Methanol. Gerade in Hinblick auf die Überlegungen bezüglich des chemischen Schaltens in den Azotensid-Silica-Compositen sind diese Kristallstrukturen sehr interessant. So erlauben sie, Vermutungen darüber anzustellen, ob und welche Struktur motive bei der Anwesenheit von Wasser beziehungsweise Alkohol energetisch bevorzugt sind und stellen somit einen wichtigen Beitrag zur Beantwortung der Frage dar, warum ein Composit mit *J*-Aggregat durch Aufnahme von Alkoholmolekülen in ein *H*-Aggregat überwechselt.

4.2.6.1 Polymorphe Strukturen des $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$

Wie bereits erwähnt wurde, gelang es von $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ zwei polymorphe Strukturen zu erhalten. Die Kristalle der α -Modifikation wurden gewonnen, nachdem das Tensid mit Wasser, dem eine geringe Menge Methanol zugefügt worden war, in einem Rollrandschnappdeckelgläschen heiß gelöst wurde. Die Lösung wurde langsam abgekühlt und das Gläschen mit leicht geöffnetem Deckel stehen gelassen. Nach etwa einer Woche hatten sich längliche gelbe, aber sehr dünne Kristalle gebildet, die an Holzlatten erinnern (Abbildung 4-30). Sie konnten abgetrennt werden und zeigten sich als an der Raumluft stabil.

Die ebenfalls wasserhaltige β -Modifikation kristallisierte bei dem Versuch, Tensidkristalle mit eingebautem Pentanol zu erhalten. Dazu wurde das Azotensid in ein Schnappdeckelgläschen gegeben und in heißem Pentanol gelöst. Um die Löslichkeit des Farbstoffes zu erhöhen, wurde dem Alkohol etwas Wasser beigemischt. Die Lösung wurde langsam abgekühlt und das Gläschen wie schon bei der α -Modifikation mit leicht geöffnetem Deckel stehen gelassen. Nach etwa drei Wochen zeigten sich nadelförmige, gelbe Kristalle am Boden des Gläschens (Abbildung 4-31). Analog zum ersten Polymorph waren auch diese Kristalle an der Raumluft stabil.

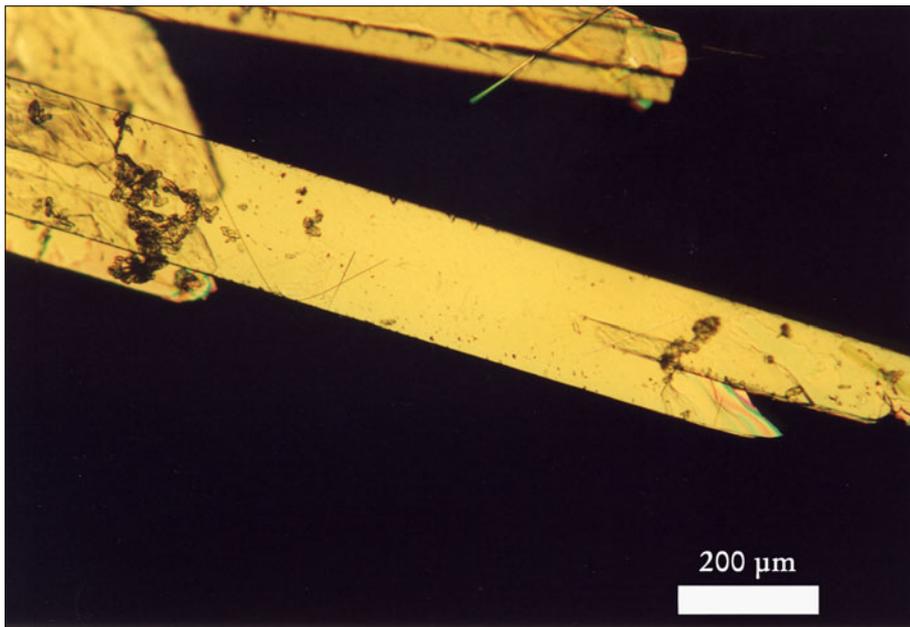


Abbildung 4-30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines α - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ -Einkristalls bei gekreuzten Polarisationsfiltern.

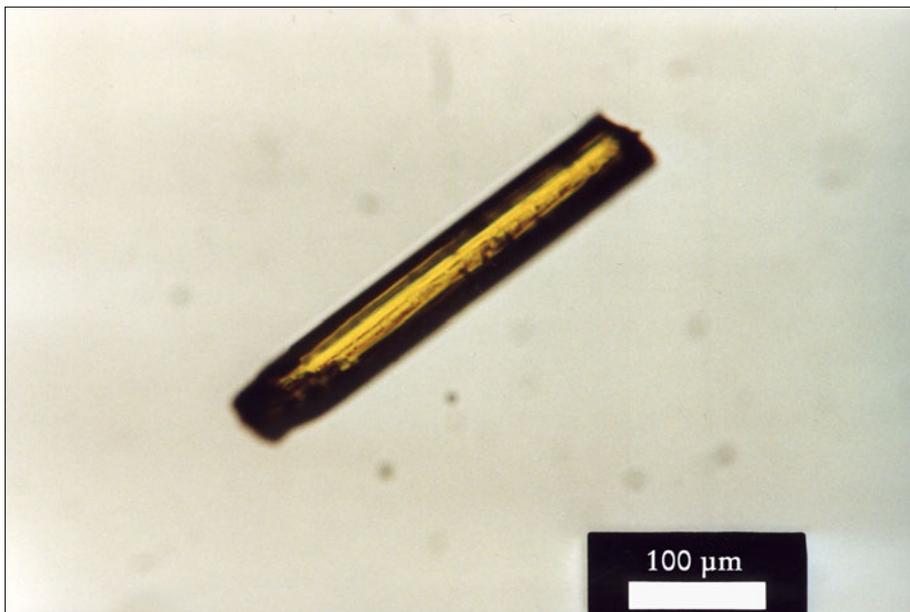


Abbildung 4-31: Lichtmikroskopische Aufnahme eines β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ -Einkristalls bei nicht gekreuzten Polarisationsfiltern.

Die α -Modifikation des $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 8.42 \text{ \AA}$, $b = 12.42 \text{ \AA}$, $c = 26.30 \text{ \AA}$, $\alpha = 94.1^\circ$, $\beta = 93.5^\circ$, $\gamma = 108.6^\circ$). Die Lösung der Kristallstruktur ist in Abbildung 4-32 dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, liegen die Tensidmoleküle in Doppelschichten vor. Den oberen beziehungsweise unteren Abschluss der Doppelschichten bilden die positiv geladenen Trimethylammoniumkopfgruppen. Getrennt werden diese Einheiten durch die Bromidionen und durch zusätzlich in die Struktur eingebaute Wassermoleküle. Jedes Wassermolekül bildet dabei eine Wasserstoffbrücke zu einem Bromidion aus sowie jeweils eine halbe Brücke zu einem zweiten Halogenid beziehungsweise zu einem weiteren Wassermolekül.

Innerhalb der Tensiddoppelschichten liegen die Azofarbstoffe gemäß der starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den Azobenzoleinheiten in Molekülstapeln vor, die leicht aus der c/a -Ebene herausgedreht verlaufen. Prinzipiell lassen sich drei Formen der Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen unterscheiden. So bildet beispielsweise Benzol in kristalliner Form das bekannte Fischgrätenmuster aus, in dem jeweils zwei Benzolringe senkrecht aufeinander stehen (T-förmige Anordnung, auch *edge to face*- oder *point to face*-Anordnung genannt). Darüber hinaus ist aber auch eine *face to face*-Orientierung möglich, in der die Aromaten flach aufeinander liegen. Dabei können die Ringe entweder vollständig deckungsgleich oder gegeneinander verschoben sein.¹⁷² Beim Benzol ist die *edge to face*-Anordnung energetisch am günstigsten, da bei ihr keine Abstoßung zwischen den negativ geladenen π -Systemen auftreten kann (*Pauli*-Abstoßung), sondern attraktive C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen überwiegen. Dieses Motiv wird auch bei vielen Proteinen beobachtet, wobei Wechselwirkungsenergien zwischen 4 und 8 kJ/Mol auftreten.^{173, 174} Am häufigsten ist jedoch die *face to face*-Anordnung anzutreffen, bei der die Aromaten gegeneinander verschoben sind und deshalb nicht vollständig deckungsgleich übereinander liegen; dieses Strukturmotiv kann auch beim *p*-Azodiphenol beobachtet werden (Kapitel 5.1.3.1). Dabei sind die Ringe in den seltensten Fällen wirklich parallel zueinander ausgerichtet, sondern meistens leicht gegeneinander verkippt.

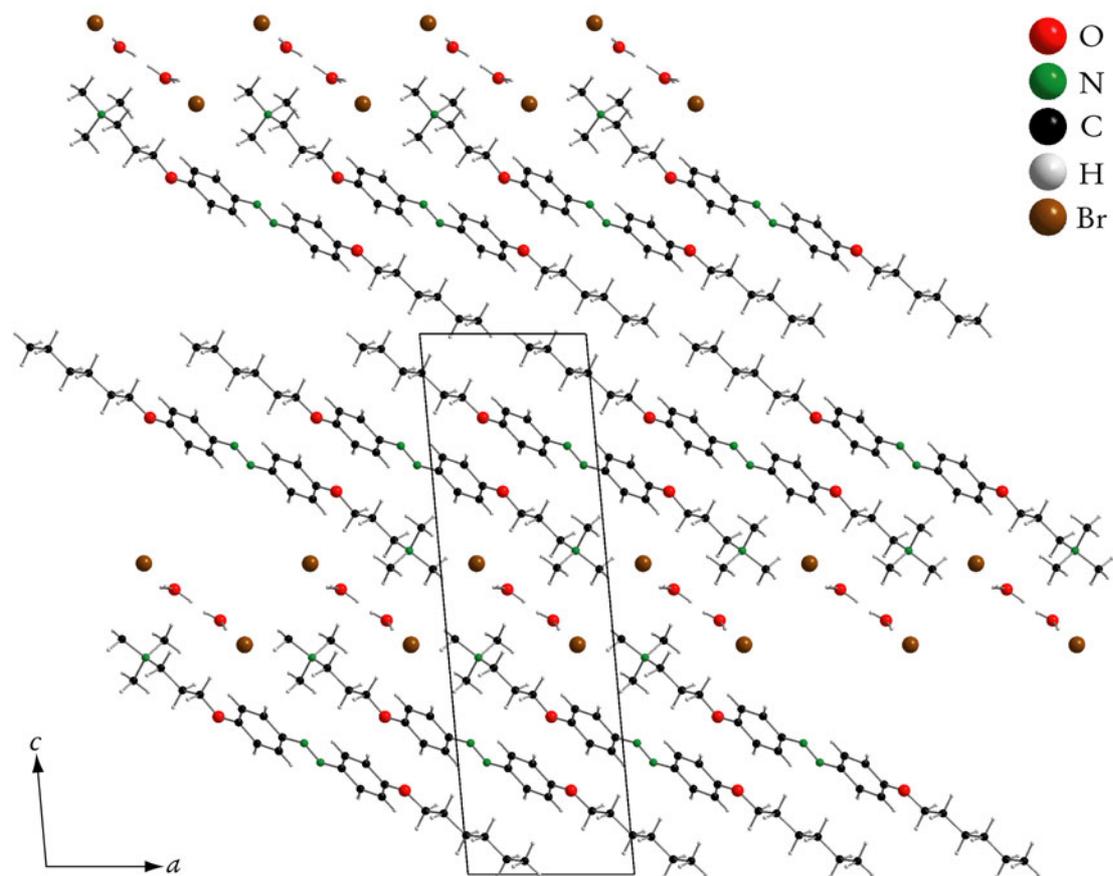


Abbildung 4-32: Kristallstruktur von α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O. Blickrichtung entlang der *b*-Achse.

Die Abstände zwischen den Zentren der aromatischen Systeme betragen bei solchen π - π -Wechselwirkungen typischerweise 3.3 bis 3.8 Å.¹⁷² Im Falle der α -Modifikation des C₆AzoC₃TMABr·H₂O kann ein Abstand zwischen den Ringen von 3.8 Å festgestellt werden. In Abbildung 4-33 ist darüber hinaus zu sehen, dass auch hier die mit einander wechselwirkenden Phenylringe leicht versetzt übereinander liegen.

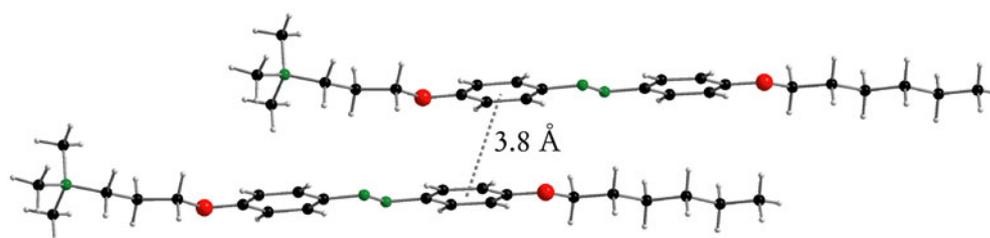


Abbildung 4-33: Abstand der Zentren der *face to face* angeordneten Phenylringe im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O.

SHIMOMURA et al. gelang es, die Kristallstrukturen sehr ähnlicher Azotenside aufzuklären, die sich von den in dieser Arbeit verwendeten Amphiphilen lediglich durch ihre Kopfgruppe unterscheiden. So untersuchte er ebenfalls Ammoniumbromide, deren Kopfgruppen jedoch nicht mit drei, sondern nur mit zwei Methylgruppen ausgestattet waren, und zusätzliche eine CH₂-CH₂-OH-Gruppe trugen. Er variierte die Länge der Alkylketten (C_m) und der Alkylspacer (C_n) und erhielt für die C_m/C_n-Kombinationen von C₁₂/C₅, C₁₀/C₅ und C₈/C₅ Strukturen, die den hier vorgestellten sehr stark ähneln.^{175, 176} Diese Tenside kristallisierten in der gleichen Raumgruppe und weisen alle eine Doppelschicht der Tensidmoleküle auf. Im Unterschied zu dem in dieser Arbeit vorgestellten α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O bauen sie allerdings kein Kristallwasser in die Strukturen ein. Das liegt daran, dass die Funktion des Wassers, also die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromidionen, in diesen Fällen von der Hydroxylfunktion der Kopfgruppe übernommen wird. Entsprechend ist die Lage der OH-Gruppe in den von SHIMOMURA aufgeklärten Strukturen praktisch identisch mit dem Aufenthaltsort der Wassermoleküle beim α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O.

Es soll besonders darauf hingewiesen werden, dass bei all diesen Verbindungen, die Doppelschichten ausbilden, der Alkylschwanz länger ist als der Alkylspacer. Des Weiteren konnten SHIMOMURA et al. Einkristalle ihrer Azotenside erhalten, in denen das Spacer/Alkylschwanz-Verhältnis umgekehrt war (C₃/C₅ und C₆/C₈). Die Strukturlösungen ergaben in diesen Fällen keine Doppel-, sondern Monoschichten.¹⁷⁷ In Kapitel 4.1 wurde schon berichtet, dass Gleiches bei der Synthese von lamellaren

Azotensid-Silica-Compositen beobachtet wird. Diese Übereinstimmung unterstreicht die Bedeutung des Alkylspacer/Alkylschwanz-Verhältnisses für die Art der ausgebildeten Struktur und weist gleichzeitig auf die Analogie von reinem Tensid und Composit hin.

Im Gegensatz zur α -Modifikation kristallisiert das β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 6.79 \text{ \AA}$, $b = 54.24 \text{ \AA}$, $c = 7.49 \text{ \AA}$, $\beta = 109.5^\circ$). Besonders auffällig an dieser Struktur ist die Größe der Elementarzelle, was an der mit ungefähr 54 \AA sehr langen b -Achse liegt. Wie schon bei der α -Modifikation liegen die Tensidmoleküle auch hier in Form von Doppelschichten vor. Allerdings ist die Neigungsrichtung der Amphiphile beim α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O in jeder Doppelschicht identisch. Bei der β -Modifikation dagegen wechseln sich zwei Doppelschichten, in denen die Azofarbstoffe gegenläufige Neigungsrichtungen haben, gegenseitig ab (Abbildung 4-34). Entsprechend ist die b -Achse der β -Modifikation (54.24 \AA), die senkrecht zu den Schichten verläuft, ungefähr doppelt so lang wie ihr Pendant in der α -Modifikation ($c(\alpha\text{-C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}\cdot\text{H}_2\text{O}) = 26.30 \text{ \AA}$).

Neben diesen deutlichen Unterschieden gibt es allerdings auch weniger offensichtliche. So verteilt sich auch in dieser Modifikation ein Wasserstoffatom der Wassermoleküle auf zwei Positionen; in der einen bildet es eine Wasserstoffbrücke zu einem Bromidion, in der anderen zu einem anderen Wassermolekül aus (deswegen tragen die Wassermoleküle in Abbildung 4-34 drei Wasserstoffatome). Allerdings ist die Anordnung der Kopfgruppen, Bromidionen und Wassermoleküle im Vergleich zur α -Modifikation leicht geändert. Zudem kann ein Unterschied in der Stapelung der Moleküle beobachtet werden, was auf geänderte π - π -Wechselwirkungen hindeuten dürfte. Die Phenylringe sind in beiden Polymorphen *face to face* orientiert, aber unterschiedlich zueinander verschoben: Im Vergleich zur α -Modifikation liegen die miteinander wechselwirkenden Phenylringe weiter übereinander als in der β -Modifikation (Abbildung 4-35). Auch ist beim β -Polymorph ihr Abstand mit 3.6 \AA etwas kürzer.

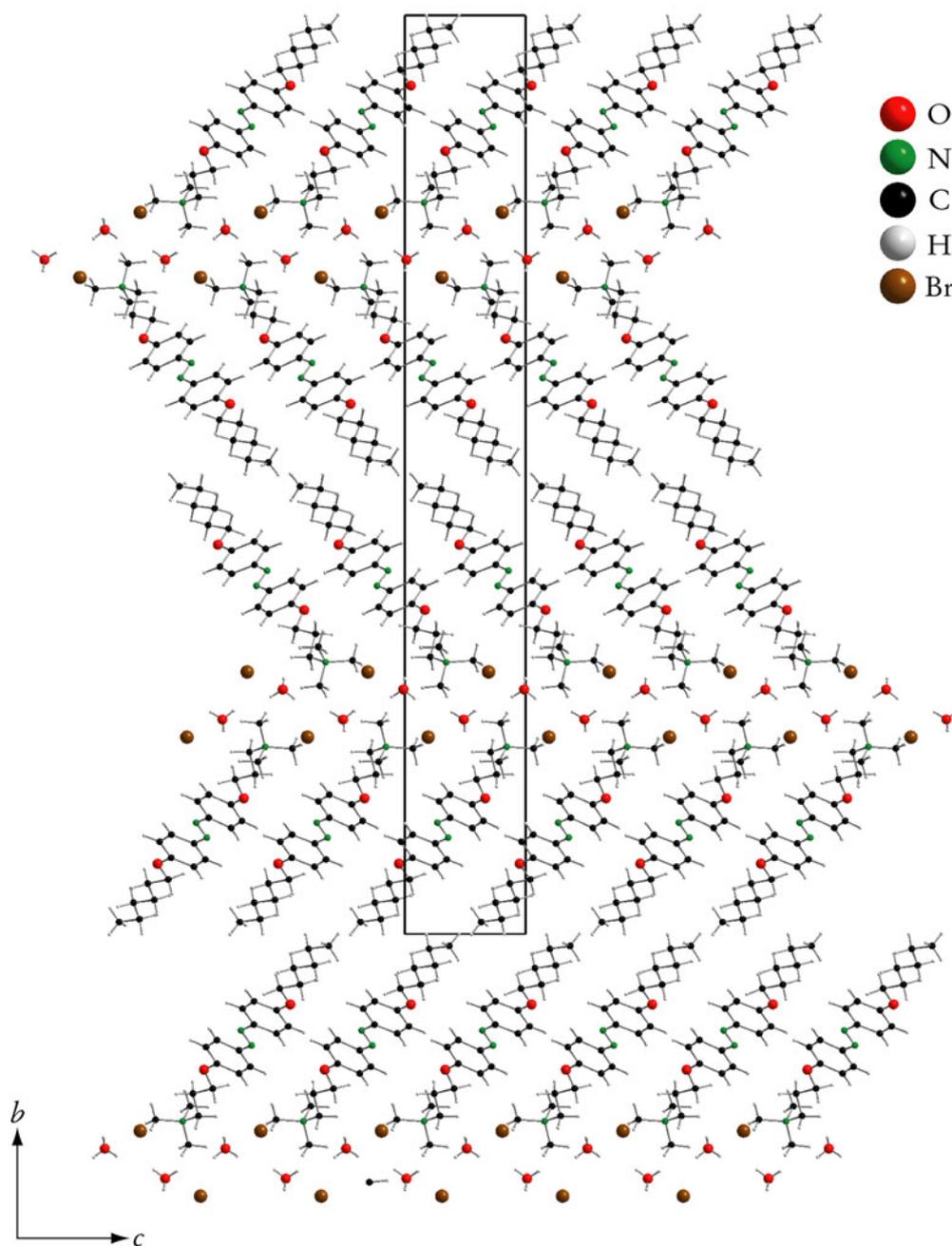


Abbildung 4-34: Kristallstruktur von β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O. Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

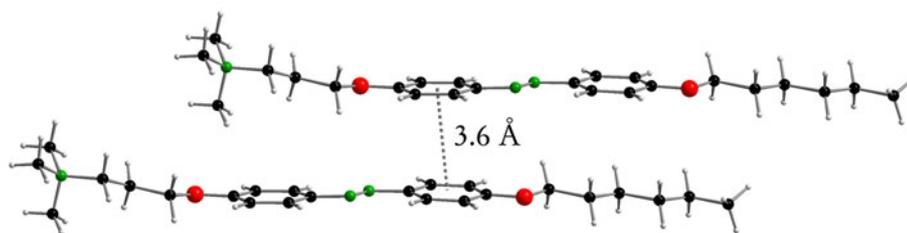


Abbildung 4-35: Abstand der Zentren der *face to face* angeordneten Phenylringe im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O.

4.2.6.2 Struktur des C₆AzoC₃TMABr·CH₃OH

Die Kristalle des methanolhaltigen Azotensides C₆AzoC₃TMABr bildeten sich quasi als Nebenprodukt im Synthesegel, das für die Tauchbeschichtung nach BRINKER verwendet wurde (Kapitel 3.2.2.2 und 4.3.2.2). Das Synthesegel bestand hauptsächlich aus Methanol, beinhaltete zudem etwas Wasser sowie HCl und Silicat und stellte eine in Bezug auf Azotensid gesättigte Lösung dar. Nach der durchgeführten Tauchbeschichtung verblieb das Synthesegel im Exsikkator und innerhalb von zwei Tagen bildeten sich gelbe Kristalle von nadelförmigem Habitus (Abbildung 4-36). Im Gegensatz zu den wasserhaltigen Kristallen waren diese jedoch nicht an der Luft stabil, sondern zerfielen innerhalb einer Stunde. Zwar blieb die äußere Form der Kristalle dabei erhalten, unterm Polarisationsmikroskop konnte jedoch beobachtet werden, wie sie rissig und trüb und somit für die Einkristallröntgenbeugung unbrauchbar wurden. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das eingebaute Methanol nicht sehr stark gebunden ist und aus den Kristallen ausgast.

Aufgrund der Instabilität der Kristalle gestaltete sich die Präparation für die röntgenographische Untersuchung etwas aufwendiger, vor allem weil die ansonsten für luftempfindliche Substanzen gebräuchliche Methode, die Kristalle unter Paraffin in eine Glaskapillare abzufüllen und dann zu messen, nicht funktionierte. Selbst die Aufbewahrung von C₆AzoC₃TMABr·CH₃OH unter Paraffin verhinderte nicht den Zerfall der Kristalle. Aus diesem Grund wurde der zu messende Kristall schnell und ohne Schutzmedium in eine Glaskapillare überführt, die danach abgeschmolzen

wurde. Um eine Sättigung des in Relation zum Kristall noch recht großen Gasraumes der Kapillare mit Methanoldampf zu gewährleisten, wurde zusätzlich ein „Opferkristall“ geringerer Güte in das Glasröhrchen gegeben. Nach erfolgter Präparation wurde der Kristall sofort vermessen. Da Messungen organischer Substanzen wegen der geringen Streukraft der beteiligten Atome relativ lange dauern, wurde der Kristall durch Anblasen mit eingekühltem Stickstoff auf etwa 0 °C abgekühlt. Trotz dieser Bemühungen sind die Güteparameter der Messung eher schlecht. So weisen manche Atome, beispielsweise einige Kohlenstoffatome der Phenylringe oder das C-Atom des Methanols, sehr große Auslenkungsparameter auf, was als Hinweis auf eine vorliegende Stapelfehlordnung gewertet werden kann. Die Messung wurde deshalb bei etwa -100 °C wiederholt, wobei der Kristall der Abkühlung allerdings nicht standhielt. Es ist zu vermuten, dass in diesem System zwischen 0 °C und -100 °C ein Phasenübergang stattfindet, der zur Zerstörung des Kristalles geführt hat.

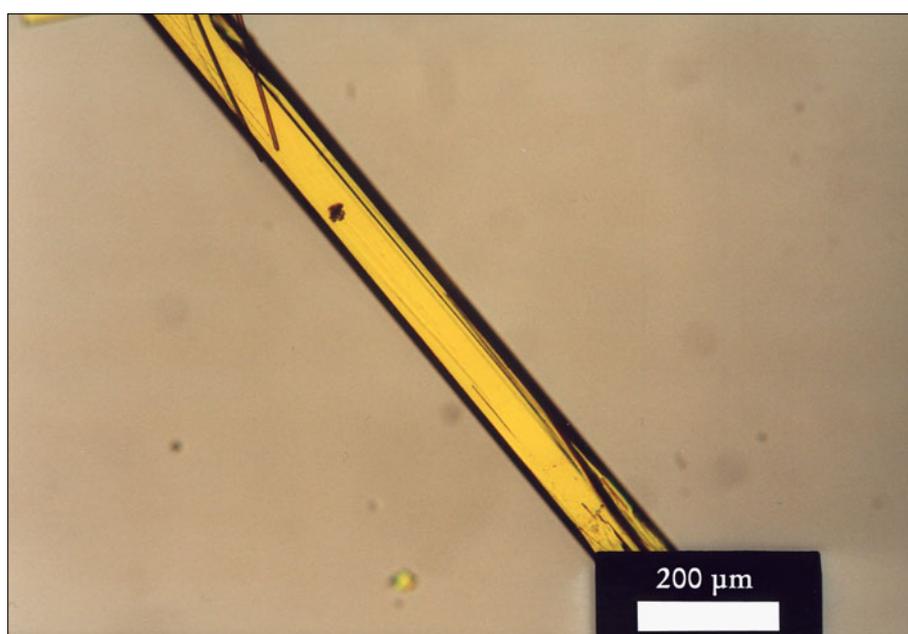


Abbildung 4-36: Lichtmikroskopische Aufnahme eines $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ -Einkristalls bei nicht gekreuzten Polarisationsfiltern.

Die Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden mit den Gitterparametern $a = 7.27 \text{ \AA}$, $b = 9.35 \text{ \AA}$, $c = 39.04 \text{ \AA}$ und $\beta = 90.43^\circ$. Wie anhand von Abbildung 4-37 ersichtlich ist, unterscheidet sich dieser Kristall deutlich von den polymorphen Strukturen des wasserhaltigen Azotensides. Während die Tenside bei den in Kapitel 4.2.5.1 vorgestellten Strukturen des α - und β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ Doppelschichten ausbilden, liegen sie in diesem Fall in Form von Monoschichten vor. Abbildung 4-37 zeigt den Blick auf die c/b -Ebene der Struktur. Die einzelnen Farbstoffe bilden auch hier die typischen Molekülstapel aus, deren Ausbildung aus den π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Systeme resultieren. Es ist allerdings bemerkenswert, dass die Molekülstapel „sortenrein“ sind. Das bedeutet, die Stapelung erfolgt hier nicht entlang der b -Achse, was eine alternierende Anordnung der Kopfgruppen in den Molekülstapeln zur Folge hätte. Vielmehr wachsen die Stapel aus der c/b -Ebene heraus und die Moleküle sind innerhalb dieser Einheiten alle gleich orientiert (Abbildung 4-38). Auffällig ist der sehr geringe Abstand zwischen den Zentren der miteinander wechselwirkenden Phenylringe in diesen Stapeln. Üblicherweise bewegt er sich in einem Bereich von 3.3 \AA bis 3.8 \AA , was in den wasserhaltigen Strukturen auch gut erfüllt ist (3.8 \AA in der α - beziehungsweise 3.6 \AA in der β -Modifikation). In diesem System wird dagegen lediglich ein Abstand von 2.8 \AA beobachtet (Abbildung 4-39). Es wurde bereits angemerkt, dass einige Kohlenstoffatome - gerade in den Phenylringen - bei der Strukturlösung sehr ungewöhnliche, thermische Auslenkungsparameter aufweisen, was auf eine Stapelfehlordnung hinweisen könnte. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Azobenzoleinheiten in der hier vorgestellten Struktur eine gemittelte Position wiedergeben, woraus sich dieser für π - π -Wechselwirkungen eigentlich zu geringe Abstand ergibt. Abbildung 4-41 zeigt ein Tensidmolekül mit Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % entsprechen.

Auch innerhalb dieser Struktur nehmen die Bromidionen und die Methanolmoleküle Lagen ein, die sich zwischen den tensidischen Monoschichten befinden. Im Vergleich zu den Halogenid/Wasser-Lagen der $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ -Kristalle sind diese jedoch eher stufig oder zickzackförmig, da die Kopfgruppen der Tenside abwechselnd von oben beziehungsweise unten in diese Schichten hineinragen. Es bilden sich dadurch Pärchen bestehend aus einem Bromidion und einem Methanolmolekül aus. Die Alkohole sind dabei so orientiert, dass die Hydroxylgruppen Rich-

tung Halogenid und Ammoniumkopfgruppe der Tenside ragen, während die Methylgruppen in die tensidische Monoschicht ragen.

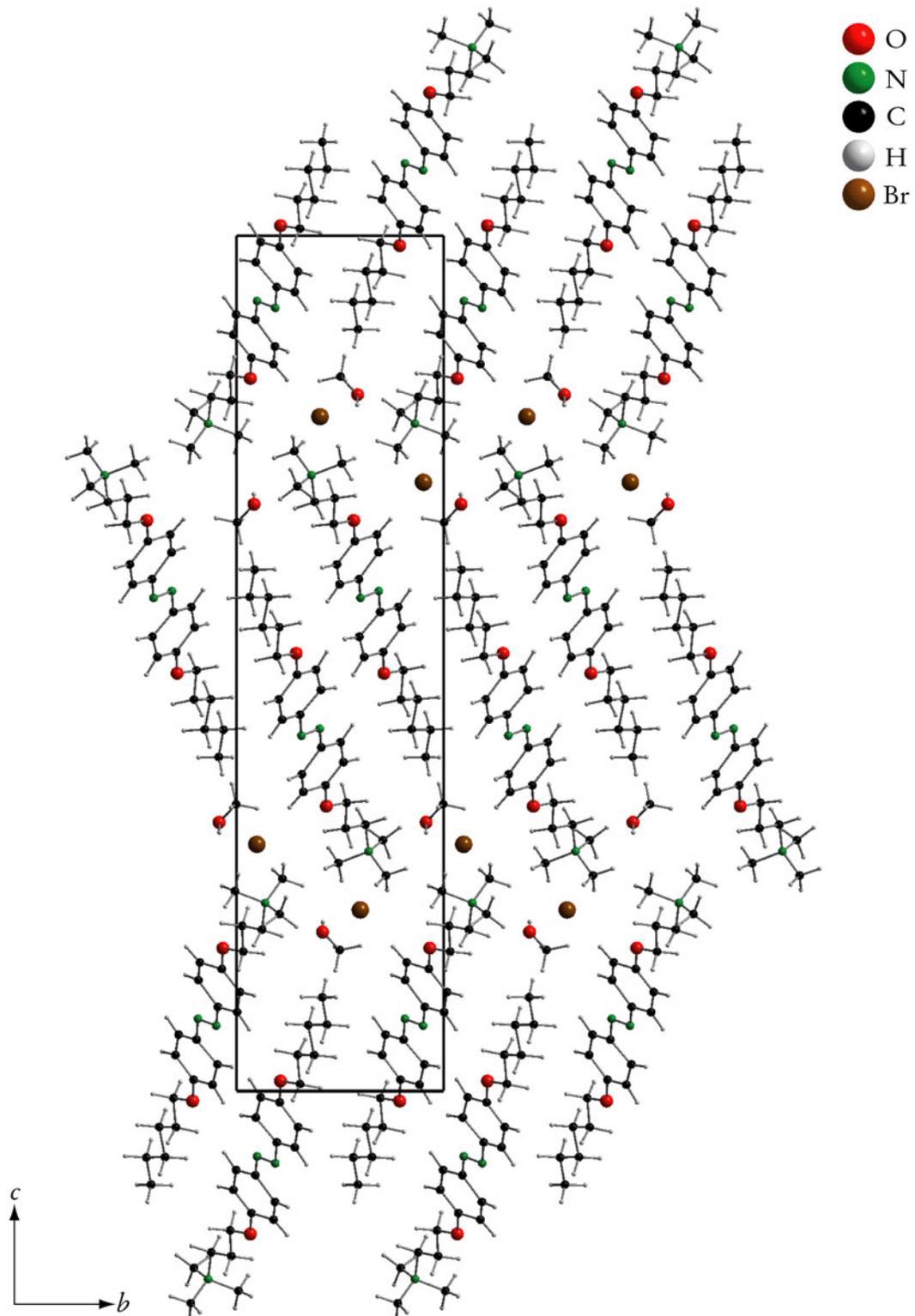


Abbildung 4-37: Kristallstruktur von $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$. Blickrichtung entlang der a -Achse.

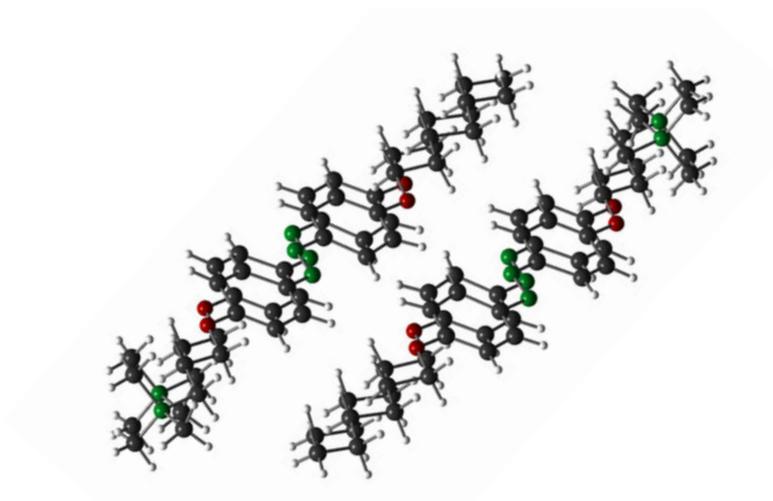


Abbildung 4-38: Ausschnitt aus der Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$. Zu erkennen ist, dass innerhalb der Molekülstapel die Orientierung der Tensidmoleküle gleich ist.

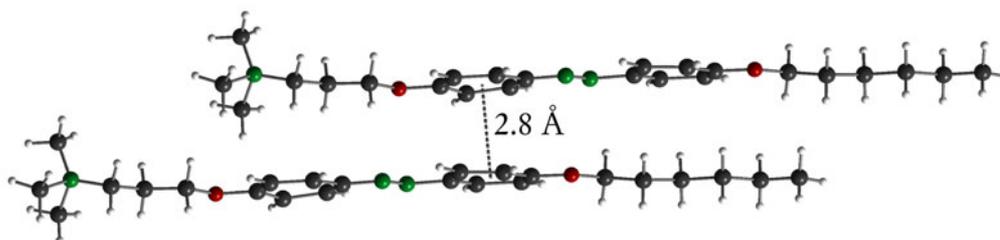


Abbildung 4-39: Abstand der Zentren der *face to face* angeordneten Phenylringe im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$.

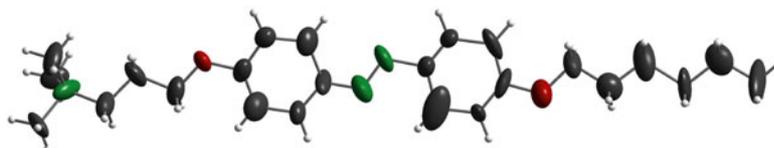


Abbildung 4-40: Darstellung eines Tensidmoleküls aus der Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ mit Schwingungsellipsoiden.

Es kann demnach festgestellt werden, dass das gleiche Tensid, welches in der Gegenwart von Wassermolekülen noch in Form von Doppelschichten kristallisiert, bei Anwesenheit von Methanol die Ausbildung von Monoschichten bevorzugt. Das gleiche Phänomen wird beobachtet, wenn ein lamellares Azotensid-Silica-Composit, das im *as synthesized*-Zustand mit in der interlamellaren Domäne eingelagerten Wassermolekülen ein *J*-Aggregat ausbildet, nach dem Bedampfen mit Methanol - und damit nach der Aufnahme von Alkoholmolekülen - in ein *H*-Aggregat übergeht. Wie schon die in Kapitel 4.2.3 dargestellten Ergebnisse legen auch die Erkenntnisse aus den Kristallstrukturen der reinen Tenside die Vermutung nahe, dass die Alkoholmoleküle die bei den Kopfgruppen der Tenside lokalisierten Wassermoleküle verdrängen. Die Alkoholmoleküle richten sich dabei gemäß der polaren Gegebenheiten aus, so dass der Alkylschwanz in das tensidische Aggregat ragt, während die polare Hydroxyl-Funktion den geladenen Halogenidionen und Ammoniumkopfgruppen zugewandt ist. Allerdings können die Kristallstrukturen nur bedingt mit den Compositen verglichen werden. So wird bei den Compositen mit *H*-Aggregation davon ausgegangen, dass alle Tensidmoleküle miteinander wechselwirken und ein Exciton ausbilden können, unabhängig von ihrer Orientierung. Wie aus Abbildung 4-37 und Abbildung 4-38 deutlich wird, ist dies bei den reinen Tensiden offensichtlich nicht der Fall. In diesem System bilden sich nur sortenreine Molekülstapel aus und die Orientierung der Azotenside ist augenscheinlich ein wichtiges Kriterium für die Frage, ob es zu π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen kommt oder nicht.

Vergleicht man die Neigungswinkel, die die Tensidmoleküle in den Stapeln relativ zu ihrer Molekülverbindungsline einnehmen, so stellt man fest, dass sie beim $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ und bei der α -Modifikation des $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ praktisch gleich sind (30° beziehungsweise 28°). Etwas größer ist der Unterschied zum β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$, bei dem $\alpha = 36^\circ$ beträgt. Wasser- und methanolhaltiges Azotensid unterscheidet sich demnach zwar darin, dass bevorzugt Doppel- oder Monoschichten ausgebildet werden. Aus spektroskopischer Sicht handelt es sich allerdings in allen Fällen um *J*-Aggregate (*H*-Aggregate bedingen Neigungswinkel $> 50^\circ$). Dass sich das Verhalten der Azofarbstoffe im reinen tensidischen System in diesem Punkt so deutlich von der Situation in den Compositen unterscheidet, kann nur am Fehlen der silicatischen Matrix liegen. Vermutlich kann dieses Tensid bei einem Neigungswinkel von etwa 30° besonders starke, attraktive π - π -Wechselwirkungen

ausbilden. Das freie Tensid hat nun ohne Behinderung durch eine Matrix die Möglichkeit, zuerst Keime und schließlich Kristalle zu bilden, in denen diese Bedingung erfüllt ist. Anders scheint die Situation in den Composit-Materialien zu sein. Während der Synthese kann das System noch zu einem sehr hohen Maß auf die π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Einheiten eingehen: Es bilden sich zwischen den Silica-Schichten Tensiddoppelschichten aus, in denen die Tensidmoleküle einen bevorzugten Neigungswinkel einnehmen. Durch Behandlung des *as synthesized*-Composites mit Alkoholdampf kommt es zur Umwandlung der Doppel- in eine Monoschicht. Durch die silicatische Matrix, an der die Azotenside über ihre Kopfgruppe vermutlich recht fest gebunden sind, wird jedoch verhindert, dass sich ausschließlich Molekülstapel mit Tensiden gleicher Orientierung ausbilden können. Als Folge dieser Beschränkung ist das Tensidaggregat gezwungen eine Anordnung einzunehmen, die trotzdem eine möglichst gute Überlappung der π -Systeme und damit einen möglichst hohen Energiegewinn ermöglichen. Offensichtlich ist dies nur möglich, wenn die Azotenside Stapel bilden, unabhängig von der Orientierung der einzelnen Moleküle und mit einem Neigungswinkel von ungefähr 60° .

4.2.7 Der Mechanismus des chemischen Schaltens

Aus den geschilderten Beobachtungen und Untersuchungen lassen sich genug Hinweise ableiten, die es erlauben, eine modellhafte Beschreibung der Vorgänge, die beim chemischen Schalten ablaufen könnten, zu formulieren. Dies soll in diesem Abschnitt erfolgen.

Neben den SDAs befinden sich in den interlamellaren Domänen solcher MCM-50-analoger Composite immer auch Wassermoleküle. Gemäß ihrer chemischen Natur ist zu vermuten, dass sie sich räumlich begrenzt in der Nähe der polaren Oberflächen der Silica-Schichten und der Ammoniumkopfgruppen der Tenside aufhalten (Abbildung 4-41a). Wird ein Azotensid-Silica-Composit Alkoholdämpfen ausgesetzt, so nimmt es Alkoholmoleküle auf, die die Wassermoleküle - zumindest teilweise - aus dem Composit verdrängen (Schritt 1). Wie die Wassermoleküle dürften sich auch die Alkoholmoleküle bevorzugt im Bereich der tensidischen Kopfgruppen aufhalten. Dabei

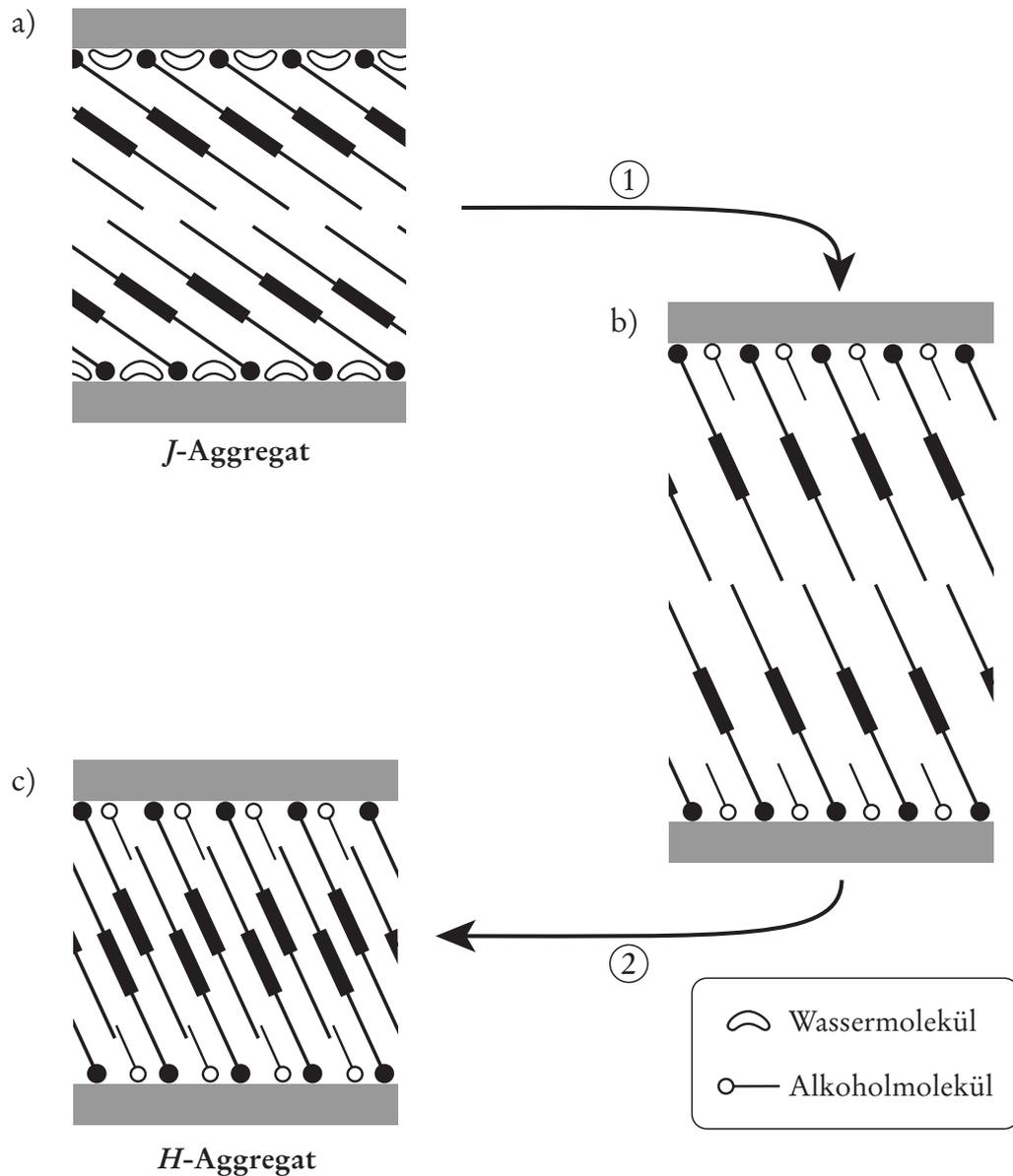


Abbildung 4-41: Modell der Abläufe beim chemischen Schalten lamellarer Azotensid-Silica-Composite durch Behandlung mit Alkoholdämpfen.

orientieren sie sich so, dass sich ihre Hydroxylgruppen nahe der Silica-Oberfläche befinden, die unpolaren Alkylschwänze jedoch in das ebenfalls hydrophobe Tensidaggregat ragen (Abbildung 4-41b). Bei Schichtsilicaten, in die zuvor durch Ionenaustausch einfache Trimethylammoniumtenside eingelagert wurden, bewirkt die Behandlung mit Alkoholen das Aufrichten der ehemals flach zwischen den Silicatschichten

liegenden Tensidmoleküle. Ein solcher Vorgang kann entsprechend auch hier vermutet werden, wobei darüber, wie stark sich die Tensidmoleküle dabei aufrichten, nur spekuliert werden kann (noch Abbildung 4-41b). Aufgrund zweier unterschiedlicher Überlegungen stellt dieses Aufrichten auf jeden Fall eine schwere Störung der π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten der Azotenside dar. Wenn starke Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen der Tenside und der Silica-Oberfläche angenommen werden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Azotenside während des aufrichtens nicht wesentlich verschieben können. Das bedeutet aber auch, dass die Abstände zwischen den aromatischen Einheiten der Azofarbstoffe bei größeren Neigungswinkeln der Moleküle drastisch zunehmen. Möglicherweise werden auf diese Weise die energetisch sehr günstigen π - π -Wechselwirkungen abgeschwächt, wenn sie nicht sogar gänzlich verloren gehen. Gleiten die einzelnen Tensidschichten ineinander (Schritt 2), verkürzen sich die Abstände zwischen den π -Systemen wieder und es können sich erneut günstige Wechselwirkungen ausbilden (Abbildung 4-41c).

