

**Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation
von Siliciumdioxid auf der Basis von Polyaminen oder
Alkylglycosiden**

Von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

–Dr. rer. nat.–

genehmigte Dissertation
von

Dipl. Chem. Petra Cordes

geboren am 30.09.1975 in Hannover

2006

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Henning Menzel
Tag der Promotion: 18. März 2006

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe. Diese Dissertation wurde noch nicht anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 18.01.2006

Petra Cordes

Peter
Meinen Eltern

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von linearen Polyaminen oder Alkylglycopyranosiden. Die Systeme orientieren sich dabei streng an den natürlichen Vorgaben durch die Biomineralisation, um so aus den Beobachtungen und Ergebnissen Rückschlüsse auf den Prozess der Biomineralisation der Kieselsäure ableiten zu können.

Die Arbeit gliedert sich thematisch in zwei Blöcke:

- Die kinetischen und morphologischen Untersuchungen am System Polyamin-Kieselsäure. Neben dem Einfluss der Polyamine auf die Kinetik der Kondensation der Kieselsäure bildet der Einfluss von Phosphat auf den grundsätzlichen Verlauf der Kondensation und auf die Morphologie der erhaltenen Proben hier einen zweiten Schwerpunkt.
- Die Untersuchungen zur Morphologieausbildung im System Alkylglycosid-Kieselsäure. Die Untersuchung von Systemen mit Alkylglycosiden enthält die verwendeten Tenside in Form lyotroper, flüssigkristalliner Phasen. Hier werden die Auswirkungen verschiedener Parameter auf die Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart verschiedener Alkylglycoside untersucht. Das Augenmerk liegt hier auf der Morphologie der Proben bzw. dem Einfluss durch das Alkylglycosid sowie verschiedenen Aufarbeitungsmethoden zur Entfernung der organischen Komponente. Da über die wässrigen Systeme der in dieser Arbeit verwendeten Alkylglycoside nur wenig bekannt ist, wurden diese zusätzlich im Hinblick auf ihren flüssigkristallinen Charakter untersucht.

Diese Arbeit gibt in den einführenden Kapiteln einen kurzen Überblick über die Biomineralisation und die Biominerale, wobei der Schwerpunkt auf der biogenen Polykieselsäure und ihrer Abscheidung in den Diatomeen liegt. Nach den experimentellen Grundlagen werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen des Systems Polyamin-Kieselsäure und der Systeme mit Alkylglycosiden erläutert und diskutiert. Die gewonnenen Erkenntnisse werden schließlich aus der Sicht der Biomineralisation von Kieselsäure bewertet.

Schlagwörter: Biomineralisation, Silica, Modellsysteme

Abstract

This work deals with the condensation of silicic acid accompanied by linear polyamines or alkyl glycosides. These systems take the process of biomineralisation as a biological example. Goal of this work is to elucidate the process of biomineralisation. To show this more clearly this work is divided into two parts:

- Kinetic and morphological investigations of the system polyamines-silicic acid. Here the influence of the polyamines on the kinetics of the reaction as well as the influence of phosphate ions on the progress of the reaction in general are both important aspects.
- Investigation of the development of the system alkyl glycoside-silicic acid with respect to morphologies that are built. These investigations use a lyotropic phase containing the alkyl glycoside. Several parameters concerning the progress of the reaction and the development of regularly structured morphologies as well as their influence is subject of this part of this work. Emphasis is put on the influence of the structure of the different alkyl glycosides and on the different methods of removing the organic compound from the products. Because only little is known about the aqueous systems of the alkyl glycosides used in this work their behaviour – especially the behaviour of the lyotropic phases – is also investigated.

The first chapters of this work give a brief overview about the process of biomineralisation as well as biominerals, whereas emphasis is put on biogenic silicic acid and its deposition in diatoms. The chapter dealing with experimental basics is followed by the discussion of the results of the investigations of the two systems polyamines-silicic acid and alkyl glycosides-silicic acid. The knowledge gained from the investigations in this work are finally assessed with respect to the biomineralisation of silicic acid.

Key words: biomineralisation, silica, model systems

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsübersicht.....	5
Abstract.....	6
Inhaltsverzeichnis.....	7
Danksagung.....	9
1 Einleitung.....	10
2 Allgemeiner Teil.....	13
2.1 Biominalisation - Aufbau anorganisch-organischer Kompositmaterialien in der Natur.....	13
2.1.1 Die Kieselalgen.....	17
2.2 Kinetik der Kondensation der Kieselsäure.....	25
2.3 Die Molybdatmethode.....	37
2.4 Flüssigkristalline Systeme und ihre Anwendungen.....	43
2.5 Stereoselektive Adsorption.....	47
3 Experimenteller Teil.....	49
3.1 Modellsysteme mit Polyaminen.....	49
3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Amine.....	49
3.1.2 Grundlagen der Versuchsdurchführung.....	52
3.2 Modellsysteme mit Alkylglycosiden.....	57
3.2.1 Synthese der Tenside.....	57
3.2.2 Grundlagen der Versuchsdurchführung.....	60
4 Modellsysteme mit Polyaminen.....	66
4.1 Kinetische Untersuchungen zum Einfluss linearer Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure.....	66
4.1.1 Verschiedene die Kondensation beeinflussende Parameter.....	66
4.1.2 Die Basizität der Amine und ihr Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit.....	76
4.1.3 Betrachtungen zur Kinetik der Reaktion.....	80
4.1.4 Bedeutung für das Katalyse-Modell.....	87

4.2	Untersuchungen zum Einfluss durch Phosphationen.....	90
4.2.1	Verschiedene durch Phosphationen beeinflussbare Parameter.....	90
4.2.2	Erklärungen zum Zusammenwirken von Polyaminen und Phosphationen während der Kondensation der Kieselsäure.....	100
5	Modellsysteme mit Alkylglycosiden.....	113
5.1	Charakterisierung der flüssigkristallinen Systeme Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure und Tetradecyl- β - glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure.....	113
5.2	Entfernung der organischen Bestandteile aus den Kompositmaterialien.....	120
5.3	Betrachtung der Morphologie.....	127
5.3.1	Einfluss von Stereochemie, Kopfgruppe und Alkylkettenlänge des Tensids auf die Morphologie.....	128
5.3.2	Strukturelle Verwandtschaft der auftretenden Morphologien beim Einsatz von Decylglucopyranosid und ihre Bedeutung für die Strukturbildung.....	143
5.4	Untersuchungen zur stereoselektiven Adsorption.....	146
6	Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis der Biomineralisation insbesondere in Diatomeen.....	148
7	Ausblick.....	155
8	Zusammenfassung.....	157
	Abbildungsverzeichnis.....	159
	Tabellenverzeichnis.....	165
	Literaturverzeichnis.....	167
	Anhang.....	171

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Aufnahme im Arbeitskreis und die Betreuung der Promotion bedanken. Die zahlreichen Tagungen und Workshops waren eine willkommene Ergänzung zum Laboralltag.

Herrn Prof. Dr. Henning Menzel danke ich für die Übernahme des Korreferats und die gute Zusammenarbeit.

Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro.

Bei meinen (ehemaligen) Mitstreitern im Arbeitskreis Behrens bedanke ich mich für gemeinsame Mittagspausen, ausgedehnte Gespräche unterschiedlichster Inhalte und ihre Hilfsbereitschaft. So haben Songül Altunay und Birgit Beisse mir mit diversen Messungen und Glasgeräten weiter geholfen. Gemeinsam mit Ilka Krueger, Michael Jahns und Stephanie Steinhaus haben wir die kinetischen Messreihen überstanden. Dr. Olaf Musolf und Dr. Clemens Kühn danke ich für die Unterstützung am θ - θ -Diffraktometer, Herrn Dr. Michael Wiebcke für die NMR-Messungen sowie Christin Menneking für die Aufnahme einiger Bilder am Rasterelektronenmikroskop.

Nicht minder hilfreich war das angenehme Arbeitsklima, das auch von Katrin Bokelmann, Dr. Hans Bauer, Dr. Monika Hartl, Stefan Klingelhöfer, Ramona Nechifor, Boris Ufer, Dr. Ralph Jäger, Dr. Stephan Altmaier und Dr. Andreas Schneider mitbestimmt wurde.

Dr. Sandra Horstmann und Olaf Helmecke aus dem Arbeitskreis Menzel danke ich für die Synthese der verschiedenen Polyamine und für die gemeinsame Zeit auf den DFG-Tagungen.

Meinem Mann Peter gilt mein Dank für jegliche Unterstützung besonders während der abschließenden Schreiarbeiten, sowie für das Ertragen des damit verbundenen Chaos im gemeinsamen Arbeitszimmer.

1 Einleitung

Mit der Biomineralisation ist die Natur in der Lage, organisch-anorganische Kompositmaterialien unter physiologischen Bedingungen gezielt aufzubauen. Diese Materialien sind in ihren Eigenschaften genau auf die Aufgabe, die sie im Organismus übernehmen, abgestimmt. Somit ist die Natur befähigt, unter physiologischen Bedingungen Werkstoffe mit gewünschten Eigenschaften gezielt aufzubauen. Dieser Aspekt macht die Biomineralisation sowie die Biominerale interessant. Das Verständnis der in der Natur ablaufenden Prozesse kann über biomimetische Ansätze neue Materialien sowie günstigere Synthesewege zugänglich machen.

Um den Prozess der Biomineralisation zu untersuchen, stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung. Die direkte Analyse von Biomineralen gibt nicht nur Aufschluss über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihr Aufbau und besonders ihre organischen Komponenten liefern auch Auskünfte über die bei ihrer Synthese ablaufenden Prozesse. So konnten verschiedene Proteine und organische Verbindungen, die am Prozess der Biomineralisation beteiligt sind, identifiziert werden. Im Hinblick auf die Biomineralisation von Siliciumdioxid sind vor allen Dingen Arbeiten an Kieselalgen (Diatomeen) und Schwämmen zu erwähnen.^{1, 2, 3}

Die direkte Analyse des Biomineralisationsprozesses ist nur schwer möglich. Daher bietet sich der Einsatz von Modellsystemen an. Diese Modelle müssen sich entsprechend eng an den Vorgaben aus der Natur orientieren und erfordern daher ein bereits gut untersuchtes System aus der Natur als Vorbild. So können natürliche Substanzen, die aus Biomineralen isoliert werden können und von denen daher anzunehmen ist, dass sie an der Biomineralisation beteiligt sind, als organische Matrix verwendet werden, um ihre Funktion genauer zu bestimmen. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass er sich sehr eng an die Vorgaben der Natur hält. Häufig aber ist es schwer, natürliche Extrakte in ausreichender Menge zur Verfügung zu

stellen. Zudem ist die genaue Zusammensetzung sowie die während ihrer Aufarbeitung mögliche Veränderung dieser Extrakte nicht immer bekannt. Ein Rückschluss auf die Bedeutung einzelner funktionaler Gruppen der Matrix ist daher nur schwer möglich. Bei der Verwendung synthetischer Verbindungen als organische Matrix stellen sich diese Probleme nicht. Dennoch ist auch hier ein natürliches System, zur Orientierung bei der Wahl der synthetischen, organischen Komponente, erforderlich. Es besteht dann zudem die Möglichkeit, durch systematische Variation von funktionellen Gruppen ihren jeweiligen Einfluss gezielt zu ermitteln.

Grundsätzlich können sich solche Modellsysteme unterschiedlich stark an den natürlichen Vorgaben durch die Biomineralisation orientieren. Man unterscheidet daher zwischen (streng) biomimetischen und bioinspirierten Systemen. Während bei ersteren das Ziel in einem tieferen Verständnis der Biomineralisation liegt, nehmen letztere die Natur zum Vorbild, um neue Materialien zu entwickeln und diese günstiger zugänglich zu machen.

Das in dieser Arbeit verwendete, biomimetische Modellsystem Polyamin-Kieselsäure orientiert sich streng am Biomineralisationsprozess in den Diatomeen. Dieser ist bereits gut erforscht, so dass Informationen über den Ablauf der Biomineralisation und über an ihr beteiligte organische Verbindungen bereits vorliegen. So ist bekannt, dass neben der Proteingruppe der Silaffine auch lineare Polyamine eine wichtige Rolle bei der Biomineralisation spielen.⁴ Die in dieser Arbeit verwendeten linearen Polyamine orientieren sich daher an der natürlichen Vorgabe durch die Diatomeen. Die natürlichen Polyamine der Diatomeen sind linear und ihre methylierten Aminogruppen sind durch Propyleneinheiten voneinander getrennt. Diese molekulare Struktur entspricht der der Polypropylenimine. Kommerziell erhältlich sind nur verzweigte Polyethylenimine. Diese werden durch radikalische Polymerisation hergestellt, wodurch ihr Polymerisationsgrad nur schwer einstellbar ist und deutlichen Schwankungen unterliegt. Zudem unterscheiden sich diese kommerziellen Polyethylenimine durch ihren Grad der Verzweigung deutlich von den natürlichen Polyaminen der Diatomeen. Für die Synthese von Polymeren mit einem definierten Polymerisationsgrad bietet sich die kationisch ringöffnende Polymerisation an. Durch das Verhältnis von Starter zu Monomer kann der Polymerisationsgrad eingestellt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten, linearen Polyethylenimine und Polypropylenimine wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Menzel an der TU Braunschweig synthetisiert. Es wurden lineare Polypropylenimine und Polyethylenimine sowie Poly(methylpropylenimine) und Poly(methylethylenimine) mit verschiedenen Polymerisationsgraden hergestellt. Somit stehen für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sowohl Polyethylenimine als auch

Polypropylenimine zur Verfügung, um einen möglichen Einfluss der Länge der die Aminogruppen trennenden Alkylgruppen zu berücksichtigen. Grundsätzlich soll der Einfluss der verschiedenen Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure bestimmt werden. Hierbei wird sowohl die Kinetik der Reaktion als auch die Morphologie der Proben betrachtet.

Die in dieser Arbeit ferner verwendeten Systeme mit Alkylglycosiden arbeiten mit einer flüssigkristallinen Phase als organisches Templat. Die Systeme orientieren sich dabei an der Tatsache, dass auch bei der Biomineralisation flüssigkristalline oder ähnlich strukturierte Systeme sowie Glycoproteine beteiligt sind.⁵ Aus früheren Untersuchungen ist bereits bekannt, dass Alkylglycoside eine strukturdirigierende Wirkung auf die Kondensation der Kieselsäure haben.^{6, 7} Die so erhaltenen Materialien zeigen ähnlich den Biomineralen einen hierarchischen Aufbau und eine regelmäßige Strukturierung. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, mögliche, dieses Synthesystem beeinflussende Parameter zu ermitteln.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Biomineralisation – Aufbau anorganisch-organischer Kompositmaterialien in der Natur

Der Begriff Biomineralisation steht für die Kontrolle von Wachstum und Form durch Organismen während der Bildung mineralischer Phasen.⁸ Eine große Anzahl von Organismen enthält Biominerale bzw. ist in der Lage solche aufzubauen.^{9, 10} So sind sie beispielsweise in Muscheln, Schnecken, Meeresschwämmen und Diatomeen sowie verschiedenen Pflanzen wie Brennnesseln oder Schachtelhalmen und Gräsern zu finden. Aber auch Knochen und Zähne sind den Biomineralen zuzuordnen. Insgesamt wurden bisher mehr als 60 verschiedene Biominerale gefunden, wobei Calcit, Aragonit, Apatit, Magnetit und die Polykieselsäure am weitesten verbreitet sind.^{11, 12} So besteht beispielsweise das stützende Gerüst der Schachtelhalme aus kondensierter Polykieselsäure.⁶ Dieses Gerüst gibt der Pflanze Stabilität, sorgt aber gleichzeitig dafür, dass sie elastisch genug bleibt, um im Wind nicht abzuknicken. Die Zellwände der Diatomeen enthalten ebenfalls Polykieselsäure.^{12, 13} Die feste Schale dient hier in erster Linie als Fressschutz. Die Öffnungen in der Schale ermöglichen weiterhin einen Stoffaustausch mit der Umgebung. Die Schalen verschiedener Muschelarten erfüllen einen ähnlichen Zweck, bestehen aber aus Aragonit.¹¹ Ferner besitzen verschiedene Bakterien kleine Magnetitkristalle, die aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften zur Orientierung genutzt werden. Die Größe der Kristalle entspricht hierbei etwa der Größe der magnetischen Bezirke. Dies führt zu einer maximalen Magnetisierung und damit zu maximaler Effizienz.^{8, 14} Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Eigenschaften und die Form der Biominerale präzise auf ihre Funktion, die sie im jeweiligen Organismus übernehmen, abgestimmt sind. Die Eigenschaften der Biominerale ergeben sich hierbei aus ihrem Aufbau und werden durch die organische Komponente, die jedes Biomineral enthält, mitbestimmt.

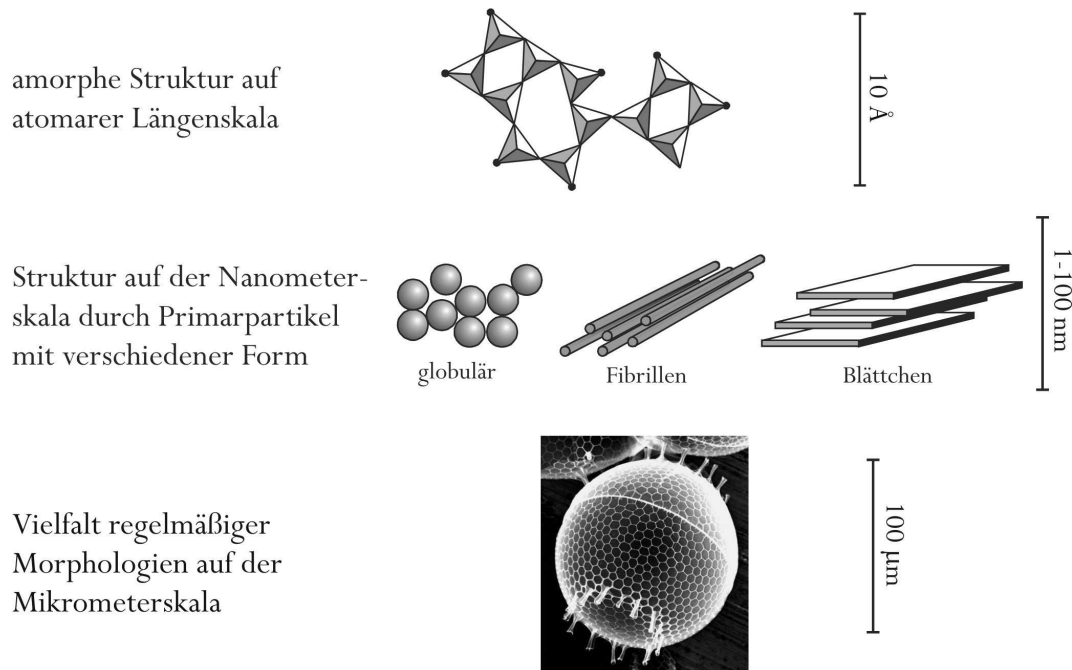


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zum hierarchischen Aufbau biogener Kieselsäure. Das Material ist auf atomarer Längenskala amorph. Im nm-Bereich bilden sich Partikel, die im μm -Bereich regelmäßige Morphologien ausbilden.

Neben ihrer organischen Komponente zeichnen sich die Biominerale durch ihren hierarchischen Aufbau aus. Das heißt, dass sie auf verschiedenen Längenskalen unterschiedliche Strukturierungen aufweisen. Abbildung 2.1 verdeutlicht schematisch den Aufbau biogener Kieselsäuren. Auf atomarer Längenskala ist ihr Aufbau zunächst amorph und damit ungeordnet, während sich im nm-Bereich Primärpartikel verschiedener Form ausbilden. Diese fügen sich im μm -Bereich schließlich zu regelmäßigen und aufwändig strukturierten Morphologien zusammen.^{15, 16, 17} Während biogene Kieselsäuren amorph sind, gehören die übrigen Biominerale wie Calcit, Aragonit, Apatit oder Magnetit zu den kristallinen Biomineralen. Der hierarchische Aufbau ist dabei beiden Gruppen gemeinsam. Abbildung 2.2 zeigt einige typische Biominerale.