Es ist aber auch denkbar, dass nicht der Abstand zwischen den Phenylringen das entscheidende Kriterium ist, sondern ihre Orientierung zueinander. Wie aus den Einkristallstrukturen des Azotensides C_6AzoC_3TMABr hervorgeht, liegen in den Molekülstapeln die Azobenzoleinheiten zweier benachbarter Tenside nicht vollständig übereinander. Die Tensidmoleküle nehmen dort Neigungswinkel von etwa 30° ein, was dazu führt, dass jeweils nur ein Ring des einen Moleküls mit einem Ring des Nachbarmoleküls miteinander überlappt. Offensichtlich handelt es sich hierbei um einen energetisch besonders günstigen Zustand, denn eine vergleichbare Situation liegt auch in Azotensid-Silica-Compositen mit *J*-Aggregation vor. Werden die Tensidmoleküle dort durch die Aufnahme von Alkoholmoleküle dazu gezwungen, größere Neigungswinkel einzunehmen, so verschlechtert sich dieser Zustand: Im Extremfall - wenn der Neigungswinkel 90° beträgt und die Tensidmoleküle damit senkrecht stehen - sind die Azobenzoleinheiten der Tenside vollständig deckungsgleich. Dadurch nehmen die repulsiven Kräfte zwischen den π -Systemen drastisch zu. Diesem sehr ungünstigen Zustand kann das System nur entgehen, wenn das Tensidaggregat von einer Doppel- in eine Monoschicht übergeht. In Compositen, in denen die Azotenside Monoschichten ausbilden, werden in der Regel Neigungswinkel von etwa 60° beobachtet. Unter diesen Bedingungen können die Azobenzoleinheiten der

Tensidmoleküle wieder versetzt zueinander vorliegen, was die attraktiven π - π -Wechselwirkungen zwischen ihnen begünstigt. Unabhängig davon, welche der beiden Überlegungen zutreffender ist, kann festgehalten werden, dass den Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Azobenzolgruppen die entscheidende Rolle beim Phänomen des chemischen Schaltens zukommt.

Dass bereits Methanol in der Lage ist, ein Aufrichten der Tensidmoleküle zu bewirken, ist bemerkenswert. So dürften die Methylgruppen der Alkohole die Trimethylammoniumkopfguppen der Tenside - wenn überhaupt - nur leicht überragen und deshalb nur wenig in den Bereich der tensidischen Alkylspacer hineinreichen. Offensichtlich reicht dieser geringe Einfluss auf die Spacer jedoch aus, damit sich die Azotenside aufrichten. Dass Alkyltrimethylammoniumtenside in Schichtsilicaten mit Ethanol aufgequellt werden können, zeigten LAGALY und WEISS; Methanol wurde von ihnen allerdings nicht auf diese Fähigkeit hin überprüft.¹⁶⁹

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Dampfdruckabhängigkeit des chemischen Schaltens zeigten, dass identische Mengen Propanol und Pentanol aufgenommen werden müssen, um den Wechsel vom *J*- zum *H*-Aggregat zu bewirken. Es muss demnach zum Schalten - unabhängig vom Alkohol - ein Grenzverhältnis Alkohol/Tensid überschritten werden, das sich auf etwa 0.2 beläuft. Dabei handelt es sich allerdings um einen Mittelwert über das gesamte Composit. Um im Inneren der Composite wirken zu können, müssen die Alkoholmoleküle seitlich in die Schichten der lamellaren Composit-Partikel eindringen. Je tiefer die Alkoholmoleküle in die Schichten vordringen, desto stärker wird ihr Vorankommen durch Diffusion kontrolliert. Deshalb kann vermutet werden, dass der Alkoholgehalt am Rande der Composit-Partikel sehr viel höher ist als im Inneren und damit auch das Alkohol/Tensid-Verhältnis. Sind genug Alkoholmoleküle im Randbereich der Partikel in die Schichten eingedrungen, so werden dort die Tensidmoleküle gezwungen, sich aufzurichten. Dieses Aufrichten dürfte sich im Folgenden in der Art eines umgekehrten Domino-Effektes auch auf die inneren Tensidmoleküle ausbreiten, wodurch das gesamte Tensidaggregat im Composit-Partikel geschaltet wird.

Die Vorstellung, dass die Alkoholmoleküle nicht gleichmäßig in den Composit-Partikeln verteilt wirken, sondern in erster Linie an den Rändern, vermag auch zu erklären, warum bei Alkoholen mit längeren Alkylketten ein niedrigerer Dampfdruck

nötig ist, damit die gleiche Menge Alkohol vom Composit aufgenommen wird, als es bei Alkoholen mit kürzerem Alkylschwanz der Fall ist. Wäre es für das chemische Schalten von Nöten, dass die Alkoholmoleküle tief in die Schichten eindringen müssten, so wären Alkohole mit längeren Kohlenstoffketten aufgrund der erschwerten Diffusion durch das Tensidaggregat sicherlich benachteiligt. Wenn das Schalten jedoch vor allem vom Rand der Composit-Partikel ausgeht, so kommt hier der Vorteil zum Tragen, dass höhere Alkohole stärkere *van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit den Alkylketten der Tenside eingehen können. Entsprechend dürfte die Adsorption von Pentanolmolekülen leichter erfolgen als die von Propanolmolekülen. Durch die bevorzugte Aufnahme längerer Alkohole wird deren geringerer Dampfdruck offensichtlich kompensiert.

4.3 Mesostrukturierte Silica-Filme

Damit das Phänomen des chemischen Schaltens auf irgendeine Weise genutzt werden kann, wäre es von Vorteil, die Azotensid-Silica-Composite in einer Form herzustellen, in der sie zusätzlich zur Mesostruktur eine geordnete makroskopische Morphologie aufweisen. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 erwähnt wurde, geht der Übergang vom *J*- zum *H*-Aggregat mit einer Abnahme des Schichtabstandes von 10-20 % einher. Gelänge es mit der Hilfe von Azotensiden lamellar strukturierte Silica-Filme herzustellen, so könnte der Schaltvorgang eine deutlich messbare Verkleinerung beziehungsweise Vergrößerung der Dicke solcher Filme bewirken. Eine denkbare Anwendung solcher Filme ist die einer „Nano-Hebebühne“ (Abbildung 4-42).

Um solche mesostrukturierten Silica-Filme zu synthetisieren, wurde das Verfahren der Tauchbeschichtung verwendet (siehe auch Kapitel 2.2.1.3). Ein nicht unwesentlicher Unterschied zwischen der klassischen Autoklavensynthese und der Methode der Tauchbeschichtung besteht im pH-Wert, bei dem die Synthesen erfolgen. Bei der hydrothermalen Syntheseroute wird mit Kalilauge, also im alkalischen System, gearbeitet. Bei der Tauchbeschichtung dagegen kommen saure Synthesegle zum Einsatz, eine Tatsache, die für gewöhnliche Trimethylammoniumtenside nicht von größerer Bedeutung ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Azotensiden besteht jedoch die

Gefahr, dass die Stickstoffatome der Azogruppe unter den sauren Reaktionsbedingungen protoniert werden. Eine solche Protonierung würde allerdings mitten im ansonsten unpolaren Molekülteil des Tensides eine positive Ladung etablieren, wodurch der amphiphile Charakter des Moleküls stark beeinflusst, im ungünstigsten Fall sogar aufgehoben werden könnte. Aus diesem Grund erfolgte im Vorfeld der Tauchbeschichtungsexperimente eine Untersuchung, in der überprüft wurde, ab welchem pH-Wert mit einer Protonierung der Azogruppe zu rechnen ist.

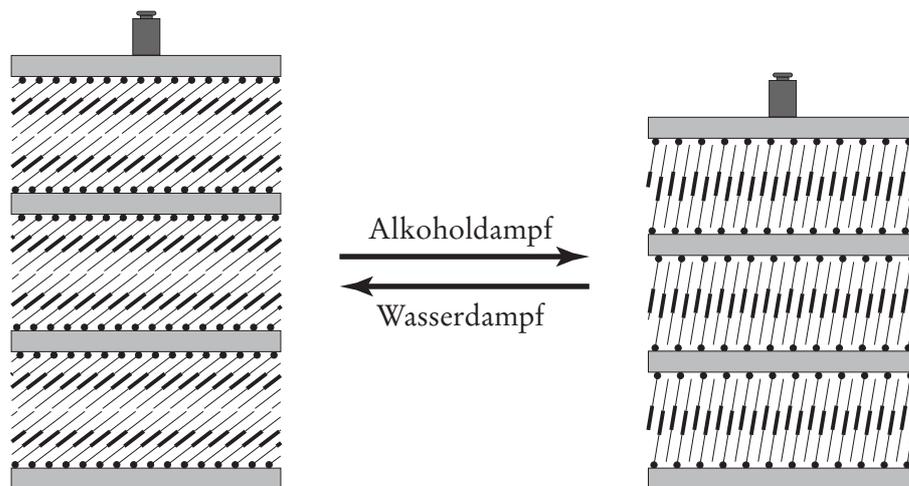


Abbildung 4-42: Schematische Darstellung der Anwendung eines lamellar strukturierten Silica-Filmes als Nano-Hebebühne.

4.3.1 Voruntersuchungen zur Protonierung der Azobenzolgruppe

Wie in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben wurde, verändert die Protonierung der Azobenzoleinheit dessen spektroskopische Eigenschaften drastisch. So zeichnet sich das UV-vis-Spektrum des protonierten Azobenzols dadurch aus, dass die Bande des $n-\pi^*$ -Übergangs eine Blauverschiebung, die Bande des $\pi-\pi^*$ -Übergangs jedoch eine Rotverschiebung erfährt (Abbildung 2-13).

Um das Verhalten der Azotenside unter Einfluss von Protonen UV-vis-spektroskopisch untersuchen zu können, wurde eine ethanolische Mutterlösung des Azotensides C_6AzoC_4TMABr angesetzt. Des Weiteren wurde Salzsäure mit unterschiedli-

cher HCl-Konzentration hergestellt und mit der Tensidlösung vermischt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die zu vermessende Probe in allen Fällen aus einem Drittel ethanolischer und zwei Drittel wässriger Lösung bestand. Auf diese Weise konnten Azotensidlösungen mit pH-Werten zwischen 3.4 und 0.1 bereitgestellt und vermessen werden. Wie in Abbildung 4-43 gut zu erkennen ist, dominieren selbst beim niedrigsten eingestellten pH-Wert die π - π^* - und die n - π^* -Banden des unprotonierten Tensides die Spektren. Erst bei pH-Werten ≤ 0.7 tritt im Bereich von etwa 510 nm eine kleine Bande auf, die dem π - π^* -Übergang der protonierten Spezies zuzuordnen ist. Um den Säuregehalt noch weiter zu erhöhen, wurden der letzten Probe drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt, so dass ein geschätzter pH-Wert von -0.7 erreicht wurde. Selbst unter diesen Bedingungen ist der Protonierungsgrad des Azotensides jedoch offensichtlich sehr gering.

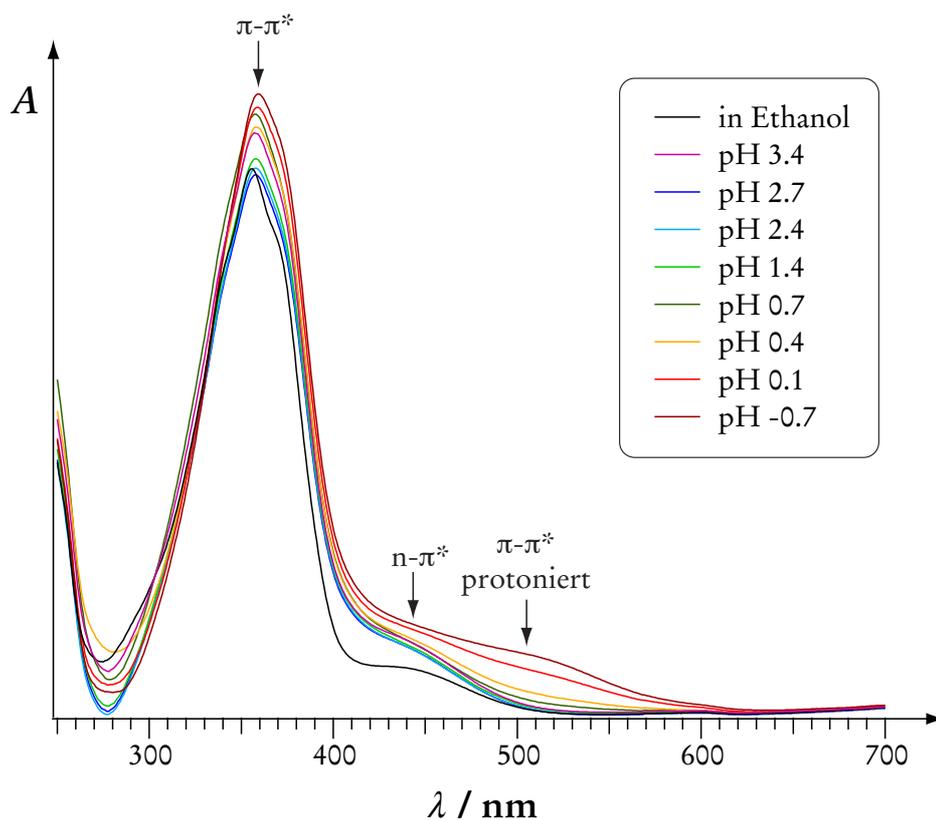


Abbildung 4-43: UV-vis-Spektren von Lösungen des Azotensides C_6AzoC_4TMABr bei unterschiedlichen pH-Werten.

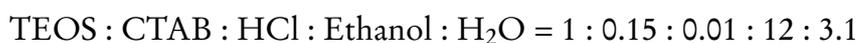
Denkbar wäre, dass der geringe Protonierungsgrad mit einer Mizellenbildung der Azotenside in dem ethanolisch/wässrigen Medium zusammenhängt, die eine mögliche Protonierung der Azogruppe verhindert. Eine solche Mizellenbildung sollte sich jedoch durch eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums äußern (Kapitel 2.4), die aber nicht beobachtet wird und deshalb ausgeschlossen werden kann. Vielmehr scheint es so, dass die Stickstoffatome der Azogruppe - zumindest die in Azobenzolen - eine geringere Basizität aufweisen, als man erwarten könnte. Diese Beobachtung konnte auch RAU machen, der für das Azobenzolmolekül in 33 %iger Schwefelsäure ($\text{pH} \approx -1$) einen Protonierungsgrad von lediglich 0.5 ermittelte.¹²¹

Da der pH-Wert in den für die Tauchbeschichtungen verwendeten Synthesegelen ungefähr im Bereich von 2 liegt (Ansatz nach WIRNSBERGER $\text{pH} = 1.9$, nach BRINKER $\text{pH} = 2.7$), ist gemäß dieser Ergebnisse mit keinen Beeinträchtigungen bezüglich der Amphiphilie der Azotenside zu rechnen.

4.3.2 Synthese der mesostrukturierten Silica-Filme

4.3.2.1 Tauchbeschichtung nach WIRNSBERGER

Um bei der Herstellung von mesostrukturierten Silica-Filmen erste Erfahrungen sammeln zu können, ohne dabei größere Mengen des selbsthergestellten Azotensides zu „verschwenden“, wurde bei den ersten Ansätzen Hexadecylammoniumbromid (CTAB) als SDA eingesetzt. Gut strukturierte Filme konnten bei einer Zusammensetzung des Synthesegels von



hergestellt werden; das entsprechende Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 4-44 dargestellt. Um das Diffraktogramm aufzunehmen, wurde das STOE StadiP-Diffraktometer mit θ - θ -Geometrie verwendet, wobei der Silica-Film auf dem Glasobjektträger in Reflexion vermessen wurde (siehe Kapitel 3.3.5.1). Dies gilt für alle folgenden Diffraktogramme, die von den intakten Filmen in Reflexion erstellt wurden.

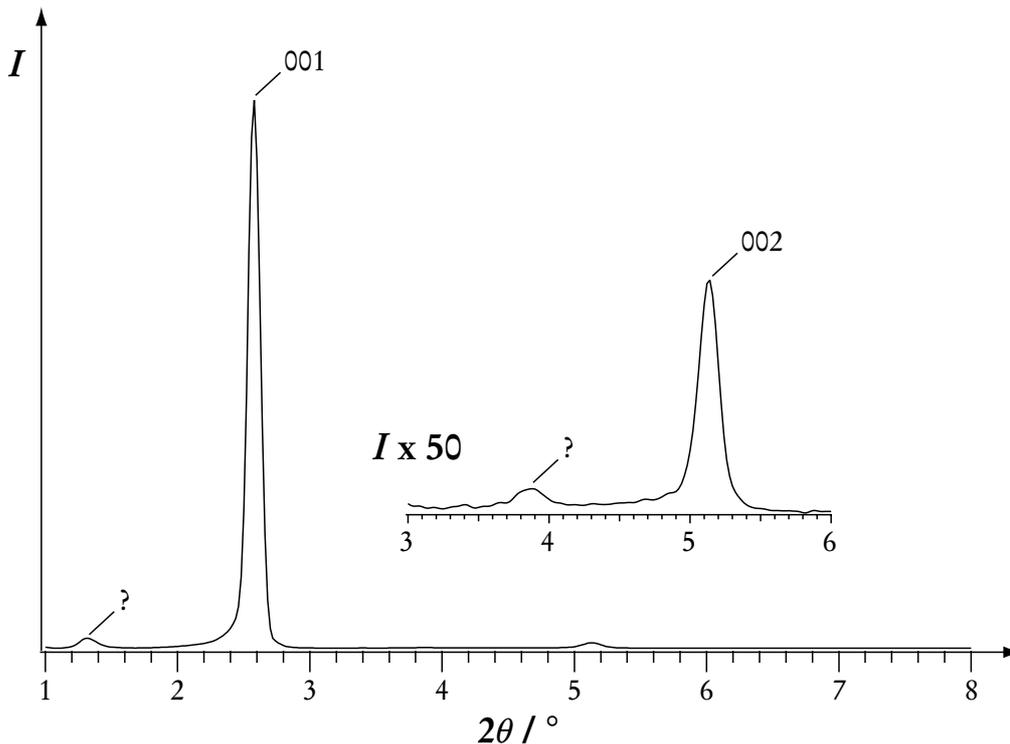


Abbildung 4-44: Röntgendiffraktogramm eines lamellaren CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER; die Messung erfolgte in Reflexion); 00 l -Reflexe sind indiziert.

Wie zu erkennen ist, treten bei Beugungswinkeln von $2.58^\circ 2\theta$ und $5.13^\circ 2\theta$ zwei Reflexe auf, die lamellar indiziert werden können. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass ein lamellar strukturierter Silica-Film vorliegt, mit einem Schichtabstand d von 34.3 \AA . Darüber hinaus sind weitere Reflexe bei Beugungswinkeln von $1.31^\circ 2\theta$ beziehungsweise $3.87^\circ 2\theta$ zu beobachten, deren Herkunft nicht geklärt ist. Vor allem der erste der beiden besagten Reflexe tritt sehr häufig in den Diffraktogrammen solcher Silica-Filme auf. Besonders bemerkenswert ist daran, dass sich alle vier Reflexe zusammen als 00 l -Serie indizieren lassen. Die entsprechende lamellare Silica-Phase würde jedoch einen Schichtabstand von etwa 68 \AA aufweisen, was für das CTAB-Silica-System sehr ungewöhnlich wäre und einen viel zu hohen Wert darstellen würde. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei um eine Art Überstrukturreflexe handelt. Denkbar ist allerdings auch ein methodenbedingtes Auftreten dieser Reflexe. So wurden die Diffraktogramme an einem einfachen θ - θ -Diffraktometer in Reflexion gemessen. Gerade für die Untersuchung von

dünnen Filmen gibt es jedoch Zusatzeinrichtungen, die die Messung im streifenden Einfall ermöglichen, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen. Interessant wäre es, zu überprüfen, ob die Reflexe bei $1.31^\circ 2\theta$ beziehungsweise $3.87^\circ 2\theta$ auch in den entsprechend erstellten Diffraktogrammen auftauchen.

Im Gegensatz zu einer pulverförmigen Probe kann bei Filmen auch eine hexagonale Phase nicht von vornherein ausgeschlossen werden. So kann ein identisches Reflexmuster beobachtet werden, wenn die Kanäle der hexagonalen Phase parallel zum Träger ausgerichtet sind, das in einem solchen Fall jedoch den $h00$ -Reflexen zugeordnet werden muss. Eine sichere Unterscheidung ist allerdings nach der Calcination der Filme möglich. In diesem Beispiel war der Silica-Film nach der thermischen Behandlung (sechs Stunden bei 350°C) röntgenamorph, weshalb eine hexagonale Mesostruktur als weniger wahrscheinlich angesehen werden kann.

Wie bereits erwähnt, wurde das oben diskutierte Diffraktogramm angefertigt, indem der Silica-Film zusammen mit dem Träger in Reflexion vermessen wurde. Die nach der Methode nach WIRNSBERGER hergestellten Filme sind jedoch ausreichend dick, dass darüber hinaus die Möglichkeit besteht, sie mit Hilfe eines Skalpell vom Träger abzukratzen und das dabei entstehende Pulver zusätzlich in Transmission zu messen, was auch in diesem Fall geschah. Das auf diese Weise erzeugte Diffraktogramm unterscheidet sich deutlich von dem obigen (Abbildung 4-45). So zeigt es keine Ähnlichkeit mit den Diffraktogrammen, die gewöhnlich bei lamellaren Systemen beobachtet werden können. Dieser Eindruck wird dadurch verstärkt, dass sich die Reflexe auch nicht lamellar indizieren lassen. Ein Vergleich des Diffraktogrammes mit den Beugungsmustern anderer bekannter Mesostrukturen zeigt eine starke Ähnlichkeit mit dem MCM-48; in der Tat lassen sich die Reflexe auch kubisch indizieren. Dazu muss jedoch angemerkt werden, dass die Indizierung des 400- und des 322-Reflexes nicht unproblematisch ist. Dies liegt vor allem daran, dass beim MCM-48 im entsprechenden Winkelbereich mehrere, schwache Reflexe dicht nebeneinander auftreten, die nur in qualitativ hochwertigen Diffraktogrammen aufgelöst werden können. Diese Güte konnte in diesem Fall jedoch schon allein deshalb erreicht werden, da für die Messung nur eine äußerst geringe Substanzmenge zur Verfügung stand. Auch dürfte die Strukturierung der Phase aufgrund der Herstellungsmethode eher mangelhaft sein. Die intensivsten Reflexe in diesem Winkelbereich sind der 400- und der 322-Reflex, so dass sie auch für die Indizierung verwendet

wurden. Die Lage der einzelnen Reflexe nebst ihrer Indizierung ist in Tabelle 4-6 angegeben, genauso wie die anhand dieser Abgaben berechneten Gitterkonstanten. Wie zu erkennen ist, liegen die Gitterkonstanten, die über die jeweiligen Reflexe ermittelt wurden, recht gut beieinander. Eine Ausnahme stellt der aus dem 322-Reflex berechnete Wert für a dar, der recht stark von den anderen abweicht. Dieser Reflex ist allerdings auch nur sehr schwach, dafür aber sehr breit, wodurch allein die Bestimmung des Maximums stark fehlerbehaftet ist.

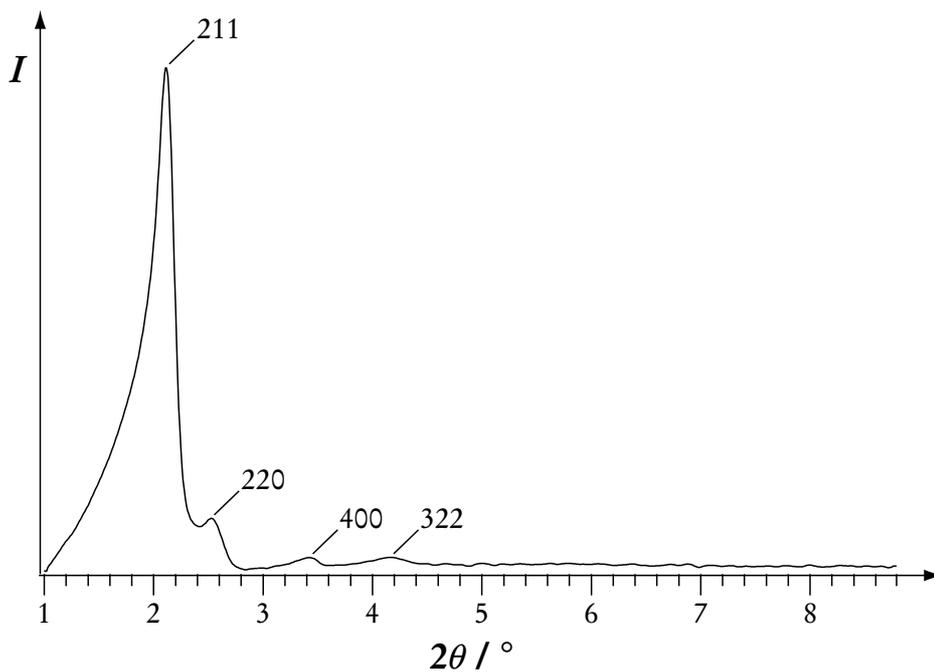


Abbildung 4-45: Pulverdiffraktogramm eines vom Träger gekratzten CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER; aufgenommen in Transmission); die Indizierung der Reflexe ist angegeben.

Tabelle 4-6: Indizierung der kubischen Silica-Phase und Berechnung der Gitterkonstanten a .

Reflex	d -Wert	Gitterkonstante a	Mittelwert
211	41.7 Å	102.2 Å	97.8 Å
220	34.9 Å	98.7 Å	
400	25.8 Å	103.1 Å	
322	21.2 Å	87.3 Å	

Dass die Messung des Filmes in Reflexion einen lamellaren Aufbau zeigt, die Messung in Transmission dagegen einen kubischen, muss dahingehend interpretiert werden, dass die lamellare Phase des Silica-Filmes auf dem Objektträger durch die mechanische Belastung beim Abkratzen in eine kubische Phase umgewandelt wurde. Dabei handelt es sich nicht um eine einmalige Beobachtung; der Befund ist reproduzierbar. Die in diesem Kapitel behandelten Filme wurden nach dem Vortrocknen im Exsikkator lediglich bei 60 °C thermisch nachbehandelt, um ein Reißen der Filme zu verhindern. Der Sinn dieser Nachbehandlung besteht darin, die Kondensation des Silica-Gerüsts voranzutreiben. Offensichtlich ist der Kondensationsgrad beim Silica nach dem Tempern bei dieser relativ niedrigen Temperatur aber noch sehr gering und das Gerüst noch entsprechend flexibel. Auch BRINKER beobachtete bei durch Tauchbeschichtung hergestellten Silica-Filmen die Umwandlung einer lamellaren in eine kubische Phase. Allerdings erfolgte sie dort nicht unter Einfluss mechanischer Kräfte, sondern bei der Calcination des schichtförmig aufgebauten *as synthesized*-Filmes.¹⁵⁵

Bei Raumtemperatur ist das bei dieser Methode verwendete Synthesegel nur sehr eingeschränkt lagerfähig. Offensichtlich schreitet die Kondensation des Silicats zunehmend fort, so dass sich rasch größere Oligomere oder Einheiten bilden, die nicht mehr so flexibel zum Aufbau geordneter Strukturen verwendet werden können. Bereits nach wenigen Stunden Lagerung verschlechtert sich die Qualität der erhaltenen Filme, was sich vor allem in einer Abnahme der Reflexintensitäten zeigt. In Abbildung 4-46 sind zwei Diffraktogramme von Silica-Filmen gezeigt, für die ein Synthesegel verwendet wurde, das zuvor für 17 beziehungsweise 46 Stunden im Exsikkator aufbewahrt wurde (die Zusammensetzung des Synthesegels war wie oben genannt).

Das Diffraktogramm von einer Probe, deren Synthesegel 17 Stunden gelagert wurde (Abbildung 4-46a), zeigt noch einen recht starken 001-Reflex der lamellaren Silica-Phase sowie einen schwachen 002-Reflex der gleichen 00l-Serie. Darüber hinaus treten schwächere Signale im Bereich kleinerer Winkel auf, die sich als „Buckel“ in der linken Flanke des 001-Reflexes bemerkbar machen. Auch im Bereich größerer Winkel können in diesem Diffraktogramm zusätzliche Reflexe beobachtet werden, von denen zwei eindeutig dem kristallinen Hexadecyltrimethylammoniumbromid zugeordnet werden können. Wird das Synthesegel erst nach 46 Stunden zur Tauchbeschichtung verwendet, so zeigt das Diffraktogramm des Silica-Films einen recht

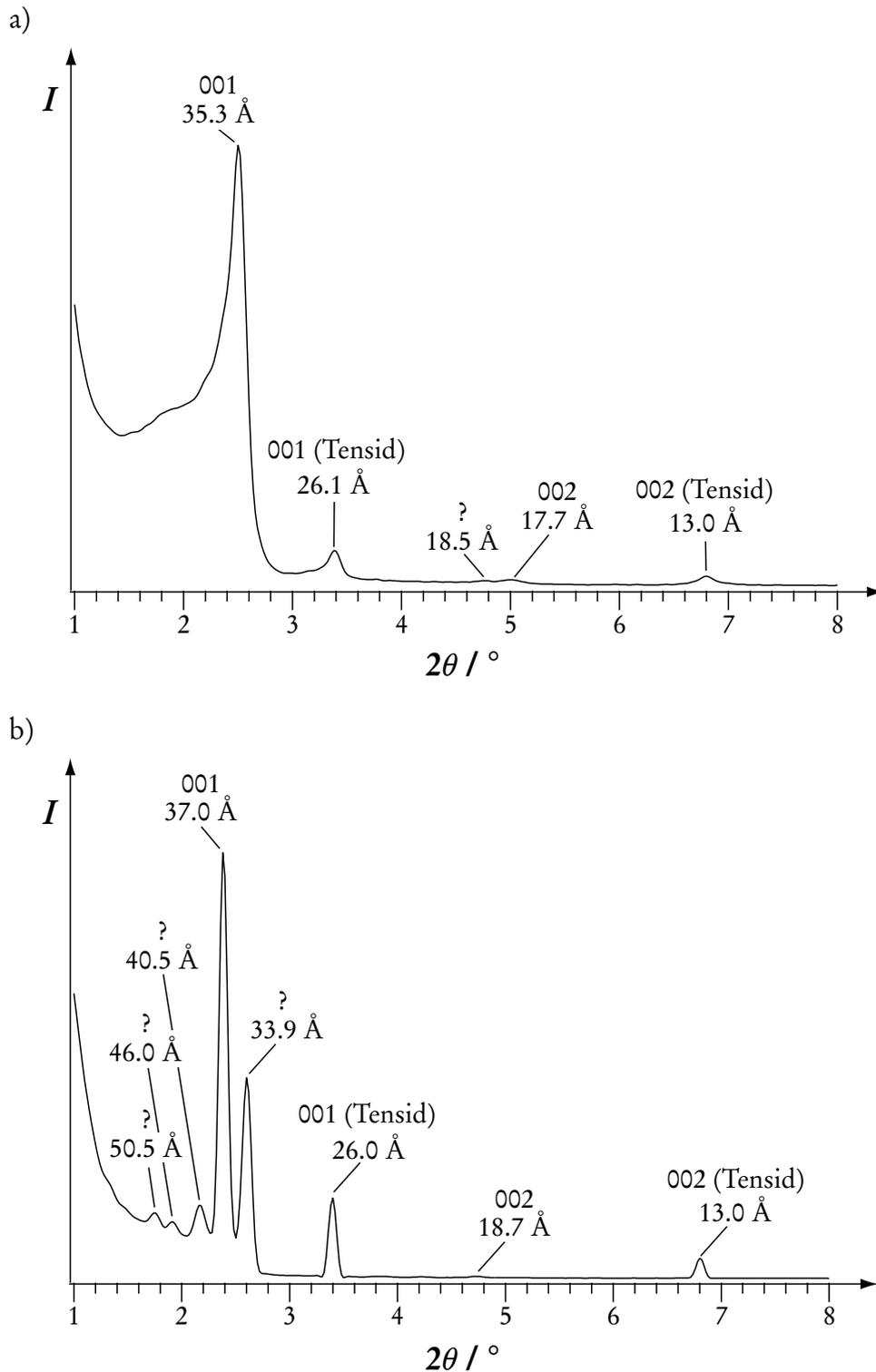


Abbildung 4-46: Diffraktogramme von CTAB-Silica-Filmen (nach WIRNSBERGER), bei denen das Synthesegel für 17 (a) beziehungsweise 46 Stunden (b) gealtert wurde. Die d -Werte der Reflexe sind angegeben sowie deren Indizes, sofern möglich.

komplizierten Aufbau an (Abbildung 4-46b). Wie schon nach 17 Stunden sind die Intensitäten der Reflexe recht schwach. Auch können noch die beiden Reflexe bei 37.0 \AA und 18.7 \AA der 00l-Serie des lamellar strukturierten Silicas zugeordnet werden. Des Weiteren treten im Bereich von 1.5 bis $2.8 \text{ }^\circ 2\theta$ mehrere Reflexe auf, deren Zuordnung nicht möglich ist. Auffällig ist, dass die schon aus Abbildung 4-46a bekannten 001- und 002-Reflexe, die durch auskristallisiertes SDA verursacht werden, relativ zu den übrigen Reflexen an Intensität gewonnen haben. Ganz offensichtlich verhindert die fortgeschrittene Kondensation des Silicas, dass die gesamte Menge an Tensid in den Composit-Film eingebaut wird. Entsprechend kristallisiert der SDA beim Trocknen des Filmes separat aus.

Neben der Strukturierung auf der Ångström-Skala stellt auch die Güte der Beschichtung ein wichtiges Kriterium für die Bewertung der Qualität solcher Filme dar. Idealerweise sollen sie möglichst homogen das gesamte Substrat bedecken und keinerlei Risse oder andere Störungen enthalten. Als eine schnelle und effektive Analysemethode, um die Morphologie solcher Beschichtungen zu überprüfen, bietet sich hierfür die Lichtmikroskopie an. Dies gilt vor allem, wenn optisch transparente Trägermaterialien - wie in dieser Arbeit Objektträger aus Glas - Verwendung finden. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wurden die Träger außer durch eine Reinigung mit organischen Lösungsmitteln nicht weiter vorbehandelt. Trotzdem hafteten die Filme auf dem Großteil der Glasoberflächen sehr gut. Auch zeigten sich keinerlei Risse oder größere Störungen. Mit bloßem Auge konnte man jedoch senkrecht zur Ziehrichtung leichte Absätze erkennen, die wohl durch ungleichmäßige Ziehgeschwindigkeiten verursacht wurden. Des Weiteren konnten mit Hilfe der Mikroskopie auch kleinere Inhomogenitäten ausgemacht werden, vor allem in den Randbereichen der beschichteten Flächen. So wurden die Objektträger nie vollständig beschichtet, da im oberen Bereich die Halteklemmen angebracht waren. Gerade an der Grenze zwischen dem beschichteten und dem nicht beschichteten Glas ist die Qualität des Filmes eher mäßig. So sieht man in Abbildung 4-47 sehr gut, dass der Film nicht auf gerader Front beginnt. Vielmehr stellt sich ein Bild dar, das an einen Küstenstreifen mit Flussmündungen erinnert. Die Einbuchtungen in der Filmfront verlaufen dabei parallel zur Ziehrichtung des Trägers. Dieses Muster ist sehr wahrscheinlich auf ein ungleichmäßiges Abperlen der Reaktionsmischung beim Herausziehen des Trägers aus dem Synthesegel zurückzuführen.

Auch an den Rändern der Glaträger traten Inhomogenitäten auf. Vor allem an dem sich in Zugrichtung unten befindlichen Rand schien der Silica-Film deutlich dicker zu sein als in den übrigen Bereichen. Auch hierfür kann das Abperlverhalten des Synthesegels verantwortlich gemacht werden. So war schon in der Phase der Beschichtung, in der die Objektträger noch im Exsikkator hängend vortrockneten, zu erkennen, dass sich am unteren Rand der Träger Flüssigkeit ansammelte, die nicht mehr abtropfte. Diese Fehler in den Silica-Filmen könnten sich vermutlich durch zwei Maßnahmen zu einem Großteil verhindern lassen. Zum einen sollten die Versätze in den Beschichtungen ausbleiben, wenn das Herausziehen des Trägers aus dem Synthesegel mit gleichmäßiger Geschwindigkeit erfolgte. Realisierbar wäre dies durch eine Automatisierung, bei der das Herausziehen durch die Ansteuerung eines Schrittmotors erfolgt. Zum anderen könnte das Abperlverhalten des Synthesegels von den Objektträgern verbessert und vereinheitlicht werden, wenn die Glasoberfläche vor der Beschichtung angeätzt würde, beispielsweise mit konzentrierter Lauge oder Fluorwasserstoffsäure.

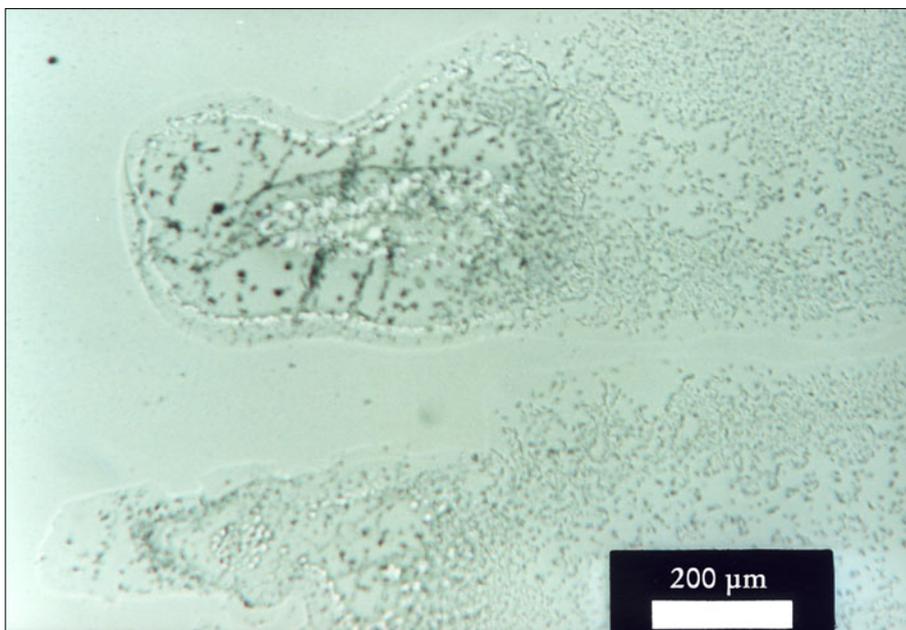


Abbildung 4-47: Lichtmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER): Übergang vom unbeschichteten (linker Rand) zum beschichteten Bereich. Die Zugrichtung des Trägers verlief bei der Beschichtung von rechts nach links.

Sehr häufig können in diesen Filmen Gebilde beobachtet werden, bei denen es sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um kleine Bläschen oder auch Löcher im Silica handelt. Je nach Bereich des Filmes treten diese eher vereinzelt auf, teilweise aber auch regelrecht geballt. Allerdings gelang es nicht, eine Ortsabhängigkeit und damit eine Gesetzmäßigkeit für ihr mehr oder weniger stark gehäuftes Auftreten zu erkennen. In Abbildung 4-48 ist der Ausschnitt eines Silica-Filmes zu sehen, in dem die Dichte der Bläschen beziehungsweise Löcher sehr hoch ist. Abbildung 4-49 zeigt die Gebilde in stärkerer Vergrößerung, so dass gut ihre Größe bestimmt werden kann. Sie bewegt sich demnach zwischen 1 μm und 5 μm .

Die besagten Gebilde können auch mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sichtbar gemacht werden. Dazu wurden etwa 1 cm^2 große Stücke aus den beschichteten Objektträgern herausgebrochen und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Gold bedampft. Letzteres war nötig, da sich die Proben ohne leitfähige Beschichtung zu stark aufluden und deshalb keine scharfen Aufnahmen möglich waren. Abbildung 4-50 zeigt eine repräsentative REM-Aufnahme: Der Silica-Film stellt sich als graue Fläche dar. Es ist gut zu erkennen, dass der Film nicht fehlerfrei ist, wobei vor allem schwarze Flecken unterschiedlicher Größe auffallen. Die Flecken sind dabei nicht gleichmäßig über die Fläche des Filmes verteilt: In der unten dargestellten Aufnahme ist zu erkennen, dass sie im linken Drittel eher selten, in den übrigen zwei Dritteln jedoch recht gehäuft auftreten. Da bei der Aufnahme dieser REM-Bilder rückgestreute Elektronen detektiert wurden (je heller, desto mehr Elektronen verlassen die Probe), kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den schwarzen Flecken um Löcher in dem Silica-Film handelt, aus denen die Elektronenaustrittsrates sehr gering ist. Eine Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 4-50 ist in Abbildung 4-51 dargestellt. Anhand dieser Aufnahme kann eine Größenverteilung der Löcher von etwa 0.5 μm bis 4 μm bestimmt werden; bei den oben beschriebenen, im Rahmen der lichtmikroskopischen Aufnahmen beobachteten Gebilden handelt es sich entsprechend um die Löcher, die sich hier als schwarze Flecken darstellen.

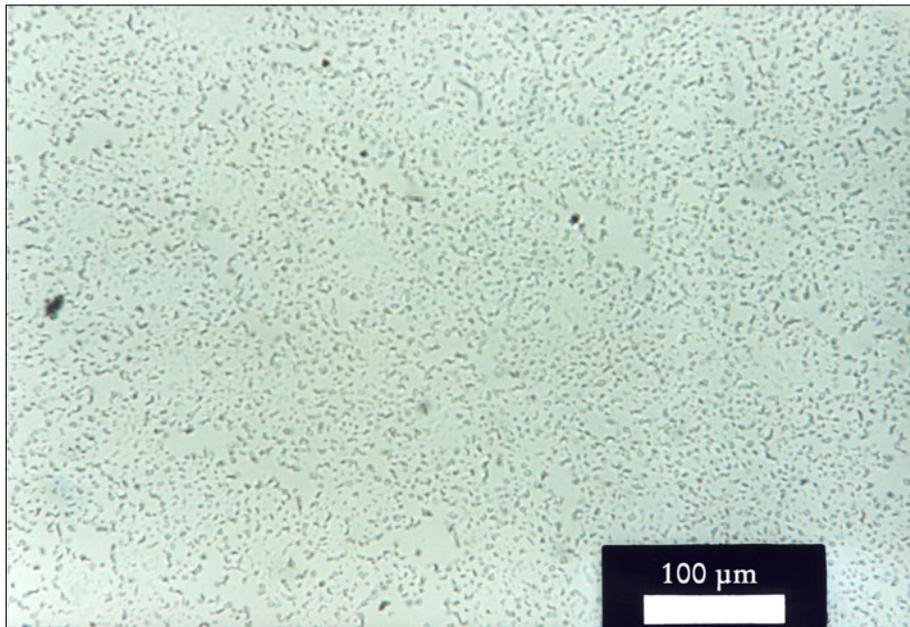


Abbildung 4-48: Lichtmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER): Gehäuftes Auftreten von Bläschen beziehungsweise Löchern.

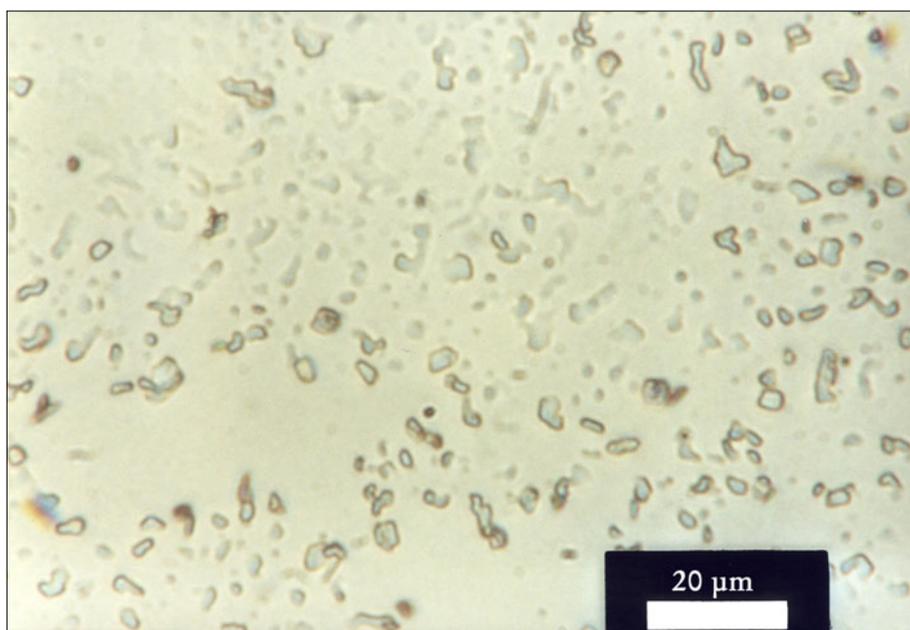


Abbildung 4-49: Lichtmikroskopische Aufnahme der Bläschen beziehungsweise Löcher im CTAB-Silica-Film (nach WIRNSBERGER), dargestellt in stärkerer Vergrößerung.