Die an der Biomineralisation beteiligte organische Matrix hat nicht nur als organische Komponente der Biominerale Einfluss auf die Eigenschaften. Sie wirkt während der Biomineralisation auch bei der Formgebung und Strukturierung der Biominerale mit. Die genaue Wirkungsweise in den verschiedenen Organismen ist bisher nicht vollständig aufgeklärt. Aus verschiedenen Systemen konnten die organischen Verbindungen, die am Prozess der Biomineralisation beteiligt sind, isoliert und charakterisiert werden. So wurden in Gräsern Glycoproteine gefunden.¹⁸ Aus silicathaltigen Schwämmen konnte das Protein Silikatein isoliert werden und in den Diatomeen wurden neben verschiedenen kurzen Peptiden

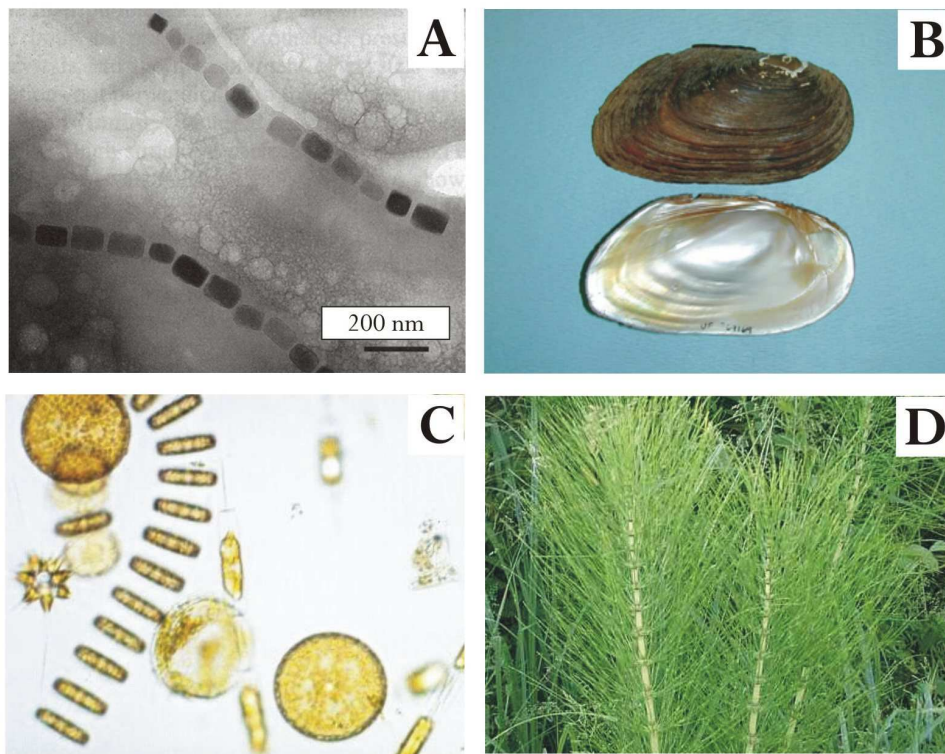


Abbildung 2.2: Einige typische Biomminerale; A: verschiedene Bakterien nutzen Magnetitkristalle zur Orientierung; B: die Schalen von Muscheln bestehen aus Calciumcarbonat; C: Kieselalgen (Diatomeen) besitzen eine Schale aus amorpher Kieselsäure (Silica); D: auch Schachtelhalme und Gräser enthalten amorphe Kieselsäure.

auch lineare Polyamine identifiziert.¹⁹ Versuche, die mit den natürlichen, organischen Extrakten durchgeführt wurden, zeigen deren Einfluss auf die Abscheidung anorganischer Verbindungen.³ So fällt Kieselsäure in Gegenwart der aus den Diatomeen isolierten Silaffine und Polyamine in Form kleiner regelmäßiger Kugeln aus.²⁰

Bei der Wirkungsweise der organischen Matrix geht man von einer Formgebung ähnlich den in der strukturdirigierenden Synthese ablaufenden Prozessen aus. Es ist anzunehmen, dass die von der organischen Matrix ausgebildete dreidimensionale Struktur als Form für die Biomminerale dient. Die Ausbildung solcher Strukturen kann über Wasserstoff-Brücken-Bindungen, wie sie beispielsweise bei Glycoproteinen und Peptiden zu den Tertiärstrukturen führen, erfolgen. Neben dieser vorgefertigten Struktur der organischen Matrix durch Selbstorganisation, ist auch denkbar, dass sich die Struktur erst durch das Zusammenwirken von organischer Matrix und anorganischem Precursor ergibt.²¹ Mann et al.^{22, 23} unterscheiden hier vier grundsätzliche Ansätze:

- Die bereits mitunter selbstorganisierten Strukturen organischer Template werden nicht zerstört und auf das Komposit übertragen („moulding“).

- Das Templat zeigt erst in Gegenwart der anorganischen Komponente Selbstorganisation und bildet eine gemeinsame Struktur aus. Dies findet sich beispielsweise bei der strukturdirigierenden Synthese der MCM-41 Materialien.
- Eine rein räumliche Begrenzung führt zur Ausbildung verschiedener Morphologien. Diese räumliche Begrenzung kann durch Vesikel gegeben sein. Es sind aber auch flüssigkristalline Strukturen sowie Micellen oder Emulsionen möglich.
- Die drei genannten Ansätze treten parallel auf und erzeugen erst gemeinsam Form und Aufbau des Biominerals. So ist zu vermuten, dass die Biomineralisation räumlich begrenzt in Vesikeln erfolgt, wobei in den Vesikeln anwesende organische Verbindungen die Abscheidung des Biominerals beeinflussen.

Im Gegensatz zur Polykieselsäure sind die anderen häufig auftretenden Biominerale wie Calcit oder Apatit ionisch aufgebaut und bilden kristalline Formen, während die kieselensäurehaltigen Biominerale amorph sind. Die Steuerung der Morphologie durch die organische Matrix bei ionischen Biomineralen kann in der Keimbildung und dem Kristallwachstum ansetzen. Das Aufwachsen eines Kristalls auf ein Makromolekül begünstigt die Ausbildung einer kristallographischen Fläche. Die Anlagerung von Verbindungen an bestimmte kristallographische Flächen verringert in der Regel deren Wachstum. Die Gestalt und Orientierung des entstehenden Kristalls wird auf diese Weise gesteuert.^{21, 23} Ein solcher Mechanismus tritt z.B. bei der Bildung von Calcit in Seeigelstacheln auf.²⁴ Beim Mechanismus zur Morphologieausbildung biogener Polykieselsäuren ist aufgrund des isotropen atomaren Aufbaus eine Steuerung des Wachstums durch an bestimmte Flächen adsorbierte Verbindungen nicht denkbar. Die Kontrolle von Struktur und Morphologie kann jedoch durch räumliche Begrenzung und dynamische Wechselwirkungen zwischen organischer Matrix und wachsendem Biomineral, wie sie oben kurz skizziert wurden, erfolgen.⁶

Es hat sich gezeigt, dass die Morphologie der Biominerale speziesspezifisch ist.^{25, 16} Diese genetische Kontrolle erfolgt über die an der Biomineralisation beteiligten Proteine und Peptide. Dennoch finden sich auch innerhalb einer Spezies Abweichungen und Variationen. Dies zeigt, dass neben der genetischen Kontrolle auch die chemische und physikalische Umgebung beeinflussend wirkt.²³

Grundsätzlich sind bei der Biomineralisation verschiedene Schritte zu berücksichtigen. Der anorganische Precursor muss von der Zelle oder dem Organismus aus seiner Umgebung aufgenommen werden und für die Biomineralisation angereichert werden. Hierbei darf es trotz der erhöhten Konzentration in der Zelle zu keinem spontanen Ausfällen des Minerals kommen. Dies könnten spezielle Vesikel oder eine Maskierung durch organische Verbindungen verhindern. Gleichzeitig muss die organische Matrix zur Verfügung gestellt werden. Schließlich müssen der anorganischer Precursor und die organische Matrix zusammengebracht werden, sodass die kontrollierte Abscheidung des Biominerals erfolgt.^{17, 21, 26} Diese Abfolge von Schritten sowie die dynamischen Wechselwirkungen zwischen organischer Matrix und anorganischem Precursor bzw. wachsendem Biomineral zusammen mit den physikalischen und chemischen Randbedingungen müssen letztendlich zur Formgebung der Biominerale führen. Dies lässt deutlich werden, dass eine Vielzahl von Faktoren in ihrem Zusammenspiel den Prozess der Biomineralisation auszeichnen, wobei nur ein Teil der beteiligten Faktoren in ihrer Wirkung und Funktion bisher bekannt ist.

2.1.1 Die Kieselalgen

Mit den aufwändig strukturierten Schalen der verschiedenen Diatomeenarten haben sich schon lichtmikroskopische Studien aus dem 19. Jahrhundert beschäftigt. Mit der zunehmenden Entwicklung der analytischen Methoden konnte in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhundert die Struktur der aus den Diatomeen stammenden biogenen Polykieselsäure weiter aufgedeckt werden.^{27, 28, 29} Heute ist bekannt, dass sich die aus Polykieselsäure bestehende Schale der Diatomeen aus kleinen, globulären, einige Nanometer großen Partikeln zusammensetzen.²⁵ Die Schalen weisen zahlreiche Öffnungen und Schlitz auf, die ein symmetrisches, häufig auch ästhetisch ansprechendes Muster bilden. Diese Muster sind speziesspezifisch, weshalb die Diatomeen anhand ihrer Schalen unterschieden werden können.³⁰ Sie werden allgemein in Schalen mit zentrischer Symmetrie (Centrales) und Schalen mit einer Symmetrieebene oder -achse (Pennales) unterteilt. (Abbildung 2.3)

Abbildung 2.4 zeigt die Schale einer Diatomee sowie ihren allgemeinen systematischen Aufbau. Grundsätzlich setzt sich die Schale der Diatomeen aus zwei Halbschalen zusammen, die wie bei einer Hutschachtel ineinander greifen. Beide Halbschalen überlappen im Bereich der Gürtelbänder und werden fest zusammengehalten. Vor allem diese überlappenden Gürtelbänder weisen häufig eine aufwändige Strukturierung auf. Aber auch der übrige

Bereich der Schale ist durch die zahlreichen Öffnungen und Schlitzte mehr oder weniger aufwändig und vor allem regelmäßig strukturiert. Während der Zellteilung und dem gleichzeitig stattfindenden Aufbau der neuen Silicaschale werden die beiden Halbschalen jedoch getrennt.

Die Bildung der Silicaschale findet während der Zellteilung der Diatomeen statt und ist somit an den Zellcyclus gebunden.^{21,31} Abbildung 2.5 skizziert die hierbei ablaufenden Schritte. Nach der Zellteilung beginnt der Aufbau der neuen Schale mit der Abscheidung von Polykieselsäure in einem Vesikel (SDV, silica deposition vesicle) bei einem pH-Wert um fünf, wobei das SDV sich ausbreitet. Es werden zunächst die „Deckel“ der beiden neuen Halbschalen (Hypotheca und Epitheca) aufgebaut. Erst nach der Trennung der beiden neuen Zellen werden die Gürtelbänder gebildet.³¹ Da der Vorgang der Zellteilung schon nach wenigen Stunden beendet ist, muss auch die Bildung der neuen Silicaschale mit ihrer

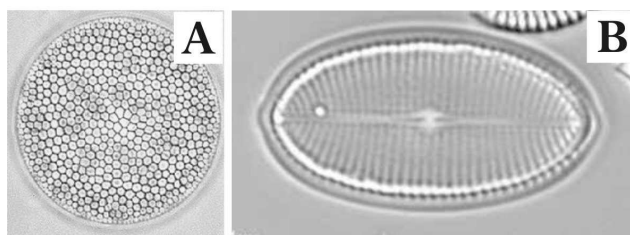


Abbildung 2.3: Beispiele für Diatomeen mit unterschiedlicher Symmetrie; A: *Cocconeidiscus* aus der Gruppe der Centrales; B: *Pinnularia* aus der Gruppe der Pennales.

aufwändigen Strukturierung in dieser kurzen Zeit erfolgen. Dies bedeutet, dass trotz der schnellen Abscheidung der Polykieselsäure in den SDV auch die Möglichkeit zur Ausbildung der Strukturierung der Schale gegeben sein muss. Ferner muss in der kurzen Zeit genügend „Baumaterial“ von der Zelle zur Verfügung gestellt werden. Hierfür muss die Zelle zum einen Kieselsäure aus der Umgebung aufnehmen und anreichern, ohne dass es aber zur spontanen Ausfällung durch Übersättigung kommt. Zum anderen muss das Material durch das Zellplasma bis in die SDV transportiert werden. Es wurden spezielle Proteine (SITs) identifiziert, die am Transport der Kieselsäure in die Zelle beteiligt sind.^{26, 32} Ferner wurde ein Modell für die Regelung der Aufnahme von Kieselsäure aufgestellt (Abbildung 2.6). Es

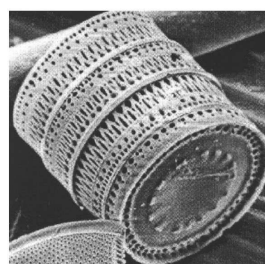
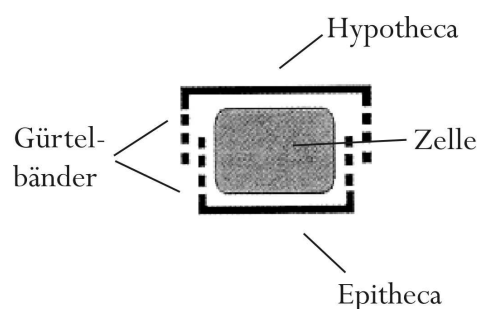


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Diatomee; die Silicaschale setzt sich aus Hypotheca und Epitheca zusammen, wobei beide Halbschalen im Bereich der Gürtelbänder überlappen.

basiert auf der reversiblen Bildung von organischen Kieselsäure-Komplexen, wobei über die Verfügbarkeit der freien Organik die Aufnahme an neuer Kieselsäure reguliert wird.²⁶ So würde der Verbrauch der Kieselsäure beim Aufbau der neuen Schale die Aufnahme an neuer Kieselsäure regeln, was hilft, unnötig hohe Kieselsäurekonzentrationen in der Zelle zu vermeiden. Ein Erklärungsansatz des Transports der Kieselsäure durch das Zellplasma zu den SDV arbeitet mit sogenannten Transportvesikeln (STV, silica transport vesicle), die mit den SDV fusionieren.²⁶ Es wird davon ausgegangen, dass bei der Fusion die Kieselsäure freigesetzt wird und das SDV wächst. Alle Modelle und Ansätze klären nicht die Details des Kieselsäuretransports in die Zelle und in der Zelle. So bleibt auch ungeklärt, welche Form der Kieselsäure transportiert wird oder in welcher Form die Stabilisierung der Kieselsäure in der Zelle und vor der Abscheidung in den SDV bzw. die gezielte Freisetzung der Kieselsäure in den SDV erfolgt.

Sumper und Kröger et al.^{1,4} konnten aus der biogenen Polykieselsäure der Diatomeen verschiedene organische Verbindungen isolieren und identifizieren. Hierzu gehören unter anderem eine Reihe verschiedener, unterschiedlich stark gebundener Proteine.³⁴ Unter ihnen

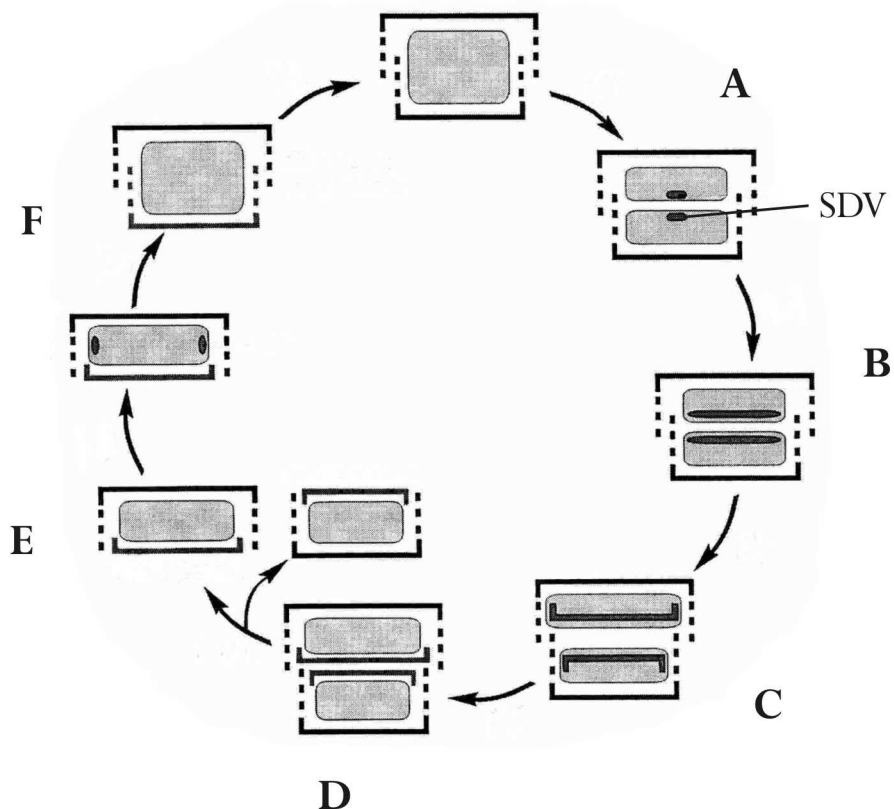


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus der neuen Silicaschale bei Diatomeen. Nach der Zellteilung (A) und dem Wachstum des SDV (B) beginnt die Abscheidung der Kieselsäure in dem SDV (C). Es werden zunächst Hypotheca und Epitheca gebildet (D). Erst nach der Teilung der beiden neuen Zellen (E) werden die Gürtelbänder aufgebaut (F).³³

gehören die Frustuline zu den nur leicht an die Polykieselsäure gebundenen Proteine. Sie sind über Calcium-Brücken gebunden. Die Gruppe der Pleuraline sind stärker gebunden und werden gerade im Bereich der Gürtelbänder lokalisiert. Ihnen wird daher die Funktion, beide Halbschalen zusammenzuhalten, zugeschrieben. Die dritte Gruppe der Proteine sind die Silaffine. Aufgrund ihrer starken Bindung an die Kieselsäureschalen sind sie erst bei der Auflösung der biogenen Polykieselsäure mit Flusssäure oder Ammoniumfluorid isolierbar. Die Gruppe der Silaffine unterteilt sich in Silaffin-1 (Silaffin-1A und Silaffin-1B) und Silaffin-2. Das Silaffin-1 zeichnet sich durch Polyaminseitenketten aus (Abbildung 2.7). Werden die Silaffine unter vergleichsweise milden Bedingungen aus den Kieselsäureschalen freigesetzt, nämlich mit Ammoniumfluorid, so zeigt sich, dass nahezu alle Hydroxylgruppen des Proteinrückgrats phosphoryliert sind (natSil-1A₁).³⁵ Dies hat eine hohe Ladungsdichte und einen amphiphilen Charakter des Silaffins-1A₁ zur Folge. Die Primärstruktur des Silaffin-2 ist bisher unbekannt. Es weist jedoch eine deutlich negative Ladung auf. Zudem ist auch hier das Proteinrückgrat stark phosphoryliert.³⁶ Zusammen mit den Silaffinen wurden auch freie lineare Polyamine isoliert.⁴ Diese ähneln im Aufbau den Polyaminseitenketten der Silaffine. Beginnend mit einer Putrescingruppe folgen zwischen 15 und 21 methylierte Propylamingruppen (Abbildung 2.7).³¹ Einige Diatomeen enthalten lediglich Polyamine aber keine Silaffine.

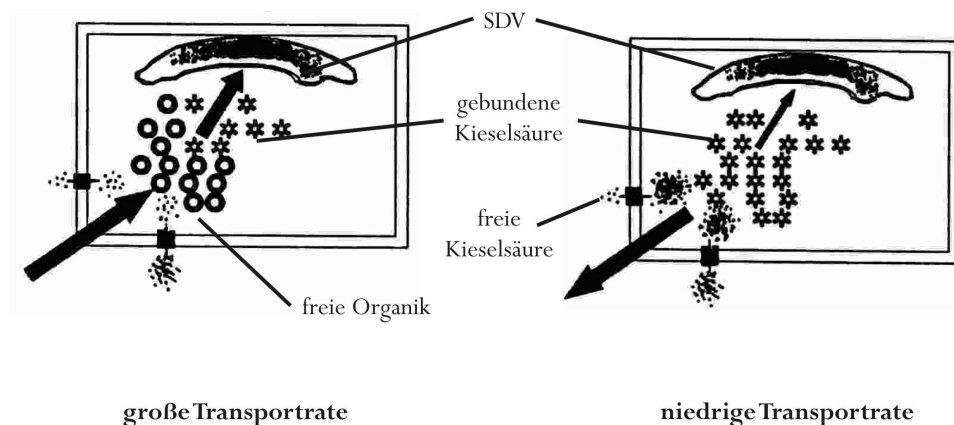


Abbildung 2.6: Modell zum Transport der Kieselsäure nach Hildebrand.²⁶ Die Komplexbildung der freien Kieselsäure durch die organische Komponente verringert die Konzentration an freier Kieselsäure in der Zelle. Beim Eintreten in das SDV wird die gebundene organische Komponente wieder freigesetzt. Der Anteil an freier organischer Komponente reguliert den Transport der freien Kieselsäure in die Zelle.

Die starke Bindung der Silaffine und der freien linearen Polyamine an die biogene Polykieselsäure lässt vermuten, dass diesen Stoffen bei der Biomineralisation in den Diatomeen eine wichtige Rolle zukommt. Von Sumper, Kröger und Mitarbeitern^{4, 20, 31, 37} wurden daher verschiedene Fällungsversuche unter Zusatz von Silaffinen und linearen Polyaminen sowie ihren Gemischen durchgeführt. Diese Arbeiten zeigen, dass Silaffin-1A₁,