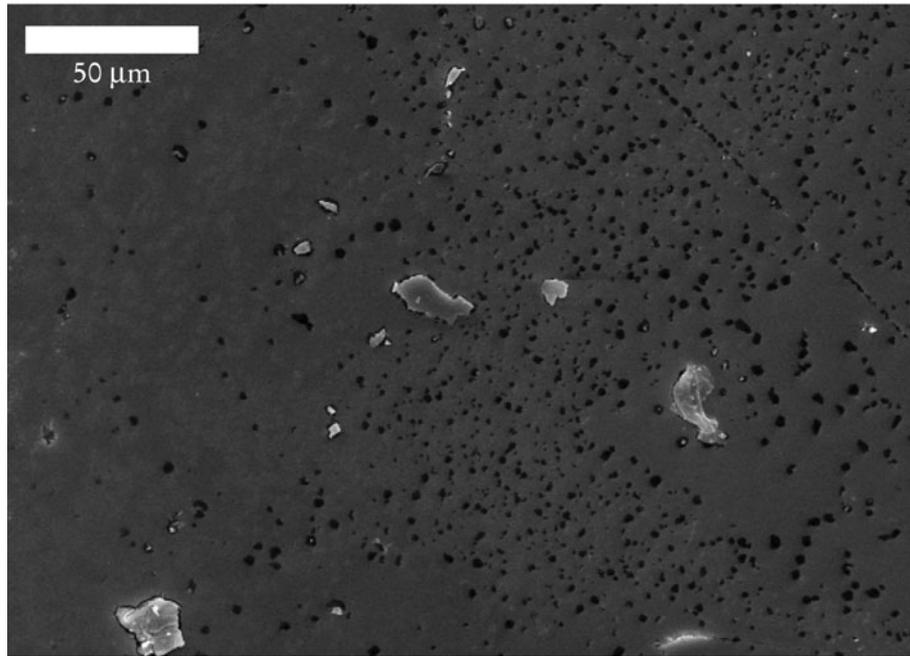


Abbildung 4-50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER).

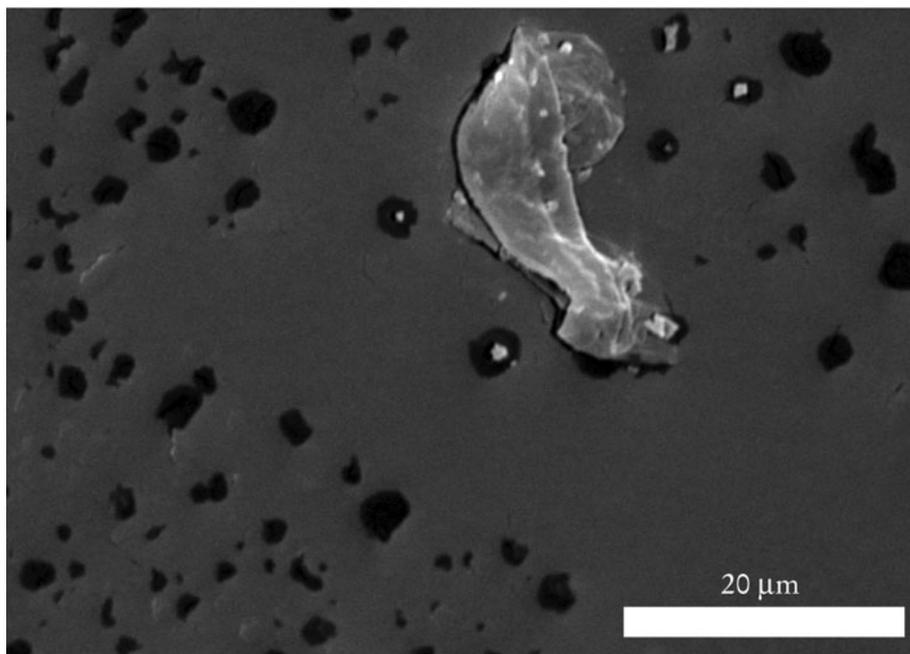


Abbildung 4-51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER): Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 4-50.

Der Grund für die Bildung dieser Löcher in den Filmen liegt vermutlich in der Viskosität des Synthesegels. Schon während sich die Silica-Schicht auf dem Trägermaterial bildet, verdunstet Lösungsmittel aus dem Gel. Dabei müssen die gasförmigen Wasserbeziehungsweise Ethanolmoleküle die zunehmend kondensierenden Silica-Schichten durchbrechen. Je höher die Viskosität des Synthesegels, desto unwahrscheinlicher ist es, dass sich der Film wieder vollständig schließt. Gemäß dieser Überlegungen kann ein relativ dicker Silica-Film vermutet werden. Es wurde auch versucht, mittels der Rasterelektronenmikroskopie die Dicke der auf den Objektträgern abgeschiedenen Filme zu bestimmen, was jedoch misslang. Neben den schwarzen Löchern sind in den REM-Aufnahmen auch helle Erhebungen zu erkennen. Dabei könnte es sich einerseits um Einschlüsse in der Silica-Beschichtung handeln, die sich schon während der Synthese gebildet haben. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Verunreinigungen handelt, die nachträglich auf den Film gelangten und erst bei der Bedampfung mit Gold eingeschlossen wurden.

Ziel der Tauchbeschichtungsexperimente war es, lamellar strukturierte Silica-Filme unter Verwendung von Azotensiden herzustellen, weswegen auch Beschichtungen mit dem Azotensid C_6AzoC_4TMABr durchgeführt wurden. Um Substanz zu sparen wurden der Azofarbstoff allerdings nicht sofort zu 100 % eingesetzt, sondern erst mit normalen Alkyltrimethylammoniumtensiden gemischt. Dabei wurde als einfaches Tensid das Octadecyltrimethylammoniumbromid (ODTAB) eingesetzt, da es eine vergleichbare Länge des Tensidschwanzes aufweist wie das C_6AzoC_4TMABr . Insgesamt wurden 2 Gewichtsprozent des ODTAB durch Azotensid ersetzt, woraus sich die folgende Zusammenstzung des Synthesegels ergab:



$$1 : 0.18 : 0.002 : 0.01 : 12 : 3.1.$$

Es zeigte sich jedoch, dass die Löslichkeit der in diesem Ansatz verwendeten Tenside spürbar schlechter ist als die des CTABs. So wurde das Synthesegel zwischen der Tensid- und der TEOS-Zugabe etwa zwei Stunden gerührt, damit sich das Tensidgemisch möglichst vollständig auflösen konnte. Sobald das Synthesegel jedoch etwas stehen gelassen wurde, zeigte sich auf dessen Oberfläche ein feiner Film ungelösten Tensides. Trotzdem wurde das Gel zur Beschichtung verwendet.

Abbildung 4-52 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme, die von dem erhaltenen Silica-Film angefertigt wurde. Der dargestellte Ausschnitt befand sich im oberen Bereich des Objektträgers, zeigt also den Teil des Silica-Filmes, der sich beim Rausziehen des Trägers aus dem Synthesegel zeitlich gesehen zuerst gebildet hat. Zu erkennen sind in erster Linie viele farblose sowie vereinzelt auch gelbe Gebilde, bei denen es sich um ODTAB- beziehungsweise Azotensidkristalle handelt. Denkbar wäre, dass sie bei der Trocknung des Synthesegels auskristallisiert sind. Da sie jedoch nur in diesem Bereich des Filmes derart gehäuft vorkommen, ist eher zu vermuten, dass die Kristalle schon in Form eines dünnen Feststofffilms auf der Oberfläche des Synthesegels vorlagen und sich beim Herausziehen des Glasträgers bevorzugt auf dem ersten Zentimeter des Träger abschieden.

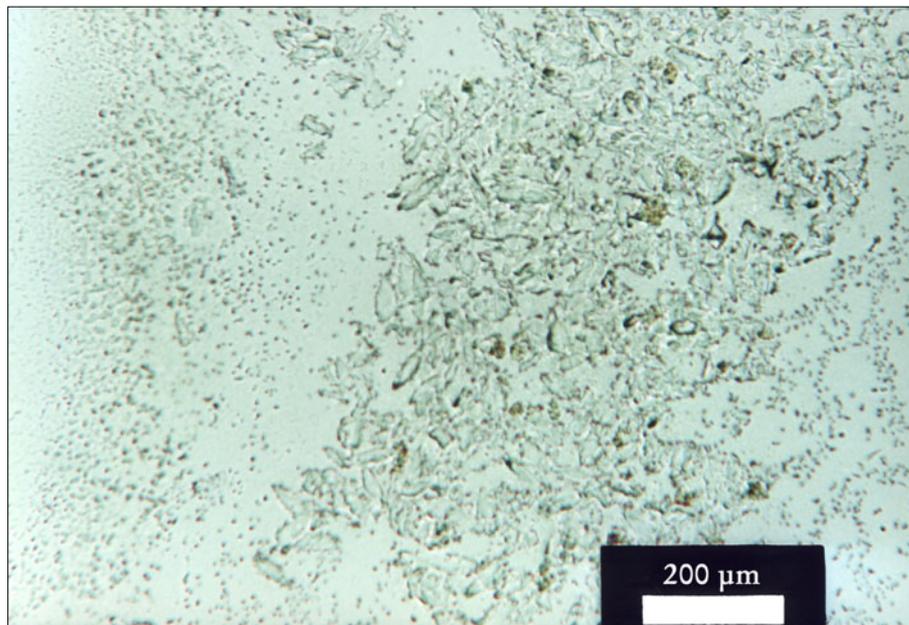


Abbildung 4-52: Lichtmikroskopische Aufnahme eines ODTAB/C₆AzoC₄TMABr-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER): Zu erkennen ist auskristallisiertes ODTAB (farblos) und Azotensid (gelb).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab, dass die Strukturierung des Silica-Filmes eher mäßig ist. So zeigt das entsprechende Diffraktogramm lediglich den 001-Reflex, der dem Silica zuzuordnen ist (Abbildung 4-53) und der zudem relativ

schwach und breit ist. Der Schichtabstand der entsprechenden Silica-Phase beträgt 34.1 Å und liegt damit in einem für Tenside dieser Länge typischen Bereich. Darüber hinaus können zwei weitere Reflexe beobachtet werden, die dem auskristallisiertem ODTAB zugeordnet werden können und die nach den lichtmikroskopischen Untersuchungen auch zu erwarten waren. Das ebenfalls ausgefallene Azotensid verursacht dagegen keinerlei Reflexe. Dies liegt zum einen daran, dass die Menge des Azofarbstoffes im Vergleich zum ODTAB sehr klein ist. Zum anderen fallen die Azotenside meistens eher als ungeordnete Substanzen aus, die daher nur sehr geringe Kristallinität aufweisen. Für die relativ schlechte Strukturierung des ODTAB/C₆AzoC₄TMABr-Silica-Filmes könnten zwei Faktoren eine Rolle spielen. So ist denkbar, dass sich die beiden unterschiedlichen Tenside bei der Ausbildung geordneter Strukturen gegenseitig stören. Allerdings ist der Anteil an Azotensid eher gering, weshalb es sich hierbei wohl kaum um den Hauptgrund handeln dürfte. Die entscheidende Rolle scheint die Löslichkeit der Tenside zu spielen. Wie bereits berichtet, gab es erhebliche Probleme, die gesamte Tensidmenge in Lösung zu bringen. Je weniger Tensid sich jedoch löst, desto weniger SDA liegt im Verhältnis zum eingesetzten TEOS vor. Folglich nimmt auch der Anteil an ungeordnet kondensierendem Silica zu.

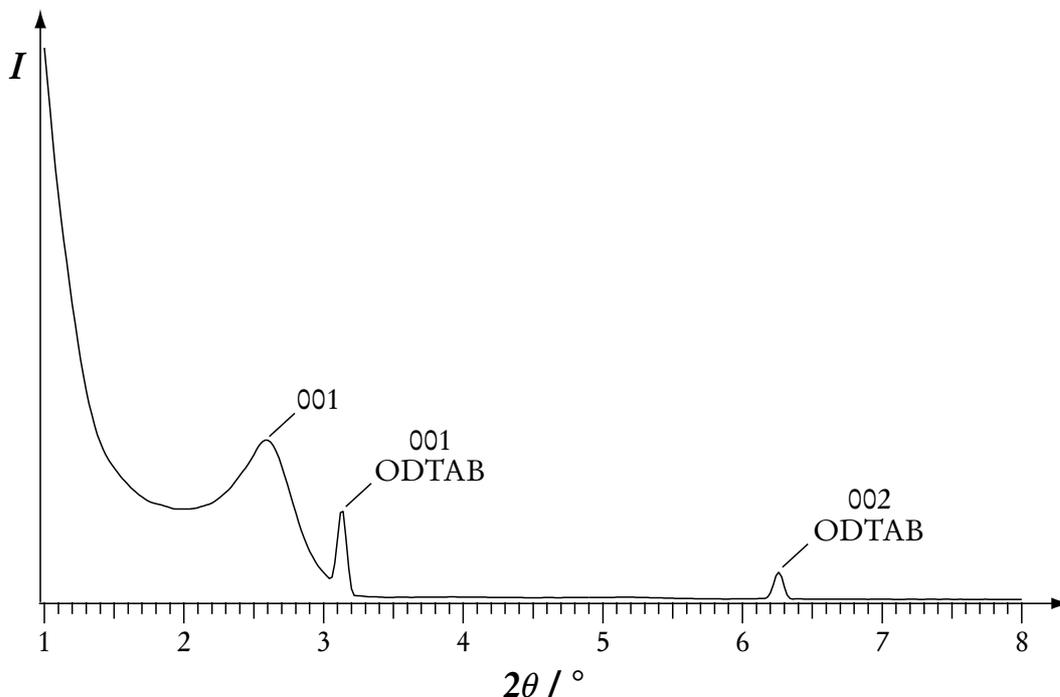


Abbildung 4-53: Röntgendiffraktogramm eines ODTAB/C₆AzoC₄TMABr-Silica-Filmes (nach WIRNSBERGER). Die Messung erfolgte in Reflexion; die Reflexe sind indiziert.

Bei den Versuchen, reine Azotensid-Silica-Filme herzustellen, zeigte sich, dass die Löslichkeit der Tenside in diesem System noch um ein Vielfaches schlechter war als die des ODTAB. Als erstes wurde ein Synthesegel angesetzt mit $C_{12}AzoC_4TMABr$ als SDA (Zusammensetzung wie oben, nur 0.15 eq Azotensid). Allerdings lösten sich nur geringe Mengen des Azotensides tatsächlich auf. Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, ein kürzeres Azotensid zu verwenden, dessen Löslichkeit in Ethanol höher sein sollte. Die Wahl fiel auf das Tensid C_3AzoC_2TMABr . In der Tat zeigte es im Vergleich zum $C_{12}AzoC_4TMABr$ im Synthesegel (0.15 eq Azotensid) eine deutlich verbesserte Löslichkeit; trotzdem lösten sich nur etwa 57 % des Azofarbstoffes auf. Entsprechend gelang es auch nicht, mit dieser Methode reine Azotensid-Silica-Filme zu synthetisieren.

4.3.2.2 Tauchbeschichtung nach BRINKER

Im Gegensatz zu der WIRNSBERGER-Methode ist die Bereitung des Synthesegels bei der Tauchbeschichtung nach BRINKER deutlich aufwendiger (siehe Kapitel 3.2.2.2). So müssen unterschiedliche Parameter eingehalten werden, woraus sich der Nachteil ergibt, dass die Reproduzierbarkeit der Beschichtungsergebnisse leidet. Als Vorteil ist dagegen anzuführen, dass die Konzentrationen der Reaktanten in dem Synthesegel gegenüber der WIRNSBERGER-Methode ungefähr um den Faktor 2.5 geringer sind. Aus diesem Grund bestand die begründete Hoffnung, dass die Löslichkeit der Azotenside in diesen Gelen hoch genug sein würde, um auf diesem Weg mesostrukturierte Azotensid-Silica-Filme zu erhalten.

Wie schon bei den Tauchbeschichtungen nach WIRNSBERGER wurden auch bei dieser Methode erste Erfahrungen mit CTAB als Strukturdirigenten gesammelt. Gute Ergebnisse wurden erzielt bei einer Zusammensetzung des Synthesegels von

$$TEOS : CTAB : HCl : Ethanol : H_2O = 1 : 0.14 : 0.004 : 30 : 8.$$

In Abbildung 4-54 ist das Diffraktogramm des in Reflexion gemessenen Silica-Filmes dargestellt. Zu erkennen sind ein sehr starker Reflex bei einem Winkel von etwa $2.8^\circ 2\theta$ sowie bei $5.4^\circ 2\theta$, die mit 001 und 002 indiziert werden können; es handelt sich

demnach um einen lamellar strukturierten Silica-Film. Als Schichtabstand kann ein für das CTAB-Silica-System typischer Wert von 32.1 Å ermittelt werden. Des Weiteren kann bei etwa $1.4^\circ 2\theta$ eine leichte Beule im Primärstrahlabfall ausgemacht werden, ähnlich wie bei den Beschichtungsexperimenten mit CTAB nach WIRNSBERGER (Abbildung 4-44). Wie dort so ist es auch hier unwahrscheinlich, dass es sich bei der Beule um den sehr schwachen 001-Reflex einer Silica-Phase handelt, weshalb sich nicht weiter berücksichtigt wurde.

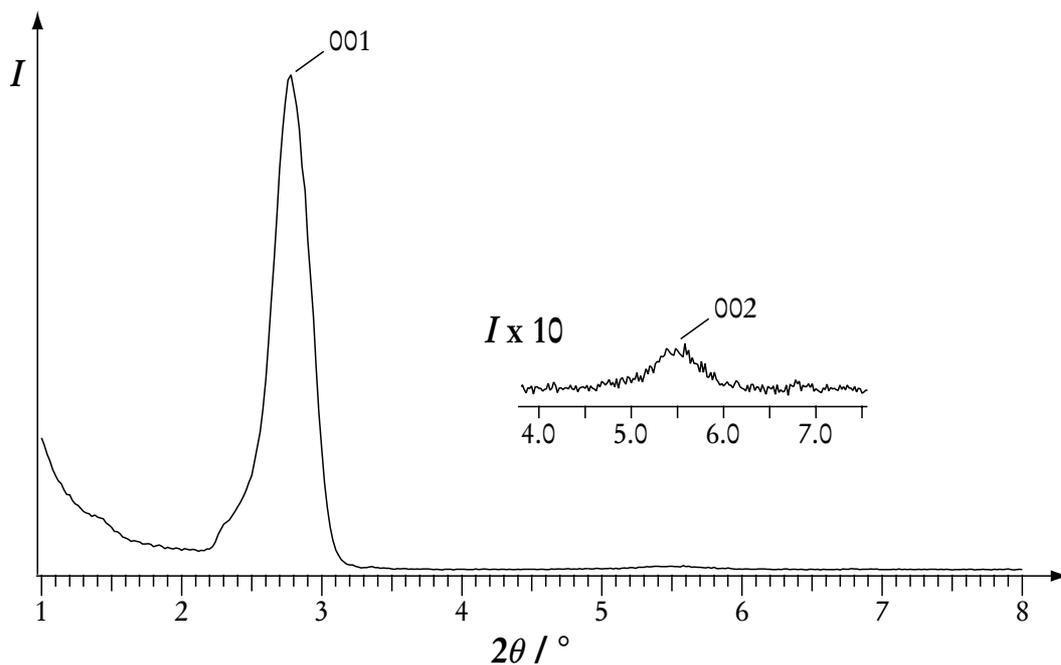


Abbildung 4-54: Röntgendiffraktogramm eines lamellar strukturierten CTAB-Silica-Filmes (Herstellung nach BRINKER). Die Messung erfolgte in Reflexion, die Reflexe sind indiziert.

Während die CTAB-Silica-Filme, die nach WIRNSBERGER hergestellt wurden, Löcher im Bereich von 0.5 µm bis 4 µm aufwiesen, zeigten die nach BRINKER hergestellten Filme keiner derartigen Fehler. Offensichtlich sind die hier verwendeten Syntheseegele wegen der geringeren Konzentration der Reaktanten weniger viskos und die hergestellten Silica-Filme entsprechend dünner. So können sich die Poren, die sich durch das Entweichen des Wassers und des Alkohols während der Kondensation des Silicas bilden, wieder vollständig verschließen, bevor der Silica-Film zu fest dafür wäre.

Darauf, dass die nach der BRINKER-Methode synthetisierten Silica-Filme dünner sind, weist auch das Folgende hin: Wie schon bei den CTAB-Silica-Filmen nach WIRNSBERGER wurde auch hier versucht, die Filme vom Objekträger abzukratzen, um von dem daraus resultierenden Pulver ein Röntgendiffraktogramm in Transmission aufnehmen zu können. Aufgrund der geringen Stärke des Filmes war es jedoch nicht möglich, auf diese Weise genügend Probematerial zu bekommen. Folglich blieb die Frage, ob auch bei diesen Filmen aufgrund der mechanischen Belastung beim Abkratzen eine Umwandlung von einer lamellaren zu einer kubischen Phase induziert wird, unbeantwortet.

Die Untersuchung der Stabilität des Synthesegels ergab, dass in Analogie zur Methode nach WIRNSBERGER die Qualität der Filme mit zunehmender Lagerungsdauer des Gels abnimmt. Allerdings machte sich dies in diesem Fall im Röntgendiffraktogramm nicht durch das Auftreten von Reflexen zusätzlicher Phasen bemerkbar. Stattdessen wurde lediglich der Verlust der Strukturierung beobachtet, was sich durch eine Abnahme der Intensität bei gleichzeitiger Verbreiterung der Reflexe bemerkbar machte. Die Qualität der Silica-Filme nimmt bei den Synthesegelen nach BRINKER allerdings weniger schnell ab. So kann beispielsweise auch noch nach drei Tagen Gelalterung die ursprüngliche, lamellare Struktur ausgemacht werden. Darüber hinaus treten jedoch noch starke Tensidreflexe im Diffraktogramm auf. Auch hier geht also mit zunehmender Kondensation des Silicas die Fähigkeit verloren, die gesamte Menge an SDA in den Composit-Film einzubauen.

Zwar ist die Konzentration der Tenside in den Synthesegelen nach BRINKER deutlich geringer als in denen nach WIRNSBERGER. Trotzdem war es nicht möglich, die für die Synthese von Azotensid-Silica-Filmen erforderliche Menge SDA zu lösen. Wurde die Menge an nicht gelöstem Azotensid jedoch mit Hilfe eines Spritzenfilters beim Überführen in das Beschichtungsreservoir abgetrennt, konnten zum Teil recht gut strukturierte Filme hergestellt werden. Problematisch war jedoch, dass bei der Trocknung des Filmes stets nicht in das Composit eingebautes Azotensid auskristallisierte. Das Röntgendiffraktogramm eines solchen Filmes ist in Abbildung 4-55 zu sehen. Indiziert werden konnten die 001- und 002-Reflexe der lamellaren Silica-Phase und die des Azotensides. Der Schichtabstand d beträgt für das Azotensid-Silica-Composit 47.7 \AA . Als SDA fand in diesem Fall $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ Verwendung (0.11 eq Tensid, ansonsten Zusammensetzung wie oben), dessen Länge auf 21.7 \AA

geschätzt werden kann. Aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen kann auf eine Doppelschichtanordnung (*J*-Aggregat) der Azotenside geschlossen werden (siehe Kapitel 4.1.1), in der der Neigungswinkel der Azofarbstoffe ungefähr 53° beträgt. Im Vergleich zu einem auf hydrothermale Weise hergestellten Composit handelt es sich hierbei um einen relativ großen Winkel, gemäß der Excitonentheorie aber immer noch um ein *J*-Aggregat. Ein weiterer Unterschied zu den hydrothermal gewonnenen Hybridmaterialien besteht darin, dass sich die Doppelschichtanordnung hier nicht im Verhältnis der Reflexintensitäten widerspiegelt. Dafür kann jedoch vermutlich die weniger gute Strukturierung des durch Tauchbeschichtung synthetisierten Azotensid-Silica-Filmes verantwortlich gemacht werden, wodurch die Reflexe höherer Ordnung nur äußerst schwach sind.

Es wurde versucht, das überschüssige Tensid durch Waschen des beschichteten Trägers mit Alkohol zu entfernen, was auch gelang. Allerdings hatte diese Behandlung, selbst wenn nur sehr wenig Alkohol verwendet wurde, eine verheerende Wirkung auf die Azotensid-Silica-Filme: Im Diffraktogramm wird nach dem Waschen ein beinahe vollständiger Verlust der Mesostruktur festgestellt.

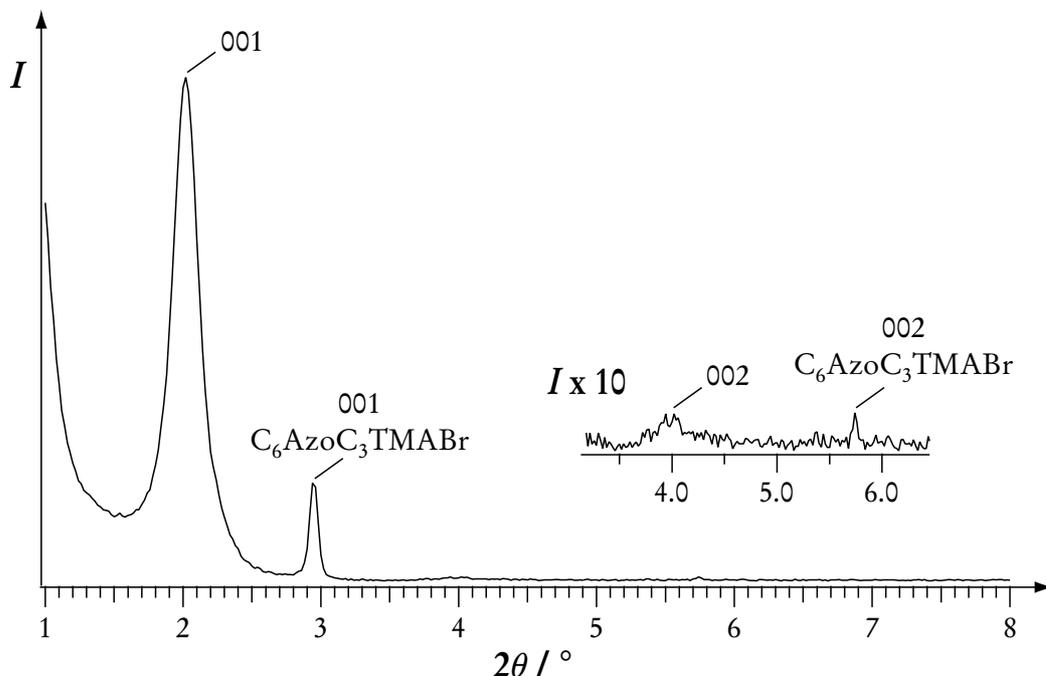


Abbildung 4-55: Röntgendiffraktogramm eines lamellar strukturierten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER). Die Messung erfolgte in Reflexion, die Reflexe sind indiziert.

Um die Aggregationsform der Farbstoffe weiter zu verifizieren, wurde von dem gelben Azotensid-Silica-Film ein UV-vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-56a). Dazu wurde der gesamte Träger in einen Küvettenhalter eingespannt und gegen einen unbeschichteten Glasträger als Referenz gemessen. Vorher musste noch von einer der beiden beschichteten Seiten des Trägers der Film abgekratzt werden, da ansonsten der Farbstoffgehalt und damit die gemessene Absorption zu hoch waren. Anhand des Röntgendiffraktogramms, das von diesem Film angefertigt wurde, konnte ein Neigungswinkel der Azotenside von 53° ermittelt werden. Gemäß des aus der Excitonen-Theorie abgeleiteten Zusammenhangs zwischen dem Neigungswinkel α und der Verschiebung des Absorptionsmaximums $\Delta\lambda$ (Abbildung 2-20) wurde die Lage des Absorptionsmaximums bei ungefähr 364 nm erwartet. Der tatsächlich beobachtete Wert von 357 nm bewegt sich dagegen eher in dem Bereich, der von monomeren Azotensiden bekannt ist (Abbildung 4-56b).

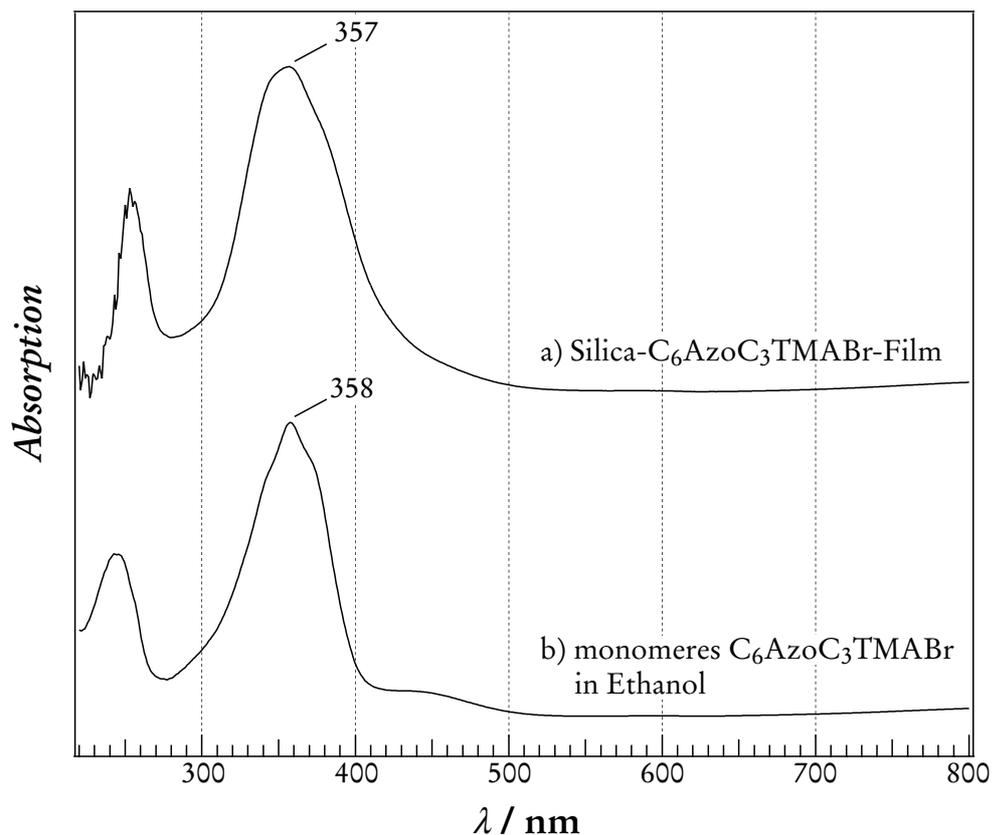


Abbildung 4-56: UV-vis-Spektrum des C₆AzoC₃TMABr-Silica-Filmes (nach BRINKER, Spektrum a). Zum Vergleich ist das Spektrum des monomeren Azotensides dargestellt (Spektrum b).

Wie schon die röntgenographische Untersuchung dieses Filmes zeigte, scheidet sich auf dem Silica-Film nicht in das Composit eingebautes Azotensid ab. Da die in dieser Arbeit verwendeten Azotenside in der Regel nur sehr schlecht kristallisieren, kann vermutet werden, dass der größte Teil des Farbstoffes in amorpher - also nicht aggregierter - Form vorliegt. Entsprechend dürfte die im Verhältnis dazu geringe Anzahl an Azotensiden, die im Composit-Film aggregiert vorliegen, im UV-vis-Spektrum überlagert werden.

Dass sich überschüssiges Azotensid auf dem Silica-Film abgelagert hat, konnte auch mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden (Abbildung 4-57). In diesem Beispiel liegt das C_6AzoC_3TMABr überwiegend fein verteilt vor, bildet dabei jedoch kleine Inseln aus, die mit Trocknungsrissen durchzogen sind, eine Erscheinung, die man auch beim Eindampfen von Salzwasser beobachten kann. In Abbildung 4-57 ist so eine Insel exemplarisch durch einen blauen Kreis markiert. Darüber hinaus treten allerdings auch vereinzelt C_6AzoC_3TMABr -Kristalle auf (markiert durch einen roten Kreis).

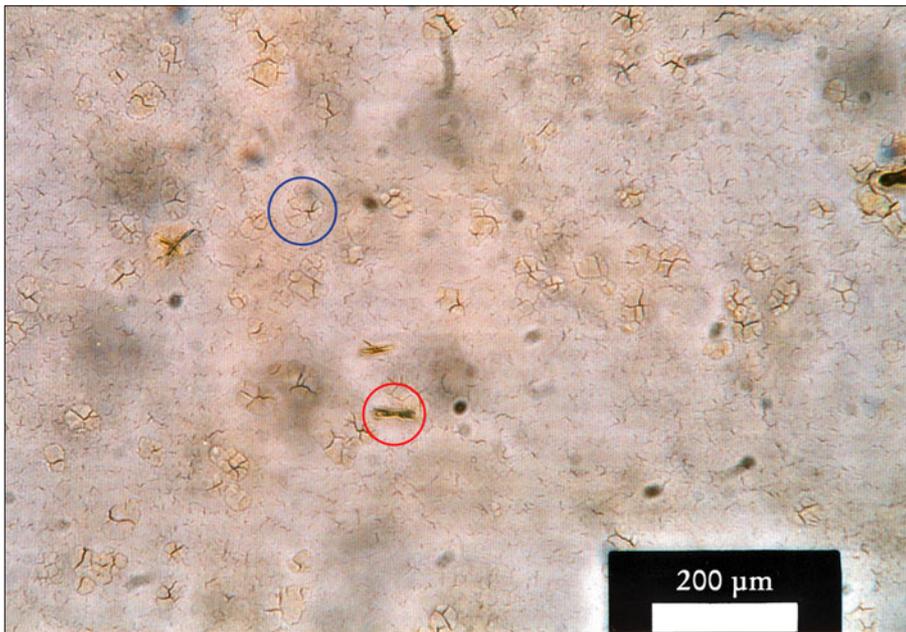


Abbildung 4-57: Lichtmikroskopische Aufnahme eines C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER). Markiert sind Azotensidkristalle (roter Kreis) beziehungsweise inselförmige Ansammlungen von fein verteiltem Azotensid (blauer Kreis).

Dass das fein verteilte Azotensid inselförmige Ansammlungen bildet, kann anhand eines C_3AzoC_2TMABr -Silica-Filmes (0.14 eq Azotensid) noch stärker verdeutlicht werden, bei dem diese Inseln wesentlich größer sind (zwischen 60-170 μm statt nur 20-50 μm ; Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59).

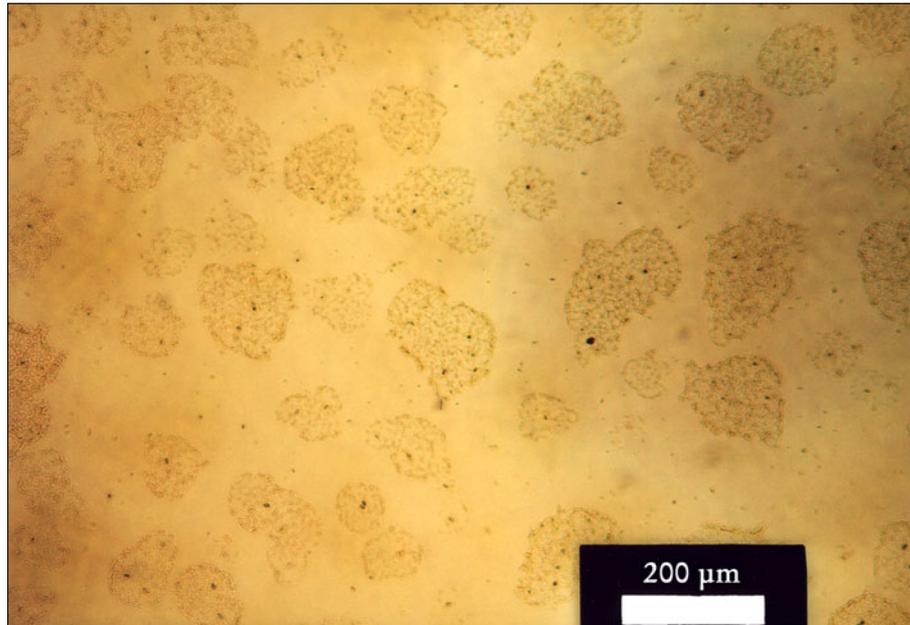


Abbildung 4-58: Lichtmikroskopische Aufnahme eines C_3AzoC_2TMABr -Silica-Filmes.

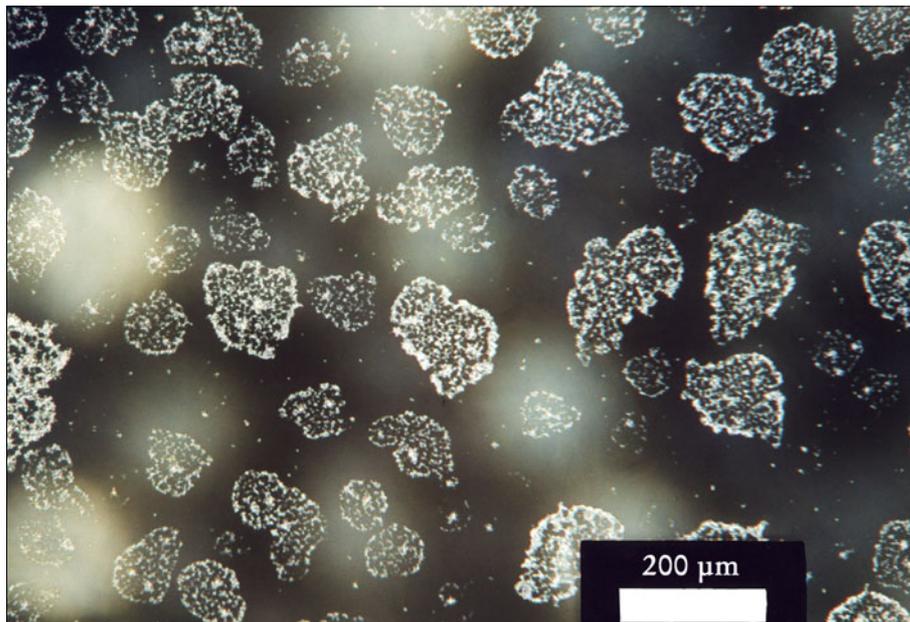


Abbildung 4-59: Lichtmikroskopische Aufnahme eines C_3AzoC_2TMABr -Silica-Filmes.
Ausschnitt wie in Abbildung 4-58, nur mit gekreuzten Polarisationsfiltern.

Dieser Film wies gleichzeitig eine nur sehr schlechte Mesostruktur auf, weshalb ein Zusammenhang zwischen der Menge an nicht eingebautem SDA und der Qualität der Strukturierung vermutet werden kann.

Die Löslichkeit der Azotenside konnte deutlich verbessert werden, indem das bei der Herstellung der Synthesegele verwendete Volumen an Ethanol durch Methanol ersetzt wurde. Hierbei ist allerdings nicht ganz klar, ob die gesteigerte Löslichkeit an dem Wechsel des Lösungsmittels liegt oder daran, dass nun das molare Verhältnis Lösungsmittel zu Azotensid größer ist. Gleichzeitig wurde die Menge an SDA etwas verringert, so dass beinahe das gesamte Tensid in Lösung gebracht werden konnte. Der nicht gelöste Feststoff wurde wiederum mit Hilfe eines Spritzenfilters abgetrennt, damit für die Tauchbeschichtung eine klare Lösung zur Verfügung stand. Abbildung 4-60 zeigt das in Reflexion aufgenommene Röntgendiffraktogramm eines auf diese Weise synthetisierten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes. Die Zusammensetzung des Synthesegels belief sich auf ein Verhältnis von:

$$TEOS : C_6AzoC_3TMABr : HCl : Methanol : H_2O = 1 : 0.11 : 0.004 : 43 : 8.$$

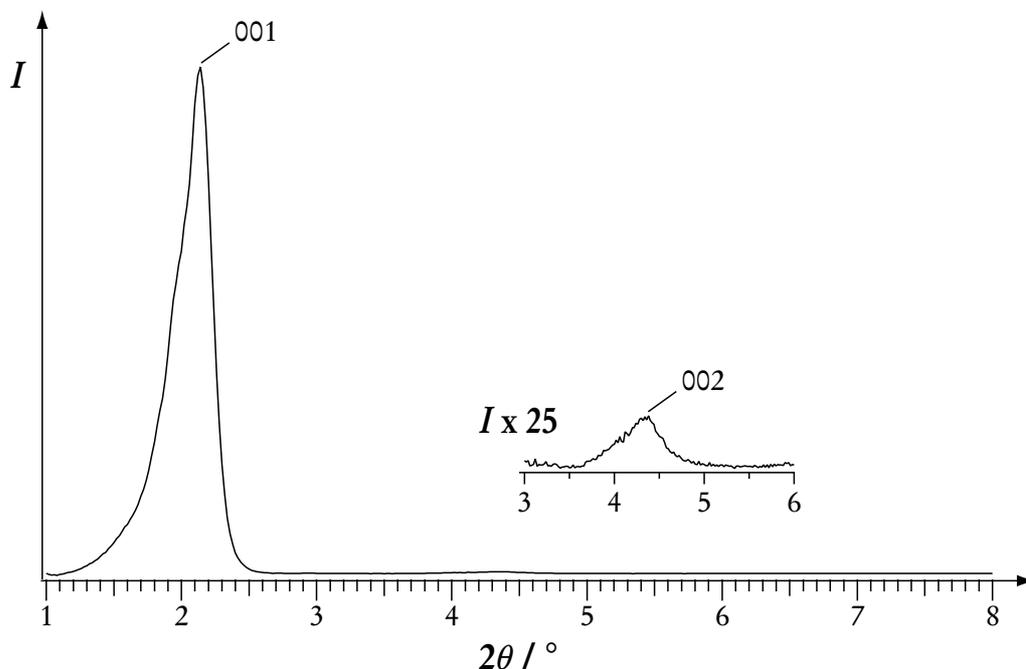


Abbildung 4-60: Röntgendiffraktogramm eines aus methanolischer Lösung hergestellten, lamellar strukturierten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER). Die Messung erfolgte in Reflexion, die Reflexe sind indiziert.

Zu erkennen sind ein sehr intensiver 001- und ein sehr schwacher 002-Reflex; Reflexe höherer Ordnung bleiben aus. Der Schichtabstand dieser lamellaren Phase beträgt 41.3 Å. Unter Annahme einer Doppelschichtanordnung nehmen die Azotenside zwischen den Silica-Schichten damit einen Neigungswinkel von etwa 48° ein. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem, der im Falle des aus ethanolischer Lösung synthetisierten C₆AzoC₃TMABr-Silica-Filmes beobachtet wurde (53°).

Durch den über den Schichtabstand bestimmten Neigungswinkel der Azotenside lässt sich für die UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen ein Absorptionsmaximum von ungefähr 377 nm erwarten. Wie schon im vorherigen Beispiel ähnelt das erhaltene Spektrum jedoch auch in diesem Fall dem eines monomeren Azofarbstoffes. So liegt das Maximum der π - π^* -Bande bei 359 nm (Abbildung 4-61).

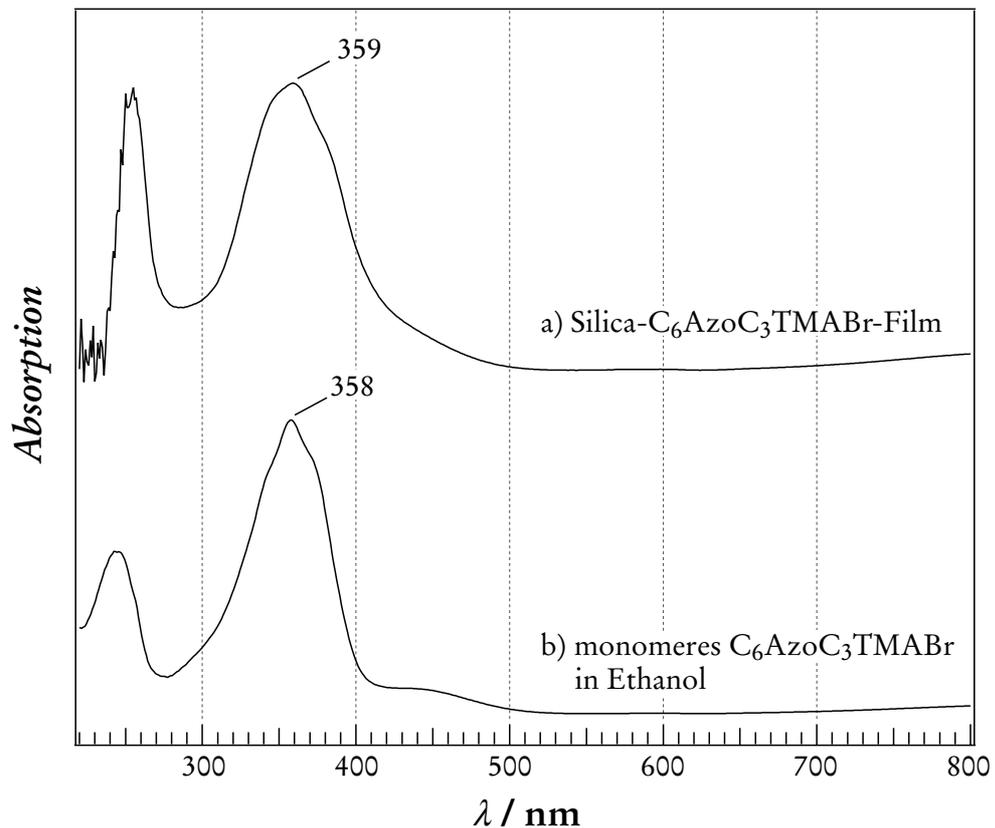


Abbildung 4-61: UV-vis-Spektrum eines aus methanolischem Synthesegel hergestellten C₆AzoC₃TMABr-Silica-Filmes (nach BRINKER, Spektrum a). Zum Vergleich ist das Spektrum des monomeren Azotensides dargestellt (Spektrum b).

Aufgrund des UV-vis-Spektrums ist zu vermuten, dass sich auch bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel auf der Filmoberfläche nicht eingebautes Azotensid abscheidet. Im Gegensatz zu dem Film, der aus ethanolischer Lösung hergestellt wurde, ist dieses überschüssige Tensid in diesem Fall jedoch ausschließlich amorpher Natur, da ansonsten im Röntgendiffraktogramm entsprechende Reflexe hätten auftreten müssen. Diese Vermutung wurde auch durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen untermauert, bei denen keinerlei Tensidkristalle auf der Filmoberfläche auszumachen waren (Abbildung 4-62). Auch die Bildung von Azotensidinseln, wie sie bei dem aus Ethanol gezogenen Film zu beobachten waren, blieb hier aus. Stattdessen konnten sehr kleine, hellere Punkte ausgemacht werden ($< 5 \mu\text{m}$), die sich gleichmäßig über den gesamten Träger verteilten. Hierbei handelte es sich vermutlich um das amorphe Azotensid. Das Auffälligste an Abbildung 4-62 sind jedoch die dunklen Linien. Hierbei handelt es sich offensichtlich um Risse im Silica-Film, die bei der Trocknung entstanden sind. Wie schon die Filme, die aus ethanolischer Lösung synthetisiert worden sind, erfuhr auch dieser Film eine thermische Behandlung im auf 120°C vorgeheizten Umluftofen. Es ist zu vermuten, dass das leichter flüchtige Methanol hierbei wesentlich schneller verdunstet als Ethanol. Die dadurch verursachte mechanische Beanspruchung des Silica-Filmes dürfte deutlich höher sein, so dass auch die Gefahr des Reißens stark zunimmt.