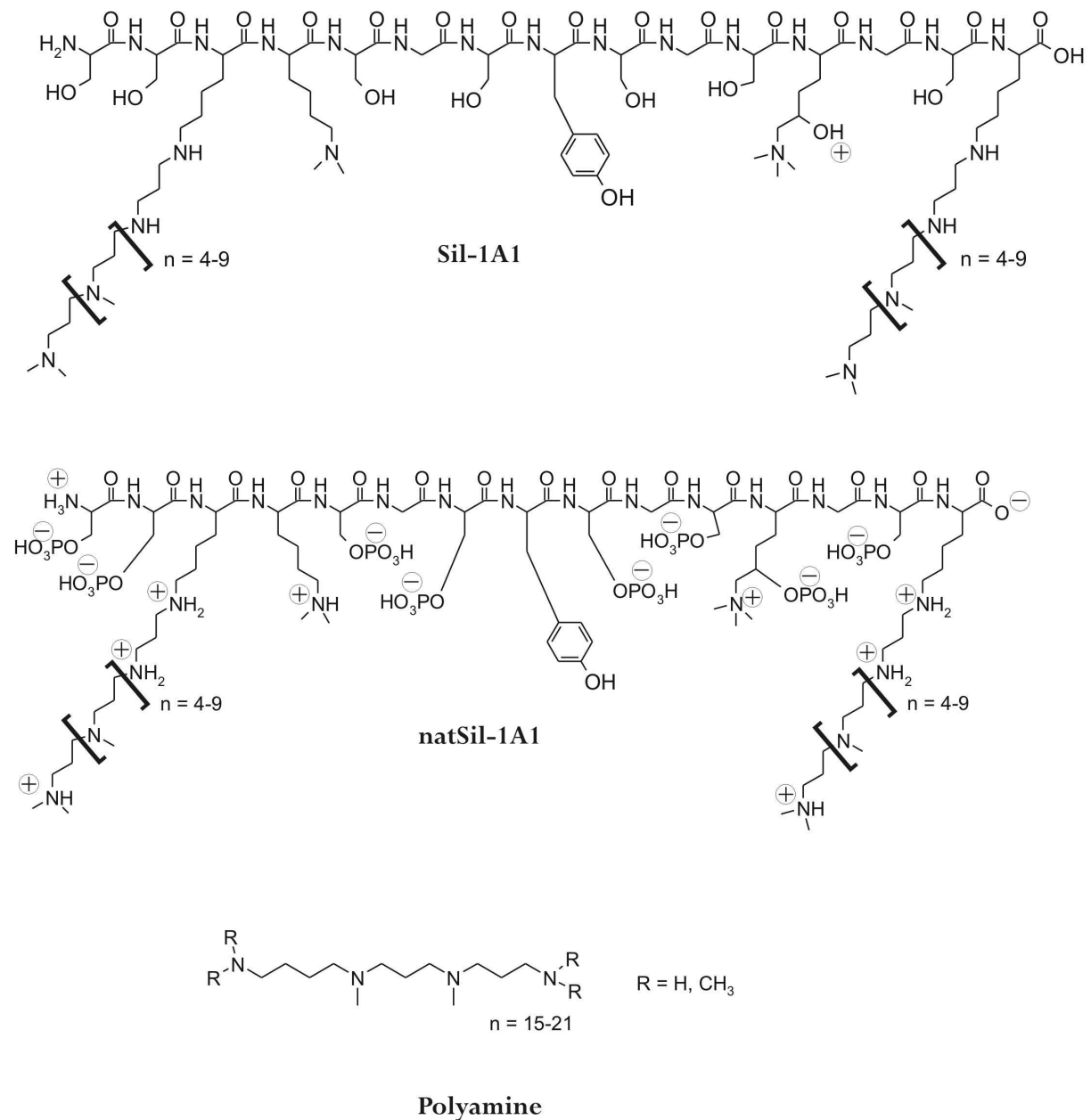


Abbildung 2.7: Molekulare Struktur des mithilfe von Flusssäure isolierten Silaffin-1A₁ (Sil-1A₁) und des mithilfe von Ammoniumfluorid isolierten Silaffin-1A₁ (natSil-1A₁) der Diatomee *Cylindrotheca fusiformis* sowie der linearen Polyamine der Diatomeen (Polyamine).^{1, 13, 35}

verschiedene Gemische aus Silaffin-1A und linearen Polyaminen, sowie die linearen Polyamine allein bereits jeweils die Kondensation der Kieselsäure beeinflussen: Sofern Phosphationen anwesend sind, kommt es anstelle des klassischen Sol-Gel-Prozesses zu einem Ausfällen der Kieselsäure. Im Fall des mittels Ammoniumfluorid extrahierten Silaffin-1A (natSil-1A) reichen bereits die Phosphatgruppen des Proteins aus. Bei der Isolierung mittels Flusssäure werden die Phosphatgruppen der Silaffine abgespalten (Sil) und es kommt nur beim Zusatz von Phosphationen zum Ausfällen der Kieselsäure (siehe auch Kapitel 2.2). Entsprechend verhält es sich bei den linearen Aminen. Auch hier kommt es beim Zusatz von Phosphationen zum Ausfällen der Kieselsäure. Die gefällte Kieselsäure liegt dann in Form von Kugeln vor, wobei die Größe der Kugeln von verschiedenen Faktoren abhängt. Im Fall der Silaffine führt das Silaffingemisch (Silaffin-1 und Silaffin-2) zu kleinen, stark verwachsenen Kugeln, während das Silaffin 1A zur Bildung größerer Kugeln führt.¹ Im Fall der linearen Polyamine führt ein höherer Polymerisationsgrad zur Fällung größerer Kugeln.⁴

Auch der pH-Wert der Fällung hat einen Einfluss auf die Größe der gebildeten Silicakugeln: Bei einem höheren pH-Wert werden kleinere Kugeln gebildet.⁴ Letztlich ist die Größe der gebildeten Kugeln auch abhängig von der Phosphatkonzentration, wobei eine höhere Konzentration zur Bildung größerer Kugeln führt.²⁰ Diese Versuche belegen einen Einfluss sowohl der Silaffine als auch der linearen Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure. Durch weitere Versuche mit synthetischen Polymeren und Polyaminen konnte an verschiedenen Stellen gezeigt werden, dass Aminogruppen und Hydroxylgruppen hierbei eine wichtige Rolle spielen (siehe Kapitel 2.2).

Die Silicaschalen einiger Arten der Diatomeen enthalten anstelle eines Gemisches aus Silaffinen und linearen Polyaminen lediglich ein Gemisch der Polyamine. Diese Diatomeenarten zeichnen sich durch eine verhältnismäßig einfache, aber dennoch sehr symmetrische Strukturierung ihrer Silicaschale aus. Diese Tatsache wird im Phasenseparationsmodell von Sumper³⁸ zur Erklärung der einfachen und symmetrischen Strukturierung der Diatomee *Coscinodiscus* herangezogen. Abbildung 2.8 skizziert die nach dem Modell ablaufenden Schritte. Es wird angenommen, dass die Polyamine ähnlich dem Polyallylamin¹³ in wässriger Lösung zur Phasenseparation neigen. Die so gebildete, wässrige Mikroemulsion enthält polyaminhaltige Tröpfchen. Zusätzlich führt die flache Form der SDV, in denen die Abscheidung der Kieselsäure in den Diatomeen erfolgt als geometrische Einschränkung, zu einer hexagonalen Anordnung der Mikroemulsionstropfen. Die Kondensation der Kieselsäure erfolgt an den Grenzflächen der Emulsion, sodass es zur

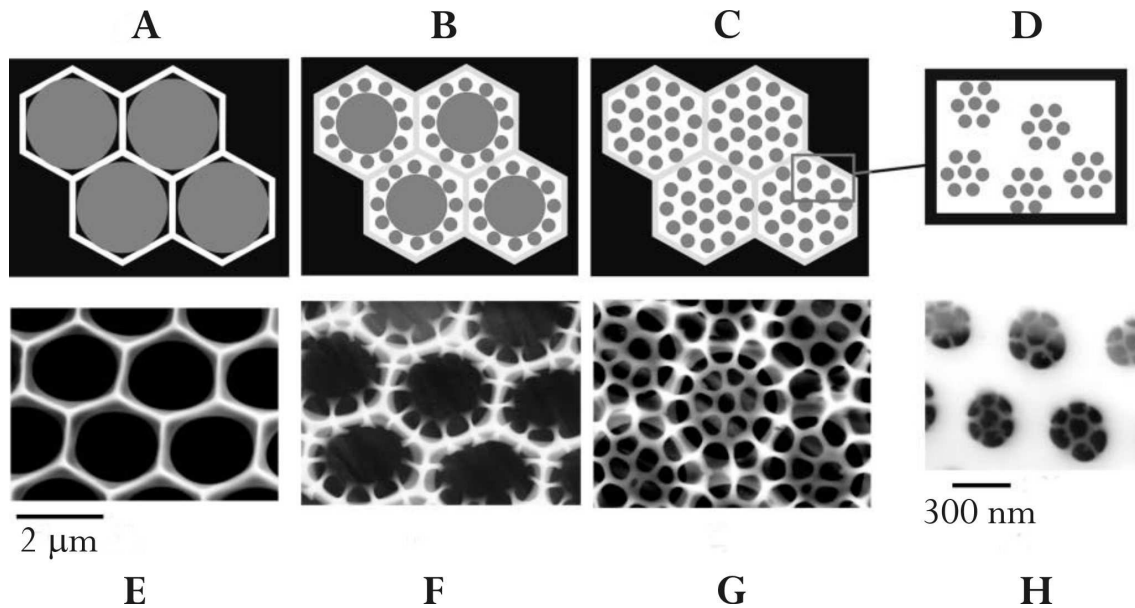


Abbildung 2.8: Das von Sumper³⁸ aufgestellte Phasenseparationsmodell zur Strukturierung der Silicaschale der Diatomee *Coscinodiscus*; oben: die schematische Darstellung des Modells, unten: verschiedene Stadien des natürlichen Wachstums der Silicaschale. In den flachen SDV erfolgt die Anordnung der polyaminhaltigen Mikroemulsionstropfen hexagonal, wodurch die an der Grenzfläche stattfindende Abscheidung der Kieselsäure zu einem wabenförmigen Muster führt (A und E). Durch den Verbrauch an Polyamin kommt es zur Aufspaltung der Tropfen. An den neu gebildeten Grenzflächen wird weiterhin Kieselsäure abgeschieden (B und F). Eine mehrfache Wiederholung des Vorganges führt zur Ausbildung der selbstähnlichen Strukturierung (C, D und G, H).

Ausbildung einer wabenförmigen Strukturierung kommt. Durch die Copräzitation von Kieselsäure und Polyamin sinkt die Polyaminkonzentration. Zusätzlich trägt die gebildete Polykieselsäure aufgrund der in den SDV vorherrschenden leicht sauren ($\text{pH} \approx 5$) Umgebung negative Ladungen an ihrer Oberfläche. Beides führt zu einer erneuten Phasenseparation, wobei die Mikroemulsion durch die Vergrößerung der Grenzfläche stabilisiert wird. Durch weitere Kondensation und Copräzitation wiederholt sich die Phasenseparation. So entsteht ein selbstähnliches, einfaches und hochsymmetrisches Muster, wie es tatsächlich bei den *Coscinodiscus* zu beobachten ist. Auch das tatsächliche Wachstum der Schalen stimmt mit dem nach dem Phasenseparationsmodell erwarteten überein, wie der Vergleich in Abbildung 2.8 zeigt. Aufgrund der Erkenntnis über die Funktion von Phosphat oder anderen multivalenten Anionen bei der Fällung von Kieselsäure wird davon ausgegangen, dass die Größe der polyaminhaltigen Mikroemulsionstropfen durch solche Anionen gesteuert werden kann.³¹ Grundsätzlich ist die strukturdirigierende Wirkung von selbstorganisierten Phasen wie Mikroemulsionen oder flüssigkristallinen Phasen in der Synthese poröser Materialien bereits vielfältig bekannt.^{39, 40}

Von Vrieling et al.⁴¹ wurde ebenfalls ein Modell zur Biomineralisation in Diatomeen aufgestellt. Es beruht auf Beobachtungen aus Versuchen zur Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Polyethylenglycol, Polyethylenimin oder Myoglobin. Hier wird eine während der Kondensation stattfindende Bildung von kleinen, aus Proteinen bzw. Polyaminen und Kieselsäure bestehenden Partikeln beschrieben, wobei die größeren organischen Moleküle zur Verbrückung dieser organisch-anorganischen Partikel und so zur Bildung größerer Aggregate führen. Durch eine kontinuierliche Zufuhr der organischen Komponenten und der Kieselsäure wachsen die Aggregate zu zwei- bzw. dreidimensionalen Gebilden an.