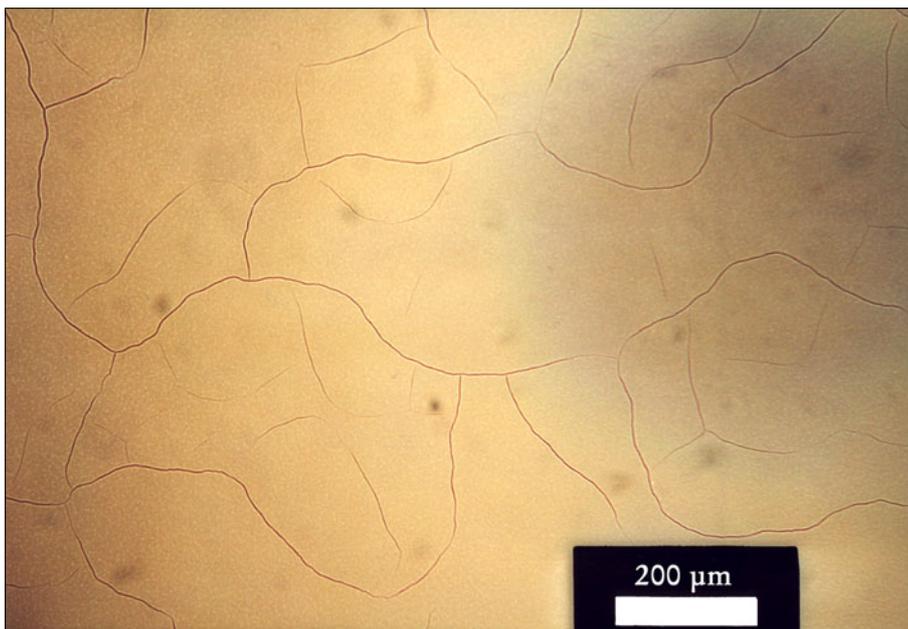


Abbildung 4-62: Lichtmikroskopische Aufnahme eines aus methanolischer Lösung hergestellten $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ -Silica-Filmes (nach BRINKER).

Hergestellt wurden die lamellaren Azotensid-Silica-Filme, um sie auf ihre Befähigung hin, sich chemisch schalten zu lassen, zu überprüfen. Folglich wurden sowohl mit dem aus ethanolischer als auch mit dem aus methanolischer Lösung hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmen Schaltexperimente durchgeführt. In Abbildung 4-63 sind die Diffraktogramme des aus ethanolischer Lösung synthetisiertem Silica-Filmes in den Stadien *as synthesized* (a) sowie nach jeweils 20 minütiger Behandlung mit Methanoldampf (b) beziehungsweise Wasserdampf (c) dargestellt.

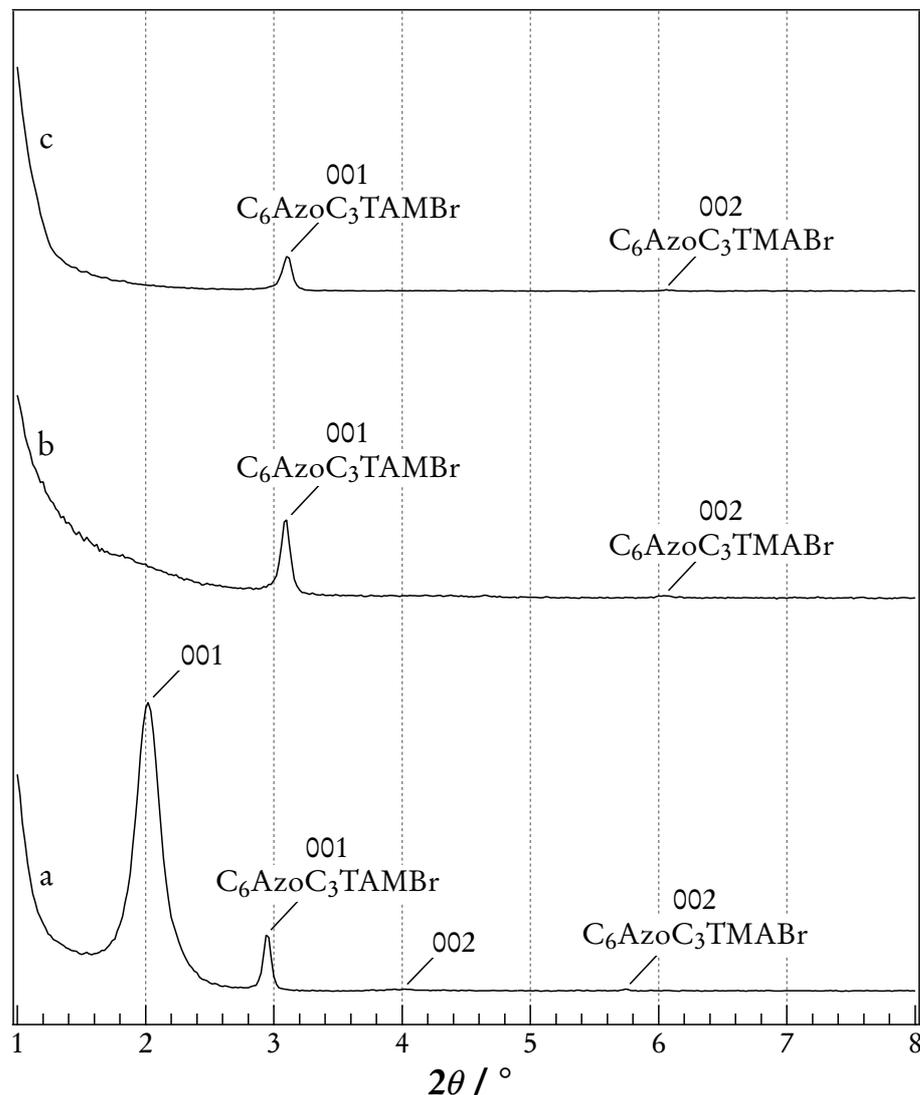


Abbildung 4-63: Röntgendiffraktogramme des aus ethanolischer Lösung nach BRINKER hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes *as synthesized* (a), nach Behandlung mit Methanoldampf (b) sowie nach erneuter Behandlung mit Wasserdampf (c).

Deutlich zu erkennen ist, dass die Reflexe des Silica-Filmes nach der Behandlung mit Methanoldampf praktisch vollständig verschwinden. Es verbleibt lediglich noch ein kleiner Buckel im Primärstrahlabfall sowie die Reflexe des nicht in den Film mit eingebauten Azotensides. Durch die anschließende Wasserdampfbehandlung geht auch der letzte Rest an Strukturierung verloren. Die Behandlung mit Alkoholdampf bewirkt demnach bei diesem Composit-Film kein chemisches Schalten, sondern vielmehr eine Zerstörung der Mesostruktur. Offensichtlich ist der Silica-Film nicht stabil genug, den mechanischen Veränderungen, die mit der Methanoldampfbehandlung einhergehen, standzuhalten. Fraglich ist, ob die geringe Stabilität von einer zu geringen Stärke des Filmes herrührt oder - was wahrscheinlicher ist - von einem zu geringen Kondensationsgrad des Silicas. Interessant ist, dass der d -Wert des ebenfalls lamellar aufgebautem Azotensides durch die Behandlung mit Alkohol um etwa 1.5 Å abnimmt und sich auch unter Einfluss von Wasserdampf nicht wieder ändert.

Ein ganz anderes Bild zeigt sich bei dem C_6AzoC_3TMABr -Silica-Film, der aus dem methanolischen Synthesegel hergestellt wurde. In Abbildung 4-64a ist das bekannte Diffraktogramm des *as synthesized*-Filmes mit dem 001- und dem 002-Reflex des lamellar strukturierten Silica-Filmes dargestellt. Im Gegensatz zu oben bewirkt die Methanoldampfbehandlung hier keine vollständige Zerstörung der Mesostruktur (Abbildung 4-64b): So kann bei einem Winkel von $1.93^\circ 2\theta$ ein Reflex ausgemacht werden, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um den 001-Reflex des Silica-Filmes handelt. Allerdings ist dessen Intensität im Vergleich zum 001-Reflex des *as synthesized*-Filmes deutlich geringer; auch ein 002-Reflex wird nicht mehr beobachtet. Das chemische Schalten bei den pulverförmigen Compositen geht mit einer Abnahme des Schichtabstandes d einher. Bei diesem Composit-Film tritt jedoch das Gegenteil ein: Der d -Wert steigt von 41.3 Å beim *as synthesized*-Film auf 45.8 Å nach der Behandlung mit Methanol. Neben diesem Reflex kann ein weiterer, sehr schwacher Reflex bei einem Winkel von $2.75^\circ 2\theta$ beobachtet werden, der beim *as synthesized*-Film noch nicht auftrat. Denkbar ist, dass es sich hierbei um den 001-Reflex einer zweiten lamellaren Phase handelt (in Abbildung 4-64b mit 001' gekennzeichnet). Wäre dies der Fall, so hätte diese Zweitphase einen im Vergleich mit dem *as synthesized*-Film um etwa 9 Å geringeren Schichtabstand von 32.1 Å. Dieses Ergebnis kann man so interpretieren, dass der Azotensid-Silica-Film auf die Methanoleinwirkung uneinheitlich reagiert hat. So wurde der Film vermutlich zu einem geringen Teil

chemisch geschaltet, worauf der 001'-Reflex bei größeren Winkel hindeutet. Allerdings wäre die dabei stattgefundene d -Wert-Verringerung um 9 \AA ungewöhnlich groß. Zum größten Teil bewirkte der Alkohol allerdings ein Aufquellen der Silica-Schichten um etwa 4.5 \AA . Dass sich der Silica-Film nach der Behandlung mit Methanol auf zwei unterschiedliche Arten verhält, liegt vermutlich daran, dass bereits der *as synthesized*-Film nicht intakt war und Risse aufwies. Warum sich einige Bereiche des Filmes anders verhalten als andere, kann jedoch nicht erklärt werden.

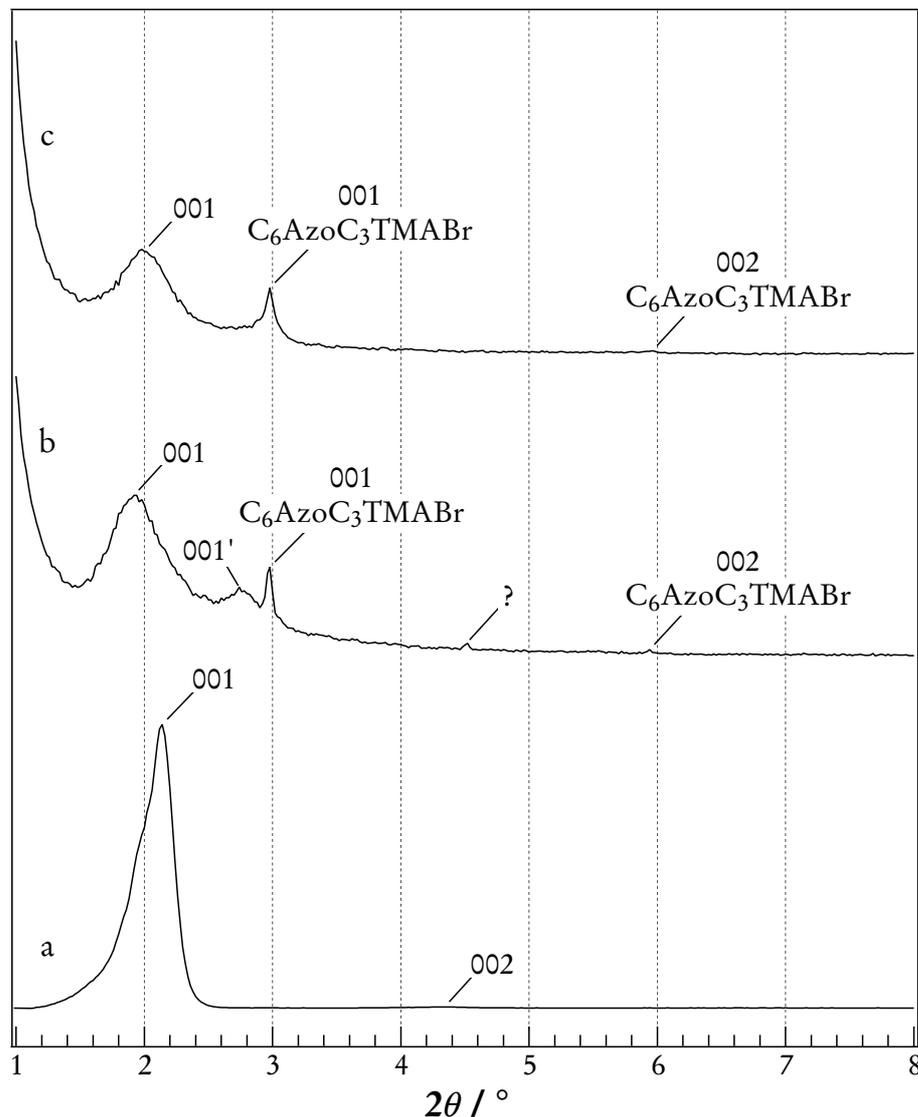


Abbildung 4-64: Röntgendiffraktogramme des aus methanolischer Lösung nach BRINKER hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes *as synthesized* (a), nach Behandlung mit Methanoldampf (b) sowie nach erneuter Behandlung mit Wasserdampf (c).

Neben den 001-Reflexen zweier Silica-Phasen tauchen nun auch bei diesem Film zwei Reflexe auf, die eindeutig dem kristallinen C_6AzoC_3TMABr zugeordnet werden können. Ganz offensichtlich bewirkt der Methanoldampf eine Art Umkristallisation des Azotensides auf der Filmoberfläche, worauf auch lichtmikroskopische Aufnahmen hindeuten (siehe unten). Außerdem ist bei einem Winkel von $4.51^\circ 2\theta$ ein sehr kleiner Reflex zu erkennen, der allerdings nicht weiter gedeutet werden kann.

Selbst nach der Behandlung mit Wasserdampf bleibt noch ein strukturierter Silica-Film zurück, auch wenn die Intensität der Reflexe noch weiter abgenommen hat (Abbildung 4-64c). Allerdings kann nur noch ein 001-Reflex ausgemacht werden, der dem durch Methanol gequollenen Silica zuzuordnen ist. Der d -Wert der entsprechenden Silica-Phase hat durch die Wasserbehandlung wieder abgenommen ($1.99^\circ 2\theta$, 44.3 \AA), jedoch nicht wieder den Ausgangswert des *as synthesized*-Filmes erreicht (41.4 \AA). Der 001'-Reflex der vermutlich chemisch geschalteten Silica-Phase kann in Abbildung 4-64c nicht mehr ausgemacht werden. Vermutlich nahm die Ordnung dieser Phase beim Rückschalten zu stark ab, als dass noch ein erkennbarer Reflex möglich gewesen wäre.

Wie schon angedeutet wurde, findet durch die Behandlung mit Methanoldampf eine Art Umkristallisation des auf den Silica-Filmen befindlichen Azotensides statt. Dieser Vorgang lässt sich sehr gut mittels der Lichtmikroskopie beobachten. Abbildung 4-57 und Abbildung 4-62 zeigen Fotos der aus ethanolischer und methanolischer Lösung hergestellten *as synthesized*- C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filme, auf denen das überschüssige Azotensid gleichmäßig verteilt oder in Form kleiner Inseln zu sehen ist. Wurden die Filme nach der Methanoldampfbehandlung untersucht, so zeigte sich im Falle des aus ethanolischer Lösung hergestellten Filmes ein feines Tensidgeäst (Abbildung 4-65). Noch spektakulärer ist die Veränderung beim aus methanolischer Lösung hergestellten Film: Hier haben sich unter Methanoleinfluss regelrechte Kristallnadeln gebildet (Abbildung 4-66). Das Erstaunliche an diesen Beobachtungen ist, dass die Filme nicht in Alkohol getränkt wurden, sondern nur über die Gasphase mit dem Methanol in Kontakt kamen.

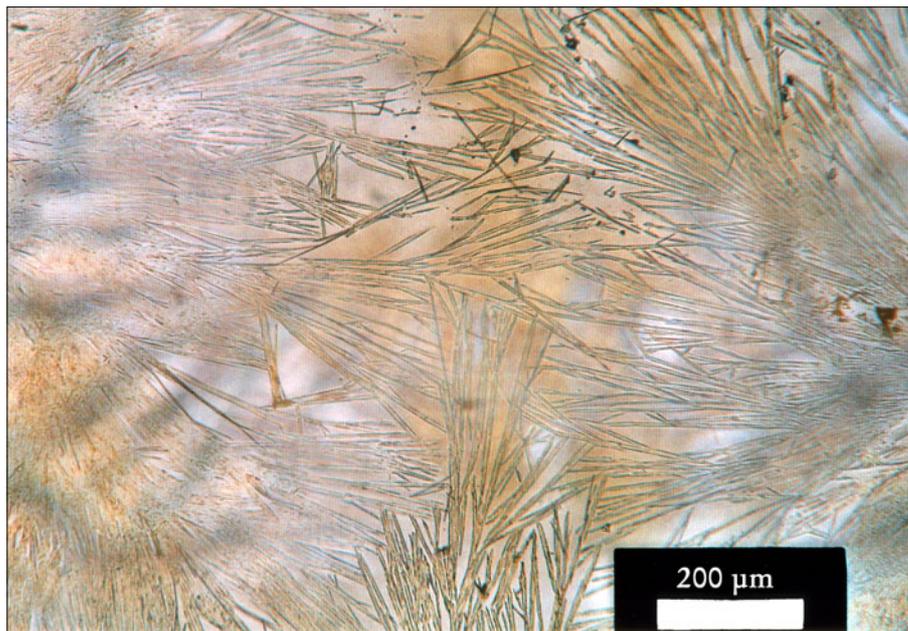


Abbildung 4-65: Lichtmikroskopische Aufnahme des aus ethanolischer Lösung hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER) nach der Behandlung mit Methanoldampf.

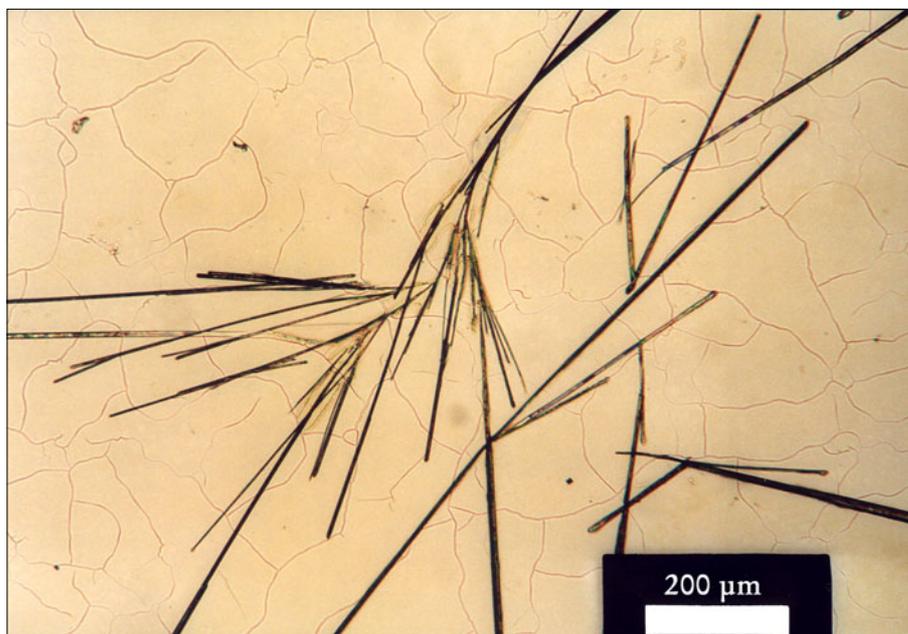


Abbildung 4-66: Lichtmikroskopische Aufnahme des aus methanolischer Lösung hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER) nach der Behandlung mit Methanoldampf.

Offensichtlich ist der Kondensationsgrad und damit auch die Stabilität des Silicas in den Composit-Filmen zu niedrig, als dass es gelänge, rissfreie und schaltbare Azotensid-Silica-Filme herzustellen. Um den Kondensationsgrad zu steigern, kann man zwei Wege beschreiten: Entweder man erhöht die Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung beziehungsweise dessen Dauer insgesamt oder man setzt den soeben beschichteten Träger dem Einfluss von Ammoniakgas aus. Letztere Methode hat den Vorteil, dass die Gefahr der Zerstörung der Mesostruktur, wie sie bei zu langer oder zu intensiver Erhitzung des Filmes durchaus besteht, äußerst gering ist. Außerdem ist keine große Menge Ammoniak nötig, da das NH_3 die Kondensation des Silicas katalysiert (siehe Kapitel 2.2.1.3).⁸⁷

Es wurde deshalb ein weiterer $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ -Silica-Film aus methanolischem Synthesegel hergestellt, dessen Zusammensetzung



lautete und der mit NH_3 behandelt wurde. Diese Behandlung erfolgte, nachdem der beschichtete Träger wenige Minuten im Exsikkator zum Vortrocknen hängen gelassen wurde. Als Bedampfungskammer fungierte ein Erlenmeyerkolben, in den etwas konzentrierter Ammoniak gefüllt wurde. Um den Gehalt an NH_3 in der Gasphase zu erhöhen, wurden der Kolben mehrmals umgeschwenkt. Anschließend wurde der Objektträger für ungefähr 20 Sekunden ohne direkten Kontakt mit der Flüssigkeit in den Erlenmeyerkolben gehalten, um danach für 20 Minuten im Exsikkator aufbewahrt und infolgedessen thermisch nachbehandelt zu werden.

Abbildung 4-67 zeigt das Röntgendiffraktogramm des auf diese Weise erhaltenen Azotensid-Silica-Filmes. Zu erkennen sind die 001- bis 003-Reflexe des lamellar strukturierten Filmes, der einen Schichtabstand von 43.2 Å aufweist. Er ist damit etwa 2 Å größer als bei dem Film, der unter gleichen Bedingungen, aber ohne Ammoniakbehandlung hergestellt wurde. Bei Doppelschichtanordnung der Tensidmoleküle resultiert daraus ein Neigungswinkel der Azotenside von etwa 52°.

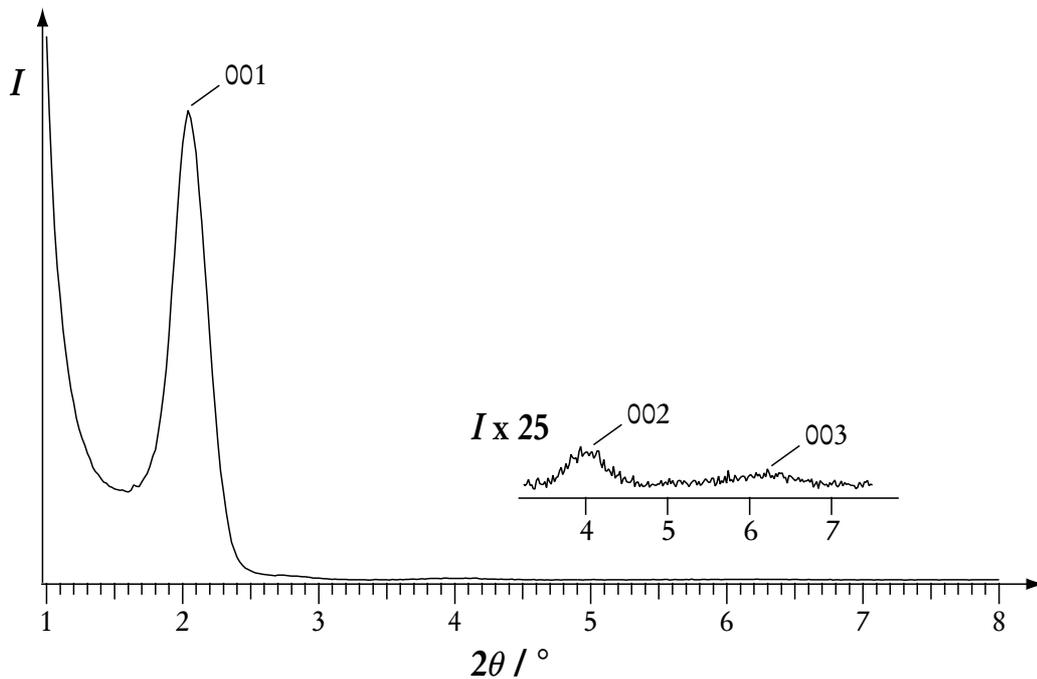


Abbildung 4-67: Röntgendiffraktogramm eines aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten, lamellar strukturiertem $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ -Silica-Filmes (nach BRINKER). Die Messung erfolgte in Reflexion, die Reflexe sind indiziert.

Unterm Lichtmikroskop konnten keine Azotensidkristalle auf der Filmoberfläche ausgemacht werden, was nach der röntgenographischen Untersuchung auch nicht zu erwarten war. Dafür konnten - wie schon beim nicht mit NH_3 behandelten Silica-Film - auch hier Risse beobachtet werden. Allerdings war die Anzahl dieser Risse deutlich geringer (Abbildung 4-68). Lediglich im - in Ziehrichtung gesehen - oberen und unteren Fünftel des Filmes war die Rissanzahl ähnlich hoch wie im unbehandelten Film. Diese Bereiche zeigen jedoch aufgrund des ungünstigen Abperlverhaltens des Synthesegels an diesen Stellen stets eine mehr oder weniger stark vom Gros des Filmes abweichende Charakteristik. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Behandlung mit NH_3 tatsächlich zu einem deutlich erhöhten Kondensationsgrad des Silica-Filmes beigetragen hat, der die Stabilität des Filmes erhöht. Dass trotzdem vereinzelt Risse im Film auftreten, muss am relativ starken Dampfdruck des Methanols liegen, da solche Erscheinungen bei der Verwendung von Synthesegelen mit

Ethanol nicht auftreten. Die Qualität der Filme ließe sich eventuell durch eine längere Behandlung mit NH_3 oder durch eine mildere thermische Nachbehandlung, bei der beispielsweise die Temperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ durch eine Temperaturrampe langsam eingestellt wird, verbessern. Auch könnte es sich lohnen, weitere Experimente mit dem ethanolischen Synthesegel durchzuführen, bei dem die Gefahr der Rissbildung scheinbar recht gering ist. Denkbar wäre, die Lösungsmittelkonzentration soweit zu erhöhen, dass noch strukturierte Silica-Filme hergestellt werden können, auf denen aber kein Azotensid mehr auskristallisiert. Darüber hinaus könnten auch Mischungen aus Methanol und Ethanol zu befriedigenden Ergebnissen führen.

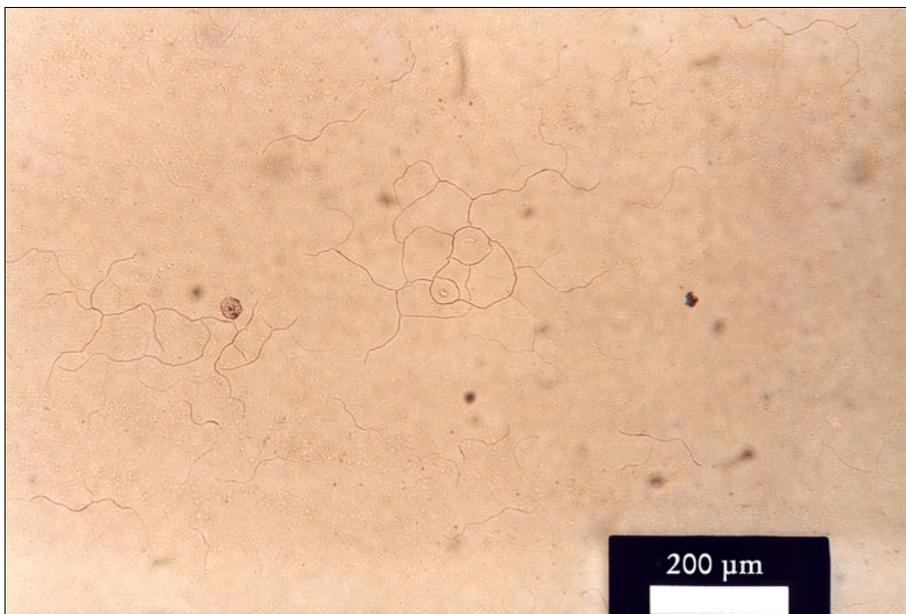


Abbildung 4-68: Lichtmikroskopische Aufnahme eines aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ -Silica-Filmes (Nach BRINKER).

Die höhere Stabilität des Silica-Filmes zeigte sich ebenfalls in den Schaltexperimenten, die auch bei diesem Film durchgeführt wurden. So ließ sich zwar auch hier eine Abnahme der Reflexintensitäten beobachten, allerdings fiel sie nicht so stark aus. Darüber hinaus nahm auch die Halbwertsbreite der 001-Reflexe nicht so stark zu wie bei den vorherigen Filmen (vergleiche dazu Abbildung 4-64b und c). Die röntgeno-

graphische Untersuchung des Schaltexperimentes ist in Abbildung 4-69 zusammengefasst. Das Diffraktogramm b wurde von dem Silica-Film nach der Behandlung mit Methanoldampf aufgenommen. Wie zu erwarten war, tauchen auch hier erstmalig Tensidreflexe auf. Im Unterschied zu den vorherigen Experimenten weist der 001-Reflex in diesem Fall jedoch eine Verschiebung zu größeren Winkeln auf ($2.10^\circ 2\theta$ statt $2.05^\circ 2\theta$), was einer Abnahme des Schichtabstandes von ungefähr 1 \AA entspricht (von 43.2 \AA auf 42.1 \AA).

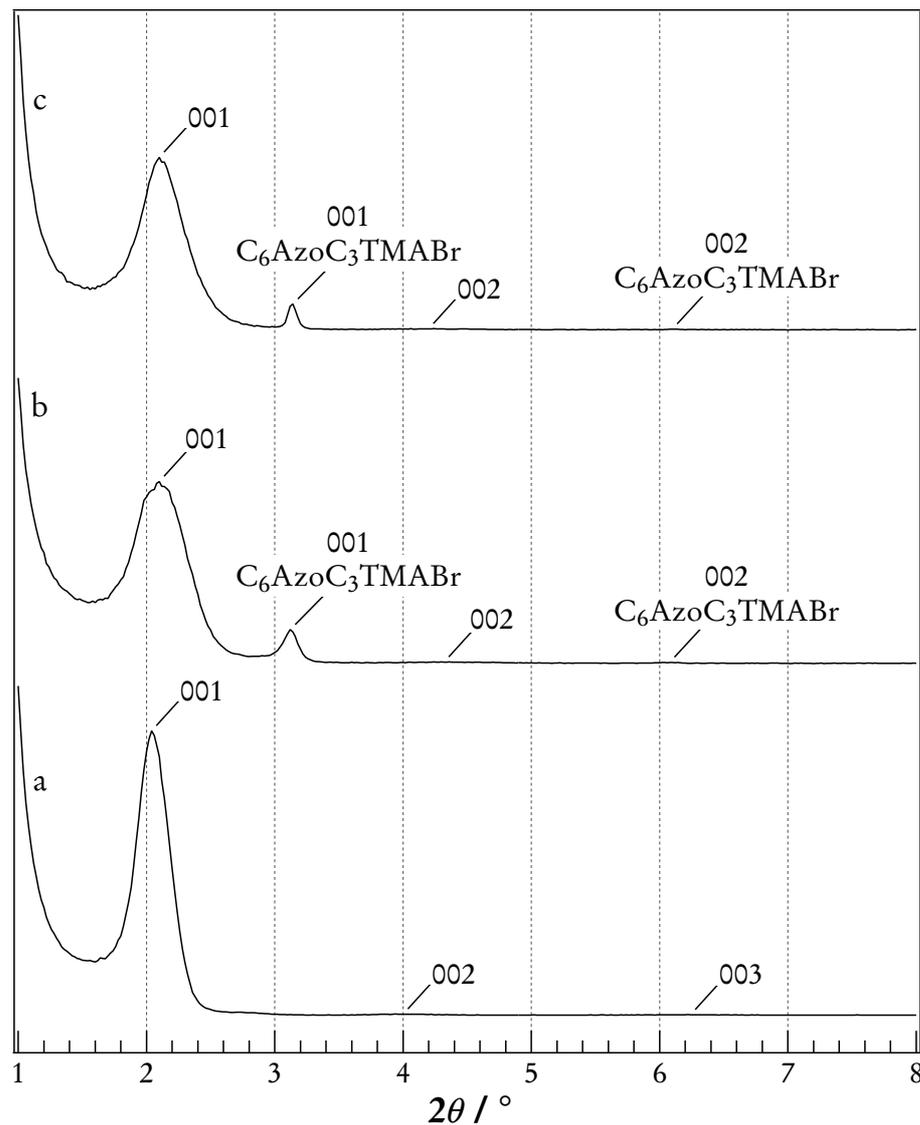


Abbildung 4-69: Röntgendiffraktogramme des aus methanolischer Lösung nach BRINKER hergestellten und mit NH_3 behandelten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes *as synthesized* (a), nach Behandlung mit Methanoldampf (b) sowie nach erneuter Behandlung mit Wasserdampf (c).

Hierbei handelt es sich um eine relativ kleine Änderung, die aber als echter Trend gewertet kann, der außerhalb üblicher Messfehler liegt. Scheinbar reagiert dieser Azotensid-Silica-Film unter Methanoleinfluss tatsächlich mit einer Verringerung des Schichtabstandes, was auf den gewünschten Schalteffekt hindeutet. Offensichtlich reagiert das Azotensid-Silica-System als Film jedoch deutlich träger, als es das pulverförmige Composit tut. Dies ist jedoch verständlich, da die Erreichbarkeit der Tensidaggregate für die Alkoholmoleküle beim Film deutlich schlechter ist. Es muss angenommen werden, dass der Film durch eine dichte Silica-Schicht nach oben hin abgeschlossen ist; auf der Unterseite befindet sich das Trägermaterial. Das Methanol hat also lediglich die Möglichkeit, von der Seite in die interlamellare Domäne des Composit-Filmes einzudringen, beziehungsweise von oben durch die vereinzelt auftretenden Risse. Das bedeutet, dass die Verteilung des Alkohols innerhalb des Tensidaggregates stark diffusionsbestimmt ist. Die Bedampfung erfolgte bei diesem Film - wie auch bei den pulverförmigen Proben - über einen Zeitraum 20 Minuten. Offensichtlich ist diese Zeitspanne für den mesostrukturierten Film zu kurz, um ein vollständiges Schalten zu bewirken.

Nach der Behandlung mit Wasserdampf, die das Rückschalten vom *J*- zum *H*-Aggregat und damit das erneute Aufweiten der Silica-Schicht auf den Ausgangswert für *d* bewirken soll, zeigt das Diffraktogramm des Silica-Filmes keine wesentliche Änderung (Abbildung 4-69c). Der Schichtabstand beträgt nun 41.9 Å und hat sich damit im Vergleich zum Diffraktogramm nach der Alkoholbedampfung praktisch nicht verändert. Wie schon beim Hinschalten dauerte die Behandlung des Filmes auch beim Zurückschalten nur etwa 20 Minuten. Offensichtlich ist in dieser Zeit der dafür nötige Austausch von Methanol- durch Wassermoleküle noch nicht erfolgt. Schließlich ist dazu erforderlich, dass die Wassermoleküle erst langwierig in den Composit-Film hineindiffundieren, um dort die Alkoholmoleküle zu verdrängen, die dann ebenfalls wieder aus dem Composit herausdiffundieren müssen. Möglicherweise sind für ein erfolgreiches chemisches Schalten dieser Filme nicht - wie beim pulverförmigen Composit - Behandlungszeiten von Minuten, sondern eher von Tagen notwendig.

Wie schon bei den anderen C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmen, so bewirkt auch hier die Behandlung mit Methanoldampf eine Umkristallisation der auf der Filmoberfläche befindlichen Azotenside. Abbildung 4-70 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Filmes nach dieser Prozedur. Es ist gut zu erkennen, dass sich das ehemals fein verteilte Azotensidpulver in dünne Kristallnadeln umgewandelt hat.

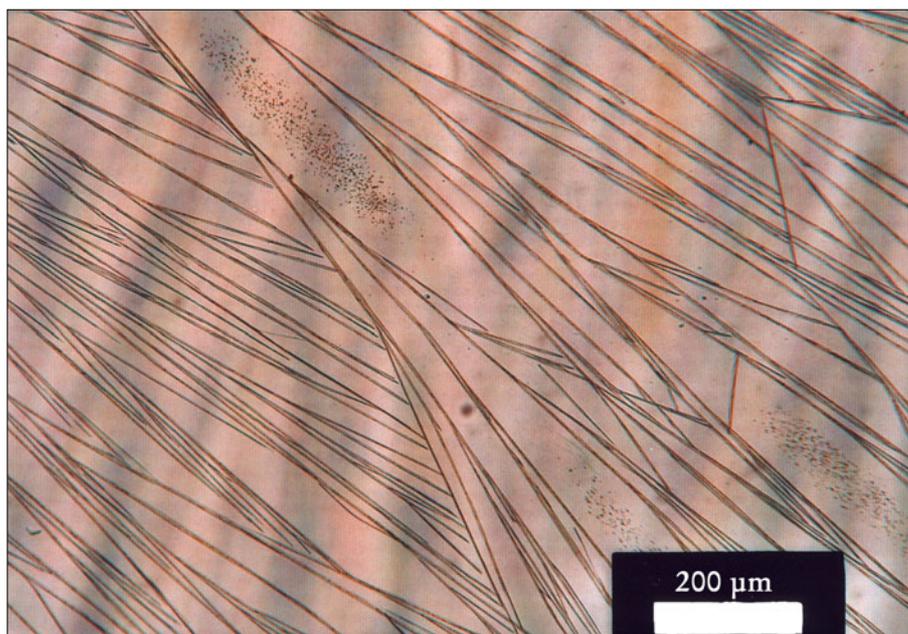


Abbildung 4-70: Lichtmikroskopische Aufnahme des aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes (nach BRINKER) nach der Behandlung mit Methanoldampf.

5 AZOFARBSTOFFE IN ALPO₄₋₅

5.1 Fluoreszierende Azotensid-ALPO₄₋₅-Composite

Der in der AFI-Topologie kristallisierende ALPO₄₋₅ stellt ein sehr populäres Gast-System zur Herstellung funktionalisierter Hybrid-Materialien dar (siehe dazu Kapitel 2.2.2). So zeigt beispielsweise ein mit *p*-Nitroanilin beladener ALPO₄₋₅ einen sehr starken SHG-Effekt.^{8,9} Sehr häufig werden diese Funktionsmaterialien hergestellt, indem die organische Komponente nachträglich in calcinierten ALPO₄₋₅ eingelagert wird. Eleganter ist es jedoch, die Gastverbindung schon während der Synthese des Alumophosphates in die Kanalstruktur einzubauen.³⁰ Dieses Unterfangen scheitert allerdings sehr oft daran, dass die zum Teil recht empfindlichen Gastverbindungen die Synthesebedingungen für das Alumophosphat nicht überstehen.

Eine Methode, auch empfindlichere Substanzen schon während der Synthese in den ALPO₄₋₅ einzubauen, könnte aufgrund der kurzen Reaktionszeiten und des Umstands, dass die Reaktion in einem offenen System stattfindet, die von PANZ entwickelte Glykolsynthese darstellen. So gelang es ihm mit diesem Verfahren, beispielsweise mit 4-(4-Diethylaminostyryl)-1-methyl-pyridiniumiodid beladenen ALPO₄₋₅ herzustellen, indem der Farbstoff mit dem Synthesegel zusammen umgesetzt wurde (siehe dazu Kapitel 3.2.3). Auf analogem Wege erhielt PANZ in Anwesenheit von Azotensiden hergestellte ALPO₄₋₅-Proben, die eine gelbgrüne Färbung und überraschenderweise eine sehr intensive, gelbgrüne Fluoreszenz aufwiesen. Dabei handelt es sich insofern um einen ungewöhnlichen Befund, als dass Azofarbstoffe gemeinhin nicht zur Fluoreszenz befähigt sind (siehe Kapitel 2.3.3). In Abbildung 5-1 sind konfokalmikroskopische Aufnahmen von in Gegenwart von C₆AzoC₆TMABr hergestellten ALPO₄₋₅-Kristallen dargestellt. Zu erkennen ist der hexagonal prismatische Habitus der Kristalle (Abbildung 5-1a) sowie die auftretende Fluoreszenz bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht, die interessanterweise lediglich an den Enden der Kristalle zu beobachten ist (Abbildung 5-1b). Da die Intensität der Fluoreszenz direkt von der Orientierung der Schwingungsebene des eingestrahnten Lichtes abhängt, kann auf einen geordneten Einbau der Fluorophore in die Kristalle geschlossen werden.

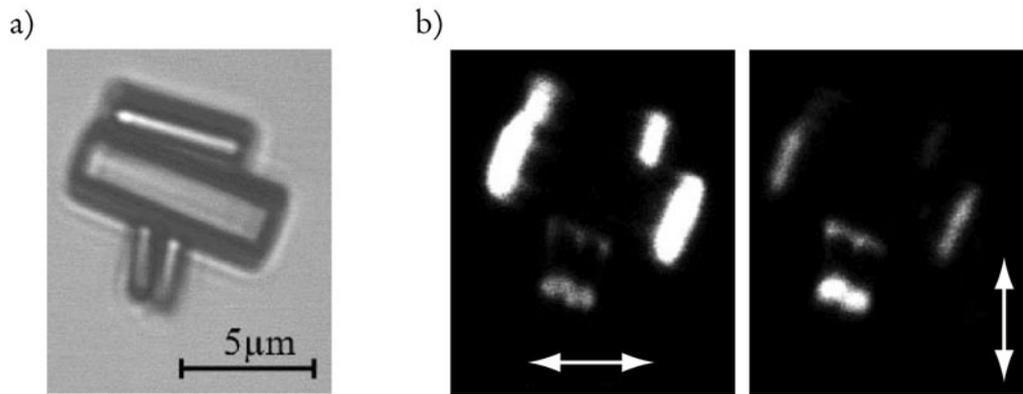


Abbildung 5-1: Konfokalmikroskopische Aufnahmen von in Gegenwart von $\text{C}_6\text{AzoC}_6\text{-TMABr}$ hergestellten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen: im Durchlicht (a) sowie unter Anregung mit linear polarisiertem Licht (b); die Doppelpfeile geben die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes wider (nach PANZ).^{96, 178}

Für das Auftreten der Fluoreszenz machte PANZ die sterischen Gegebenheiten in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen verantwortlich: So passt zwar das *trans*-Isomer eines Azotensides in die Zwölferringkanäle des Alumophosphats, nicht aber das *cis*-Isomer. Entsprechend dürfte ein eingebautes Azotensid bei Bestrahlung nicht mehr zur *trans/cis*-Isomerisierung befähigt sein. Durch Bestrahlung aufgenommene Energie kann somit durch die Farbstoffmoleküle nicht mehr auf diesem Wege wieder abgegeben werden; ein Umstand, dem PANZ eine wichtige Rolle für die zu beobachtende Fluoreszenz zuspricht. Allerdings ist es zweifelhaft, ob für die Fluoreszenz wirklich die in der Synthese eingesetzten Azotenside verantwortlich sind: So können Azofarbstoffe die von ihnen aufgenommene elektronische Anregungsenergie nicht nur durch *trans/cis*-Isomerie abbauen, sondern bereits durch einfache Torsionsschwingung um die N-N-Doppelbindung strahlungslos in Wärmeenergie umwandeln und damit wieder abgeben.^{130, 131} Bekannt ist dagegen die Fluoreszenz bei protonierten Azoverbindungen. Eine Protonierung kann für die von PANZ beschriebenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Proben jedoch ausgeschlossen werden, da ihnen die für solche Spezies charakteristische, rote Färbung fehlt.¹⁷⁸ In Zusammenarbeit mit KÜHN⁹⁸ wurde deshalb versucht, anhand einer von PANZ synthetisierten, fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe, die Fluoreszenz verursachende Komponente zu charakterisieren.

5.1.1 Untersuchung eines in Gegenwart von $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{TMABr}$ hergestellten und fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Nach PANZ absorbieren die fluoreszierenden, in Gegenwart von Azotensiden hergestellten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Proben Licht mit einer Wellenlänge von etwa 410 nm, während Strahlung mit einer Wellenlänge von ungefähr 500 nm emittiert wurde. Die Aufnahme eines eigenen Fluoreszenzspektrums einer mit $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{TMABr}$ beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe lieferte ähnliche Ergebnisse (Abbildung 5-2). Neben der Hauptemission (hier bei 500 nm; Anregung bei 400 nm) können darüber hinaus noch zwei weitere beobachtet werden. Dazu gehört eine Emission bei 496 nm (Anregung bei 280 nm), deren Intensität ungefähr halb so groß ist wie die der Hauptemission, sowie eine dritte, relativ starke Emission bei 485 nm (Anregung bei 200 nm), deren Lage jedoch nicht zweifelsfrei bestimmbar ist, da sie sich am unteren Rand des überprüften Wellenlängenbereiches befindet.

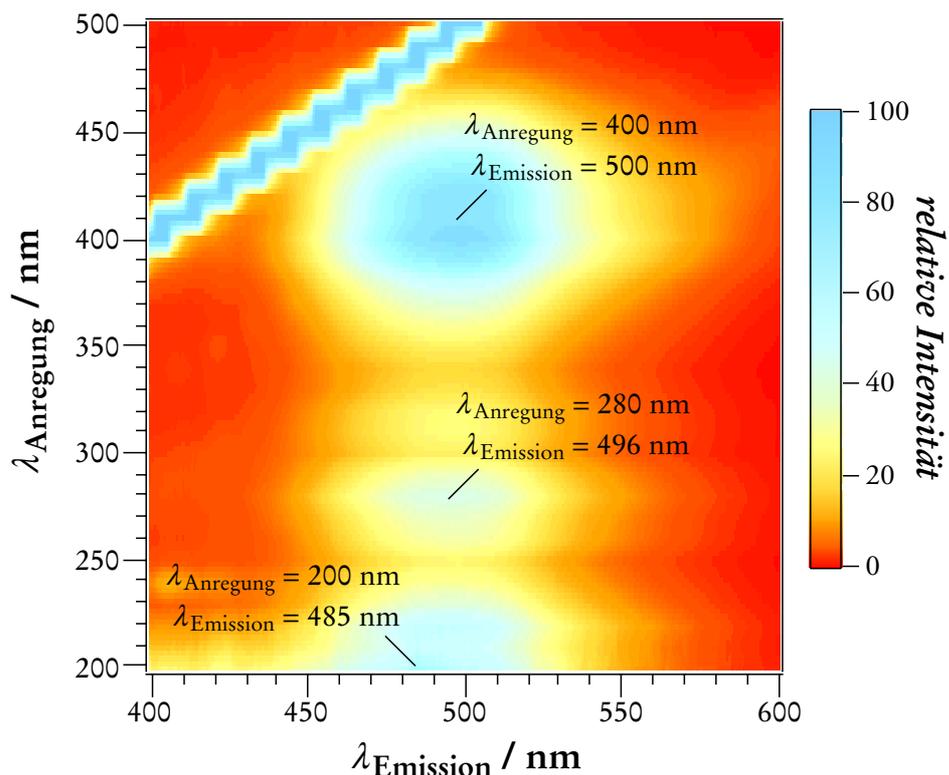


Abbildung 5-2: Fluoreszenzspektrum eines von PANZ in Gegenwart von $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{TMABr}$ synthetisierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Aufgetragen ist die Emission von Licht einer bestimmten Wellenlänge gegen die korrespondierende Anregungswellenlänge.

Es erwies sich als sehr schwer, neben der Fluoreszenzspektroskopie anderweitige Untersuchungsmethoden erfolgreich anzuwenden, um Informationen über die organischen Bestandteile der fluoreszierenden AlPO₄₋₅-Probe zu erhalten und damit der Identität des Fluorophores auf die Spur zu kommen. So kann die UV-vis-Spektroskopie, die üblicherweise bei farbigen Verbindungen zum Einsatz kommt, bei fluoreszierenden Substanzen prinzipiell nicht angewendet werden, da diese nicht nur Licht absorbieren, sondern gleichzeitig auch emittieren. Darüber hinaus lieferte die schon bei den lamellaren Azotensid-Silica-Compositen erfolgreich verwendete Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie in diesem Fall leider keine befriedigende Ergebnisse; vermutlich ist der Anteil der fluoreszierenden organischen Komponente in den Alumophosphaten zu gering, als dass verwertbare Signale beobachtet werden könnten.

Dagegen gelang es, von dem fluoreszierenden AlPO₄₋₅ ein IR-Spektrum anzufertigen, das in Abbildung 5-3 dargestellt ist. Zum Vergleich ist das Schwingungsspektrum eines reines Azotensides (C₈AzoC₆TMABr) beigefügt, in dem einige sehr intensive Banden den entsprechenden Schwingungen im Molekül zugeordnet sind. Dazu gehören die Banden der Streckschwingungen der C-H-Bindungen bei etwa 2936 und 2853 cm⁻¹, die der atomatischen Streckschwingungen in den Phenylringen bei ungefähr 1598, 1580 und 1499 cm⁻¹ sowie die Bande der Deformationsschwingung der C-H-Bindungen der aromatischen Kohlenstoffatome bei 841 cm⁻¹. Ein erster Vergleich der beiden Spektren legt die Vermutung nahe, dass kein Azotensid in dem Alumophosphat eingebaut wurde, da sich die eben beschriebenen, intensiven Banden des Farbstoffes nicht im Spektrum des Composites wiederfinden lassen. Zwar treten beim AlPO₄₋₅ bei ähnlichen Wellenzahlen schwache Banden auf (bei 1655 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ beziehungsweise 883 cm⁻¹), allerdings ist die Übereinstimmung derer Lage mit denen im Azotensidspektrum eher schlecht. Es darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass das Spektrum des Alumophosphats im Bereich zwischen 3200 und 2700 cm⁻¹, der für Streckschwingungen aliphatischer oder aromatischer C-H-Bindungen typisch ist, nur äußerst schwache Signale aufweist. Hier sollten jedoch zumindest die entsprechenden Banden des als SDA verwendeten Triethylamins zu erwarten sein. Das Unterbleiben dieser Banden muss so interpretiert werden, dass der Anteil organischer Verbindungen im AlPO₄₋₅ nur sehr gering ist und deshalb im wesentlichen Banden beobachtet werden können, die vom anorganischen Wirtsgerüst herrühren.

Die Bande bei einer Wellenzahl von 1655 cm^{-1} im Spektrum der fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe ist davon unabhängig trotzdem sehr interessant, da sie im Bereich der Carbonylbanden liegt, die gemeinhin sehr starke Intensitäten aufweisen. Wenn es sich hierbei tatsächlich um eine solche Carbonylbande handeln sollte, könnte das als Indiz dafür gewertet werden, dass neben dem SDA und dem Azotensid - beides Moleküle die diese Funktionalität nicht aufweisen - mindestens noch eine dritte, organische Verbindung vorliegt und die als eigentlicher Fluorophor wirken könnte.

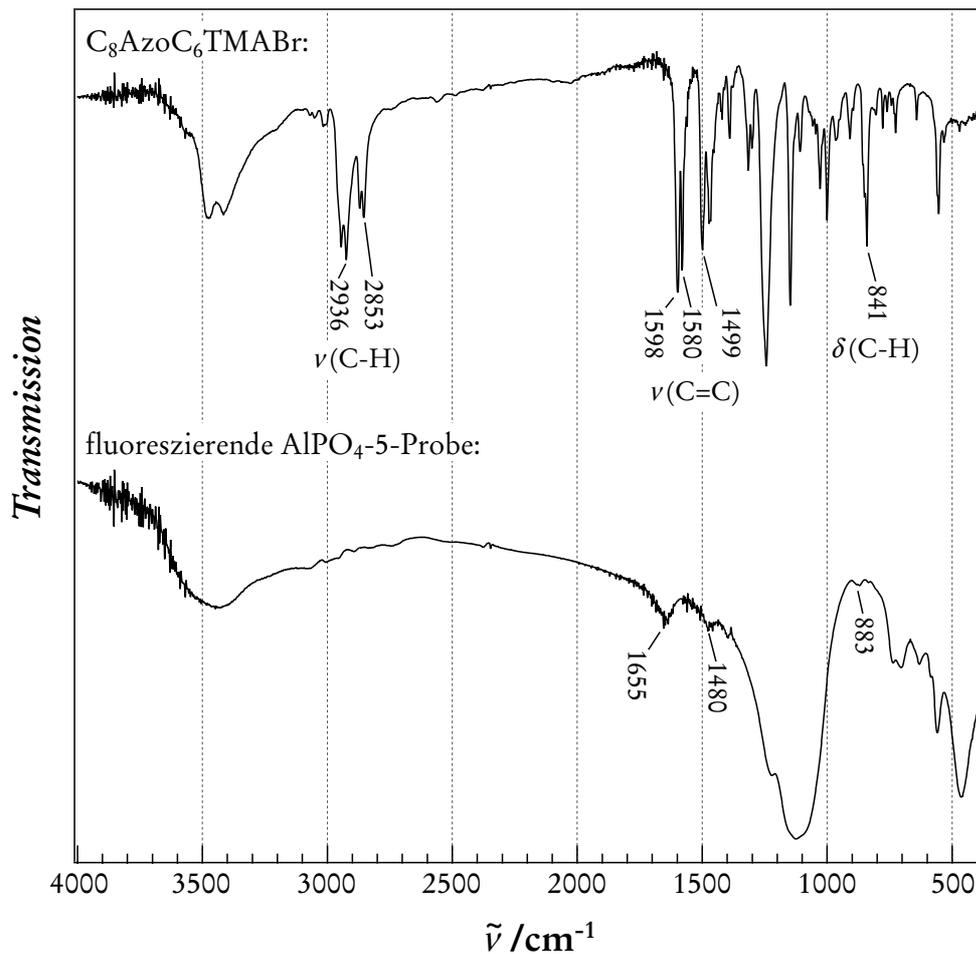


Abbildung 5-3: IR-Schwingungsspektren des von PANZ in Gegenwart von Azotensid synthetisiertem und fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sowie des reinen Azotensides $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$. Beide Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen.

Offensichtlich erschwert die anorganische Matrix die Analyse der organischen Komponenten des fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ganz erheblich. Um diesen Umstand zu beheben, hätte der Weg beschritten werden können, das Alumophosphatgerüst in alkalischer Lösung aufzulösen, um die organischen Bestandteile abzutrennen. Bei einem solchen Vorgehen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die organischen Moleküle Reaktionen eingehen und somit am Ende andere Spezies vorliegen, als es im intakten Composit noch der Fall war. Außerdem stand nur sehr wenig Material zur Verfügung, weshalb es als sehr wahrscheinlich anzusehen war, dass nicht ausreichend Substanz für eine vollständige Charakterisierung des Fluorophors zurückbleiben würde. Stattdessen wurde versucht, selber größere Menge fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ herzustellen, um dadurch der Problemlösung näher zu kommen.

5.1.2 Versuch der Synthese von fluoreszierenden Azotensid- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Compositen

Es wurde versucht, unter Zugabe des Azotensides $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ zum Synthesegel fluoreszierende Alumophosphate zu synthetisieren. Dabei wurde wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben verfahren. Auf diese Weise konnte ein gelblich gefärbter, feinkristalliner Feststoff hergestellt werden; röntgendiffraktometrische Untersuchungen wiesen das Produkt eindeutig als recht gut strukturierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ aus (siehe Abbildung 5-4). Allerdings konnte bei diesen Alumophosphaten keinerlei Fluoreszenz beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte sein, dass die von PANZ beschriebene Fluoreszenz bei dem in Gegenwart von Azotensid hergestelltem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ nicht durch die Azotenside selbst verursacht wurden, sondern durch Verunreinigungen. PANZ konnte das Phänomen der Fluoreszenz bei einer Vielzahl von Proben beobachten, die unter Anwesenheit unterschiedlichen Azotensiden hergestellt wurden. Deshalb ist zu vermuten, dass die Verunreinigungen systematisch auftraten. Möglicherweise entstanden die Fluorophore - oder ihre Vorläufer - bereits bei der Synthese der Azotenside und wurden auf diese Weise in die Synthese der Alumophosphate eingeschleppt.

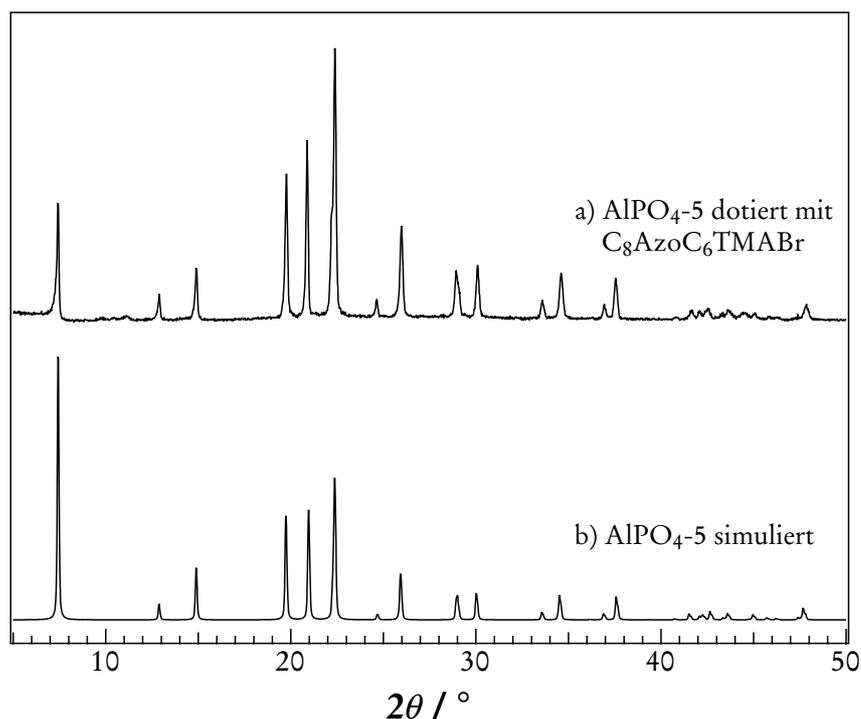


Abbildung 5-4: Pulverdiffraktogramm des in Gegenwart von $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ synthetisiertem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (a) im Vergleich mit dem theoretischen Diffraktogramm des Alumophosphats (b).

Um diese These zu überprüfen, wurde eine weitere $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese unter Anwesenheit eines Azotensides durchgeführt. Hierbei kam allerdings kein eigens hergestellter, vollständig aufgereinigter Azofarbstoff zum Einsatz, sondern ein $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{-TMABr}$ -Rohprodukt aus den Beständen von PANZ. Doch auch bei dieser Synthese gelang es nicht, einen fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ herzustellen. Im Unterschied zu den vorherigen Syntheserversuchen wies in diesem Fall jedoch die Reaktionslösung eine recht starke Fluoreszenz auf. Das von der Reaktionslösung aufgenommene Fluoreszenzspektrum unterscheidet sich allerdings deutlich von dem Spektrum des von PANZ synthetisierten, fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Abbildung 5-5). So kann bei der Reaktionslösung statt drei lediglich eine Emission bei einer Wellenlänge von 434 nm beobachtet werden, die von Strahlung einer Wellenlänge von 343 nm angeregt wird. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass der Fluorophor in diesem Fall in Lösung vorliegt, beim fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ jedoch eingebaut in einer festen

Matrix, was sich zweifelsohne auf die spektroskopischen Eigenschaften auswirken dürfte. Im gelösten Zustand sind Moleküle frei beweglich und haben eine Vielzahl an Möglichkeiten, durch Bestrahlung aufgenommene Energie wieder abzugeben. Sind Moleküle jedoch in einem relativ starren Wirtsgitter eingebaut, reduziert sich ihre Bewegungsfreiheit mitunter sehr stark. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass sich die Fluoreszenzspektren ein und derselben Verbindung in Abhängigkeit ihrer Umgebung deutlich ändern.

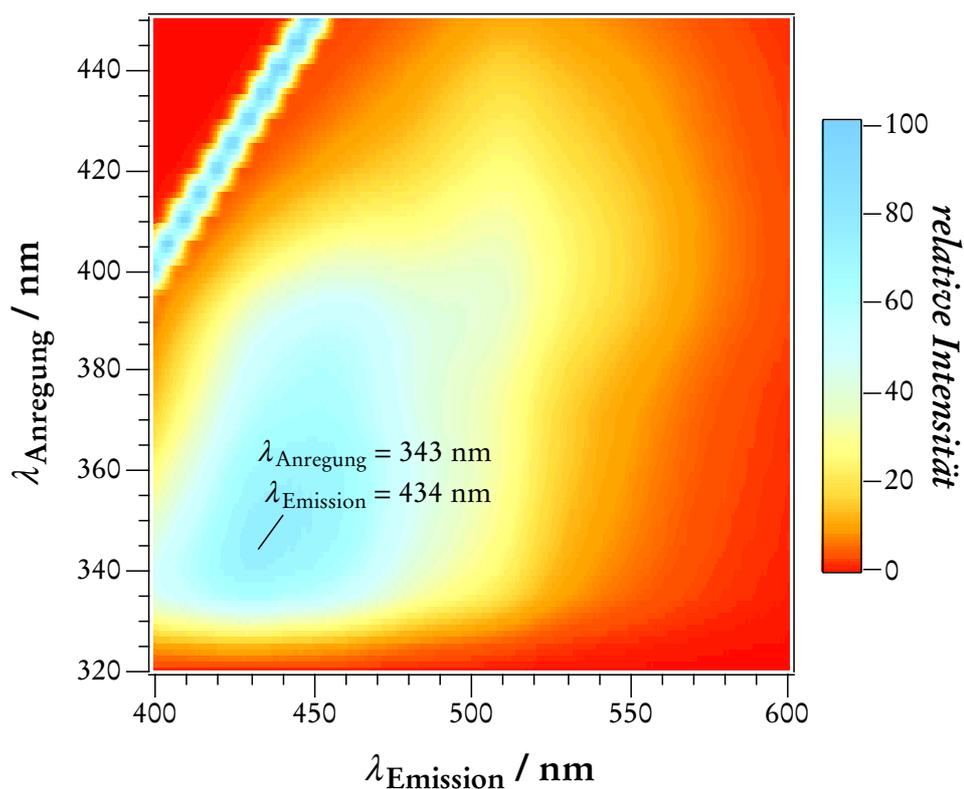


Abbildung 5-5: Fluoreszenzspektrum der Reaktionslösung nach der Glykolsynthese von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ unter Anwesenheit von verunreinigtem $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{TMABr}$.

Ein Dünnschichtchromatogramm von der Reaktionslösung, das mit einer 20:1-Mischung aus Ethanol und Eisessig entwickelt wurde, zeigte vier Spots an (Material der DC-Platte: Kieselgel auf Aluminiumblech). Für zwei kleinere Spots konnten R_f -Werte von 0 beziehungsweise 0.25 bestimmt werden, während zwei weitere, große Spots Laufweiten von 0.43 beziehungsweise 0.62 aufwiesen; alle Spots waren farblos,

wobei letzterer bei Bestrahlung mit UV-Licht Fluoreszenz aufwies. Im Folgenden wurde nun versucht, die fluoreszierende Substanz mittels Trennung über einer Kieselsäule zu isolieren. Als Laufmittel wurde in Analogie zum zuvor erstellten Dünnschichtchromatogramm ein 20:1-Gemisch aus Ethanol und Eisessig verwendet. Allerdings gestaltete sich diese Trennung unerwartet schwierig: So teilte sich die fluoreszierende Fraktion auf der Säule in nunmehr zwei Fraktionen auf, die beide Fluoreszenz zeigten. Während sich eine der beiden Fraktionen (leicht gelb, im Folgenden „Säulenvorlauf“ genannt) mit dem oben beschriebenen Lösungsmittelgemisch eluieren ließ, blieb die andere (farblos, später als „adsorbierter Fluorophor“ bezeichnet) selbst bei Verwendung von reinem Eisessig als Eluent auf dem Kieselgel haften. Deshalb wurde die Säule zerstört, das mit dem Fluorophor vermengte Kieselgel geborgen und in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether über Nacht extrahiert. Die Aufspaltung der fluoreszierenden Phase in zwei unterschiedliche kann vermutlich damit erklärt werden, dass sich der Fluorophor auf dem Säulenmaterial durch eine chemische Reaktion teilweise verändert hat. Dass empfindliche Substanzen auf Kieselsäule Reaktionen eingehen oder zerfallen, kann durchaus beobachtet werden, da dieses Säulenmaterial relativ acide ist.

Parallel zu den Trennungsversuchen wurden Fluoreszenzspektren der unterschiedlichen lumineszierenden Fraktionen aufgenommen, die in Abbildung 5-6 zusammengestellt sind. Dazu gehört zum einen das Spektrum der Reaktionslösung direkt nach der Synthese (Abbildung 5-6a). Zum anderen wurde der Säulenvorlauf (in Eisessig, Abbildung 5-6c) sowie der adsorbierte Fluorophor noch auf dem Kieselgel haftend (Abbildung 5-6b) beziehungsweise nach der Extraktion in Diethylether vermessen (Abbildung 5-6d). Ein Vergleich mit dem Spektrum des von PANZ synthetisierten ALPO₄-5 (als graue Kontur dargestellt) zeigt in keinem Fall eine befriedigende Übereinstimmung. Wie oben schon angemerkt, kann für die Tatsache, dass sich beispielsweise die Spektren des adsorbierten Fluorophores auf dem Kieselgel und in isolierter Form derart stark unterscheiden, die unterschiedliche Umgebung der fluoreszierende Spezies verantwortlich sein. Genausogut könnten diese Änderungen aber auch den Zerfall des ursprünglichen Fluorophores widerspiegeln, der nach dem Abtrennen der Reaktionslösung einsetzt.

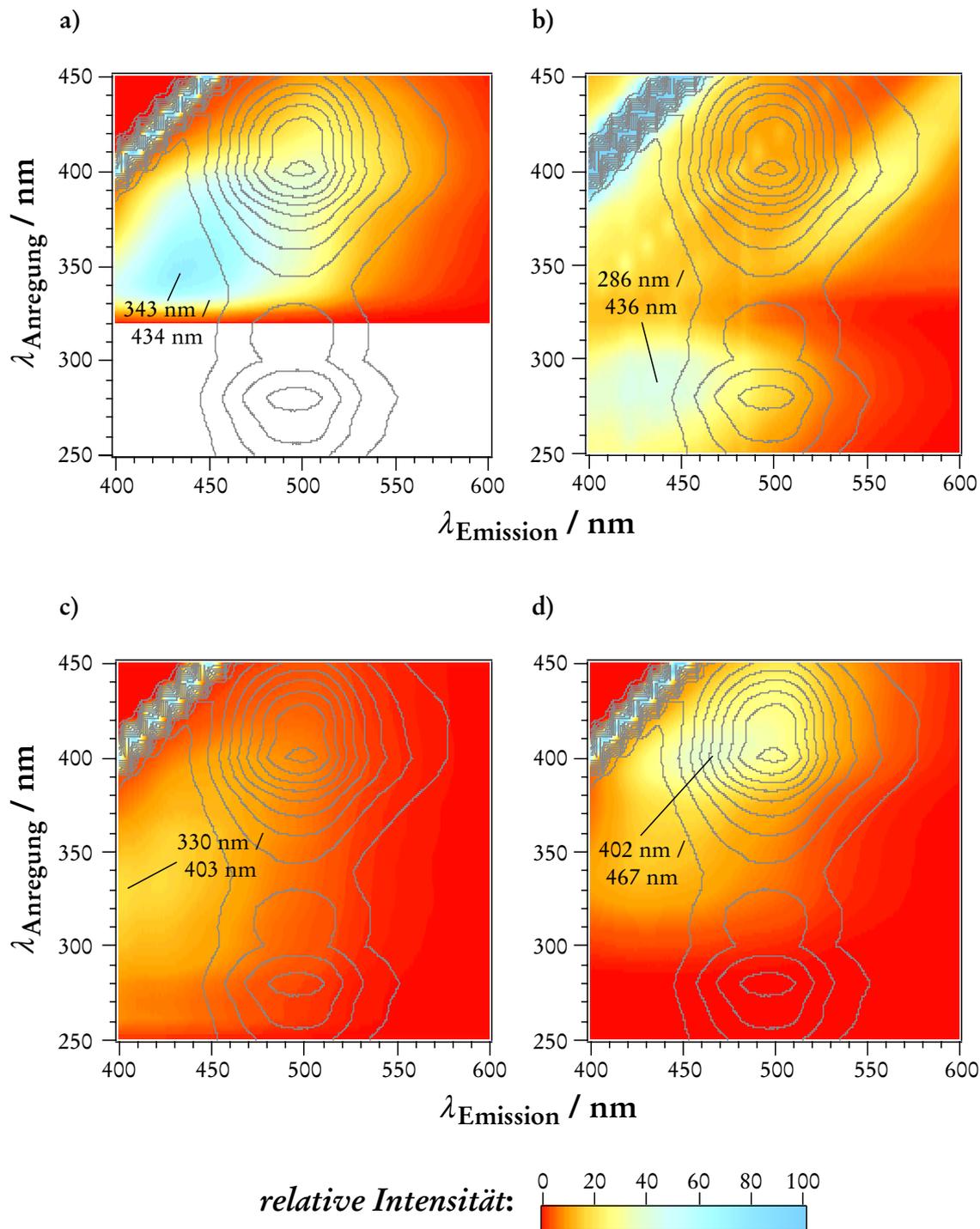
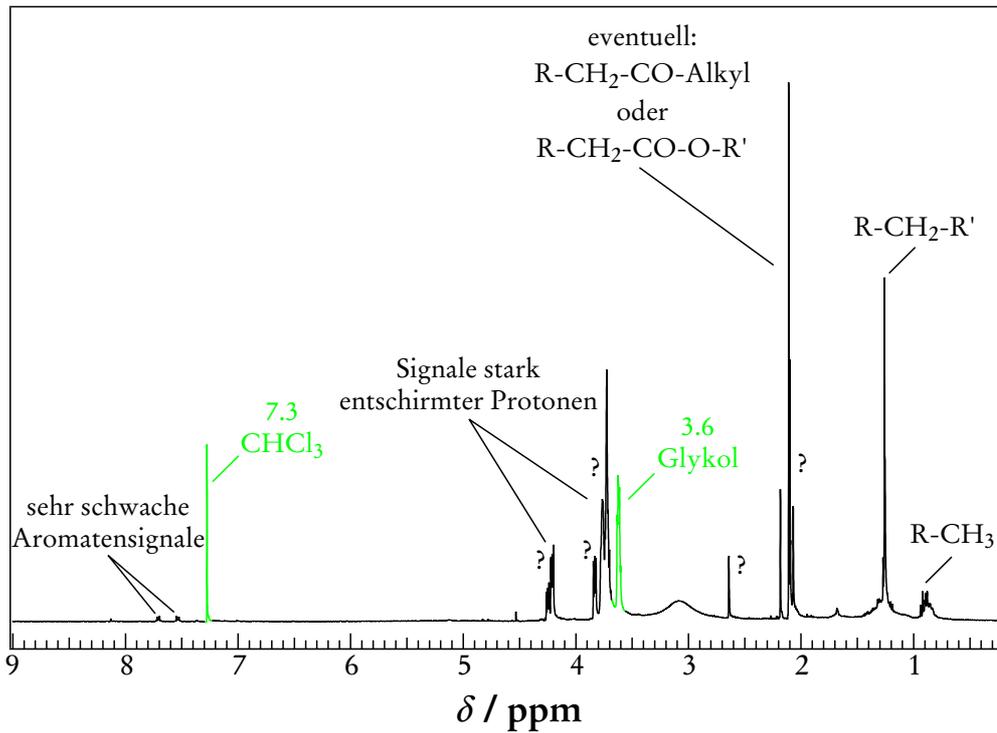


Abbildung 5-6: Fluoreszenzspektren verschiedener Fraktionen, die bei der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese in Anwesenheit von verunreinigtem $\text{C}_8\text{AzoC}_4\text{TMABr}$ auftraten: a) Reaktionslösung nach der Synthese, (vgl. Abb. 5-5) b) Teil der Reaktionslösung adsorbiert auf Kieselgel („adsorbierter Fluorophor“), c) Säulenvorlauf in Eisessig sowie d) adsorbierter Fluorophor nach Extraktion in Ether. Die Emissionsmaxima sind ausgewiesen ($\lambda_{\text{Anr.}} / \lambda_{\text{Emis.}}$); das Fluoreszenzspektrum des PANZ'schen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ist als Kontur über die Spektren gelegt (vgl. Abb. 5-2).

Es wurde versucht, die lumineszierenden Spezies in den Fraktionen „Säulenvorlauf“ beziehungsweise „adsorbierter Fluorophor“ zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, dass die Substanzmenge der letzteren Fraktion viel zu gering war: So wurde neben der fluoreszenzspektroskopischen zwar auch eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt; allerdings lieferte diese keine verwertbare Spektren. Folglich konnte der Fluorophor auch nicht identifiziert werden. Von dem gelblichen Säulenvorlauf lag dagegen eine ausreichende Substanzmenge vor, so dass verschiedene Analysemethoden angewendet werden konnten. Trotzdem gelang es auch hier nicht, die die Fluoreszenz verursachende Verbindung zu charakterisieren. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes soll kurz auf die einzelnen Untersuchungen und die daraus ableitbaren Schlüsse eingegangen werden.

In Abbildung 5-7 sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Säulenvorlaufes wiedergegeben. Eindeutig zuordbar sind in beiden Spektren die Signale des Lösungsmittels (Chloroform, CHCl₃) sowie die von Glykol (HO-CH₂-CH₂-OH), das noch aus der Reaktionslösung stammt und offensichtlich nicht vollständig abgetrennt wurde (beide Signale sind grün markiert). Auch andere Gemeinsamkeiten lassen sich erkennen: So weisen beide Spektren zum einen Signale auf, die auf das Vorhandensein von Alkylketten schließen lassen (R-CH₃ beziehungsweise R-CH₂-R'). Zum anderen lassen sich bei beiden Methoden sehr schwache Aromatensignale ausmachen sowie jeweils ein Signal, das auf eine Carbonyl- oder Esterfunktion hinweist. Darüber hinaus treten sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-Spektrum mehrere Signale auf, die gemäß ihrer chemischen Verschiebung relativ stark entschirmten Protonen beziehungsweise Kohlenstoffatomen zugeordnet, aber nicht weiter spezifiziert werden können. Möglicherweise befinden sich in direkter Nachbarschaft zu diesen Kernen Sauerstoffatome. Mit Sicherheit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Fluorophor im Säulenvorlauf um das in der Reaktion eingesetzte Azotensid handelt, da wichtige Signale des Amphiphiles in den Spektren fehlen. Dazu gehören im Falle des ¹H-NMR-Spektrums die Protonen der Methylgruppen der Trimethylammoniumkopfgruppe sowie die der Methylengruppe des Alkylspacers, die sich direkt an dem Kopfgruppen-Stickstoffatom anschließt. Aufgrund von Vergleichsmessungen am reinen Tensid wären diese Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3-3.4 ppm zu erwarten. Im entsprechenden Bereich treten jedoch keine eindeutigen Signale auf. Analog gilt dies für die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung.

a)



b)

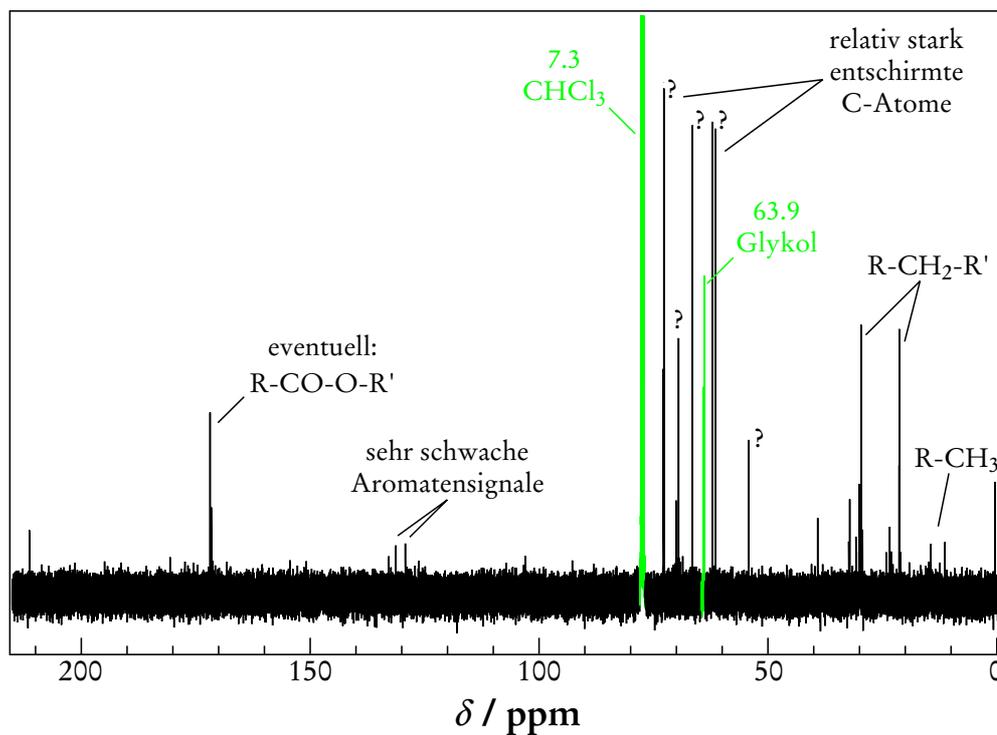


Abbildung 5-7: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (a beziehungsweise b) des Säulenvorlaufes. Eindeutig nicht zum Fluorophor gehörige Signale sind grün markiert.

Neben der magnetischen Kernresonanz wurden desweiteren schwingungsspektroskopische Methoden zur Analyse des Säulenvorlaufes durchgeführt. Dazu gehörte neben der IR- auch die Raman-Spektroskopie. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 5-8 dargestellt. Wie schon bei den NMR-Spektren können auch hier noch größere Mengen Glykol in der Probe ausgemacht werden (im Spektrum grün markiert). Abgesehen davon ist die Aussagekraft des IR-Spektrums jedoch begrenzt: So können Banden für die C-H-Streckschwingung ausgemacht werden (2853 und 2925 cm^{-1}), was für aliphatische Kohlenstoffketten spricht; Hinweise auf das Vorliegen eines aromatischen Systems bleiben aus. Die recht starke Bande bei 1733 cm^{-1} deutet auf eine Carbonylfunktion hin, was sich gut mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie zur Deckung bringen lässt. Als Hinweis auf eine Ethergruppe könnte die Bande bei 1259 cm^{-1} verstanden werden; allerdings muss diese Interpretation mit Vorsicht genossen werden, vor allem, weil andere Indizien für diese Funktionalität ausbleiben.

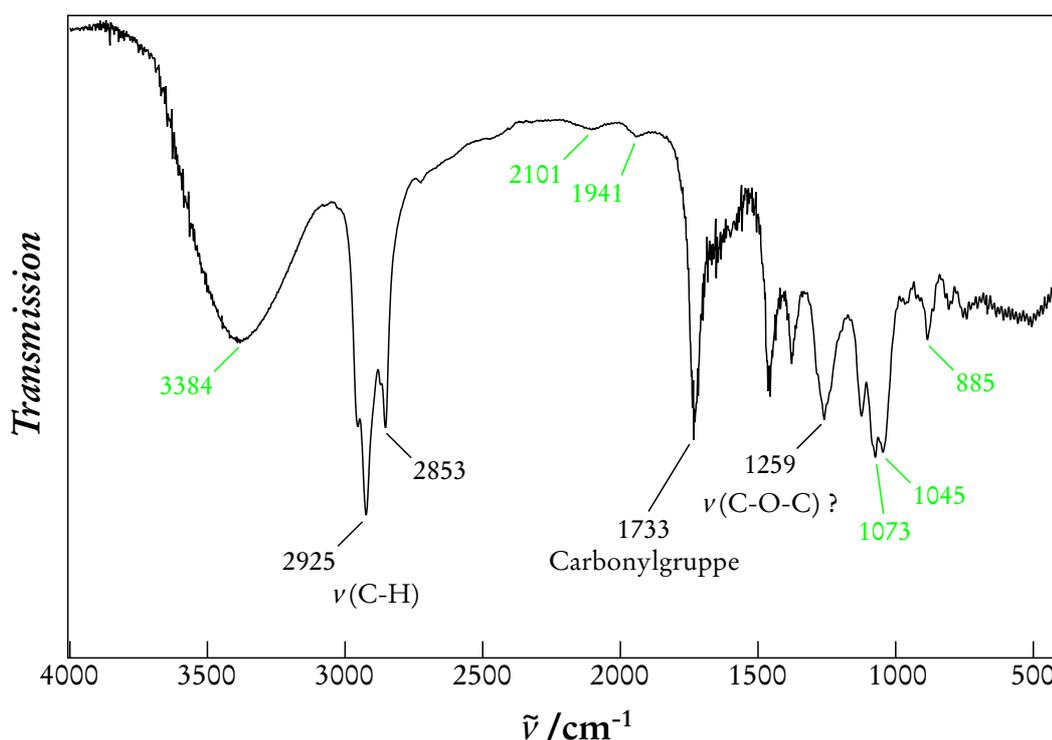


Abbildung 5-8: IR-Spektrum des Säulenvorlaufes. Eindeutig nicht zum Fluorophor gehörige Banden sind grün markiert.

Den Säulenvorlauf auf Azoverbindungen hin zu überprüfen kann die Infrarotspektroskopie nicht leisten, da vor allem symmetrisch substituierte Azogruppen nur in sehr geringem Maße IR-Aktivitäten zeigen. Dafür weist die Streckschwingung der N=N-Doppelbindung eine sehr gute Raman-Aktivität auf, weshalb vom Säulenvorlauf auch ein Raman-Spektrum aufgenommen wurde (Abbildung 5-9b). Als Vergleichssubstanz diente käuflich erworbenes *p*-Hydroxyazodibenzol (Abbildung 5-9a).

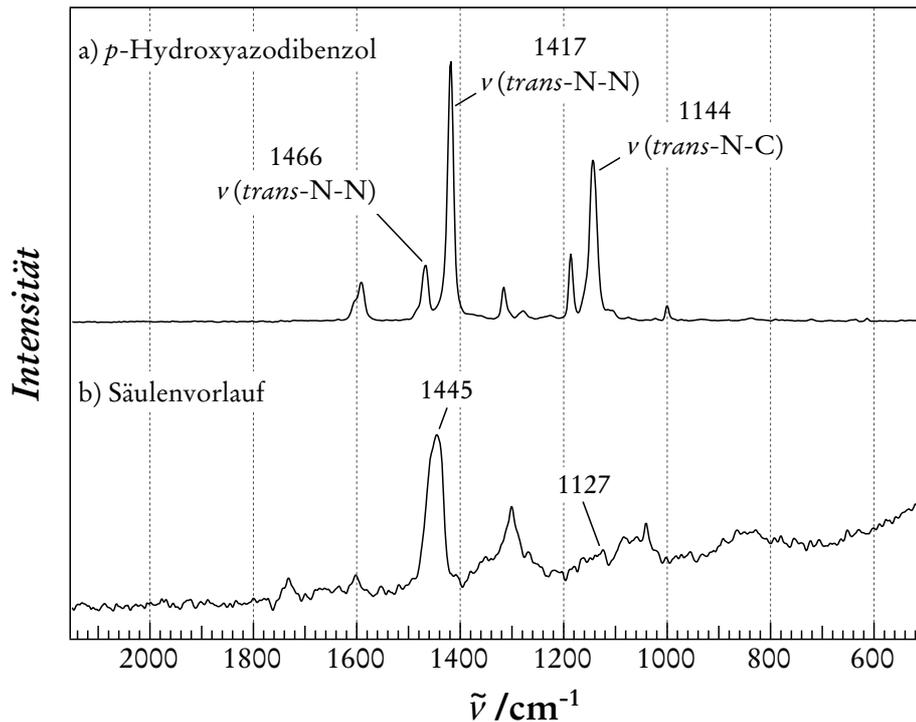


Abbildung 5-9: Raman-Spektrum des Säulenvorlaufes (b). Zum Vergleich ist das Spektrum des *p*-Hydroxyazodibenzols beigegefügt (a).

Wie anhand des starken Grundrauschens abgelesen werden kann, ist die Intensität der Signale des Säulenvorlaufes eher gering (Abbildung 5-9b); ein Umstand, der die Bestimmung von Banden erschwert. Im Spektrum der Vergleichssubstanz sind zwei Banden zu erkennen, die der Streckschwingung der N=N-Doppelbindung des *trans*-Isomeres zuzuordnen sind (bei 1466 und 1417 cm^{-1}). Spektrum b zeigt nicht direkt vergleichbare Signale. Vielmehr findet sich dort bei 1445 cm^{-1} ein recht breites Signal wieder, das eventuell durch Überlagerung der beiden Einzelsignale entstanden ist.

Neben den Signalen der Azogruppe zeigt das Vergleichsspektrum auch ein Signal, das von der N-C-Streckschwingung verursacht wird. Hierfür eine Entsprechung im Säulenvorlauf-Spektrum zu finden, gelingt nicht. Möglicherweise verschwindet dieses Signal im Grundrauschen. Aufgrund dieser Befunde kann die Existenz einer Azogruppe weder eindeutig bestätigt, noch eindeutig ausgeschlossen werden.

5.1.3 *p*-Azodiphenol in der Synthese von ALPO₄₋₅

Weder die Untersuchungen an dem von PANZ hergestellten ALPO₄₋₅ noch die Versuche, die Synthese lumineszierender Alumophosphate unter Verwendung von Azotensiden zu reproduzieren, konnten klären, welche Verbindung im besagten Composit-Material die zu beobachtende, starke Fluoreszenz verursacht. Deswegen wurde ein dritter Weg beschritten, sich der Lösung des Problems zu nähern: Da das intakte Azotensid offensichtlich als Fluorophor ausscheidet und im in der Reaktion eingesetzten Tensid vorhandene Verunreinigungen höchstens eine fluoreszierende Reaktionslösung verursachen, besteht die Möglichkeit, dass das Amphiphil erst im Laufe der Synthese teilweise zerfällt und sich dabei eine Spezies bildet, die, eingebaut im Kanalsystem des ALPO₄₋₅, fluoresziert. Dies könnte auch erklären, warum der Fluorophor lediglich an den Enden der Kristalle eingebaut wurde. Das Synthesegel in dieser Reaktion ist sauer (Kapitel 3.2.3), so dass die Azotenside an den Ethersauerstoffatomen gespalten werden könnten, wodurch sich das *p*-Azodiphenol als Zwischenstufe des Abbaus ausbilden dürfte (Abbildung 5-10b). Das *p*-Azodiphenol ist relativ empfindlich und dürfte unter den Reaktionsbedingungen weiter abreaktieren. Es ist zu vermuten, dass sich im Folgenden eine fluoreszierende Spezies ausbildet; denkbar wäre beispielsweise die Oxidation des *p*-Azodiphenols zum Chinonazin, bei dem es sich bekanntermaßen um einen Fluorophor handelt (Abbildung 5-10c). Dass dieser Abbau offensichtlich nicht bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese des mit C₈AzoC₆TMABr beladenen ALPO₄₋₅ stattfand, kann wahrscheinlich auf abweichende Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. So führte PANZ die entsprechenden Synthesen bei einer Glykoltemperatur von über 180 °C durch (hier: 160 °C). Bei den Reproduktionsversuchen konnte bei derart hohen Temperaturen allerdings kein ALPO₄₋₅ hergestellt werden (siehe Kühn⁹⁸).

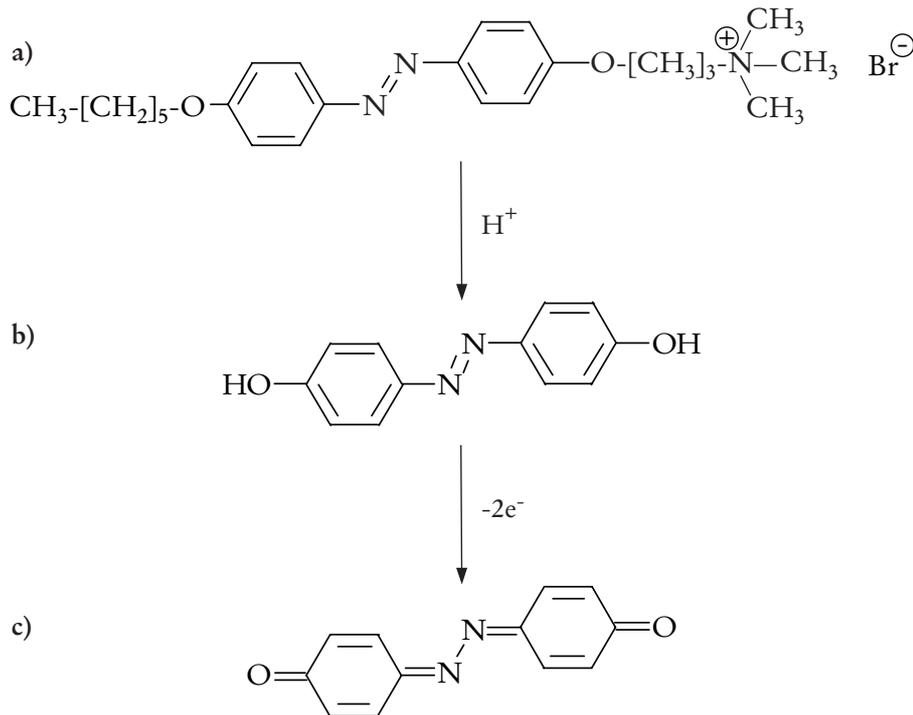


Abbildung 5-10: Möglicher Abbau eines Azotensides während der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese in siedendem Glykol.

Wenn diese Überlegungen zutreffend sind, dann sollte die Verwendung von *p*-Azodiphenol in der Glykolsynthese die Bildung eines fluoreszierenden Alumophosphates erheblich begünstigen, da so der vorgeschaltete Schritt der Spaltung des Azotensides nicht mehr erfolgen müsste und sich die lumineszierende Spezies somit schneller bilden könnte. Um diesen Ansatz zu überprüfen, wurde das *p*-Azodiphenol hergestellt, wobei unterschiedliche Syntheserouten ausprobiert wurden. Dazu gehörte die Reduktion von 4-Nitrosophenol mit LiAlH_4 unter alkalischen Bedingungen sowie die Umsetzung von 4-Nitrosophenol mit *p*-Hydroxyanilin. Als erfolgreichste Methode zur Darstellung von *p*-Azodiphenol hat sich allerdings die Synthese nach WILLSTÄTTER und BENZ erwiesen, bei der das Produkt durch die Umsetzung von 4-Nitrosophenol in geschmolzenem KOH gebildet wird (siehe dazu Kapitel 3.1.2). Auf diese Weise war ein Farbstoff hoher Reinheit zugänglich, von dem sogar Einkristalle gewonnen wurden.

5.1.3.1 Kristallstruktur von *p*-Azodiphenol·H₂O

Die Einkristalle von *p*-Azodiphenol·H₂O bildeten sich in einer wasserhaltigen Diethyletherlösung, die über mehrere Tage in einem leicht geöffneten Rundkolben eingetrocknet wurde und waren von gelb-brauner Farbe. Der Farbstoff kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 6.32 \text{ \AA}$, $b = 7.99 \text{ \AA}$, $c = 12.27 \text{ \AA}$, $\alpha = 80.9^\circ$, $\beta = 77.3^\circ$, $\gamma = 71.1^\circ$); die Lösung der Kristallstruktur ist in Abbildung 5-11 dargestellt. In Analogie zu den Kristallstrukturen der Azotenside bildet auch das *p*-Azodiphenol Molekülstapel aus, innerhalb derer die aromatischen Systeme zueinander *face to face* orientiert sind und deshalb starke π - π -Wechselwirkungen zu vermuten sind (siehe dazu Kapitel 4.2.6). Dabei überlappt auch hier jeweils nur ein Phenylring der Azobenzoleinheit des einen Moleküls mit einem Phenylring des anderen, was aus Abbildung 5-12 ersichtlich wird. Der Abstand, der zwischen den Zentren der sich überlappenden Ringe beobachtet werden kann, beträgt 3.7 \AA und bewegt sich damit im Rahmen der typischen Abstände für π - π -Wechselwirkungen (3.3 bis 3.8 \AA)¹⁷².