Es sind somit bereits verschiedene Informationen über die Biomineralisation in den Diatomeen verfügbar. Hierzu gehört insbesondere die Isolierung und Identifizierung von Bestandteilen der organischen Matrix. Vor allem die in jüngster Zeit ermittelte Wirkung von Silaffinen und linearen Polyaminen auf die Kondensation der Kieselsäure liefert wichtige Anhaltspunkte. Über die tatsächlichen Bedingungen während der Biomineralisation in der Zelle ist dagegen wenig bekannt. Die oben genannten Modelle zum Transport und zur Phasenseparation liefern eine gute Beschreibung der erforderlichen Randbedingungen, geben aber keine Auskunft über tatsächlich beteiligte Verbindungen oder Mechanismen. So bleibt das genaue Zusammenspiel der an der Biomineralisation beteiligten Komponenten im Detail weiter unbekannt.

dieser Eigenschaften die Basizität bzw. Acidität der unterschiedlich substituierten Alkylorthosilicate verändert.

Ähnlich wie die Kondensation ist bei der Hydrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit auch abhängig vom pH-Wert der Reaktion.^{46,47} Die Hydrolyse verläuft über einen nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls oder eines Hydroxidions. Im sauren wird dieser Angriff durch die Protonierung der organischen Reste erleichtert. Im basischen erfolgt ein direkter Angriff durch Hydroxidionen. Brinker et al.⁴⁷ haben abhängig von den genauen Reaktionsparametern mögliche Mechanismen und Übergangszustände beschrieben. Die Übergangszustände orientieren sich an dem des klassischen S_N2 -Mechanismus. Sie werden in Abbildung 2.10 skizziert. Im sauren resultiert ein positiv geladener Übergangszustand, während im basischen von einem negativ geladenen Übergangszustand auszugehen ist. Die Protonierung im sauren hat zur Folge, dass die Hydrolysegeschwindigkeit mit niedrigerem pH-Wert steigt; im alkalischen steigt sie mit höherem pH-Wert.

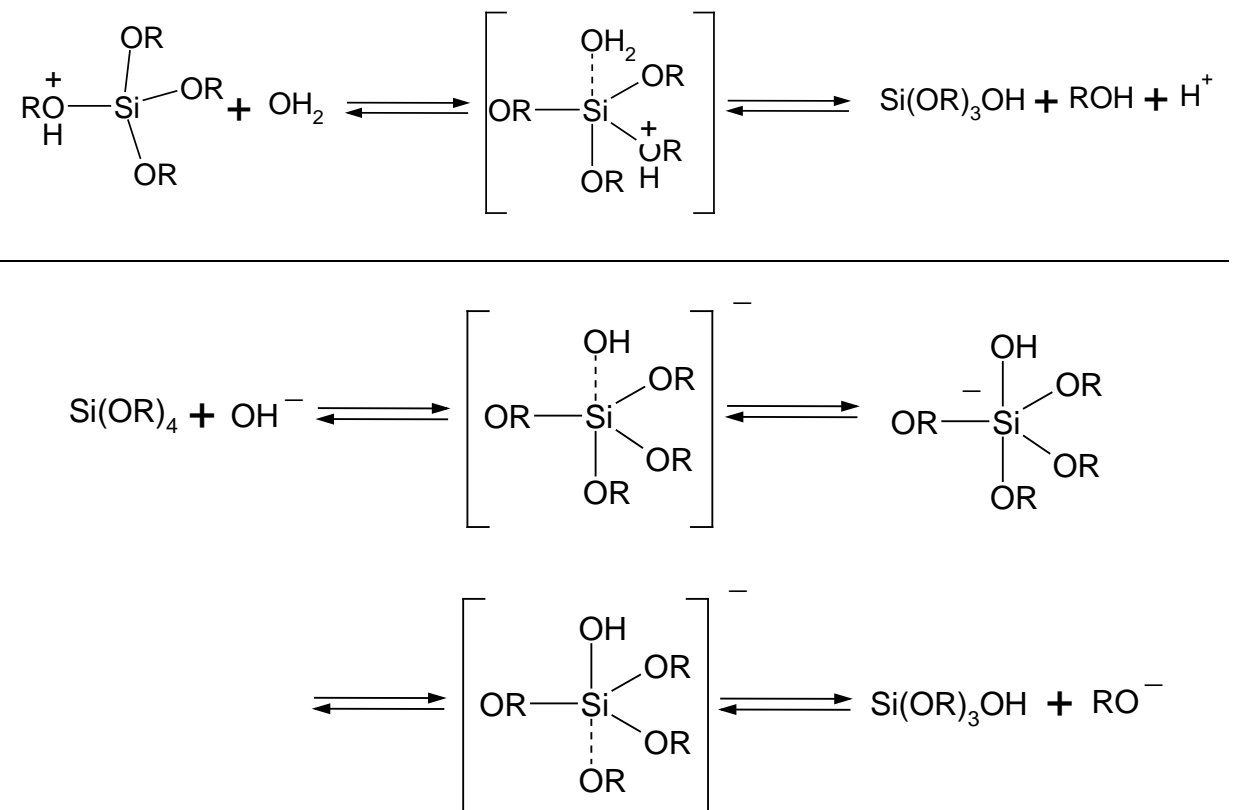


Abbildung 2.10: Von Brinker et al.⁴⁷ vorgeschlagene Mechanismen zur Hydrolyse von Alkoxysilanen; oben: Mechanismus zur sauren Hydrolyse von Alkoxysilanen; unten: Mechanismus zur basischen Hydrolyse von Alkoxysilanen.

Die Kondensation

Bei der Kondensation ist die Reaktionsgeschwindigkeit außer von der Temperatur und der Konzentration der Kieselsäure ebenfalls abhängig vom pH-Wert der Reaktion. Abbildung 2.11 skizziert den Zusammenhang zwischen Kondensationsgeschwindigkeit und pH-Wert der Reaktion. Die Kondensationsgeschwindigkeit erreicht ihr Minimum am isoelektrischen Punkt der Kieselsäure, der abhängig von ihrem Kondensationsgrad um einen pH-Wert von 2 liegt. Unterhalb dieses pH-Wertes wird die Kondensation durch Protonen katalysiert und die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt mit sinkendem pH-Wert zu. Oberhalb des isoelektrischen Punktes, also oberhalb eines pH-Wertes um 2, erfolgt die Katalyse der Kondensation durch Hydroxidionen und die Geschwindigkeit steigt mit zunehmendem pH-Wert. Oberhalb eines pH-Wertes von 6 – 8 sinkt die Kondensationsgeschwindigkeit dann erneut. Der genaue pH-Wert der maximalen Kondensationsgeschwindigkeit ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie beispielsweise der Ionenstärke der Reaktionslösung. Allgemein kann der Kondensationsvorgang in verschiedene Teilschritte unterteilt werden:^{42, 46}

- Reaktion von monomerer Kieselsäure miteinander unter Bildung dimerer Kieselsäure.
- Reaktion weiterer monomerer Kieselsäure mit der bereits gebildeten dimeren Kieselsäure zu trimerer Kieselsäure.
- Reaktion monomerer Kieselsäure mit verschiedenen oligomeren Kieselsäuren unter Bildung höher kondensierter oligomerer und polymerer Kieselsäuren.
- Ostwald-Reifung: weiteres Wachstum der polymeren Kieselsäuren unter Auflösung niedermolekularerer oligomerer Kieselsäuren. Bildung eines Sols.
- In Abhängigkeit von den Reaktionsparametern Gelbildung oder Ausfällen der polymeren Kieselsäure.

Die weiterführende Kondensation der oligomeren Kieselsäure erfolgt hauptsächlich durch wiederholte Anlagerung von Monomeren; die direkte Reaktion zweier Oligomere miteinander ist zu vernachlässigen. Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Verlauf der Kondensation unter Berücksichtigung von Gelbildung und Ausfällen der Kieselsäure.

Aufgrund der während der Kondensation auftretenden Verzweigungen entsteht rasch eine Vielzahl verschiedener Oligomere, wobei bevorzugt auch cyclische Kieselsäuren gebildet

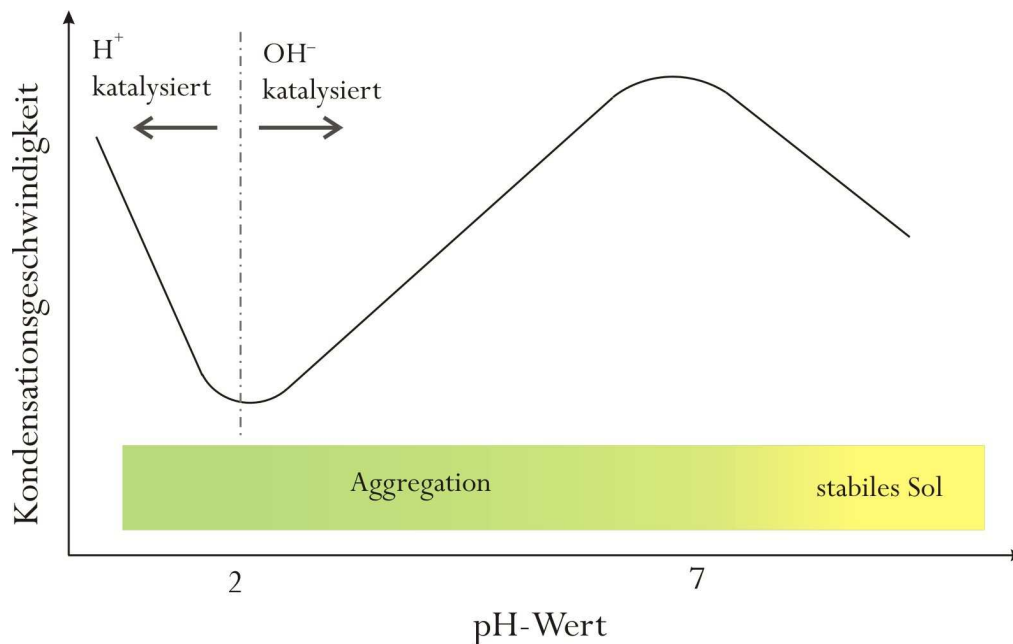


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Kondensationsgeschwindigkeit und pH-Wert der Reaktion. Am isoelektrischen Punkt (pH 2) erreicht die Kondensationsgeschwindigkeit ihr Minimum, bei pH 6 - 7 erreicht sie ihr Maximum. Das durch Kondensation gebildete Sol ist je nach Reaktionsbedingungen oberhalb eines pH-Werts von 6 - 7 stabil; im sauren kommt es zur Aggregation und damit zur Gelbildung oder zum Ausfällen der Kieselsäure.

werden. Die verschiedenen Kieselsäuren stehen über die Kondensationsreaktionen miteinander im Gleichgewicht. Aufgrund der Tatsache, dass bei einer möglichen Rückreaktion Siloxanbindungen gebrochen werden müssen, stellen sich die Gleichgewichte unterschiedlich schnell ein. Lediglich beim Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure ist nur eine Siloxanbindung betroffen, weshalb es sich sehr schnell einstellt. Die darauf folgenden Gleichgewichte stellen sich dem gegenüber deutlich langsamer ein.