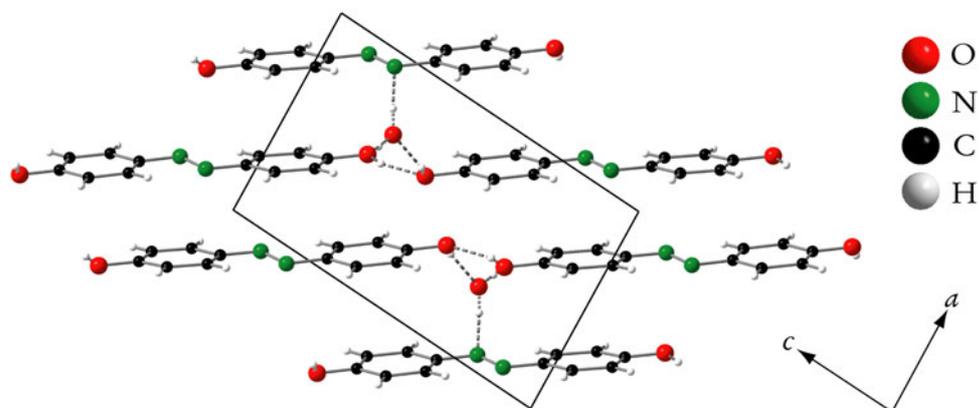


Abbildung 5-11: Kristallstruktur von *p*-Azodiphenol·H₂O. Blickrichtung entlang der *b*-Achse.

Das mit in die Kristallstruktur eingebaute Wasser sorgt für die Ausbildung eines interessanten Wasserstoffbrückenbindungssystems: So verknüpft jedes Wassermolekül die Hydroxylgruppen zweier *p*-Azodiphenol-Moleküle aus benachbarten Molekülstapeln. Gleichzeitig bilden die Wassermoleküle Brückenbindungen zu einem Stickstoff-

atom einer Azoeinheit aus. Auf diese Weise werden die *p*-Azodiphenol-Stapel nicht nur über die π - π -Wechselwirkungen verstärkt, sondern auch über die Wassermoleküle, die die Hydroxylgruppe des einen Farbstoffmoleküls mit der Azogruppe des anderen verknüpfen. Darüber hinaus sorgen die Wassermoleküle dafür, dass die jeweiligen Molekülstapel mittels Brückenbindungen zwischen Wasser und weiteren Hydroxylgruppen miteinander verbunden sind.

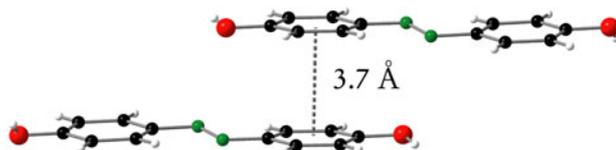


Abbildung 5-12: Abstand der Zentren der *face to face* angeordneten Phenylringe im *p*-Azodiphenol· H_2O .

5.1.3.2 Synthese von *p*-Azodiphenol- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Compositen

Die Synthese der *p*-Azodiphenol- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Composite erfolgte nach Art und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Auf diese Weise gelang es, feinkristalline, gelbliche Produkte herzustellen, bei denen es sich der röntgenographischen Untersuchung zur Folge zweifelsfrei um gut strukturierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ handelte (Abbildung 5-13). Durch Betrachtung des Produktes im Rasterelektronenmikroskop wurde die Annahme einer guten Kristallinität weiter untermauert; so konnten fast ausschließlich stäbchenförmige Kristalle und praktisch kein ungeordnetes Material beobachtet werden (Abbildung 5-14). Die Abmessungen der einzelnen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle betragen maximal 10-12 μm in der Länge beziehungsweise 1-1.5 μm in der Breite (Abbildung 5-15). Hierbei handelt es sich um typische Kristallgrößen, die bei der Glykolsynthese bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C beobachtet werden können (siehe hierzu KÜHN⁹⁸). UV-vis-spektroskopische Untersuchungen des Alumophosphates lieferten ein Absorptionsspektrum, das in Bezug auf die Lage der π - π^* -Bande mit dem des freien *p*-Azodiphenols identisch ist (λ_{max} bei 359 nm). Da das Produkt zuvor intensiv gewaschen wurde, kann deshalb von einem Einbau isolierter Farbstoffmoleküle in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ausgegangen werden.

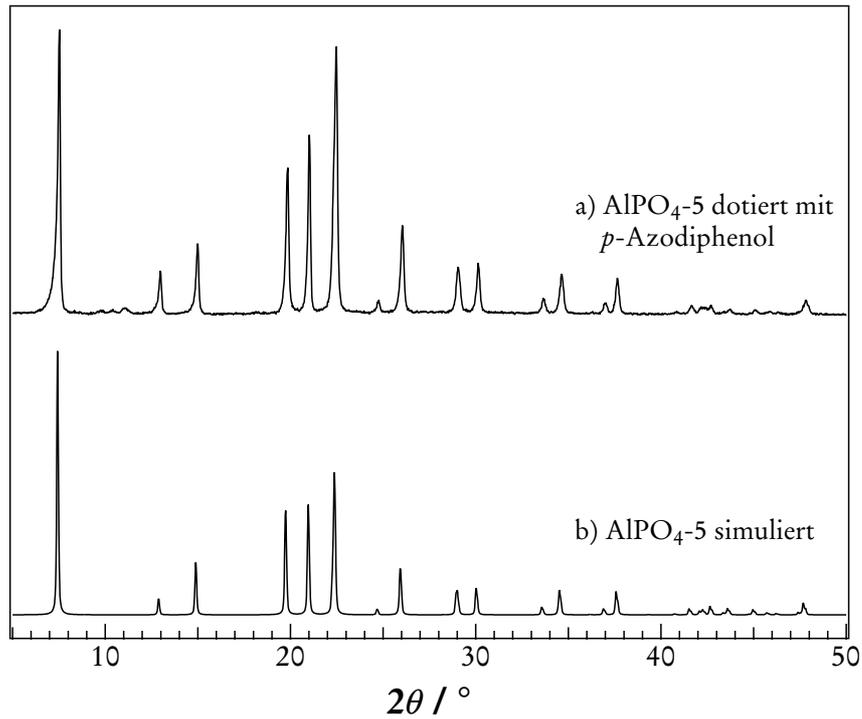


Abbildung 5-13: Pulverdiffraktogramm des mit *p*-Azodiphenol dotiertem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (a) im Vergleich mit dem theoretischen Diffraktogramm des Alumophosphats (b).

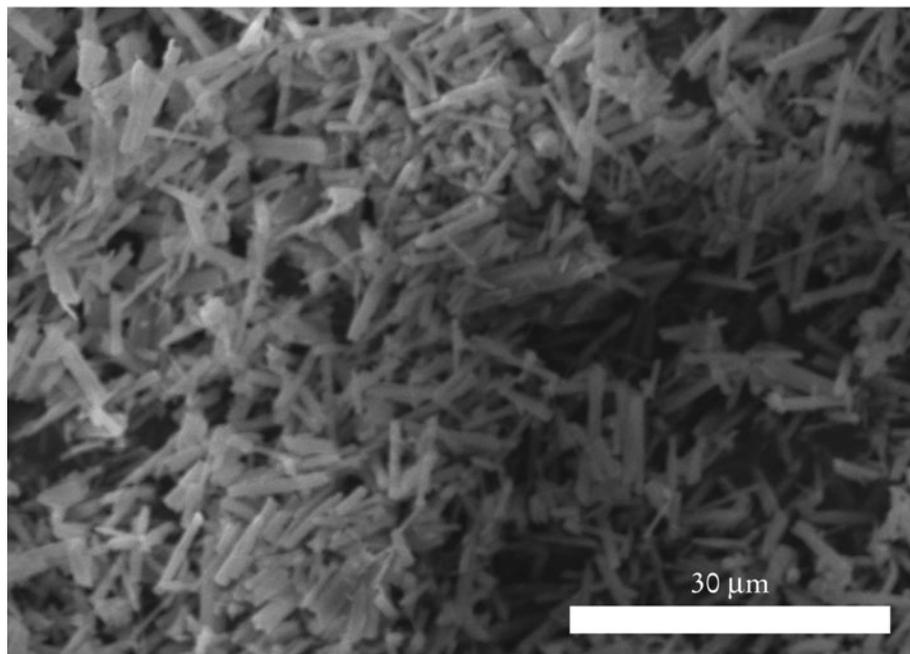


Abbildung 5-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit *p*-Azodiphenol beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen (Übersicht).

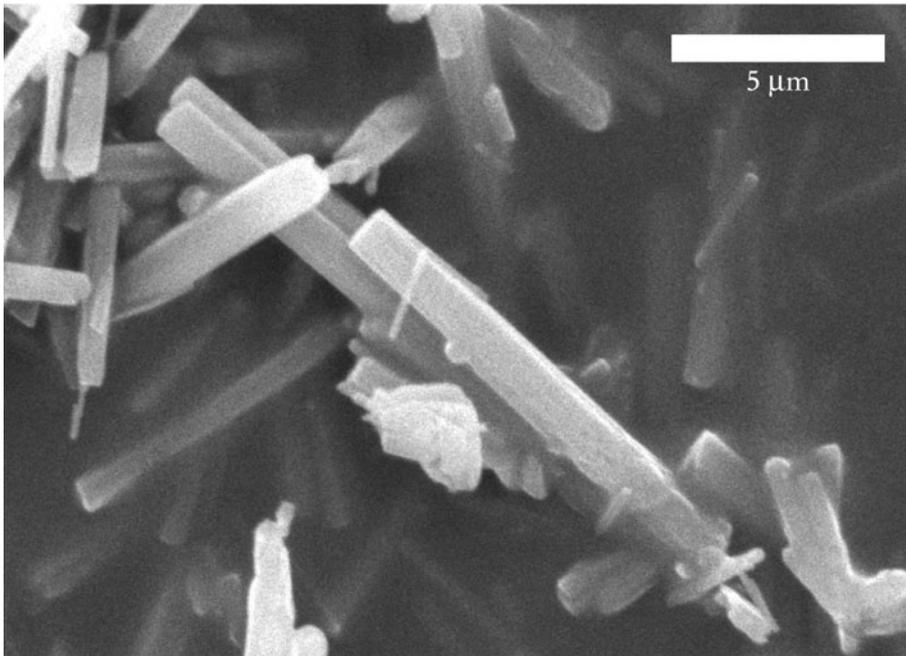


Abbildung 5-15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit *p*-Azodiphenol beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen (Detail).

Bei der Vermessung des Produktes im Lumineszenzspektrometer stellte sich allerdings heraus, dass der mit *p*-Azodiphenol beladene $\text{AlPO}_4\text{-5}$ - wie auch schon der reine Farbstoff - keinerlei Fluoreszenz zeigt. Der Argumentation von PANZ folgend sollte für diesen Befund die Fähigkeit des *p*-Azodiphenols verantwortlich sein, auch noch nach dem Einbau in die Kanäle des $\text{AlPO}_4\text{-5}$ *cis/trans*-Isomerie betreiben zu können. Durch Bestrahlung des Composites mit UV-Licht wurden jedoch Isomerisierungsexperimente durchgeführt, die zeigten, dass die Umwandlung vom im Alumphosphat eingebauten *trans-p*-Azidiphenol in die *cis*-Form ausbleibt, was in Abbildung 5-16b dokumentiert wird. Zum Vergleich zeigt Abbildung 5-16a die erfolgreiche Isomerisierung eines Azotensides ($\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$) in ethanolischer Lösung. Deutlich zu erkennen ist, wie die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande innerhalb von 30 Minuten sehr stark abnimmt und gleichzeitig zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird (siehe Kapitel 2.3.2). Im Gegenzug wächst die Intensität der $\text{n-}\pi^*$ -Bande leicht an. Im Falle des mit *p*-Azodiphenol beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ tritt jedoch auch nach einer Bestrahlungszeit von 30 Minuten keine Änderung im UV-vis-Spektrum auf (Abbildung 5-16b).

Offensichtlich werden die *p*-Azodiphenolmoleküle durch die Enge der Kanäle (Durchmesser 7.3 Å, Abbildung 2-9) an der Isomerisierung gehindert. Dies macht Sinn, da der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxylgruppen im *p*-Azodiphenol auf ungefähr 9 Å geschätzt werden kann und der damit etwa 2 Å größer ist als der Kanaldurchmesser der Wirtstruktur (Abbildung 5-17). Das einfache Azobenzol dagegen sollte in der Lage sein, bei Bestrahlung auch im $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zu isomerisieren, was beispielsweise HOFFMANN *et al.* auch zeigen konnten.⁹⁷

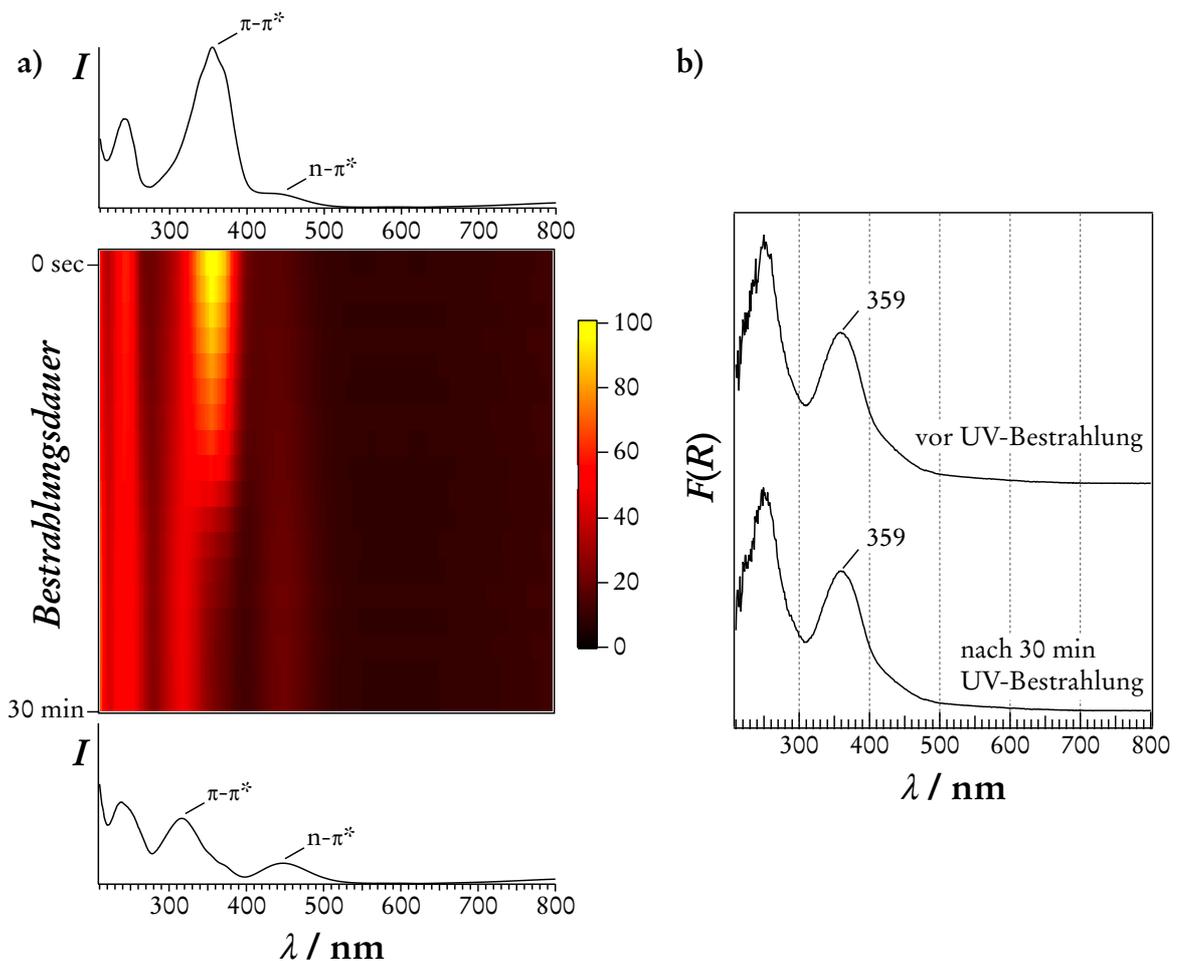


Abbildung 5-16: *cis/trans* Isomerie bei Azofarbstoffen: a) Änderung des UV-vis-Spektrums des Azotensides $\text{C}_6\text{AzoC}_3\text{TMABr}$ in ethanolischer Lösung unter Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt als Image-Plot; zur Verdeutlichung der Änderung werden die Spektren vor und nach 30 Minuten Bestrahlung explizit gezeigt. b) UV-vis-Spektren des im $\text{AlPO}_4\text{-5}$ eingebauten *p*-Azodiphenols vor beziehungsweise nach 30 minütiger UV-Bestrahlung; deutlich zu erkennen ist, dass sowohl eine Abnahme der Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande als auch ihre Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen ausbleibt.

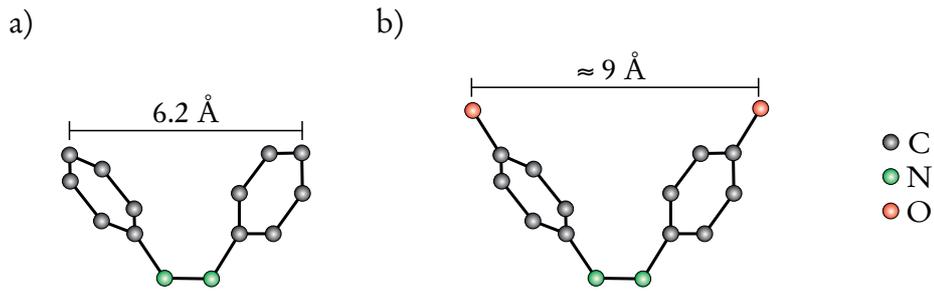


Abbildung 5-17: Abmessung des Azobenzols (a) und des *p*-Azodiphenols (b) in der *cis*-Konformation. Der Wert für a) stammt aus Einkristalldaten, der für b) wurde darauf basierend abgeschätzt.

Trotz intensiver Bemühung muss abschließend festgestellt werden, dass es nicht gelang, die fluoreszierende Spezies in dem von PANZ in Gegenwart von Azotensiden hergestellten ALPO₄-5 zu identifizieren. Ein Azofarbstoff kann allerdings als Fluorophor ausgeschlossen werden.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 Lamellare Azotensid-Silica-Composite

Bereits GLAUE konnte zeigen, dass die Verwendung so genannter Azotenside - Alkyltrimethylammoniumbromide, die im Alkylschwanz eine etherverbrückte Azobenzoleinheit besitzen - als SDAs in der Synthese von mesostrukturiertem Silica zu lamellar aufgebauten, MCM-50-analogen Composit-Materialien führt. In Abhängigkeit vom Verhältnis von Alkylspacer zu Alkylschwanz bilden die Amphiphile zwischen den Silica-Schichten unterschiedliche Aggregatformen aus: Ist der Schwanz länger als der Spacer, so liegen die Azotenside in Form von Doppelschichten (*J*-Aggregate) vor. Verhält es sich umgekehrt, kann eine Monoschichtanordnung beobachtet werden (*H*-Aggregat). Beide Aggregationsformen lassen sich eindeutig mittels der Pulverröntgenbeugung und der UV-vis-Spektroskopie unterscheiden.

Darüber hinaus stellte GLAUE fest, dass die unterschiedlichen Aggregationsformen bei den Azotensid-Silica-Compositen ineinander überführbar sind. Wird ein *as synthesized*-Composit mit *J*-Aggregation beispielsweise mit Alkoholdämpfen behandelt, wandelt sich der Tensidverband innerhalb kürzester Zeit in ein *H*-Aggregat um. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel (in dieser Arbeit wurde dies für 30 Schaltzyklen gezeigt), wenn das Material Wasserdampf ausgesetzt oder längere Zeit an der Raumluft stehen gelassen wird. Die genaue Untersuchung dieses als „chemisches Schalten“ bezeichneten Phänomens stellte einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. So konnte gezeigt werden, dass sich das chemische Schalten dieser Composite deutlich von dem schon länger bekannten Aufquellen von Schichtmineralien durch Behandlung mit Alkoholen unterscheidet. Ein Vergleich des Verhaltens der Azotensid-Silica-Composite mit dem von lamellaren Silica-Compositen bei Alkoholeinwirkung, die mit gewöhnlichen Alkyltrimethylammonium-Tensiden hergestellt wurden, deutete auf die besondere Bedeutung der π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Azobenzoleinheiten für den Schaltvorgang hin. Neben der schon genannten Röntgenbeugung und der UV-vis-Spektroskopie konnte vor allem die Festkörper-NMR-Spektroskopie als leistungsfähige Analysemethode bei der Untersuchung des chemischen Schaltens angewendet werden. So lieferte die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie deutliche Hinweise darauf, dass bei der Behandlung des *as synthesized*-Composites

mit Alkoholdampf Wassermoleküle aus der interlamellaren Domäne der Silica-Schichten verdrängt und durch Alkoholmoleküle ersetzt werden. Die ^{13}C -HPDEC-MAS-NMR-Spektroskopie erlaubte darüber hinaus eine Quantifizierung der vom Composit aufgenommenen Alkoholmenge. Nach der Methanolbedampfung einer Probe bei Raumtemperatur konnte auf diese Weise ein Tensid/Alkohol-Verhältnis von ungefähr 3:1 bestimmt werden.

Besonders intensiv wurde die Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des verwendeten Alkohols untersucht. Diese Untersuchungen wurden allesamt an Proben des gleichen Composites durchgeführt, um ausschließen zu können, dass etwaige auftretende Effekte von abweichenden Zusammensetzungen verschiedener Composit-Materialien herrühren. Als Alkohole wurden Propanol, Butanol und Pentanol verwendet; durch das Heizen beziehungsweise Kühlen der Alkohole wurden unterschiedlich Dampfdrücke p_{Alkohol} eingestellt, mit der die Composite behandelt wurden. Mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie und der Röntgenbeugung konnte hierbei die Existenz eines „Schaltdampfdruckes“ nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um den Dampfdruck des jeweiligen Alkohols, der überschritten werden muss, damit eine Umwandlung vom *J*- zum *H*-Aggregat erfolgen kann. Interessanterweise nimmt der nötig Schaltdampfdruck mit zunehmender Kettenlänge des verwendeten Alkohols ab: So beträgt er bei Propanol noch 1.6 kPa, bei Pentanol jedoch nur noch etwa 0.4 kPa.

Im Falle von Propanol und Pentanol wurde darüber hinaus die beim Schaltvorgang aufgenommene Alkoholmenge in Abhängigkeit des Alkoholdampfdruckes mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt. Der dadurch erhaltene Zusammenhang konnte dazu genutzt werden, die bei den Schaltdampfdrücken vom Composit adsorbierte Alkoholmenge zu ermitteln. Dabei zeigte sich, dass die Alkoholmenge bei Propanol und Pentanol praktisch identisch war. In beiden Fällen betrug das korrespondierende Alkohol/Tensid-Verhältnis ungefähr 0.2; demnach muss ein Alkoholmolekül auf etwa 4.5 Tensidmoleküle kommen, damit der Schaltvorgang erfolgen kann. Dass die aufgenommene Menge Propanol und Pentanol identisch ist, war aufgrund der deutlich verschiedenen Schaltdampfdrücke nicht zu erwarten. Wahrscheinlich ist die Aufnahme von länger-kettigen Alkoholen energetisch begünstigt, da auf diese Weise stärkere *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zu den Azotensiden ausgebildet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es des Weiteren, von den reinen Azotensiden Einkristalle zu züchten, deren Strukturen mittels der Einkristallanalyse aufgeklärt werden konnten. Dabei handelte es sich insgesamt um drei Kristallstrukturen, aus deren Strukturmotiven wichtige Hinweise auf die Vorgänge beim Schalten der Azotensid-Silica-Composite abgeleitet werden konnten. Namentlich lagen zwei polymorphe Strukturen des wasserhaltigen C_6AzoC_3TMABr vor sowie eine Struktur des gleichen Tensides mit eingebautem Methanol. Die Gemeinsamkeit aller Strukturen besteht darin, dass die Azotenside in ihnen Molekülstapel ausbilden, in denen es durch parallele Ausrichtung von jeweils einem Phenylring der Azobenzoleinheit eines Moleküles mit einem Ring des benachbarten Tensides zu π - π -Wechselwirkungen kommt. Der deutlichste Unterschied zwischen den wasser- und methanolhaltigen Strukturen besteht darin, dass die Azotenside bei Anwesenheit von Wasser Doppelschichten ausbilden, während das in den Kristall eingebaute Methanol die Ausbildung einer tensidischen Monoschicht bewirkt; ein Befund der konform mit den Beobachtungen in den Azotensid-Silica-Compositen geht. Alles in allem unterstreichen die Kristallstrukturen die entscheidende Rolle, die die π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten für den strukturellen Aufbau der Aggregate spielen.

Durch die vorher beschriebenen Untersuchungen war es möglich, eine Modellvorstellung der Vorgänge beim chemischen Schalten zu entwickeln. Demnach verdrängen beim Schalten die aufgenommenen Alkoholmoleküle das Wasser aus der interlamellaren Domäne der Composite. Die Alkoholmoleküle richten sich dabei vermutlich parallel zu den Tensiden aus: Die polaren Hydroxylgruppen positionieren sich zwischen den tensidischen Kopfgruppen nahe der ebenfalls polaren Silicaoberfläche, während der Alkylschwanz in den hydrophoben Bereich des Tensidaggregates ragt. Dadurch werden die Tensidmoleküle gezwungen, sich aufzurichten, was einer starken Störung der π - π -Wechselwirkung zwischen den Azobenzoleinheiten gleichkommt. Aufgrund des Wechselspieles zwischen attraktiven und repulsiven Interaktionen zwischen den π -Systemen reagiert das Tensidaggregat auf diese Störung letztlich mit einer Umwandlung von der Doppelschicht- zu einer Monoschichtanordnung. Bei diesem Modell stellt sich die Frage, was passiert, wenn die Alkylkette des verwendeten Alkohols im Vergleich zum Alkylspacer des Tensides so lang ist, dass er bei dieser Anordnung in das π -System der Azobenzoleinheiten hereinragen müsste. Theoretisch müsste der Schaltvorgang bei einer solchen Konstellation gestört werden

oder sogar ausbleiben. Um dies zu überprüfen, wurden Tenside mit sehr kurzen Alkylspacern synthetisiert; es musste jedoch festgestellt werden, dass diese Azotenside unter den Bedingungen der Compositesynthese nicht stabil genug waren. Entsprechend musste diese Frage unbeantwortet bleiben.

Üblicherweise fallen die oben beschriebenen Composit-Materialien in Pulverform an, was eine mögliche technische Anwendung dieser Substanzen deutlich einschränkt. Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit war deshalb, durch Tauchbeschichtungsexperimente lamellar strukturierte Azotensid-Silica-Filme herzustellen. Um beim Sammeln erster Erfahrungen mit diesem Verfahren nicht zuviel des kostbaren, selbstsynthetisierten Azotensides zu verbrauchen, wurden zunächst konventionelle Alkyltrimethylammoniumtenside als SDAs eingesetzt. Mit der Methode nach WIRNSBERGER gelang es so, lamellar strukturierte Filme herzustellen. Allerdings waren diese recht dick und wiesen Löcher auf. Interessanterweise konnte bei diesen Filmen allein durch das Abkratzen des Filmes vom Trägermaterial eine Phasenumwandlung von der lamellaren zu einer kubischen Struktur initiiert werden. Azotensid-Silica-Filme waren mit dieser Methode jedoch nicht zugänglich, da die Löslichkeit der Azotenside im Synthesegel viel zu gering war.

Alternativ wurden Tauchbeschichtungen nach einer Vorschrift von BRINKER durchgeführt, bei der die Reaktanten in deutlich größerer Verdünnung vorliegen. Auch hier wurden Vorversuche mit konventionellen Tensiden durchgeführt; die dabei hergestellten Filme waren lamellar strukturiert und wiesen keine größeren Störungen auf. Trotz des hohen Gehaltes an Ethanol im Synthesegel gelang es jedoch auch hier nicht, die gewünschte Menge an Azotensid zu lösen. Die gelöste Tensidmenge ließ sich zwar durch Umstellung des Synthesegels auf Methanol vergrößern, allerdings blieb immer noch Feststoff zurück. Es zeigte sich jedoch, dass trotzdem gut strukturierte Filme hergestellt werden können, wenn das überschüssige Azotensid abgetrennt wird. Die so erzeugten Azotensid-Silica-Filme wiesen allerdings mikroskopisch kleine Risse auf. Um zu überprüfen, ob sich auch diese Composit-Filme chemisch schalten lassen, wurden an ihnen analoge Experimente durchgeführt wie bei den pulverförmigen Proben. Dabei zeigte sich zunächst, dass durch die Behandlung mit Alkoholdampf die Strukturierung des Filmes verloren ging. Offensichtlich war der Kondensationsgrad des Silica-Filmes noch zu gering, so dass dieser den mechanischen Belastungen beim Schalten nicht standhielt. Durch Behandlung der Filme mit NH_3

direkt nach der Beschichtung konnte in dieser Hinsicht eine deutliche Verbesserung erzielt werden: So wiesen die *as synthesized*-Filme deutlich weniger Risse auf. Ferner blieb die Strukturierung der Filme auch nach der Alkoholbehandlung weitestgehend erhalten. Allerdings konnte nur ein deutlich abgeschwächter Schalteffekt beobachtet werden. Im Gegensatz zu den pulverförmigen Proben können die Alkoholmoleküle bei den Composit-Filmen nur deutlich schlechter und damit langsamer zwischen die Silica-Schichten eindringen. Deshalb ist anzunehmen, dass sich die für das Schalten benötigte Ansprechzeit bei Filmen nicht mehr - wie beim Pulver - im Bereich von Minuten bewegt, sondern eher im Bereich von Stunden oder Tagen.

Die chemisch schaltbaren Azotensid-Silica-Composite zeigen, dass in Hybridmaterialien integrierte Azofarbstoffe neben der bekannten und häufig ausgenutzten Fähigkeit zur *cis/trans*-Isomerie noch weitere, interessante Eigenschaften entwickeln können. Während jedoch weitere Untersuchungen an den pulverförmigen Azotensid-Silica-Compositen keine neueren Erkenntnisse bringen dürften, stellen die Azotensid-Silica-Filme sicherlich noch ein lohnendes Betätigungsfeld dar. So sollte es zum einen durch weitere Verbesserungen bei der Synthese und vor allem der Trocknung der Azotensid-Silica-Filme möglich sein, homogene und rissfreie, lamellar strukturierte Beschichtungen herzustellen, die eine Umwandlung vom *J*- zum *H*-Aggregat erlauben, ohne dass der Film dabei zerstört wird. Zum anderen ist es vorstellbar, unter Verwendung von Azofarbstoffen in Tauchbeschichtungsverfahren Membranen herzustellen, deren Permeabilität schaltbar ist.

Letzteres könnte realisiert werden, wenn es gelänge, hexagonal strukturierte Filme herzustellen, deren Kanäle senkrecht zur Filmebene verlaufen und somit prinzipiell eine gute Durchlässigkeit gewährleisten könnten. Durch *cis/trans*-Isomerisation von in den Kanälen platzierten Azofarbstoffen durch Bestrahlung des Filmes könnte die Durchlässigkeit dieser Membran gesteuert werden. Um derartige Kanäle aufzubauen, ist es jedoch notwendig, dass die Azofarbstoffe an den Kanalwänden verankert sind. Dazu müssten diese entweder nach der Extraktion des SDAs nachträglich in die Kanäle eingebracht und durch Kupplungsreaktionen auf der Oberfläche befestigt werden oder - die elegantere Methode - schon während der Synthese des Filmes dort platziert werden. Im Falle silicatischer Systeme könnte dies erreicht werden, indem mit Siloxankopfgruppen ausgestattete Azofarbstoffe zusätzlich zu den konventionellen SDAs direkt in der Synthese der Filme eingesetzt werden würden. Dadurch sollte die

Fixierung der Chromophore an die Kanalwände möglich sein. Dass dies Weg prinzipiell beschreitbar ist, konnte beispielsweise ALTMAIER zeigen.¹⁷⁹ Nach der Extraktion der konventionellen SDA-Moleküle verblieben einzelne Azofarbstoffe in den Kanälen zurück, die gemäß eines *molecular traffic control* die Durchlässigkeit der Kanäle für andere Moleküle auf Wunsch ermöglicht oder verhindert.

6.2 Azofarbstoffe in $\text{AlPO}_4\text{-5}$

In einer früheren Arbeit gelang es PANZ unter Verwendung der von ihm entwickelten Glykolsynthese, mit verschiedenen Azotensiden beladene $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Proben herzustellen, die alle eine starke gelbgrüne Fluoreszenz zeigten. Dabei handelt es sich insofern um einen überraschenden Befund, als dass Azofarbstoffe gemeinhin nicht fluoreszieren. Nach PANZ ist für dieses Phänomen wahrscheinlich die Tatsache verantwortlich, dass die in die Kanäle des $\text{AlPO}_4\text{-5}$ eingebauten Azotenside der Fähigkeit beraubt sind, von der *trans*- in die *cis*-Form zu isomerisieren, und sie deshalb gezwungen sind, die durch Bestrahlung aufgenommene Energie durch Fluoreszenzlicht abzugeben. Diese Hypothese muss jedoch angezweifelt werden, da Azofarbstoffe in der Lage sind, solche Anregungen schon allein durch Torsionsschwingungen um die N-N-Doppelbindung strahlungslos in Wärmeenergie umzuwandeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die in den Alumophosphaten vorliegende fluoreszierende Spezies zu identifizieren, um damit die Frage zu beantworten, ob tatsächlich die eingesetzten Azotenside selbst als Fluorophore wirken oder nicht. Der Lösung des Problems wurde sich von drei Seiten genähert. Zum einen stand noch eine von PANZ synthetisierte, fluoreszierende $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe für Analysen zur Verfügung. Zum anderen wurde auf zwei Arten versucht, die Herstellung fluoreszierender Alumophosphate mittels der Glykolsynthese zu reproduzieren.

Es zeigte sich, dass eine ausführliche Analytik an der fluoreszierenden Probe nicht möglich war. UV-vis-spektroskopische Untersuchungen konnten wegen der Lumineszenz der Probe nicht durchgeführt werden und für ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen war der Anteil an organischen Verbindungen im Composit offensichtlich zu gering, da keine verwertbaren Spektren aufgenommen

werden konnten. Ein angefertigtes Fluoreszenzspektrum zeigte insgesamt drei Emissionen, von denen die intensivste bei 500 nm auftrat. Darüber hinaus konnte noch ein IR-Spektrum der Probe erstellt werden. Aus diesem konnte abgeleitet werden, dass neben dem SDA (Triethylamin) und dem Azotensid wahrscheinlich noch eine organische Spezies vorliegt, die eine Carbonylfunktion aufweist. Weitere Hinweise auf die Identität des Fluorophores blieben aus.

Um die Synthese eines fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zu reproduzieren, wurde zunächst ein in dieser Arbeit hergestelltes Azotensid in der Glykolsynthese nach PANZ eingesetzt. Zwar konnten auf diese Weise gut strukturierte, mit Azofarbstoff beladene Alumophosphate hergestellt werden, allerdings zeigten diese keinerlei Fluoreszenz. Es wurde deshalb vermutet, dass die bei PANZ auftretenden Fluorophore von Verunreinigungen herrührten, die bei den von ihm eingesetzten Azotensiden systematisch auftraten. Deshalb wurde die Synthese mit einem Azotensid aus alten Beständen von PANZ wiederholt. Auch bei diesem Versuch blieb die Bildung eines fluoreszierenden $\text{AlPO}_4\text{-5}$ aus; im Unterschied zu den vorhergehenden Versuchen zeigte in diesem Fall immerhin die Reaktionslösung nach beendeter Synthese eine starke Fluoreszenz. Diese unterschied sich jedoch von der der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Probe von PANZ. Der Versuch, die fluoreszierende Spezies zu charakterisieren, schlug fehl. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass es sich bei dem entsprechenden Fluorophor nicht um das eingesetzte Azotensid handelte.

Darüber hinaus wurde der Versuch unternommen, durch den Einsatz von *p*-Azodiphenol in der Glykolsynthese die Bildung eines fluoreszierenden Composites zu begünstigen. Der Farbstoff wurde selbst hergestellt und seine Struktur anhand einer Einkristallanalyse aufgeklärt. Ferner gelang es, gut strukturierten und mit *p*-Azodiphenol beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ herzustellen, der jedoch nicht fluoreszierte. Immerhin konnte anhand dieses Alumophosphates gezeigt werden, dass die sterische Hinderung der *cis/trans*-Isomerie bei Azofarbstoffen nicht zwangsläufig Fluoreszenz auslöst: So zeigten UV-vis-spektroskopische Untersuchungen, dass das *p*-Azodiphenol in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanälen bei Bestrahlung mit UV-Licht nicht isomerisiert und trotzdem nicht fluoresziert.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass für die Fluoreszenz in den von PANZ synthetisierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen nicht die in der Synthese eingesetzten

Azofarbstoffe verantwortlich sind. Welcher Natur die eingebauten Fluorophore tatsächlich sind, kann aller Wahrscheinlichkeit nach nicht geklärt werden. Ein positives Ergebnis dieser Bemühungen ist die Erkenntnis, dass das relativ oxidationsanfällige *p*-Azodiphenol mit Hilfe der schnellen Glykolsynthese scheinbar zerstörungsfrei in die Kanäle des $\text{AlPO}_4\text{-5}$ eingebaut werden konnte. Es sollte deshalb ein lohnendes Unterfangen sein zu überprüfen, inwieweit dies bei noch empfindlicheren Substanzen gelingt.

7 LITERATUR

- 1 G. D. STUCKY, J. E. MACDOUGALL, *Science* **1990**, *247*, 669.
- 2 G. A. OZIN, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612.
- 3 S. MANN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3953-3961.
- 4 E. BÄUERLEIN, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 636-664.
- 5 P. BEHRENS, G. D. STUCKY in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: J. L. ATWOOD, D. D. MACNICOL, J. E. D. DAVIES, F. VÖGTLE), Pergamon Press Oxford **1996**, S. 721.
- 6 T. ITOH, K. YANO, Y. INADA, Y. FUKUSHIMA, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3275-3277.
- 7 G. SCHULZ-EKLOFF, D. WÖHRLE, B. VAN DUFFEL, R. A. SCHOONHEYDT, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3275-3277.
- 8 L. WERNER, J. CARO, G. FINGER, J. KORNAŦOWSKI, *Zeolites* **1992**, *12*, 658.
- 9 F. MARLOW, M. WÜBBENHORST, J. CARO, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12315.
- 10 G. IHLEIN, F. SCHÜTH, O. KRAUSS, U. VIETZE, F. LAERI, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1117.
- 11 U. VIETZE, O. KRAUSS, F. LAERI, G. IHLEIN, F. SCHÜTH, B. LIMBURG, M. ABRAHAM, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4628.
- 12 I. BRAUN, G. IHLEIN, F. LAERI, J. U. NÖCKEL, G. SCHULZ-EKLOFF, F. SCHÜTH, U. VIETZE, *Appl. Phys. B* **2000**, *70*, 335.
- 13 M. GANSCHOW, G. SCHULZ-EKLOFF, M. WARK, M. WENDSCHUH-JOSTIES, D. WÖHRLE, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1823.
- 14 J. SCHNEIDER, D. FANTER, M. BAUER, C. SCHOMBURG, D. WÖHRLE, G. SCHULZ-EKLOFF, *Microporous Mater.* **2000**, *39*, 257-263.
- 15 D. WÖHRLE, A. SOBBI, O. FRANKE, G. SCHULZ-EKLOFF, *Zeolites* **1995**, *15*, 540.
- 16 C. SCHOMBURG, D. WÖHRLE, G. SCHULZ-EKLOFF, *Zeolites* **1996**, *17*, 232.
- 17 C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI, J. S. BECK, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.

- 18 J. S. BECK, J. C. 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, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- 19 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, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- 20 Q. HUO, D. I. MARGOLESE, U. CIESLA, P. FENG, T. E. GIER, P. SIEGER, R. LEON, P. M. PETROFF, F. SCHÜTH, G. D. STUCKY, *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
- 21 G. D. STUCKY, A. MONNIER, F. SCHÜTH, Q. HUO, D. MARGOLESE, D. KUMAR, M. KRISHNAMURTY, P. PETROFF, A. FIROUZI, M. JANICKE, B. F. CHMELKA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1994**, *240*, 187.
- 22 J. Y. YING, C. P. MEHNERT, M. S. WONG, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 59.
- 23 A. STEIN, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763.
- 24 F. MARLOW, M. D. McGEHEE, D. ZHAO, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 632-636.
- 25 G. WIRNSBERGER, B. J. SCOTT, G. D. STUCKY, *Chem. Commun.* **2001**, 119.
- 26 F. SCHÜTH, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *3*, 174.
- 27 F. SCHÜTH, U. CIESLA, S. SCHACHT, M. THIEME, Q. HUO, G. STUCKY, *Mater. Res. Soc. Bull.* **1999**, *34*, 483.
- 28 C. SCHOMBURG, M. WARK, Y. ROHFLING, G. SCHULZ-EKLOFF, D. WÖHRLE, *J. Chem. Mater.* **2001**, *11*, 2014.
- 29 C. SCHOMBURG, D. WÖHRLE, G. SCHULZ-EKLOFF, M. WARK in *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century* (Hrsg. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 135, Elsevier Amsterdam, **2001**, S. 359.
- 30 P. BEHRENS, A. M. GLAUE, O. OELLRICH in *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, (Hrsg.: F. LAERI, F. SCHÜTH, U. SIMON, M. WARK), Wiley-VCH Weinheim, **2003**, S. 121-144.
- 31 K. WEH, M- NOACK, K. HOFFMANN, K. P. SCHRÖDER, J. CARO, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 15-26.

- 32 M. OGAWA, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3304.
- 33 N. LIU, K. YU, B. SMARSLY, D. R. DUNPHY, Y. B. JIANG, C. J. BRINKER, *J. Chem. Mater.* **2001**, *11*, 2014.
- 34 H. SONNTAG, in *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, **1977**, S. 253.
- 35 P. MUKERJEE, K. J. MYSELS, in *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systems*, NSRDS-NBS 36, National Bureau of Standards Washington, **1971**.
- 36 B. LINDMANN, H. WENNERSTRÖM, in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 87, Springer Berlin, **1980**, S. 1-83.
- 37 R. J. HUNTER, in *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1, Clarendon Press Oxford, **1987**, S. 570.
- 38 G. C. KRESHECK in *Water - A Comprehensive Treatise*, Kapitel 2 (Hrsg. F. Franks), Plenum Press New York, **1975**, S. 55-167.
- 39 X. TARTAR, Y. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 539.
- 40 D. G. HALL, B. A. PETHICA, in *Nonionic Surfactants* (Hrsg. M. J. SCHICK), Marcel Dekker Inc. New York, **1967**.
- 41 C. TANFORD in *The Hydrophobic Effect*, 2. Auflage, Wiley New York, **1980**.
- 42 J. N. ISRAELACHVILI in *Intermolecular and Surface Forces*, 1. Auflage, Academic Press London, **1985**.
- 43 V. N. MCINTYRE in *Der Entropie-Effekt*, 1. Auflage, Heyne München, **1983**.
- 44 S. A. BUCKINGHAM, C. J. GARVEY, G. G. WARR, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10236-10244.
- 45 J. N. ISRAELACHVILI, D. J. MITCHELL, B. W. NINHAM, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1* **1976**, *72*, 1525-1568.
- 46 P. J. MISSEL, N. A. MAZER, G. B. BENEDECK, M. C. CAREY, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1264-1277.
- 47 H.-D. DÖRFLER in *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1994**, S. 247-254.

- 48 N. K. RAMAN, M. T. ANDERSON, C. J. BRINKER, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682-1701.
- 49 G. J. T. TIDDY, *Physics Reports No. 1* **1980**, *57*, 1-46.
- 50 M. E. DAVIS, R. F. LOBO, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756-768.
- 51 R. KJELLANDER, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2* **1982**, *78*, 2025.
- 52 W. F. MAIER, I. C. TILGNER, M. WIEDORN, H. C. KO, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 726-730.
- 53 D. H. EVERETT, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578.
- 54 P. BEHRENS, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127-132.
- 55 V. CHIOLA, J. E. RITSKO, C. D. VANDERPOOL, *US-Patent 3,556,725* **1971**.
- 56 F. DI RENZO, H. CAMBON, R. DUTARTE, *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 283-286.
- 57 M. R. S. MANTON, J. C. DAVIDTZ, *J. Catal.* **1979**, *60*, 156-166.
- 58 T. YANAGISAWA, T. SHIMIZU, K. KURODA, C. KATO, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, *63*, 988.
- 59 M. E. DAVIS, C. SALDARRIAGA, C. MONTES, J. GARCES, C. CROWDER, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- 60 F. SCHÜTH, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 43-52.
- 61 M. TEMPLIN, A. FRANCK, A. DUCHESNE, H. LEIST, Y. ZHANG, R. ULRICH, V. SCHÄDLER, U. WIESNER, *Science* **1997**, *278*, 1795.
- 62 M. ANTONIETTI, B. BERTON, C. GÖLTNER, H.-P. HENTZE, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154.
- 63 J. M. KIM, S. K. KIM, R. RYOO, *Chem. Commun.* **1998**, 259-260.
- 64 B. PILLEP, *Dissertation* **1999**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- 65 P. MARIANI, V. LUZZATI, H. DELACROIX, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165-189.
- 66 R. SCHMIDT, M. STÖCKER, D. AKPORIAYE, E. H. TORSTAD, A. OLSEN, *Microporous Mater.* **1985**, *5*, 1-7.
- 67 S. ANDERSON, S. T. HYDE, K. LARSSON, S. LIDIN, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 221-242.
- 68 P. BEHRENS, G. D. STUCKY, C. HAGGENMÜLLER, G. SCHECHNER, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 255-260.