Im Bereich der durch Hydroxidionen katalysierten Kondensation, also in einem pH-Bereich zwischen pH 2 und $\text{pH} \approx 7$, wird eine Reaktion 2. Ordnung in Bezug auf die Orthokieselsäure gefunden. Brinker et al.⁴⁷ haben mögliche Übergangszustände formuliert. Die sich entsprechend der Reaktionsordnung aus zwei Kieselsäuremolekülen zusammensetzenden Übergangszustände orientieren sich wie bei der Hydrolyse am klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus und beinhalten eine Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciumatoms. Da sich der zu betrachtende pH-Bereich oberhalb des isoelektrischen Punktes der Kieselsäure befindet, erfolgt die Reaktion zwischen neutraler und einfach deprotonierter Orthokieselsäure. Mit zunehmendem Kondensationsgrad der Kieselsäure erhöht sich ihre Acidität.^{42, 45, 46} Dies hat zur Folge, dass bei der weiteren Kondensation die monomere

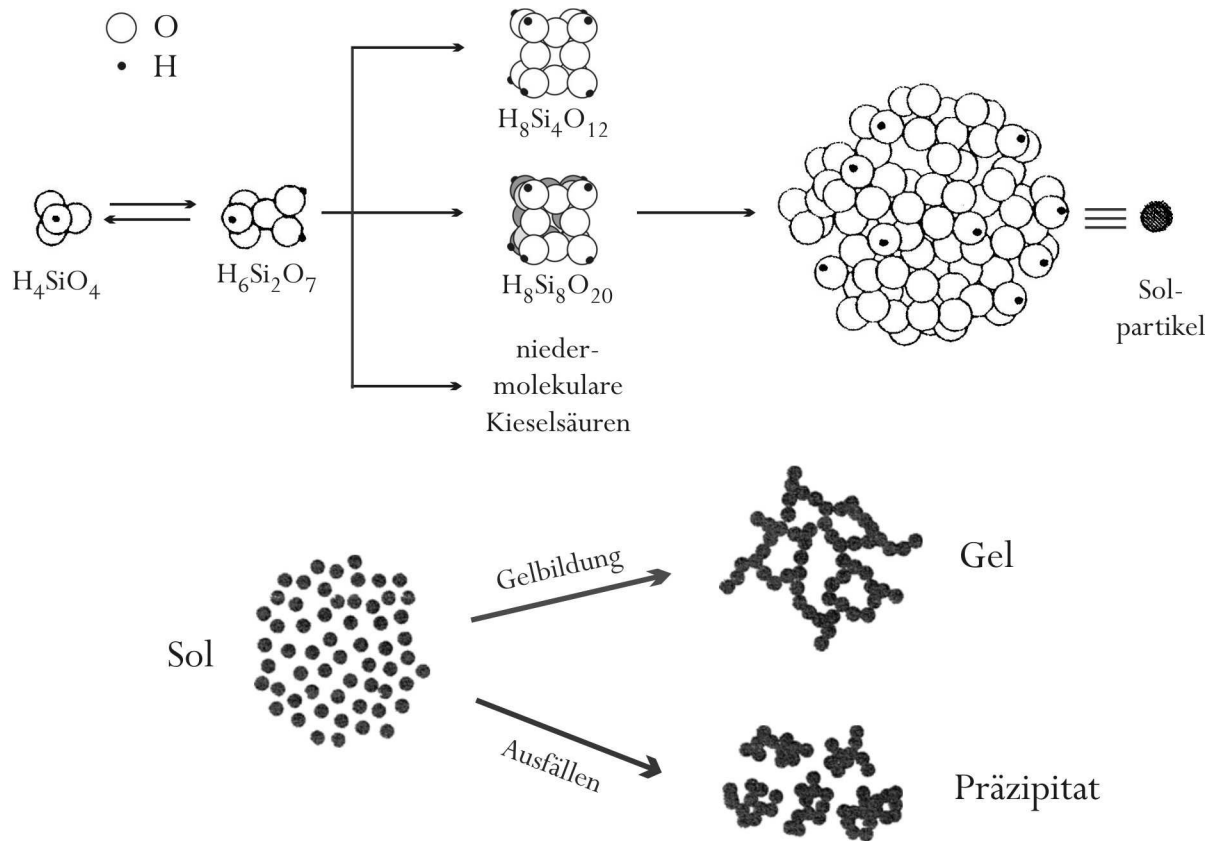


Abbildung 2.12: Schematischer Verlauf der Kondensation von Kieselsäure. Während der Kondensation werden zunächst dimere und andere niedermolekulare oligomere Kieselsäuren gebildet, bis schließlich polymere Kieselsäure bzw. ein Sol entsteht. Bei der Aggregation des Sols kommt es in Abhängigkeit der Reaktionsparameter zur Gelbildung oder zum Ausfällen der Kieselsäure.

Kieselsäure in neutraler Form mit deprotonierten Molekülen der oligomeren Kieselsäure reagiert.

Im Anschluss an die Kondensation der freien Kieselsäure tritt Ostwald-Reifung ein. Aufgrund der Tatsache, dass kleinere Sol-Partikel eine höhere Löslichkeit aufweisen, kommt es zu einem weiteren Wachstum der größeren Partikel, während sich kleinere Partikel wieder auflösen und so erneut monomere Kieselsäure für die Kondensation zur Verfügung stellen. Die Rückreaktion der Kondensation und damit das Auflösen bereits gebildeter oligomerer oder polymere Kieselsäure tritt besonders bei hohen pH-Werten auf.

Das durch Kondensation und Ostwaldreifung gebildete Sol ist unter bestimmten Reaktionsbedingungen stabil. Durch die Deprotonierung vorhandener Silanolgruppen weisen die Solpartikel oberhalb eines pH-Wertes von ≈ 7 eine deutliche negative Ladung auf, die eine Aggregation verhindert und das Sol stabilisiert. Die Zugabe von Salzen schirmt die Ladung ab und verschiebt so den pH-Bereich, in dem das Sol stabil ist. Bei einem pH-Wert unterhalb $\text{pH} \approx 7$ aggregieren die Solpartikel, da die Deprotonierung der Silanolgruppen weniger stark

ausgeprägt ist. Durch weitere Kondensation kommt es zur Vernetzung, wodurch ein Gel gebildet wird. Der Gelpunkt zeichnet sich durch ein deutliches Ansteigen der Viskosität aus. Neben diesem klassischen, als Sol-Gel-Prozess bekannten, Verlauf der Kondensation ist auch die Bildung dichter Aggregate, also ein Ausfällen der Sol-Partikel möglich. Die Bereiche eines stabilen Sols und der Aggregation sind ebenfalls in Abbildung 2.11 skizziert.

Welcher der beiden Reaktionswege eingeschlagen wird, ist von den genauen Reaktionsparametern abhängig. Abbildung 2.13 veranschaulicht den Vorgang der Aggregation. Da dabei Abstoßungskräfte aufgrund der Ladung der Solpartikel zu überwinden sind, erfordert die Anlagerung eines weiteren Partikels an ein bereits bestehendes Aggregat an einem Kettenende weniger Energie als die seitliche Anlagerung. Es kommt so zur Ausbildung von Ketten und schließlich zu deren Vernetzung zum Gel, sodass es während der Gelbildung zu keiner Verdichtung der Partikel kommt. Vielmehr wird Wasser bzw. Reaktionslösung eingeschlossen, weshalb bei der reinen Gelbildung keine Änderung der Dichte eintritt.⁴⁶ Die Bildung dichter Aggregate dagegen erfolgt in der Regel in Gegenwart verschiedener Hilfsreagenzien. Dieses können einfache Salze oder auch verschiedene Polymere sein. Die Salze ermöglichen durch die Abschirmung der Ladung die Bildung dichter Aggregate. Ferner

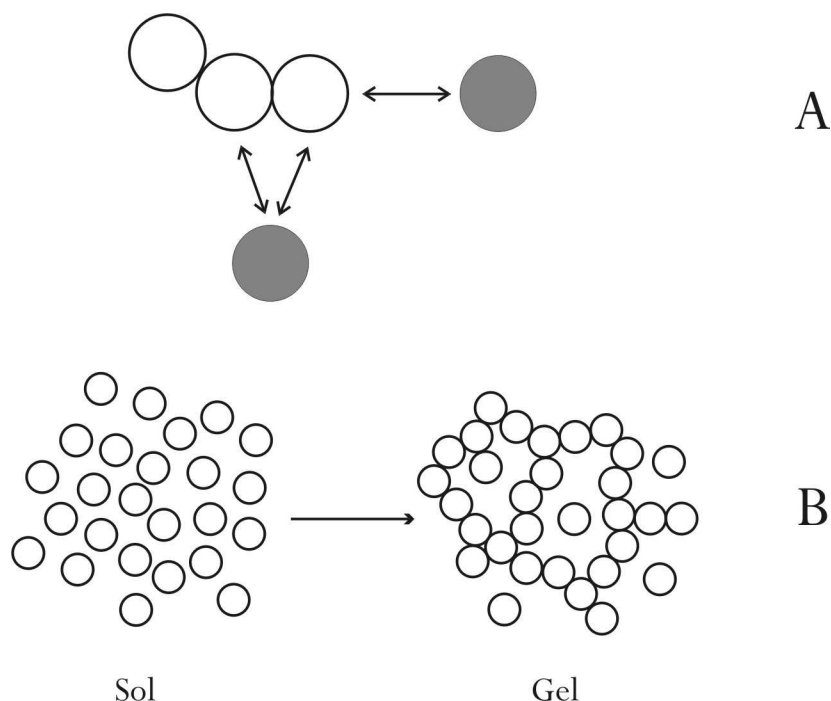


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Aggregation unter Gelbildung. A: Bei der Anlagerung eines Solpartikels an ein bereits bestehendes Aggregat müssen bei der Annäherung über ein Kettenende geringere abstoßende Kräfte überwunden werden als bei der seitlichen Annäherung. B: Durch die hauptsächlich über Kettenenden erfolgende Aggregation kommt es zur Ausbildung eines Netzwerks und damit zur Gelbildung.⁴⁶