- 69 R. RYOO, J. M. KIM, C. H. SHIN, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17713.
- 70 C.-F. CHENG, Z. CHAN, J. KLINOWSKI, *Langmuir* **1995**, *11*, 2815.
- 71 C. G. GÖLTNER, S. HENKE, M. C. WEISSENBERGER, M. ANTONIETTI, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 613-616.
- 72 S. INAGAKI, Y. FUKUSHIMA, K. KURODA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680.
- 73 J. C. VARTULI, C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, A. S. CHU, S. B. McCULLEN, I. D. JOHNSON, E. W. SHEPPARD, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070.
- 74 T. ISHIKAWA, M. MATSUDA, A. YASUKAWA, K. KANDORI, S. INAGAKI, T. FUKUSHIMA, S. KONDO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1985.
- 75 Q. HUO, D. MARGOLESE, U. CIESLA, D. G. DEMUTH, P. FENG, T. E. GIER, P. SIEGER, A. FIROUZI, B. F. CHMELKA, F. SCHÜTH, G. D. STUCKY, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- 76 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, *Science* **1995**, *267*, 1138-1143.
- 77 A. FIROUZI, F. ATEF, A. G. OERTLI, G. D. STUCKY, B. F. CHMELKA, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3596-3610.
- 78 M. WIEBCKE, M. GRUBE, H. KOLLER, G. ENGELHARDT, J. FELSCHE, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 55-63.
- 79 M. LINDÉN, S. A. SCHUNK, F. SCHÜTH, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 871-873.
- 80 U. CIESLA, F. SCHÜTH, *Microporous and Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131-149.
- 81 K. J. EDLER, S. J. ROSER, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 387-466.
- 82 Q. HUO, D. ZHAO, J. FENG, K. WESTON, S. K. BURATTO, G. D. STUCKY, S. SCHACHT, F. SCHÜTH, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 974-978.
- 83 S. BASKARAN, J. LIU, K. DOMANSKY, N. KOHLER, X. LI, C. COYLE, G. E. RFXELL, S. THEVUTHASAN, R. E. WILLIFORD, *Adv. Mater.* **200**, *12*, 291-294.
- 84 I. AKSYA, M. TRAU, S. MANNE, I. MONMA, N. YAO, L. ZHOU, P. FENTER, P. EISENBERGER, S. GRUNER, *Science* **1996**, *273*, 892.

- 85 H. YANG, A. KUPERMANN, N. COOMBS, S. MAMICHE-AFARA, G. A. OZIN, *Nature* **1996**, *379*, 703.
- 86 M. OGAWA, *Chem. Commun.* **1996**, 1149.
- 87 C. J. BRINKER, Y. LU, A. SELLINGER, H. FAN, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- 88 J. L. RUGGLES, E. P. GILBERT, S. A. HOLT, P. A. REYNOLDS, J. W. WHITE, *Langmuir* **2003**, *19*, 793-800.
- 89 L. HUANG, H. WANG, C. Y. HAYASHI, B. TIAN, D. ZHAO, Y. YAN, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 666-668.
- 90 C. J. Brinker, G. W. Scherer in *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Hrsg.: Harcourt, Brace, Jovanovich), 1. Auflage, Academic Press New York, **1990**, S. 506.
- 91 T. BRENNAN, A. V. HUGHES, S. J. ROSER, S. MANN, K. J. EDLER, *Langmuir* **2002**, *18*, 9838-9844.
- 92 F. CAGNOL, D. GROSSO, G. J. DE A. A. SOLER-ILLIA, E. L. CREPALDI, F. BABONNEAU, H. AMENITSCH, C. SANCHEZ, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 61-66.
- 93 J. M. BENNETT, J. P. COHEN, E. M. FLANIGAN, J. J. PLUTH, J. V. SMITH, *ACS Symp. Ser.* **1983**, *218*, 109-118.
- 94 F. MARLOW, M. WÜBBENHORST, J. CARO, *J. Phys. Chem.* **1994**, *95*, 12315.
- 95 M. GANSCHOW, G. SCHULZ-EKLOFF, M. WARK, M. WENDSCHUH-JOSTIES, D. WÖHRLE, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1823.
- 96 P. BEHRENS, C. PANZ, C. KÜHN, B. M. PILLEP, A. M. SCHNEIDER in *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, (Hrsg.: F. LAERI, F. SCHÜTH, U. SIMON, M. WARK), Wiley-VCH Weinheim, **2003**, S. 7-28.
- 97 K. HOFFMANN, F. MARLOW, J. CARO, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 567.
- 98 C. KÜHN, *Dissertation* **2004**, Universität Hannover.
- 99 W. BALTES in *Lebensmittelchemie*, 4. Auflage, Springer Berlin, **1995**, S. 188.
- 100 E. MEYLE, *Pharm. Unserer Zeit* **1984**, *13*, 177-186.
- 101 H. BOCK, G. RUDOLPH, E. BALTIN, J. KRONER, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 469; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1965**, *4*, 457.

- 102 E. MÜLLER in *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*, Springer Berlin, 1957, S. 389.
- 103 G. S. HARTLEY, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- 104 M. TSUDA, K. KURATANI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1964**, 37, 1284.
- 105 G. C. HAMPSON, J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409.
- 106 J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* **1939**, 232.
- 107 J. KRONER, H. BOCK, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1922-1932.
- 108 H. H. JAFFÉ, S.-J. YEH, R. W. GARDNER, *J. Molec. Spectr.* **1958**, 2, 120-136.
- 109 D. L. BEVERIDGE, H. H. JAFFÉ, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1948-1953.
- 110 H. RAU, *Angew. Chem.* **1973**, 6, 248-258.
- 111 J. GRIFFITHS, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 481-493.
- 112 H. SUZUKI in *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Kap. 23, Academic Press New York **1967**, S. 499-520.
- 113 *DMS-UV-Atlas*, Bd. III, Verlag Chemie Weinheim, **1967**, Sp. C 7/5.
- 114 LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Bd. 1, 3. Teil, Springer Berlin, **1951**, S. 310.
- 115 P. P. BIRNBAUM, D. W. G. *Style, Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1192.
- 116 G. HOHLNEICHNER, W. SÄNGER in *Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry*, Proceedings of an International Symposium held in Jerusalem, 31.3.-4.4.1969 (Hrsg.: E. D. BERGMANN, B. PULLMAN), Academic Press New York **1970**, S. 193.
- 117 M. B. ROBIN, W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 580.
- 118 H. DAHN, H. v. CASTEL-MUR, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 638.
- 119 H. RAU in *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. DÜRR, H. BANAS-LAURENT), Elsevier Amsterdam **1990**, S. 165-192.
- 120 A. SAUPE, *Z. Naturforsch.* **1963**, 18a, 336.
- 121 H. RAU, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, 71, 48-53.
- 122 *DMS-UV-Atlas*, Bd. III, Verlag Chemie Weinheim, **1967**, Sp. C 7/5, C 7/17.
- 123 N. C. BAIRD, J. R. SWANSON, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 3097-3101.

- 124 R. N. CAMP, J. R. EPSTEIN, C. STEEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2453-2459.
- 125 B. M. GIMARC, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266-275.
- 126 D. L. ROSS, J. BLANC in *Photochromism* (Hrsg.: G. H. BROWN), Interscience New York, **1971**, 471-556.
- 127 H. RAU, Y. Q. SHEN, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1988**, *42*, 321-327.
- 128 H. RAU, E. LÜDDECKE, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616-1620.
- 129 H. RAU, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221-225.
- 130 Th. FÖRSTER in *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht Göttingen, **1951**, S. 104.
- 131 H. A. STAAB in *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, **1962**, S. 404.
- 132 B. J. COHEN, H. BABA, L. GOODMAN, *J. Chem. Physics* **1965**, *43*, 2902-2903.
- 133 B. S. SOLOMON, T. F. THOMAS, C. STEEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2249-2258.
- 134 P. PRINGSHEIM in *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publishers London, **1949**, S. 422.
- 135 R. N. NURMUKHAMEDOV, D. N. SHIGORIN, Y. I. KOZLOV, V. A. PUCHKOV, *Optics and Spectroscopy* **1961**, *11*, 327-330.
- 136 J. BRICKMANN, H. ZIMMERMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **1966**, *70*, 521.
- 137 H. BISLE, M. RÖMER, H. RAU, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **1976**, *80*, 301-305.
- 138 T. KUNITAKE, Y. OKAHATA, M. SHIMOMURA, S.-I. YASUNAMI, K. TAKARABE, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401-5413.
- 139 M. SHIMOMURA, R. ANDO, T. KUNITAKE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie.* **1983**, *87*, 1134-1143.
- 140 M. SHIMOMURA, S. AIBA, *Langmuir* **1995**, *11*, 969-976.
- 141 J. FRENKEL, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276-1294.
- 142 A. S. DAVYDOV in *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill New York, **1962**.
- 143 M. KASHA, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-71.

- 144 E. G. McRAE, M. KASHA in *Physical Processes in Radiation Biology* (Hrsg.: A. G. AUGENSTEIN, R. MASON, R. ROSENBERG), Academic Press New York, 1964, 17-42.
- 145 B. HENDERSON, G. F. IMBUSCH in *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press Oxford, 1989.
- 146 A. M. GLAUE, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Logos-Verlag Berlin, 1999, ISBN 3-89722-331-7.
- 147 D. P. CRAIG, P. C. HOBBS, *J. Chem. Soc.* 1955, 539-548.
- 148 I. TINOCO, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4785-4790.
- 149 W. RHODES, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3609-3617.
- 150 W. KNAPP, *Chem. Phys.* 1984, 85, 73-82.
- 151 F. DE BOER, K. J. VINK, D. A. WIERSMA, *Chem. Phys. Letters* 1987, 137, 99-106.
- 152 G. XU, K. OKUYAMA, M. SHIMUMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, 64, 248-251.
- 153 G. XU, K. OKUYAMA, M. SHIMUMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, 66, 2182-2186.
- 154 R. WILLSTÄTTER, M. BENZ, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* 1906, 39, 3492-3503.
- 155 Y. LU, R. GANGULI, C. A. DREWEN, M. T. ANDERSON, C. J. BRINKER, W. GONG, Y. GUO, H. SOYEZ, B. DUNN, M. H. HUANG, J. I. ZINK, *Nature* 1997, 389, 364-368.
- 156 W. KLEBER, H.-J. BAUTSCH, J. BOHM in *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin, 1990, S. 362-374.
- 157 G. KORTÜM in *Reflexionspektroskopie*, Springer Berlin, 1969.
- 158 P. KUBELKA, F. MUNK, *Z. Techn. Phys.* 1931, 12, 593.
- 159 Sir J. F. W. HERSCHEL, *Phil. Trans. R. Soc.* 1845, 135, 143-145.
- 160 B. R. MARTIN, F. RICHARDSON, *Q. Rev. Biophys.* 1979, 12, 181-203.
- 161 A. JABLONSKI, *Z. Phys.* 1935, 94, 38-46.
- 162 J. R. LAKOWICZ in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2. Auflage, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, 1999, S. 5.

- 163 I. B. BERLMAN in *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2. Auflage, Academic Press New York, 1971.
- 164 O. OELLRICH, *Diplomarbeit 2000*, Universität Hannover.
- 165 W. L. JORGENSEN, D. L. SEVERANCE, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
- 166 F. LIEBAU in *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Berlin, 1985.
- 167 M. D. Everaars, A. T. M. Marcelis, A. J. Kuijpers, E. Laverdure, J. Korona, A. Koudijs, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **1995**, *11*, 3705-3711.
- 168 O. OELLRICH, A. M. GLAUE, B. UFER, P. BEHRENS, eingereicht in *Progress in Colloid and Polymer Science* (Hrsg.: F. KREMER, G. LAGALY), Springer Berlin, 2004.
- 169 G. LAGALY, A. WEISS, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1971**, *248*, 968-978.
- 170 G. LAGALY, A. WEISS, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1971**, *248*, 979-985.
- 171 B. D. SMITH, R. SRIVASTAVA in *Thermodynamic Data for Pure Compounds Part B*, Elsevier Amsterdam, 1986, S. 92f.
- 172 C. JANIÁK, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 3885-3896.
- 173 L. SERRANO, M. BYCROFT, A. R. FERSHT, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 465.
- 174 S. K. BURLEY, G. PETSKO, *Adv. Protein Chem.* **1988**, *39*, 125.
- 175 K. OKUYAMA, C. MIZUGUCHI, G. XU, M. SHIMOMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3211-3215.
- 176 K. OKUYAMA, H. WATANABE, M. SHIMOMURA, K. HIRABAYASHI, T. KUNITAKE, T. KAJIYAMA, N. YASUOKA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3351-3356.
- 177 G. XU, K. OKUYAMA, M. SHIMOMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2182-2186.
- 178 C. PANZ, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Papierflieger Clausthal-Zellerfeld, 1999, ISBN 3-89720-331-6.
- 179 S. ALTMAIER, *Dissertation 2004*, Universität Hannover.
- 180 T. C. HUANG, H. TORAYA, T. N. BLANTON, Y. WU, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 180-184.

8 ANHANG

8.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8-1: Übersicht der für die Synthesen verwendeten Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aluminiumtriisopropylat	Aldrich	> 98 %
1-Bromhexan	Merck	99 %
1-Bromoctan	Merck	98 %
1-Brompropan	Merck	> 99 %
1,2-Dibromethan	Merck	> 99 %
1,3-Dibrompropan	Merck	> 99 %
1,4-Dibrombutan	Merck	> 98 %
1,6-Dibromhexan	Aldrich	96 %
Dibrommethan	Merck	> 99 %
Ethylenglycol	Riedel - de Haen	≥ 99 %
Fluorwasserstoffsäure	Fluka	48 %
4-Hydroxyacetanilid (4-Acetamidophenol)	Fluka	≥ 98 %
4-Nitrosophenol	Riedel - de Haen	98 %
Tetraethoxysilan (TEOS)	Fluka	≥ 98 %
Triethylamin	Fluka	≥ 99 %
Trimethylamin-Lösung (ethanolisch)	Fluka	31-35 %
Tripopylamin	Fluka	≥ 98 %

8.2 Bestimmung des Korrekturfaktors K

Werden Pulverdiffraktogramme in Reflexion gemessen, dann kommt es durch Überstrahlfehler im Bereich kleiner Beugungswinkel zu einer verfälschten Darstellung der Reflexintensitäten. Dieser Fehler kann jedoch durch die experimentelle Bestimmung eines Korrekturfaktors K ausgeglichen werden. Als Probensubstanz bietet sich hierfür das Silberbehenat an, da es gerade in dem für mesostrukturierte Verbindungen interessanten Winkelbereich mehrere Reflexe aufweist.¹⁸⁰

Zur Bestimmung von K für das STOE θ - θ -Diffraktometer wurde eine Silberbehenat-Probe sowohl am STOE StadiP in Transmission, als auch am θ - θ -Diffraktometer in Reflexion gemessen. Aus der Differenz zwischen den auf diese Weise erhaltenen, normierten Reflexintensitäten wurden die Faktoren für die Kalibrierfunktion ermittelt (Abbildung 8-1).

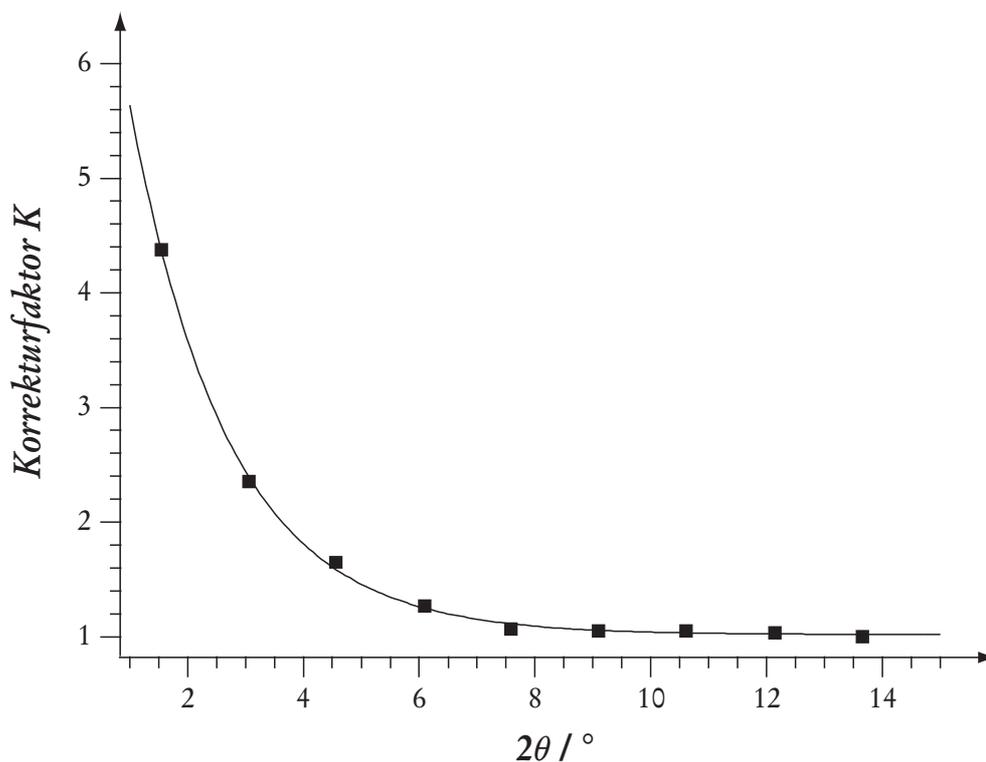


Abbildung 8-1: Der Korrekturfaktor K in Abhängigkeit vom Beugungswinkel; bestimmt mit Silberbehenat für das STOE θ - θ -Diffraktometer.

8.3 Dampfdruck von Propanol, Butanol und Pentanol in Abhängigkeit von der Temperatur

Die unterschiedlichen Dampfdrücke der Alkohole wurden über ihre Temperatur eingestellt. Um jeder Temperatur T den korrespondierenden Druck p_i zuzuordnen zu können, wurde mit Hilfe der Literaturdaten von SMITH und SRIVASTAVA für Propanol, Butanol und Pentanol eine Funktion ermittelt, die diesen Zusammenhang widerspiegelt (Abbildung 8-2). Dazu wurden sigmoide Fit-Funktionen verwendet, die auf $T = -273\text{ °C}$ beziehungsweise $T = 110\text{ °C}$ extrapoliert wurden. Damit aus der Fit-Funktion im Bereich niedriger Temperaturen keine negativen Dampfdrücke resultieren, wurde der Minimalwert von p_i beim Anfitzen auf Null festgesetzt.

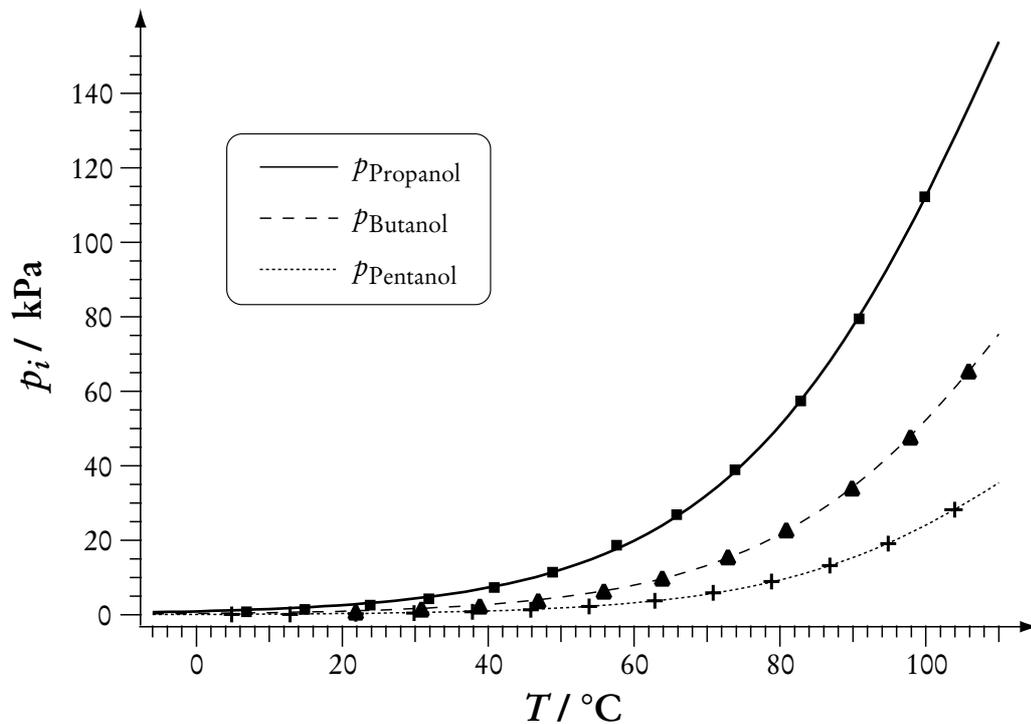


Abbildung 8-2: Dampfdruck von Propanol (durchgezogene Linie), Butanol (gestrichelte Linie) und Pentanol (gepunktete Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur (Werte nach SMITH und SRIVASTAVA).¹⁷¹

8.4 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

8.4.1 Abbildungsverzeichnis

2-1	Darstellung des Löslichkeitsverhalten der homologen Reihe der Alkansulfonate	10
2-2	Modell einer sphärischen Mizelle zur Verdeutlichung des kritischen Packungsparameters.....	15
2-3	Vereinfachtes Phasendiagramm des Systems Cetyltrimethylammoniumbromid und Wasser	19
2-4	Porenweiten und Porenweitenverteilung einiger typischer, poröser Materialien	23
2-5	Strukturmodelle wichtiger Vertreter der M41S-Materialien	26
2-6	Darstellung des LCT-Mechanismus zur Bildung von MCM-41	29
2-7	Mechanismus der kooperativen Selbstorganisation.	31
2-8	Darstellung unterschiedlicher Stadien der Bildung eines mesostrukturierten Filmes.....	33
2-9	Darstellung der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Struktur.....	35
2-10	UV-vis-Spektrum eines <i>trans</i> -4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung.....	38
2-11	Vereinfachtes MO-Schema für das Azobenzol-System.....	39
2-12	Schematische Darstellung der Terme des unprotonierten und des protonierten Azobenzols	42
2-13	UV-vis-Spektrum des <i>p</i> -Hydroxyazobenzols in Schwefelsäure.....	43
2-14	Darstellung der <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Isomere des Azobenzols	44
2-15	UV-vis-Spektren des <i>trans</i> - beziehungsweise <i>cis</i> -Isomers eines 4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung.....	45
2-16	<i>cis/trans</i> -Isomerisierung von Azobenzol nach dem Inversions- und Rotationmechanismus.....	46
2-17	UV-vis-Spektren eines Azotensides gelöst in Ethanol, in Wasser und eingebaut in einem silicatischen Composit	50
2-18	Chromophore Einheit eines Azotensides	55
2-19	Darstellung der Übergangsdipolmomente im <i>J</i> - und <i>H</i> -Aggregat und der daraus resultierenden Excitonenbänder	55

2-20	Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums $\Delta \lambda$ und dem Neigungswinkel α der Chromophore in Molekülaggregaten.....	63
3-1	Strichformel des Azotensides 4-Octyloxy-4'-(trimethylammoniohexyloxy)azobenzol (C_8AzoC_6TMABr)	65
3-2	Reaktionsschema für die Synthese des Azotensides C_6AzoC_3TMABr	67
3-3	Darstellung des <i>p</i> -Azodiphenols aus 4-Nitrosophenol in einer Kalischmelze	69
3-4	Darstellung des für die Tauchbeschichtungen verwendeten, modifizierten Exsikkators	73
3-5	Versuchsaufbau zur Darstellung von $AlPO_4-5$ nach der Glykol-Methode	75
3-6	Hochgeklappter <i>Praying Mantis</i> -Aufsatz am UV-vis-Spektrometer	81
3-7	Übersicht über die in der <i>Kubelka-Munk</i> -Theorie berücksichtigten Strahlungsflüsse in Pulvern oder Dispersionen.....	82
3-8	<i>Jablonski</i> -Diagramm zur Entstehung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz	87
4-1	Mögliche Anordnungen der Tensidmoleküle in lamellaren Composit-Materialien.....	96
4-2	Mögliche Aggregationsformen bei Azotensid-Silica-Compositen.....	97
4-3	Röntgen-Pulverdiffraktogramme lamellarer C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites.....	98
4-4	Relative, eindimensional projizierte Elektronendichteverteilung für ein <i>J</i> - beziehungsweise ein <i>H</i> -Aggregat	99
4-5	Pulverdiffraktogramme eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites aufgenommen bei 25 °C und 150 °C	101
4-6	Relative Elektronendichteverteilungen eines Azotensid-Silica-Composites	102
4-7	UV-vis-Spektren von C_8AzoC_6TMABr -Silica-Compositen mit <i>J</i> - und <i>H</i> -Aggregation	103
4-8	UV-vis-Spektren eines Azotensid-Silica-Composites bei unterschiedlichen Temperaturen.....	105

4-9	Thermogravimetrische Untersuchung an einem C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composit	106
4-10	Schematische Darstellung des chemischen Schaltens lamellarer Azotensid-Silica-Composite mit Alkohol- beziehungsweise Wasserdampf	107
4-11	Chemisches Schalten eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites	108
4-12	Zyklisches Schalten zwischen <i>J</i> - und <i>H</i> -Aggregat durch Behandlung mit Methanol- beziehungsweise Wasserdampf	109
4-13	Chemisches Schalten eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites	111
4-14	Röntgendiffraktogramme eines lamellaren $C_{20}TMABr$ -Silica-Composites	113
4-15	^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites	115
4-16	Schematische Darstellung der wahrscheinlichen Anordnung von Wasser- beziehungsweise Methanolmolekülen im Composit	117
4-17	^{13}C -CP-MAS-Spektren eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites	118
4-18	Ausschnitt aus einem ^{13}C -HPDEC-MAS-Spektrum eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites nach der Behandlung mit Methanoldampf	120
4-19	Chemisches Schalten mit unterschiedlichen Alkoholen	121
4-20	Dampfdruck einiger <i>n</i> -Alkanole bei 21 °C und bei 90 °C	122
4-21	Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Propanols mittels PXRD	124
4-22	Änderung des Absorptionsmaximums eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Propanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols	126
4-23	Abhängigkeit des Propanol/Azotensid-Verhältnisses im Composit vom Dampfdruck des Alkohols	128
4-24	Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Butanols mittels PXRD	131
4-25	Änderung des Absorptionsmaximums eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Butanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols	132
4-26	Untersuchung der Abhängigkeit des chemischen Schaltens vom Dampfdruck des Pentanols mittels PXRD	134

4-27	Änderung des Absorptionsmaximums eines C_8AzoC_6TMABr -Silica-Composites durch die Bedampfung mit Pentanol in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Alkohols.....	135
4-28	Abhängigkeit des Pentanol/Azotensid-Verhältnisses im Composit vom Dampfdruck des Alkohols	137
4-29	Vergleich der mittleren Schaltdampfdrücke der untersuchten <i>n</i> -Alkanole.	140
4-30	Lichtmikroskopische Aufnahme eines α - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ -Einkristalls	144
4-31	Lichtmikroskopische Aufnahme eines β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$ -Einkristalls	144
4-32	Kristallstruktur von α - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$	146
4-33	Abstand der Zentren der <i>face to face</i> angeordneten Phenylringe im α - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$	147
4-34	Kristallstruktur von β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$	149
4-35	Abstand der Zentren der <i>face to face</i> angeordneten Phenylringe im β - $C_6AzoC_3TMABr \cdot H_2O$	150
4-36	Lichtmikroskopische Aufnahme eines $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ -Einkristalls	151
4-37	Kristallstruktur von $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$	153
4-38	Ausschnitt aus der Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$	154
4-39	Abstand der Zentren der <i>face to face</i> angeordneten Phenylringe im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$	154
4-40	Darstellung eines Tensidmoleküls aus der Struktur des $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ mit Schwingungsellipsoiden	154
4-41	Modell der Abläufe beim chemischen Schalten lamellarer Azotensid-Silica-Composite durch Behandlung mit Alkoholdämpfen.....	157
4-42	Schematische Darstellung der Anwendung eines lamellar strukturierten Silica-Filmes als Nano-Hebebühne	161
4-43	UV-vis-Spektren von Lösungen des Azotensides C_6AzoC_4TMABr bei unterschiedlichen pH-Werten.....	162
4-44	Röntgendiffraktogramm eines lamellaren CTAB-Silica-Filmes	164
4-45	Pulverdiffraktogramm eines vom Träger gekratzten CTAB-Silica-Filmes	166

4-46	Diffraktogramme von CTAB-Silica-Filmen, bei denen das Synthesegel für 17 beziehungsweise 46 Stunden gealtert wurde	168
4-47	Lichtmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes	170
4-48	Lichtmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes: Bläschen	172
4-49	Lichtmikroskopische Aufnahme der Bläschen beziehungsweise Löcher im CTAB-Silica-Film.....	172
4-50	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes	173
4-51	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines CTAB-Silica-Filmes: Ausschnittvergrößerung.....	173
4-52	Lichtmikroskopische Aufnahme eines ODTAB/C ₆ AzoC ₄ TMABr-Silica-Filmes.....	175
4-53	Röntgendiffraktogramm eines ODTAB/C ₆ AzoC ₄ TMABr-Silica-Filmes	176
4-54	Röntgendiffraktogramm eines lamellar strukturierten CTAB-Silica-Filmes	178
4-55	Röntgendiffraktogramm eines lamellar strukturierten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	180
4-56	UV-vis-Spektrum eines C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	181
4-57	Lichtmikroskopische Aufnahme eines C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	182
4-58	Lichtmikroskopische Aufnahme eines C ₃ AzoC ₂ TMABr-Silica-Filmes	183
4-59	Lichtmikroskopische Aufnahme eines C ₃ AzoC ₂ TMABr-Silica-Filmes mit gekreuzten Polarisationsfiltern	183
4-60	Röntgendiffraktogramm eines aus methanolischer Lösung hergestellten, lamellar strukturierten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes.....	184
4-61	UV-vis-Spektrum eines aus methanolischer Lösung hergestellten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	185
4-62	Lichtmikroskopische Aufnahme eines aus methanolischer Lösung hergestellten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes.....	186
4-63	Röntgendiffraktogramme des aus ethanolischer Lösung hergestellten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	187
4-64	Röntgendiffraktogramme des aus methanolischer Lösung hergestellten C ₆ AzoC ₃ TMABr-Silica-Filmes	189

4-65	Lichtmikroskopische Aufnahme des aus ethanolischer Lösung hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes nach der Behandlung mit Methandampf	191
4-66	Lichtmikroskopische Aufnahme des aus methanolischer Lösung hergestellten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes nach der Behandlung mit Methandampf	191
4-67	Röntgendiffraktogramm eines aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten, lamellar strukturiertem C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes.....	193
4-68	Lichtmikroskopische Aufnahme eines aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes	194
4-69	Röntgendiffraktogramme des aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes	195
4-70	Lichtmikroskopische Aufnahme des aus methanolischer Lösung hergestellten und mit NH_3 behandelten C_6AzoC_3TMABr -Silica-Filmes nach der Behandlung mit Methandampf	197
5-1	Konfokalmikroskopische Aufnahmen von in Gegenwart von C_6AzoC_6TMABr hergestellten $AlPO_4$ -5-Kristallen	200
5-2	Fluoreszenzspektrum eines von PANZ in Gegenwart von C_8AzoC_4TMABr synthetisierten $AlPO_4$ -5.....	201
5-3	IR-Schwingungsspektren des von PANZ in Gegenwart von Azotensid synthetisiertem und fluoreszierenden $AlPO_4$ -5	203
5-4	Pulverdiffraktogramm des in Gegenwart von C_8AzoC_6TMABr synthetisiertem $AlPO_4$ -5	205
5-5	Fluoreszenzspektrum der Reaktionslösung nach der Glykolsynthese von $AlPO_4$ -5 unter Anwesenheit von verunreinigtem C_8AzoC_4TMABr	206
5-6	Fluoreszenzspektren verschiedener Fraktionen, die bei der $AlPO_4$ -5-Synthese in Anwesenheit von verunreinigtem C_8AzoC_4TMABr auftraten	208
5-7	1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Säulenvorlaufes	210
5-8	IR-Spektrum des Säulenvorlaufes.....	211
5-9	Raman-Spektrum des Säulenvorlaufes	212

5-10	Möglicher Abbau eines Azotensides während der AlPO_4 -5-Synthese in siedendem Glykol.....	214
5-11	Kristallstruktur von <i>p</i> -Azodiphenol· H_2O	215
5-12	Abstand der Zentren der <i>face to face</i> angeordneten Phenylringe im <i>p</i> -Azodiphenol· H_2O	216
5-13	Pulverdiffraktogramm des mit <i>p</i> -Azodiphenol dotiertem AlPO_4 -5.....	217
5-14	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit <i>p</i> -Azodiphenol beladenen AlPO_4 -5-Kristallen.....	217
5-15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit <i>p</i> -Azodiphenol beladenen AlPO_4 -5-Kristallen (Detail).....	218
5-16	<i>cis/trans</i> Isomerie bei Azofarbstoffen.....	219
5-17	Abmessung des Azobenzols und des <i>p</i> -Azodiphenols in der <i>cis</i> -Konformation.....	220
8-1	Der Korrekturfaktor <i>K</i> in Abhängigkeit vom Beugungswinkel.....	246
8-2	Dampfdruck von Propanol, Butanol und Pentanol in Abhängigkeit von der Temperatur.....	247

8.4.2 Tabellenverzeichnis

2-1	Übersicht über die Mizellformen und der sie bedingenden, kritischen Packungsparameter <i>p</i>	17
2-2	Lagen der $n\text{-}\pi^*$ - und $\pi\text{-}\pi^*$ -Banden substituierter <i>trans</i> -Azobenzole vom Typ <i>p</i> -R- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	40
4-1	Übersicht der Q^4/Q^3 -Verhältnisse in den ^{29}Si -NMR-Spektren des <i>as synthesized</i> -Materials sowie nach Methanol- und Wasserdampf- behandlung.....	115
4-2	Schaltdampfdrücke für Propanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert.....	127

4-3	Schaltdampfdrücke für Butanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert	133
4-4	Schaltdampfdrücke für Pentanol, bestimmt aus röntgenographischen und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie der resultierende Mittelwert	136
4-5	Vergleich des Schaltdampfdruckes von Pentanol unterschiedlicher Composit-Proben	136
4-6	Indizierung der kubischen Silica-Phase und Berechnung der Gitterkonstanten a	166
8-1	Übersicht der für die Synthesen verwendeten Chemikalien	245

8.5 Daten der Einkristall-Strukturlösungen

8.5.1 α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O

Parameter der Einkristallanalyse von α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ N ₃ O ₂ Br·H ₂ O
molare Masse	496.47 g/Mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c	8.417(2) Å, 12.240(3) Å, 26.296(7) Å
α, β, γ	94.07(3)°, 93.5(3)°, 108.53(3)°
Zellvolumen	2551.2(13) Å ³
Dichte	1.293 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.44 mm, 0.19 mm, 0.01 mm
Temperatur	293 K
R_{int}	12.0 %
$R_{1(\text{all})}$	16.91 %
wR^2	11.55 %
GOOF S	0.67
Reflexe	35234 (9392 unabhängige)
h, k, l	-10 bis 10 ; -15 bis 15 ; -32 bis 32
Vollständigkeit	93 %

Atompositionen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
O10	1	0.6646(7)	-0.0512(4)	0.15525(19)	0.059(2)
O11	1	-0.4144(7)	0.2837(3)	0.29170(18)	0.0497(19)
N1	1	-0.8207(8)	0.3681(4)	0.4012(2)	0.0433(19)
N10	1	0.0856(9)	0.0977(4)	0.2429(2)	0.052(2)
N11	1	0.1733(8)	0.1401(4)	0.2072(2)	0.049(2)

Atompositionen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
C1	1	-0.7352(10)	0.2851(5)	0.3818(3)	0.048(2)
C2	1	-0.5148(10)	0.2448(5)	0.3325(3)	0.050(3)
C3	1	-0.6166(10)	0.3253(5)	0.3407(3)	0.047(3)
C5	1	0.7787(10)	-0.0074(6)	0.1175(3)	0.057(3)
C6	1	0.8861(11)	-0.0832(6)	0.1129(3)	0.059(3)
C7	1	0.4469(11)	-0.0471(5)	0.2046(3)	0.050(3)
C8	1	0.5478(10)	0.0008(5)	0.1665(3)	0.045(3)
C9	1	0.5245(11)	0.0934(5)	0.1437(3)	0.052(3)
C10	1	0.2979(10)	0.0896(5)	0.1963(3)	0.046(3)
C11	1	0.3248(10)	-0.0033(5)	0.2193(3)	0.048(3)
C12	1	0.3993(11)	0.1360(6)	0.1582(3)	0.054(3)
C13	1	-0.0418(9)	0.1472(5)	0.2536(3)	0.044(3)
C14	1	-0.1971(10)	0.2782(5)	0.2420(3)	0.047(3)
C15	1	-0.2960(10)	0.2338(5)	0.2812(3)	0.044(2)
C16	1	-0.0705(10)	0.2366(5)	0.2285(3)	0.046(2)
C17	1	-0.1427(11)	0.1016(5)	0.2926(3)	0.051(3)
C18	1	-0.2685(10)	0.1438(5)	0.3059(3)	0.049(3)
C19	1	1.0097(12)	-0.0528(6)	0.0725(3)	0.062(3)
C20	1	1.1202(11)	-0.1288(6)	0.0697(3)	0.060(3)
C21	1	1.2405(13)	-0.1024(7)	0.0281(3)	0.079(4)
C22	1	1.3475(15)	-0.1791(8)	0.0249(4)	0.104(5)
C101	1	-0.9059(10)	0.4075(5)	0.3584(3)	0.057(3)
C102	1	-0.6987(11)	0.4715(6)	0.4327(3)	0.065(3)
C103	1	-0.9525(11)	0.3065(6)	0.4352(3)	0.073(3)
O201	1	0.6686(7)	0.4436(4)	0.15401(19)	0.057(2)
O202	1	-0.4080(7)	0.7832(3)	0.28854(18)	0.0498(19)
N2	1	-0.7932(7)	0.8703(4)	0.4057(2)	0.0440(17)
N201	1	0.1818(9)	0.6413(4)	0.2048(2)	0.052(2)
N202	1	0.0928(8)	0.5976(4)	0.2394(2)	0.051(2)

Atompositionen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
C201	1	0.7859(11)	0.4879(6)	0.1173(3)	0.059(3)
C202	1	-0.5051(10)	0.7440(5)	0.3302(3)	0.049(3)
C203	1	0.4138(11)	0.6374(5)	0.1572(3)	0.055(3)
C204	1	0.3248(10)	0.4934(5)	0.2160(3)	0.046(3)
C205	1	0.3059(10)	0.5891(5)	0.1933(3)	0.047(3)
C206	1	0.5534(10)	0.4972(5)	0.1652(3)	0.047(3)
C207	1	0.5374(10)	0.5920(5)	0.1428(3)	0.052(3)
C208	1	0.4484(11)	0.4491(5)	0.2023(3)	0.051(3)
C209	1	-0.1822(11)	0.7826(5)	0.2406(3)	0.049(3)
C210	1	-0.0357(10)	0.6476(5)	0.2501(3)	0.046(3)
C211	1	-0.1389(11)	0.5988(6)	0.2864(3)	0.053(3)
C212	1	-0.2879(10)	0.7340(5)	0.2775(3)	0.043(2)
C213	1	-0.0591(10)	0.7405(5)	0.2267(3)	0.048(3)
C214	1	-0.2656(10)	0.6408(5)	0.3009(3)	0.051(3)
C215	1	-0.9016(15)	0.8952(9)	0.3640(4)	0.116(5)
C216	1	1.2460(13)	0.3938(7)	0.0275(4)	0.081(4)
C217	1	-0.6749(14)	0.9831(6)	0.4278(4)	0.105(5)
C218	1	1.3571(14)	0.3182(7)	0.0240(4)	0.098(5)
C219	1	-0.7037(10)	0.7903(5)	0.3866(3)	0.049(2)
C220	1	-0.8958(12)	0.8198(7)	0.4471(4)	0.091(4)
C221	1	-0.6053(10)	0.8242(5)	0.3406(3)	0.047(3)
C222	1	0.8926(11)	0.4110(6)	0.1128(3)	0.059(3)
C223	1	1.0150(11)	0.4425(6)	0.0723(3)	0.060(3)
C224	1	1.1263(12)	0.3672(6)	0.0683(3)	0.068(3)
O1	1	0.6480(9)	0.7338(5)	0.4698(3)	0.118(3)
O2	1	0.6106(10)	0.2666(5)	0.4728(3)	0.124(3)
Br1	1	0.78027(11)	0.51671(6)	0.42456(3)	0.0739(4)
Br2	1	0.78197(11)	-0.01137(6)	0.42534(3)	0.0668(3)

Positionen der Wasserstoffatome im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H1A	1	-0.8211	0.2132	0.3684	0.058
H1B	1	-0.6721	0.2682	0.4106	0.058
H2A	1	-0.444	0.2471	0.3634	0.06
H2B	1	-0.5888	0.1659	0.3238	0.06
H3A	1	-0.6809	0.3265	0.309	0.057
H3B	1	-0.5417	0.4033	0.351	0.057
H5A	1	0.8477	0.072	0.128	0.069
H5B	1	0.7169	-0.0095	0.0849	0.069
H6A	1	0.8138	-0.1628	0.105	0.071
H6B	1	0.9483	-0.0783	0.1458	0.071
H7	1	0.4627	-0.1093	0.22	0.06
H9	1	0.5928	0.1267	0.1187	0.063
H10A	1	0.9477	-0.0601	0.0394	0.075
H10B	1	0.10804	0.0273	0.0799	0.075
H10C	1	-0.8234	0.4502	0.3373	0.085
H10D	1	-0.9657	0.4563	0.3721	0.085
H10E	1	-0.9837	0.3415	0.3383	0.085
H10F	1	-0.613	0.5119	0.4119	0.098
H10G	1	-0.6478	0.4462	0.4612	0.098
H10H	1	-0.7574	0.5223	0.4449	0.098
H10I	1	-1.0016	0.3604	0.4505	0.109
H10J	1	-0.9011	0.2754	0.4617	0.109
H10K	1	-1.0385	0.2448	0.4152	0.109
H11	1	0.2588	-0.0356	0.245	0.057
H12	1	0.3823	0.1972	0.1422	0.065
H14	1	-0.2171	0.3369	0.2248	0.057
H16	1	-0.0044	0.2678	0.2026	0.054
H17	1	-0.124	0.0421	0.3095	0.061
H18	1	-0.3355	0.1122	0.3315	0.058
H20A	1	1.0491	-0.209	0.0636	0.072
H20B	1	1.1849	-0.1193	0.1024	0.072

Positionen der Wasserstoffatome im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H21A	1	1.176	-0.1106	-0.0046	0.095
H21B	1	1.313	-0.0225	0.0345	0.095
H22A	1	1.4278	-0.1533	0.0003	0.156
H22B	1	1.2776	-0.2573	0.0145	0.156
H22C	1	1.4058	-0.1758	0.0578	0.156
H20C	1	0.8554	0.5668	0.1286	0.07
H20D	1	0.7266	0.4876	0.0845	0.07
H20E	1	-0.4318	0.7452	0.3602	0.06
H20F	1	-0.58	0.6654	0.3214	0.06
H21C	1	-0.9878	0.8248	0.3505	0.174
H21D	1	-0.834	0.9273	0.3372	0.174
H21E	1	-0.9527	0.9497	0.3774	0.174
H21F	1	1.3171	0.4741	0.0339	0.098
H21G	1	1.1817	0.3853	-0.0053	0.098
H21H	1	-0.7367	1.0297	0.4422	0.157
H21I	1	-0.6112	1.0219	0.4015	0.157
H21J	1	-0.5997	0.9711	0.4542	0.157
H21K	1	1.4265	0.3295	0.0555	0.148
H21L	1	1.4273	0.3388	-0.0036	0.148
H21M	1	1.2882	0.2384	0.0178	0.148
H21N	1	-0.7862	0.7141	0.3778	0.059
H21O	1	-0.6268	0.7838	0.4143	0.059
H22D	1	-0.9778	0.7472	0.434	0.137
H22E	1	-0.9521	0.8719	0.4597	0.137
H22F	1	-0.8243	0.8076	0.4744	0.137
H22G	1	-0.6821	0.8199	0.3109	0.057
H22H	1	-0.53	0.9033	0.3471	0.057
H22I	1	0.82	0.3315	0.1046	0.07
H22J	1	0.955	0.4156	0.1455	0.07
H22K	1	1.0855	0.5226	0.08	0.072
H22L	1	0.9522	0.4361	0.0394	0.072

Positionen der Wasserstoffatome im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H22M	1	1.1908	0.3754	0.101	0.081
H22N	1	1.0551	0.287	0.0618	0.081
H203	1	0.4031	0.7016	0.1423	0.066
H204	1	0.2536	0.4599	0.2404	0.056
H207	1	0.6086	0.6251	0.1184	0.062
H208	1	0.462	0.3865	0.218	0.061
H209	1	-0.1964	0.8453	0.2252	0.059
H211	1	-0.1235	0.5363	0.3017	0.063
H213	1	0.0093	0.7734	0.2016	0.057
H214	1	-0.3345	0.6074	0.3258	0.061
H11	1	0.6765	0.7947	0.4552	0.142
*H12	1	0.562	0.7294	0.4843	0.142
*H13	1	0.6761	0.6734	0.455	0.142
H21	1	0.6615	0.3403	0.4673	0.148
*H22	1/2	0.5185	0.247	0.4947	0.148
*H23	1/2	0.6877	0.2129	0.4692	0.148

Anisotrope Auslenkungsparameter im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
O10	0.061(4)	0.067(3)	0.063(4)	0.021(2)	0.024(3)	0.033(3)
O11	0.049(4)	0.063(3)	0.053(3)	0.020(2)	0.022(3)	0.034(3)
N1	0.044(4)	0.045(3)	0.044(3)	0.005(2)	0.008(3)	0.018(2)
N10	0.053(5)	0.052(3)	0.053(4)	0.007(3)	0.013(3)	0.019(3)
N11	0.045(4)	0.052(3)	0.056(4)	0.007(3)	0.008(3)	0.022(3)
C1	0.053(5)	0.046(3)	0.052(4)	0.012(3)	0.014(3)	0.024(3)
C2	0.053(6)	0.059(4)	0.046(4)	0.012(3)	0.021(4)	0.025(4)
C3	0.049(5)	0.050(3)	0.051(5)	0.005(3)	0.011(4)	0.026(3)
C5	0.050(6)	0.074(4)	0.059(5)	0.017(4)	0.023(4)	0.030(4)
C6	0.059(6)	0.067(4)	0.059(5)	0.014(3)	0.018(5)	0.029(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
C7	0.049(6)	0.053(4)	0.056(5)	0.012(3)	0.011(4)	0.024(4)
C8	0.042(5)	0.055(4)	0.044(5)	0.006(3)	0.012(4)	0.023(4)
C9	0.060(6)	0.050(4)	0.055(5)	0.021(3)	0.018(4)	0.023(4)
C10	0.044(5)	0.050(3)	0.048(5)	0.007(3)	0.010(4)	0.020(3)
C11	0.053(6)	0.052(3)	0.044(4)	0.010(3)	0.012(4)	0.022(4)
C12	0.061(6)	0.058(4)	0.059(5)	0.016(3)	0.021(4)	0.037(4)
C13	0.037(5)	0.045(3)	0.057(5)	-0.001(3)	0.004(4)	0.024(3)
C14	0.047(5)	0.048(3)	0.050(5)	0.007(3)	0.004(4)	0.019(3)
C15	0.040(5)	0.050(3)	0.045(4)	0.007(3)	0.008(4)	0.018(3)
C16	0.050(5)	0.051(3)	0.039(4)	0.010(3)	0.009(4)	0.019(3)
C17	0.057(6)	0.047(4)	0.054(4)	0.016(3)	0.011(4)	0.020(4)
C18	0.044(5)	0.050(3)	0.060(5)	0.019(3)	0.017(4)	0.022(4)
C19	0.063(7)	0.075(4)	0.059(6)	0.014(4)	0.022(5)	0.032(4)
C20	0.058(6)	0.075(4)	0.054(5)	0.011(3)	0.016(4)	0.028(4)
C21	0.080(8)	0.109(6)	0.062(6)	0.012(5)	0.020(6)	0.046(6)
C22	0.096(10)	0.131(7)	0.104(9)	0.002(6)	0.039(7)	0.059(7)
C101	0.051(5)	0.070(4)	0.058(5)	0.014(3)	0.005(4)	0.030(4)
C102	0.067(5)	0.067(4)	0.053(5)	-0.008(3)	0.005(4)	0.012(4)
C103	0.069(5)	0.073(4)	0.088(6)	0.035(4)	0.055(5)	0.024(4)
O201	0.057(4)	0.068(3)	0.067(4)	0.025(2)	0.034(3)	0.039(3)
O202	0.053(4)	0.060(3)	0.050(3)	0.017(2)	0.016(3)	0.033(3)
N2	0.039(3)	0.048(3)	0.048(3)	0.004(2)	0.012(3)	0.017(3)
N201	0.052(5)	0.051(3)	0.061(4)	0.007(3)	0.015(3)	0.024(3)
N202	0.049(5)	0.055(3)	0.057(4)	0.010(3)	0.010(3)	0.025(3)
C201	0.055(6)	0.078(4)	0.052(5)	0.018(4)	0.022(4)	0.029(4)
C202	0.051(5)	0.049(3)	0.053(5)	0.008(3)	0.011(4)	0.021(3)
C203	0.058(6)	0.051(4)	0.061(5)	0.016(3)	0.017(4)	0.020(4)
C204	0.052(6)	0.052(3)	0.041(4)	0.013(3)	0.010(4)	0.024(4)
C205	0.040(5)	0.048(3)	0.054(5)	0.003(3)	0.004(4)	0.018(3)
C206	0.047(6)	0.048(3)	0.050(5)	0.004(3)	0.006(4)	0.021(4)
C207	0.045(5)	0.055(4)	0.062(5)	0.020(3)	0.021(4)	0.020(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
C208	0.059(6)	0.056(4)	0.048(5)	0.013(3)	0.014(4)	0.029(4)
C209	0.058(6)	0.055(4)	0.043(4)	0.020(3)	0.017(4)	0.025(4)
C210	0.044(5)	0.049(3)	0.052(5)	0.007(3)	0.011(4)	0.023(3)
C211	0.059(6)	0.060(4)	0.056(5)	0.021(3)	0.016(4)	0.038(4)
C212	0.044(5)	0.050(3)	0.043(4)	0.003(3)	0.006(4)	0.026(3)
C213	0.048(5)	0.050(3)	0.056(5)	0.015(3)	0.015(4)	0.026(4)
C214	0.054(6)	0.052(4)	0.056(5)	0.018(3)	0.018(4)	0.025(4)
C215	0.122(10)	0.191(9)	0.080(7)	0.008(6)	0.011(7)	0.115(9)
C216	0.068(8)	0.106(6)	0.081(7)	0.014(5)	0.034(6)	0.038(5)
C217	0.101(9)	0.068(5)	0.123(9)	-0.035(5)	0.036(6)	0.002(5)
C218	0.072(8)	0.118(7)	0.121(10)	-0.003(6)	0.028(7)	0.053(6)
C219	0.050(5)	0.052(3)	0.051(4)	0.008(3)	0.015(3)	0.021(3)
C220	0.105(8)	0.082(5)	0.105(7)	0.032(5)	0.072(6)	0.040(5)
C221	0.050(5)	0.054(3)	0.048(5)	0.009(3)	0.013(4)	0.028(3)
C222	0.051(6)	0.066(4)	0.068(6)	0.017(4)	0.020(4)	0.026(4)
C223	0.056(6)	0.077(4)	0.058(6)	0.015(4)	0.021(5)	0.031(4)
C224	0.059(7)	0.078(4)	0.075(6)	0.003(4)	0.015(5)	0.033(4)
O1	0.116(5)	0.108(4)	0.152(6)	0.068(4)	0.064(4)	0.044(4)
O2	0.134(6)	0.117(4)	0.129(6)	0.038(4)	0.028(5)	0.045(4)
Br1	0.0751(8)	0.0828(5)	0.0641(6)	0.0072(4)	0.0130(5)	0.0248(5)
Br2	0.0639(7)	0.0701(5)	0.0688(6)	0.0065(4)	0.0122(5)	0.0240(4)

Bindungslängen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
O10-C5	1.435(10)	O201-C201	1.432(10)	O1-H13	0.9142
O10-C8	1.366(10)	O202-C212	1.367(10)	O2-H22	0.9725
O11-C2	1.421(9)	O202-C202	1.426(9)	O2-H23	1.0643
O11-C15	1.357(10)	O1-H12	0.8271	O2-H21	0.8933
O201-C206	1.368(10)	O1-H11	0.8357	N1-C103	1.511(10)

Bindungslängen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
N1-C1	1.499(10)	C21-C22	1.496(16)	C102-H10G	0.9589
N1-C101	1.488(10)	C1-H1B	0.9704	C102-H10F	0.9608
N1-C102	1.504(9)	C1-H1A	0.9698	C102-H10H	0.9595
N10-C13	1.422(11)	C2-H2B	0.9699	C103-H10J	0.961
N10-N11	1.267(8)	C2-H2A	0.9711	C103-H10K	0.9589
N11-C10	1.410(11)	C3-H3A	0.9694	C103-H10I	0.9614
N2-C217	1.475(10)	C3-H3B	0.97	C201-C222	1.498(12)
N2-C215	1.493(13)	C5-H5B	0.9695	C202-C221	1.506(11)
N2-C219	1.492(9)	C5-H5A	0.9698	C203-C205	1.385(11)
N2-C220	1.478(11)	C6-H6B	0.9713	C203-C207	1.386(12)
N201-N202	1.254(8)	C6-H6A	0.9698	C204-C205	1.400(9)
N201-C205	1.424(11)	C7-H7	0.929	C204-C208	1.373(12)
N202-C210	1.435(11)	C9-H9	0.9293	C206-C208	1.391(11)
C1-C3	1.517(11)	C11-H11	0.9302	C206-C207	1.378(9)
C2-C3	1.511(11)	C12-H12	0.9297	C209-C212	1.392(11)
C5-C6	1.492(12)	C14-H14	0.929	C209-C213	1.354(12)
C6-C19	1.515(12)	C16-H16	0.9311	C210-C211	1.369(11)
C7-C11	1.365(12)	C17-H17	0.9291	C210-C213	1.392(10)
C7-C8	1.392(11)	C18-H18	0.9301	C211-C214	1.385(12)
C8-C9	1.381(10)	C19-H10B	0.9695	C212-C214	1.392(9)
C9-C12	1.378(13)	C19-H10A	0.9704	C216-C218	1.513(15)
C10-C11	1.398(10)	C20-H20A	0.969	C216-C224	1.498(14)
C10-C12	1.390(11)	C20-H20B	0.9684	C219-C221	1.515(11)
C13-C17	1.404(11)	C21-H21B	0.9699	C222-C223	1.511(12)
C13-C16	1.394(10)	C21-H21A	0.9696	C223-C224	1.512(13)
C14-C16	1.374(12)	C22-H22B	0.9598	C201-H20C	0.97
C14-C15	1.395(11)	C22-H22A	0.9598	C201-H20D	0.969
C15-C18	1.391(10)	C22-H22C	0.9599	C202-H20F	0.9698
C17-C18	1.371(12)	C101-H10E	0.9595	C202-H20E	0.9677
C19-C20	1.512(13)	C101-H10C	0.9592	C203-H203	0.9293
C20-C21	1.518(13)	C101-H10D	0.9608	C204-H204	0.9309

Bindungslängen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
C207-H207	0.9295	C216-H21F	0.9704	C220-H22E	0.9607
C208-H208	0.9304	C217-H21J	0.9614	C220-H22D	0.9598
C209-H209	0.9295	C217-H21H	0.9601	C221-H22G	0.9703
C211-H211	0.9298	C217-H21I	0.9596	C221-H22H	0.9697
C213-H213	0.9304	C218-H21K	0.959	C222-H22J	0.9683
C214-H214	0.9303	C218-H21M	0.96	C222-H22I	0.9705
C215-H21D	0.9594	C218-H21L	0.9606	C223-H22K	0.9698
C215-H21C	0.9599	C219-H21N	0.9708	C223-H22L	0.9706
C215-H21E	0.9603	C219-H21O	0.9692	C224-H22N	0.9698
C216-H21G	0.9706	C220-H22F	0.959	C224-H22M	0.9696

Wasserstoffbrückenbindungen im α -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Bindung	$d_{D-H} / \text{Å}$	$d_{H\cdots A} / \text{Å}$	$d_{D\cdots A} / \text{Å}$	$\angle D-H\cdots A / ^\circ$
O1-H11 \cdots Br2	0.84	2.46	3.287(6)	171
O1-H12 \cdots O2	0.83	1.90	2.722(12)	170
O1-H13 \cdots Br1	0.91	2.46	3.364(7)	173
O2-H21 \cdots Br1	0.89	2.46	3.317(6)	162
O2-H22 \cdots O1	0.97	1.80	2.722(12)	158
C101-H10D \cdots Br1	0.96	2.87	3.778(8)	158
C215-H21E \cdots Br2	0.96	2.78	3.634(13)	148
C220-H22D \cdots Br1	0.96	2.89	3.820(9)	164

8.5.2 β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O

Parameter der Einkristallanalyse von β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ N ₃ O ₂ Br·H ₂ O
molare Masse	496.47 g/Mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	6.7896(18) Å, 54.242(18) Å, 7.4871(18) Å
β	109.50(3)°
Zellvolumen	2599.2(14) Å ³
Dichte	1.269 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.11 mm, 0.12 mm, 0.67 mm
Temperatur	293 K
R_{int}	11.05 %
$R_{1(\text{all})}$	11.66 %
wR^2	17.71 %
GOOF S	0.93
Reflexe	18431 (3198 unabhängige)
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 bis 7 ; -58 bis 58 ; -7 bis 7
Vollständigkeit	72 %

Atompositionen im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
O11	1	0.9921(8)	0.14778(9)	0.3350(8)	0.0700(19)
O12	1	-0.1353(9)	0.07662(11)	1.0496(10)	0.094(3)
N11	1	0.3620(10)	0.10492(12)	0.6416(10)	0.067(3)
N12	1	0.4782(10)	0.12134(12)	0.7302(9)	0.067(3)
N13	1	1.4280(8)	0.20393(10)	0.1582(8)	0.055(2)

Atompositionen im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
C1	1	0.8710(11)	0.14124(13)	0.4416(12)	0.060(3)
C2	1	0.7421(12)	0.12311(14)	0.3510(12)	0.070(3)
C3	1	0.6114(12)	0.11569(14)	0.4410(12)	0.068(3)
C4	1	0.6102(11)	0.12674(13)	0.6257(11)	0.058(3)
C5	1	0.7430(12)	0.14447(15)	0.7157(11)	0.067(3)
C6	1	0.8753(11)	0.15183(13)	0.6261(11)	0.065(3)
C7	1	-0.0196(12)	0.08298(15)	0.9375(13)	0.070(3)
C8	1	0.1148(13)	0.10074(15)	1.0331(14)	0.079(4)
C9	1	0.2364(12)	0.10838(14)	0.9375(13)	0.071(3)
C10	1	0.2305(11)	0.09861(14)	0.7474(11)	0.060(3)
C11	1	0.0973(14)	0.08132(17)	0.6544(13)	0.084(4)
C12	1	-0.0310(13)	0.07318(16)	0.7484(13)	0.083(4)
C13	1	1.1146(11)	0.16834(13)	0.4067(12)	0.067(3)
C14	1	1.2044(12)	0.17376(14)	0.2428(11)	0.067(3)
C15	1	1.3043(11)	0.19817(13)	0.2875(11)	0.062(3)
C16	1	1.5952(13)	0.18769(17)	0.2168(16)	0.088(5)
C17	1	1.4968(16)	0.22969(16)	0.2030(18)	0.094(5)
C18	1	1.3239(14)	0.2021(2)	-0.0672(12)	0.098(5)
C19	1	-0.2815(14)	0.05930(17)	0.9622(15)	0.096(4)
C20	1	-0.3745(16)	0.05541(19)	1.1335(18)	0.125(6)
C21	1	-0.5265(18)	0.0372(2)	1.076(2)	0.149(7)
C22	1	-0.612(2)	0.0348(2)	1.255(2)	0.154(7)
C23	1	-0.761(3)	0.0161(3)	1.205(2)	0.192(9)
C24	1	-0.852(3)	0.0130(3)	1.369(3)	0.225(11)
O1	1	1.0460(11)	0.23363(15)	0.5128(12)	0.122(3)
Br1	1	0.78621(13)	0.21451(1)	0.80675(14)	0.0754(4)

Positionen der Wasserstoffatome im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H2	1	0.743	0.1163	0.2371	0.084
H3	1	0.5171	0.1031	0.3869	0.081
H5	1	0.7441	0.1512	0.8304	0.08
H6	1	0.9731	0.164	0.6818	0.077
H8	1	0.121	0.1068	1.1511	0.095
H9	1	0.3328	0.1207	0.992	0.085
H11	1	0.092	0.0753	0.5365	0.101
H12	1	-0.1292	0.0611	0.6925	0.1
H13A	1	1.2249	0.1647	0.5249	0.081
H13B	1	1.0316	0.182	0.4258	0.081
H14A	1	1.3057	0.1613	0.2394	0.081
H14B	1	1.0932	0.174	0.1211	0.081
H15A	1	1.3965	0.1984	0.4182	0.074
H15B	1	1.1979	0.2107	0.2728	0.074
H16A	1	1.5479	0.1713	0.1744	0.10(3)
H16B	1	1.6536	0.1879	0.3525	0.15(5)
H16C	1	1.6999	0.1926	0.1639	0.08(2)
H17A	1	1.5501	0.2318	0.338	0.13(5)
H17B	1	1.3805	0.2406	0.1495	0.14(4)
H17C	1	1.6046	0.2334	0.1506	0.11(3)
H18A	1	1.4228	0.2074	-0.1258	0.08(3)
H18B	1	1.2026	0.2125	-0.1085	0.16(5)
H18C	1	1.2838	0.1854	-0.1025	0.09(3)
H19A	1	-0.2193	0.0444	0.9335	0.116
H19B	1	-0.3856	0.0656	0.8482	0.116
H20A	1	-0.2644	0.0504	1.248	0.15
H20B	1	-0.4351	0.0706	1.1589	0.15
H21A	1	-0.467	0.0217	1.0526	0.178
H21B	1	-0.6379	0.0421	0.9616	0.178
H22A	1	-0.4987	0.0304	1.3694	0.185
H22B	1	-0.6733	0.0502	1.2757	0.185

Positionen der Wasserstoffatome im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H23A	1	-0.6984	0.0008	1.1844	0.229
H23B	1	-0.8721	0.0205	1.0887	0.229
H24A	1	-0.7767	0.0002	1.4528	0.338
H24B	1	-0.9969	0.0086	1.3173	0.338
H24C	1	-0.8378	0.0282	1.4373	0.338
*H101	1/2	0.97(3)	0.2212(19)	0.50(2)	0.146
*H102	1/2	0.99(3)	0.243(2)	0.423(11)	0.146
H103	1	1.05(2)	0.2412(18)	0.610(10)	0.146

Anisotrope Auslenkungsparameter im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
O11	0.059(3)	0.062(3)	0.100(4)	-0.015(3)	0.041(3)	-0.014(3)
O12	0.068(4)	0.098(4)	0.137(5)	-0.016(4)	0.062(4)	-0.022(3)
N11	0.049(4)	0.071(4)	0.085(5)	0.001(4)	0.026(4)	-0.005(3)
N12	0.053(4)	0.067(4)	0.083(5)	-0.007(4)	0.026(4)	-0.016(3)
N13	0.028(3)	0.067(4)	0.070(5)	0.004(3)	0.015(3)	0.000(3)
C1	0.044(5)	0.059(4)	0.083(6)	0.006(5)	0.028(5)	0.003(4)
C2	0.058(5)	0.065(5)	0.088(7)	-0.024(4)	0.027(5)	-0.013(4)
C3	0.050(5)	0.065(5)	0.095(7)	-0.008(5)	0.032(5)	-0.017(4)
C4	0.039(4)	0.058(4)	0.076(6)	0.005(4)	0.019(4)	0.003(4)
C5	0.051(5)	0.082(5)	0.068(6)	-0.016(5)	0.021(5)	-0.010(4)
C6	0.048(5)	0.067(5)	0.079(6)	-0.007(4)	0.022(5)	-0.010(4)
C7	0.045(5)	0.075(5)	0.099(7)	0.005(5)	0.036(5)	0.007(4)
C8	0.059(6)	0.081(6)	0.109(8)	-0.019(5)	0.043(6)	-0.009(5)
C9	0.046(5)	0.070(5)	0.099(7)	-0.010(5)	0.029(5)	-0.007(4)
C10	0.039(5)	0.067(5)	0.074(7)	0.004(4)	0.021(5)	0.001(4)
C11	0.069(6)	0.108(7)	0.081(7)	-0.022(5)	0.034(5)	-0.024(5)
C12	0.064(6)	0.092(6)	0.101(8)	-0.013(6)	0.037(6)	-0.025(5)

Anisotrope Auslenkungsparameter im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
C13	0.046(5)	0.062(5)	0.097(6)	-0.009(4)	0.028(5)	-0.015(4)
C14	0.043(5)	0.075(5)	0.085(6)	-0.004(4)	0.024(4)	-0.008(4)
C15	0.037(4)	0.074(5)	0.075(5)	-0.008(4)	0.019(4)	-0.005(4)
C16	0.045(5)	0.096(8)	0.129(11)	0.025(6)	0.038(6)	0.013(5)
C17	0.079(7)	0.077(6)	0.136(11)	-0.009(6)	0.050(7)	-0.029(6)
C18	0.039(6)	0.172(11)	0.072(7)	0.010(7)	0.005(5)	-0.027(6)
C19	0.055(6)	0.096(7)	0.147(9)	0.005(6)	0.046(6)	0.004(5)
C20	0.071(7)	0.113(8)	0.216(13)	-0.029(8)	0.083(8)	-0.018(6)
C21	0.108(10)	0.114(9)	0.260(16)	-0.015(9)	0.110(11)	-0.020(7)
C22	0.112(10)	0.160(12)	0.235(16)	0.038(11)	0.118(11)	0.015(9)
C23	0.169(16)	0.151(12)	0.29(2)	0.024(13)	0.121(16)	-0.018(11)
C24	0.168(16)	0.26(2)	0.32(2)	0.078(17)	0.180(17)	0.024(13)
O1	0.064(5)	0.146(6)	0.159(7)	0.034(5)	0.042(5)	0.021(4)
Br1	0.0570(6)	0.0734(5)	0.1031(8)	-0.0003(5)	0.0365(5)	-0.0009(4)

Bindungslängen im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
O11-C1	1.370(10)	N13-C15	1.511(10)	C10-C11	1.327(12)
O11-C13	1.388(9)	N13-C18	1.600(10)	C11-C12	1.363(13)
O12-C7	1.371(11)	C1-C2	1.341(11)	C13-C14	1.570(12)
O12-C19	1.365(12)	C1-C6	1.487(11)	C14-C15	1.474(11)
O1-H102	0.83(9)	C2-C3	1.343(12)	C19-C20	1.621(16)
O1-H103	0.83(8)	C3-C4	1.510(11)	C20-C21	1.389(16)
O1-H101	0.84(13)	C4-C5	1.337(11)	C21-C22	1.63(2)
N11-N12	1.227(10)	C5-C6	1.349(11)	C22-C23	1.39(2)
N11-C10	1.419(11)	C7-C8	1.355(12)	C23-C24	1.56(3)
N12-C4	1.403(10)	C7-C12	1.490(13)	C2-H2	0.9312
N13-C17	1.476(11)	C8-C9	1.327(13)	C3-H3	0.9312
N13-C16	1.387(11)	C9-C10	1.507(12)	C5-H5	0.9309

Bindungslängen im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O (fortgesetzt):

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
C6-H6	0.9304	C16-H16C	0.9597	C20-H20A	0.9694
C8-H8	0.9303	C16-H16A	0.9624	C20-H20B	0.9678
C9-H9	0.9291	C16-H16B	0.9595	C21-H21A	0.9737
C11-H11	0.9306	C17-H17A	0.9599	C21-H21B	0.9715
C12-H12	0.9288	C17-H17B	0.9607	C22-H22A	0.9708
C13-H13A	0.9698	C17-H17C	0.9601	C22-H22B	0.9685
C13-H13B	0.97	C18-H18A	0.9606	C23-H23B	0.9725
C14-H14A	0.9707	C18-H18C	0.9573	C23-H23A	0.968
C14-H14B	0.9701	C18-H18B	0.9603	C24-H24A	0.9607
C15-H15A	0.9699	C19-H19A	0.9687	C24-H24B	0.9594
C15-H15B	0.971	C19-H19B	0.9706	C24-H24C	0.9579

Wasserstoffbrückenbindungen im β -C₆AzoC₃TMABr·H₂O:

Bindung	d_{D-H} / Å	$d_{H\cdots A}$ / Å	$d_{D\cdots A}$ / Å	$\angle D-H\cdots A$ / °
O1-H102 \cdots Br1	0.83(9)	2.68(13)	3.404(8)	147(13)
C17-H17B \cdots O1	0.96	2.57	3.528(14)	174
C18-H18A \cdots Br1	0.96	2.71	3.630(10)	161
C18-H18B \cdots Br1	0.96	2.69	3.517(10)	145

8.5.3 C₆AzoC₃TMABr·CH₃OH

Parameter der Einkristallanalyse von C₆AzoC₃TMABr·CH₃OH:

Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ N ₃ O ₂ Br·CH ₃ OH
molare Masse	510.50 g/Mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	7.2725(19) Å, 9.350(3) Å, 39.043(13) Å
β	90.43(4)°
Zellvolumen	2654.8(14) Å ³
Dichte	1.277 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.52 mm, 0.07 mm, 0.07 mm
Temperatur	173 K
R_{int}	11.41 %
$R_{1(\text{all})}$	23.52 %
wR^2	44.54 %
GOOF S	1.33
Reflexe	20294 (3245 unabhängige)
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 bis 7 ; -10 bis 9 ; -41 bis 41
Vollständigkeit	94 %

Atompositionen im C₆AzoC₃TMABr·CH₃OH:

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
O1	1	0.522(3)	0.288(2)	0.5118(5)	0.092(8)
O4	1	0.249(2)	0.4341(16)	0.3329(4)	0.054(6)
N2	1	0.967(3)	0.315(2)	0.4151(6)	0.078(9)
N3	1	0.840(3)	0.399(2)	0.4231(6)	0.082(10)
N5	1	0.718(4)	0.640(2)	0.2803(4)	0.083(9)
C11	1	0.683(5)	0.197(3)	0.5095(8)	0.100(14)
C12	1	0.780(4)	0.199(3)	0.5408(7)	0.090(14)
C13	1	0.965(4)	0.117(3)	0.5435(11)	0.120(16)

Atompositionen im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
C14	1	0.065(5)	0.151(4)	0.5772(8)	0.124(18)
C15	1	0.247(4)	0.069(3)	0.5797(8)	0.103(16)
C16	1	0.335(7)	0.080(3)	0.6131(10)	0.16(2)
C21	1	0.113(4)	0.310(3)	0.4404(7)	0.073(11)
C22	1	0.249(4)	0.220(3)	0.4341(6)	0.068(10)
C23	1	0.406(4)	0.207(4)	0.4588(8)	0.097(12)
C24	1	0.398(6)	0.294(4)	0.4873(8)	0.106(16)
C25	1	0.255(3)	0.383(3)	0.4933(6)	0.069(12)
C26	1	0.131(8)	0.399(4)	0.4706(10)	0.14(2)
C31	1	0.705(5)	0.410(3)	0.4003(8)	0.096(13)
C32	1	0.544(4)	0.508(3)	0.4076(6)	0.066(10)
C33	1	0.407(4)	0.518(3)	0.3854(7)	0.084(11)
C34	1	0.607(4)	-0.429(3)	0.6418(6)	0.072(11)
C35	1	0.480(4)	-0.324(3)	0.6501(6)	0.067(10)
C36	1	0.689(5)	0.313(3)	0.3703(6)	0.097(13)
C41	1	0.115(5)	0.532(4)	0.3367(7)	0.100(15)
C42	1	0.980(3)	0.521(3)	0.3045(7)	0.080(11)
C43	1	0.803(5)	0.619(3)	0.3111(8)	0.113(13)
C51	1	0.518(4)	0.713(3)	0.2932(8)	0.090(11)
C52	1	0.660(6)	0.486(3)	0.2652(9)	0.16(2)
C53	1	0.767(4)	0.723(3)	0.2512(6)	0.083(11)
O6	1	0.642(3)	0.451(2)	0.1778(6)	0.43(4)
C61	1	0.543(3)	0.571(3)	0.1658(6)	1.1(3)
Br1	1	0.2428(4)	0.5973(3)	0.21162(6)	0.0656(11)

Positionen der Wasserstoffatome im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$:

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H11A	1	0.7641	0.2309	0.491	0.119
H11B	1	0.6453	0.0976	0.5041	0.119
H12A	1	0.697	0.1607	0.5586	0.111
H12B	1	0.8038	0.3005	0.5467	0.111
H13A	1	1.0442	0.144	0.524	0.143
H13B	1	0.9415	0.013	0.5421	0.143
H14A	1	0.0895	0.2551	0.5785	0.149
H14B	1	-0.0139	0.1246	0.5967	0.149
H15A	1	0.2247	-0.0327	0.5745	0.12
H15B	1	0.3327	0.107	0.5622	0.12
H16A	1	0.3868	0.1761	0.616	0.236
H16B	1	0.4328	0.0088	0.615	0.236
H16C	1	0.2431	0.063	0.631	0.236
H22	1	0.2472	0.1634	0.4139	0.082
H23	1	0.5051	0.1422	0.4551	0.11
H25	1	0.2473	0.4329	0.5144	0.081
H26	1	0.0444	0.4738	0.4737	0.17
H32	1	0.5414	0.5621	0.4281	0.079
H33	1	0.3158	0.5892	0.3886	0.1
H35	1	0.5019	-0.2607	0.6687	0.081
H36	1	0.7837	0.2469	0.3647	0.116
H41A	1	0.1686	0.629	0.338	0.121
H41B	1	0.0463	0.5135	0.3581	0.121
H42A	1	1.0437	0.5533	0.2836	0.096
H42B	1	0.9414	0.4201	0.301	0.096
H43A	1	0.7188	0.5705	0.3272	0.133
H43B	1	0.841	0.7113	0.3212	0.133
H51A	1	0.4539	0.6458	0.3082	0.135
H51B	1	0.4413	0.7345	0.2732	0.135
H51C	1	0.5436	0.8017	0.3058	0.135
H52A	1	0.7709	0.4341	0.2581	0.243

Positionen der Wasserstoffatome im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H52B	1	0.5789	0.4992	0.2454	0.243
H52C	1	0.5964	0.4312	0.2829	0.243
H53A	1	0.891	0.6973	0.2439	0.125
H53B	1	0.7628	0.8246	0.2572	0.125
H53C	1	0.6793	0.7038	0.2326	0.125
H6	1	0.5097	0.4901	0.1978	2(5)
H61A	1	0.5438	0.5716	0.1407	1.299
H61B	1	0.6008	0.6584	0.1745	1.299
H61C	1	0.4159	0.5655	0.1738	1.299

Anisotrope Auslenkungsparameter im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$:

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
O1	0.060(14)	0.106(15)	0.109(15)	-0.003(12)	-0.025(11)	0.016(12)
O4	0.028(10)	0.063(11)	0.071(10)	0.009(8)	-0.003(7)	0.021(8)
N2	0.031(14)	0.083(16)	0.120(18)	0.029(14)	-0.006(12)	0.028(12)
N3	0.069(18)	0.068(14)	0.110(18)	0.016(14)	-0.002(13)	0.012(14)
N5	0.16(2)	0.054(14)	0.034(11)	0.006(9)	-0.023(12)	0.001(13)
C11	0.11(3)	0.08(2)	0.11(2)	-0.013(18)	-0.06(2)	0.003(19)
C12	0.10(3)	0.09(2)	0.08(2)	0.012(17)	0.015(18)	-0.01(2)
C13	0.05(2)	0.10(2)	0.21(4)	0.03(2)	-0.05(2)	0.008(18)
C14	0.09(3)	0.17(4)	0.11(2)	0.03(2)	-0.04(2)	0.05(2)
C15	0.08(3)	0.09(2)	0.14(3)	0.02(2)	0.029(19)	-0.025(18)
C16	0.25(5)	0.07(2)	0.16(3)	0.02(2)	-0.13(4)	0.02(3)
C21	0.05(2)	0.083(19)	0.086(19)	0.000(16)	0.004(14)	0.020(16)
C22	0.07(2)	0.081(19)	0.054(14)	-0.016(13)	-0.021(13)	-0.017(16)
C23	0.05(2)	0.12(2)	0.12(2)	0.03(2)	0.012(16)	0.028(17)
C24	0.16(4)	0.09(2)	0.067(19)	0.014(17)	-0.06(2)	-0.01(2)
C25	0.025(14)	0.13(3)	0.051(14)	-0.025(16)	-0.019(11)	0.031(16)
C26	0.21(5)	0.10(2)	0.12(3)	-0.02(3)	0.06(3)	-0.05(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ (fortgesetzt):

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
C31	0.15(3)	0.027(14)	0.11(2)	0.002(15)	-0.07(2)	0.000(18)
C32	0.068(19)	0.058(16)	0.071(16)	-0.011(13)	-0.025(14)	0.028(14)
C33	0.10(2)	0.073(18)	0.077(18)	-0.007(16)	-0.042(17)	-0.015(17)
C34	0.07(2)	0.08(2)	0.066(16)	0.026(16)	0.004(14)	0.001(17)
C35	0.064(19)	0.070(17)	0.068(16)	-0.024(13)	-0.018(13)	0.010(15)
C36	0.17(3)	0.071(18)	0.051(15)	-0.003(14)	-0.010(18)	0.02(2)
C41	0.11(3)	0.11(3)	0.080(19)	0.012(18)	-0.033(18)	-0.04(2)
C42	0.047(19)	0.10(2)	0.094(19)	0.014(16)	0.003(13)	0.047(15)
C43	0.16(3)	0.059(18)	0.12(2)	-0.022(18)	-0.06(2)	0.023(19)
C51	0.06(2)	0.080(19)	0.13(2)	-0.027(18)	0.022(16)	0.018(15)
C52	0.29(5)	0.057(19)	0.14(3)	0.008(19)	-0.15(3)	-0.04(3)
C53	0.10(2)	0.077(18)	0.073(18)	-0.007(15)	0.027(15)	-0.030(17)
Br1	0.061(2)	0.0660(19)	0.0698(18)	0.0102(15)	-0.0006(11)	0.0032(15)

Bindungslängen im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$:

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
O1-C11	1.45(4)	C11-C12	1.41(4)	C32-C33	1.32(4)
O1-C24	1.31(4)	C12-C13	1.55(4)	C33-C34_c	1.35(4)
O4-C41	1.35(4)	C13-C14_b	1.53(5)	C34-C35	1.39(4)
O4-C34_c	1.44(3)	C14-C15	1.53(5)	C35-C36_c	1.46(4)
O6-C61	1.4113	C15-C16	1.45(5)	C41-C42_a	1.59(4)
O6-H6	1.2963	C21-C22	1.32(4)	C42-C43	1.60(4)
N2-N3	1.25(3)	C21-C26	1.45(5)	C11-H11B	0.9912
N2-C21_b	1.45(4)	C22-C23	1.49(4)	C11-H11A	0.9881
N3-C31	1.32(4)	C23-C24	1.38(5)	C12-H12A	0.9909
N5-C51	1.69(4)	C24-C25	1.35(5)	C12-H12B	0.9915
N5-C52	1.61(4)	C25-C26	1.27(5)	C13-H13A	0.9908
N5-C43	1.36(4)	C31-C36	1.49(4)	C13-H13B	0.9887
N5-C53	1.42(3)	C31-C32	1.52(4)	C14-H14A	0.9907

Bindungslängen im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$ (fortgesetzt):

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
C14-H14B	0.9881	C33-H33	0.9487	C51-H51C	0.9814
C15-H15B	0.9939	C35-H35	0.9494	C52-H52B	0.9767
C15-H15A	0.9855	C36-H36	0.952	C52-H52C	0.9792
C16-H16A	0.9805	C41-H41B	0.9919	C52-H52A	0.9829
C16-H16B	0.9766	C41-H41A	0.9883	C53-H53C	0.9795
C16-H16C	0.9836	C42-H42B	0.9934	C53-H53A	0.9778
C22-H22	0.9498	C42-H42A	0.9886	C53-H53B	0.9789
C23-H23	0.9534	C43-H43A	0.9907	C61-H61A	0.9801
C25-H25	0.9488	C43-H43B	0.9874	C61-H61B	0.9786
C26-H26	0.9495	C51-H51B	0.9771	C61-H61C	0.9793
C32-H32	0.9471	C51-H51A	0.9794		

Wasserstoffbrückenbindungen im $C_6AzoC_3TMABr \cdot CH_3OH$:

Bindung	$d_{D-H} / \text{Å}$	$d_{H \cdots A} / \text{Å}$	$d_{D \cdots A} / \text{Å}$	$\angle D-H \cdots A / ^\circ$
O6-H6 \cdots Br1	1.3	2.25	3.4786	156
O6-H6 \cdots Br1	1.3	2.25	3.4786	156
C52-H52B \cdots Br1	0.98	2.92	3.82(4)	154
C53-H53B \cdots Br1	0.98	2.83	3.79(3)	168
C61-H61C \cdots Br1	0.98	1.97	28.436	147

8.5.4 *p*-Azodiphenol·H₂O

Parameter der Einkristallanalyse von *p*-Azodiphenol·H₂O:

Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ ·H ₂ O
molare Masse	232.24 g/Mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	6.322(3) Å, 7.987(5) Å, 12.267(7) Å
α , β , γ	80.88(7)°, 77.32(6)°, 71.05(6)°
Zellvolumen	569.0(6) Å ³
Dichte	1.355 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.19 mm, 0.07 mm, 0.07 mm
Temperatur	293 K
<i>R</i> _{int}	17.27 %
<i>R</i> _{1(all)}	26.01 %
wR^2	8.23 %
GOOF S	0.54
Reflexe	10028 (2585 unabhängige)
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 bis 7 ; -10 bis 10 ; -16 bis 16
Vollständigkeit	92 %

Atompositionen im *p*-Azodiphenol·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
O1	1	0.2086(6)	-0.3980(5)	0.5731(3)	0.0638(16)
O2	1	-0.1156(6)	0.5401(4)	-0.2556(2)	0.0620(16)
N1	1	-0.0518(8)	0.0672(5)	0.2033(3)	0.0496(16)
N2	1	0.1079(7)	0.0845(5)	0.1234(3)	0.0482(16)
C1	1	0.1485(8)	-0.2827(6)	0.4815(3)	0.0440(19)
C2	1	0.3122(8)	-0.2387(6)	0.4001(3)	0.0475(17)
C3	1	0.2544(8)	-0.1221(6)	0.3080(3)	0.051(2)
C4	1	0.0283(9)	-0.0525(6)	0.2972(4)	0.044(2)

Atompositionen im *p*-Azodiphenol·H₂O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U(eq) / Å ²
C5	1	-0.1386(9)	-0.0952(6)	0.3793(4)	0.049(2)
C6	1	-0.0767(9)	-0.2118(6)	0.4734(4)	0.050(2)
C7	1	0.0351(9)	0.1996(6)	0.0290(3)	0.0409(19)
C8	1	0.2022(9)	0.2454(6)	-0.0504(3)	0.053(2)
C9	1	0.1552(9)	0.3563(6)	-0.1447(4)	0.056(2)
C10	1	-0.0650(9)	0.4249(7)	-0.1626(4)	0.0438(19)
C11	1	-0.2375(8)	0.3760(6)	-0.0861(3)	0.0493(19)
C12	1	-0.1837(9)	0.2643(6)	0.0093(3)	0.0465(18)
O10	1	-0.4741(6)	0.3241(5)	0.2920(2)	0.0765(13)

Positionen der Wasserstoffatome im *p*-Azodiphenol·H₂O:

Atom	sof	x	y	z	U(iso) / Å ²
H1	1	0.3106	-0.3761	0.594	0.096
H2	1	0.4643	-0.2878	0.4068	0.057
H2A	1	0.0021	0.5383	-0.3006	0.093
H3	1	0.3664	-0.0906	0.2536	0.062
H5	1	-0.2907	-0.0473	0.3724	0.059
H6	1	-0.1877	-0.2406	0.5298	0.06
H8	1	0.3521	0.1995	-0.0397	0.063
H9	1	0.2722	0.3853	-0.1967	0.067
H11	1	-0.3865	0.4173	-0.0987	0.059
H12	1	-0.299	0.2326	0.0612	0.056
H10A	1	-0.380(19)	0.228(10)	0.257(10)	0.40(8)
H10B	1	-0.602(8)	0.404(9)	0.272(6)	0.23(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter im *p*-Azodiphenol·H₂O:

Atom	U _(1,1)	U _(2,2)	U _(3,3)	U _(2,3)	U _(1,3)	U _(1,2)
O1	0.059(3)	0.074(3)	0.054(2)	0.0216(18)	-0.0268(18)	-0.016(2)
O2	0.056(3)	0.070(3)	0.046(2)	0.0243(19)	-0.0108(18)	-0.013(2)
N1	0.062(3)	0.047(3)	0.033(2)	0.007(2)	-0.006(2)	-0.014(2)
N2	0.054(3)	0.047(3)	0.039(2)	0.005(2)	-0.012(2)	-0.011(2)
C1	0.040(4)	0.049(3)	0.035(3)	0.011(2)	-0.012(2)	-0.006(3)
C2	0.030(3)	0.060(3)	0.042(3)	0.012(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
C3	0.037(4)	0.067(4)	0.038(3)	0.015(3)	-0.006(2)	-0.010(3)
C4	0.042(4)	0.048(4)	0.034(3)	0.009(3)	-0.010(3)	-0.007(3)
C5	0.034(4)	0.061(4)	0.045(3)	0.004(3)	-0.006(3)	-0.010(3)
C6	0.034(4)	0.061(4)	0.044(3)	0.011(3)	-0.007(2)	-0.007(3)
C7	0.038(4)	0.047(3)	0.034(3)	0.009(3)	-0.009(2)	-0.012(3)
C8	0.032(4)	0.074(4)	0.045(3)	0.018(3)	-0.010(2)	-0.016(3)
C9	0.043(4)	0.076(4)	0.043(3)	0.017(3)	-0.007(2)	-0.020(3)
C10	0.038(4)	0.049(3)	0.037(3)	0.017(2)	-0.010(2)	-0.011(3)
C11	0.044(4)	0.053(3)	0.043(3)	0.008(2)	-0.012(2)	-0.007(3)
C12	0.047(4)	0.061(3)	0.028(2)	0.007(2)	-0.002(2)	-0.020(3)
O10	0.045(2)	0.103(3)	0.0638(18)	0.0053(17)	-0.0167(16)	0.000(2)

Bindungslängen im *p*-Azodiphenol·H₂O:

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
O1-C1	1.374(6)	N1-N2	1.270(6)	C5-C6	1.405(7)
O2-C10	1.374(6)	N2-C7	1.421(6)	C7-C8	1.373(7)
O1-H1	0.8199	C1-C2	1.365(6)	C7-C12	1.372(8)
O2-H2A	0.8209	C1-C6	1.371(8)	C8-C9	1.366(6)
O10-H10A	0.91(9)	C2-C3	1.380(6)	C9-C10	1.374(8)
O10-H10B	0.91(6)	C3-C4	1.383(8)	C10-C11	1.391(7)
N1-C4	1.446(6)	C4-C5	1.379(8)	C11-C12	1.389(6)

Bindungslängen im *p*-Azodiphenol·H₂O (fortgesetzt):

Bindung	d / Å	Bindung	d / Å	Bindung	d / Å
C2-H2	0.9299	C6-H6	0.9302	C11-H11	0.9306
C3-H3	0.9301	C8-H8	0.9292	C12-H12	0.9305
C5-H5	0.9299	C9-H9	0.93		

Wasserstoffbrückenbindungen im *p*-Azodiphenol·H₂O:

Bindung	d_{D-H} / Å	$d_{H...A}$ / Å	$d_{D...A}$ / Å	$\angle D-H...A$ / °
O1-H1...O10	0.82	2.07	2.842(6)	156
O2-H2A...O1	0.82	1.91	2.702(5)	161
O10-H10A...N1	0.91(9)	2.08(11)	2.898(6)	149(10)
O10-H10B...O2	0.91(6)	1.74(6)	2.575(6)	151(6)

8.6 Liste der Veröffentlichungen

- OLAF OELLRICH, ANDREAS M. GLAUE, PETER BEHRENS, *Amphiphilic azo-dyes as structure-directing agents in the synthesis of mesostructured SiO₂*, Posterbeitrag zur 12. Deutschen Zeolithtagung, München, 1.-3. März 2000.
- OLAF OELLRICH, ANDREAS M. GLAUE, PETER BEHRENS, *Chemisch schaltbare Materialien: Lamellare Composite aus amphiphilen Azobenzolen und Siliciumdioxid*, Posterbeitrag zur 10. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Münster, 26.-29. September 2000.
- OLAF OELLRICH, ANDREAS M. GLAUE, PETER BEHRENS, *Chemical switching in lamellar composites of amphiphilic azo-dyes and SiO₂*, Posterbeitrag zur 13. Deutschen Zeolithtagung, Erlangen, 7.-9. März 2001.
- CLEMENS KÜHN, OLAF OELLRICH, PETER BEHRENS, CHRISTIAN SEEBACHER, JENS PETER RAU, FRED-WALTER DEEG, CHRISTOPH BRÄUCHLE, *AlPO₄₋₅ crystals with glowing tips: What causes the luminescence?*, Posterbeitrag zur 14. Deutschen Zeolithtagung, Frankfurt am Main, 6.-8. März 2002.
- OLAF OELLRICH, PETER BEHRENS, *Investigation of the phenomenon of chemical switching of lamellar SiO₂ composites*, Posterbeitrag zur 14. Deutschen Zeolithtagung, Frankfurt am Main, 6.-8. März 2002.
- OLAF OELLRICH, BORIS UFER, PETER BEHRENS, *Chemical switching of lamellar mesoporous silica - on the way to a "nano-elevator"?*, Posterbeitrag zur 15. Deutschen Zeolithtagung, Kaiserslautern, 5.-7. März 2003.
- CLEMENS KÜHN, OLAF OELLRICH, CHRISTIAN PANZ, PETER BEHRENS, *Advances in a novel method for the fast preparation of AlPO₄₋₅*, Posterbeitrag zur 15. Deutschen Zeolithtagung, Kaiserslautern, 5.-7. März 2003.
- PETER BEHRENS, ANDREAS M. GLAUE, OLAF OELLRICH, „*Direct synthesis of functional organic/inorganic hybrid mesostructures*“ in *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, (Hrsg.: F. LAERI, F. SCHÜTH, U. SIMON, M. WARK), Wiley-VCH Weinheim, 2003, S. 121-144.

- OLAF OELLRICH, BORIS UFER, ANDREAS M. GLAUE PETER BEHRENS, *Azobenzene-bearing surfactants in the synthesis of mesostructured silica*, Kurzvortrag auf der 41. Tagung der Deutschen Kolloid-Gesellschaft/Bayreuther Polymersymposium, Bayreuth, 28.-30. September 2003.
- OLAF OELLRICH, ANDREAS M. GLAUE, BORIS UFER, PETER BEHRENS, *Chemical switching effect in mesostructured silica composites containing azobenzene-bearing surfactants*, eingereicht in *Progress in Colloid and Polymer Science* (Hrsg.: F. KREMER, G. LAGALY), Springer Berlin, 2004.

8.7 Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Olaf Musolf, geb. Oellrich
 Geburtsdatum: 27. Januar 1973
 Geburtsort: Sande i. O.
 Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schulbildung:

Aug. 1979 - Juni 1983 Grundschule Sande
 Aug. 1983 - Juli 1985 Orientierungsstufe Sande
 Aug. 1985 - Juli 1989 Realschule Sande
 Aug. 1989 - Mai 1992 Mariengymnasium Jever; Abschluss mit Abitur

Wehrdienst:

Juli 1992 - Juni 1993 4. Fallschirmjägerbataillon 313, Varel/Friesland

Hochschulausbildung:

Sept. 1993 - Jan. 2000 Studium der Chemie an der Universität Hannover
 Abschluss als Diplom-Chemiker

Thema der Diplomarbeit:

Amphiphile Azobenzole als struktur-dirigierende Agentien in der Synthese von mesostrukturiertem SiO₂

Studienbegleitende Tätigkeiten:

Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganischer Chemie und am Institut für Lebensmittelchemie, Universität Hannover

seit Feb. 2000

Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Thema der Dissertation:

Chemisches Schalten in Compositen aus Siliciumdioxid und Azobenzolgruppen tragenden Tensiden