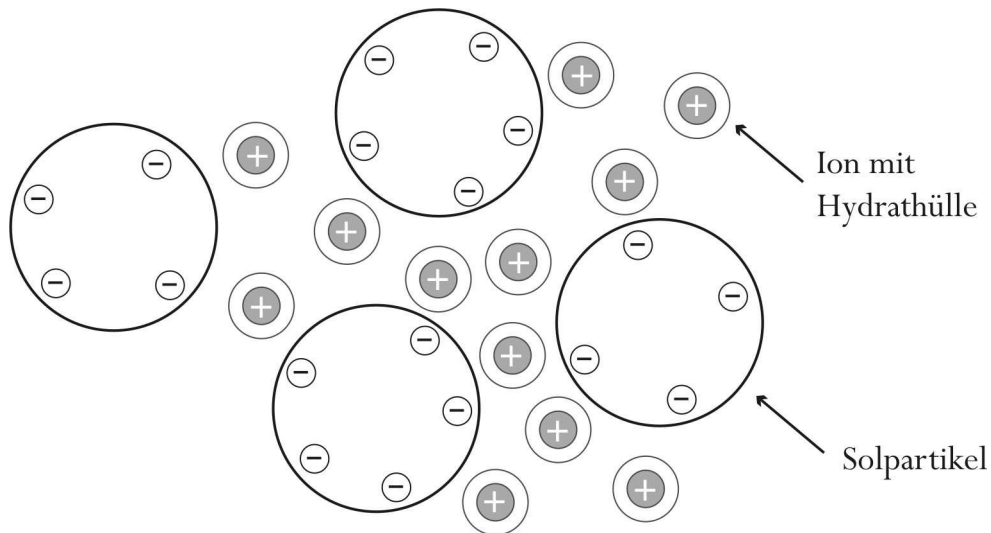


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure mithilfe von Salzen. Durch die entgegengesetzte Ladung der Ionen wird die auf Coulomb-Kräften beruhende Abstoßung der Sol-Partikel herabgesetzt. Es entstehen dichte Aggregate, die schließlich ausfallen.

können hydratisierte oder multivalente Ionen die Partikel verbrücken. (siehe Abbildung 2.14) Auch Polymere können zu einer Verbrückung der Partikel führen und ermöglichen so die Bildung dichter Aggregate. Im Fall der Präzipitation adsorbieren die Polymere an der Oberfläche der Silicapartikel derart, dass ein Teil des Polymers frei in den Raum ragt und durch Adsorption an einem weiteren Silicapartikel Verbrückung eintritt. Eine vollständige Adsorption des Polymers an der Oberfläche nur eines Partikels führt dagegen zur Stabilisierung des vorhandenen Sols. (siehe Abbildung 2.15)⁴⁶

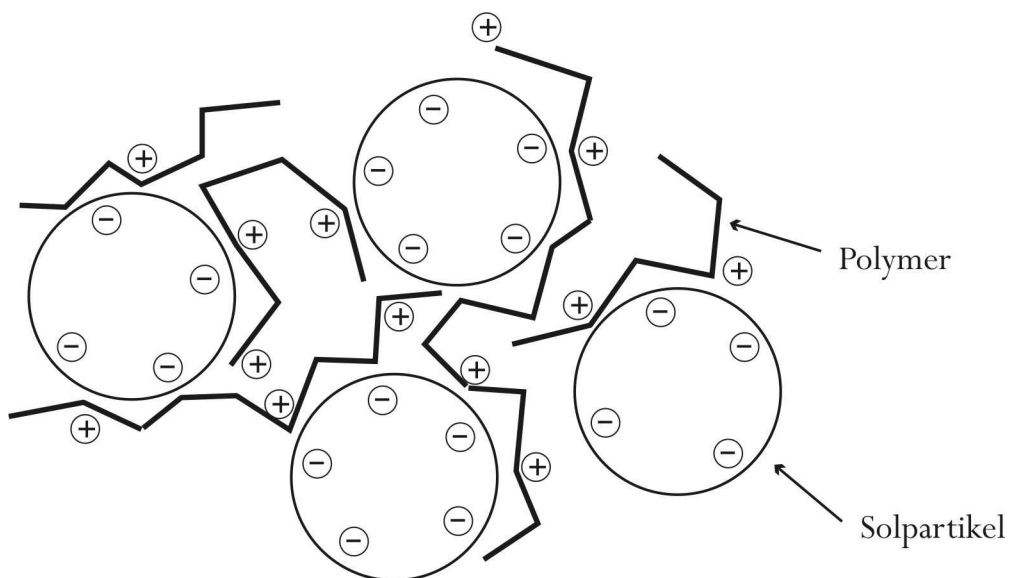


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure mithilfe von Polymeren. Durch gleichzeitige Adsorption der Polymere an mehreren Sol-Partikeln kommt es zur Verbrückung und damit zur Bildung dichter Aggregate.

Obwohl ladungsfreie Partikel aufgrund fehlender Abstoßung entsprechend den obigen Ausführungen besonders leicht aggregieren sollten, erfolgt die Gelbildung am isoelektrischen Punkt der Kieselsäure (pH 2) nur sehr langsam. Die erfolgreiche Aggregation beinhaltet zusätzlich die Bildung von Siloxanbindungen. Da die Bildung dieser Bindungen entweder über deprotonierte oder über protonierte Silanolgruppen erfolgt und diese am isoelektrischen Punkt praktisch nicht vorhanden sind, erfolgt die Aggregation und Vernetzung nur sehr langsam. Oberhalb eines pH-Wertes von ≈ 7 ist zwar eine große Anzahl deprotonierter Silanolgruppen vorhanden, jedoch erschwert die damit verbundene negative Ladung der Partikel die Aggregation, weshalb es zur Stabilisierung des Sols kommt.

Die Kondensationsgeschwindigkeit hat bei einem pH-Wert von zwei ihr Minimum, die Hydrolyse von Alkoxysilanen dagegen verläuft gerade bei diesem pH-Wert schnell; besonders schnell ist die Reaktion bei kurzen Alkoxyresten. Die Hydrolyse von Tetramethoxysilan ist daher unter diesen Bedingungen in nur wenigen Minuten nahezu vollständig. Da die anschließende Kondensation der gebildeten monomeren Kieselsäure bei diesem pH-Wert aber sehr langsam verläuft, ist eine so hergestellte Lösung monomerer Kieselsäure je nach Konzentration bis zu wenige Minuten stabil.⁴⁶

Gerade bei einem langsamen Verlauf der Hydrolyse kommt es zur Überlagerung von Hydrolyse und Kondensation. Das bedeutet, dass nur teilweise hydrolysierte Alkoxysilane bereits kondensieren. Dadurch entstehen verschiedene, noch organische Reste tragende oligomere oder polymere Kieselsäuren. Außerdem wird die Konzentration an freier Kieselsäure zum einen durch den auf der Kondensation beruhenden Verbrauch aber auch durch die durch Hydrolyse bedingte Zunahme bestimmt. Aus dem Verlauf der Konzentration an freier Kieselsäure kann dann nur schwer auf die Kinetik der Kondensationsreaktion geschlossen werden. Aus diesem Grund ist es für kinetische Untersuchungen sinnvoll, die Hydrolyse von der Kondensation experimentell zu trennen. Aufgrund der Hydrolysegeschwindigkeit und der Stabilität gegenüber der Kondensation bietet sich die Hydrolyse bei einem pH-Wert von zwei an. Mit einer anschließenden Änderung des pH-Wertes beginnt dann die Kondensation.

Die genaue Kinetik der Kondensation der Kieselsäure hängt von verschiedenen Reaktionsparametern ab. Eine detailliertere Untersuchung der Kinetik wurde von Perry et al.^{42, 48} durchgeführt. In diesen Untersuchungen wurden schnell hydrolysierende Catechol-Komplexe des Siliciums als Quelle für die Kieselsäure verwendet. Die anschließende Kondensation der freien Kieselsäure wurde mithilfe der modifizierten Molybdatmethode (siehe Kapitel 2.3) bestimmt. Es konnte keine einheitliche

Reaktionsordnung über den gesamten Verlauf der Kondensation bestimmt werden. Statt dessen wurden abschnittsweise Reaktionsordnungen ermittelt. Diesen Abschnitten mit einer einheitlichen Reaktionsordnung konnten die verschiedenen Teilschritte der Kondensation zugeordnet werden. So wurden die Dimerisierung, die Reaktion zwischen Monomer und Dimer, die Reaktion zwischen Monomer und Oligomeren und die Ostwald-Reifung anhand der ermittelten Reaktionsordnungen zugeordnet. Tabelle 2.1 zeigt die Zuordnung der verschiedenen ermittelten Reaktionsordnungen zu den entsprechenden Teilschritten der Kondensation. Eine weiterführende Erklärung der verschiedenen Reaktionsordnungen gibt Kapitel 2.3.

Tabelle 2.1: Zuordnung der auf die Abnahme an freier Kieselsäure bezogenen Reaktionsordnungen zu den Teilschritten der Kondensation; die Reaktionsordnungen wurden aus kinetischen Untersuchungen mithilfe der modifizierten Molybdatmethode ermittelt; für die Dimerisierung und die Ostwald-Reifung wird keine Abnahme an freier Kieselsäure gemessen.^{42, 48}

ermittelte Reaktionsordnung	Teilschritt der Kondensation
keine Abnahme an freier Kieselsäure	Monomer + Monomer → Dimer
3. Ordnung	Monomer + Dimer → Trimer
reversibel 1. Ordnung	Monomer + Oligomer → Polymer
keine Abnahme an freier Kieselsäure	Ostwald-Reifung

Die Kondensation in Gegenwart verschiedener Polyamine und Peptide

Lindquist et al.⁴⁹ konnten zeigen, dass verzweigtes Polyethylenimin in der Lage ist Kieselsäure auszufällen. Die von ihm verwendeten Sol-Partikel tragen durch den teilweisen Ersatz von Siliciumatomen durch Aluminiumatome zusätzliche negative Ladungen. Durch teilweise Protonierung weist das Polyethylenimin bei einem pH-Wert geringer $\text{pH} \approx 9$ eine deutliche positive Ladung auf, sodass die Wechselwirkung mit den Silicapartikeln hauptsächlich auf elektrostatischer Anziehung beruht. Die Wirkungsweise des Polyethylenimins beim Ausfällen der Kieselsäure entspricht hier der von Ionen, wie es oben beschrieben ist. Es kommt aufgrund der Ladungsabschirmung zum Ausfällen der Kieselsäure. Bei einem pH-Wert oberhalb $\text{pH} \approx 9$ weist das Polyethylenimin eine deutlich geringere Protonierung und damit auch eine geringere Ladung auf. Aus diesem Grund beruht die Fähigkeit des Ausfällens der Kieselsäure hier auf der Adsorption, wobei die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken-Bindungen erfolgen. Die beiden unterschiedlichen Mechanismen äußern sich im Experiment darin, dass der

Polymerisationsgrad des Polyethylenimins erst oberhalb eines pH-Wertes von ≈ 9 einen Einfluss zeigt. Das Ausfällen der Kieselsäure wird durch einen höheren Polymerisationsgrad begünstigt, was dadurch erklärt wird, dass längere Polymere eine stärkere Neigung zur Verbrückung zeigen, was bei der Fällung durch Adsorption wichtig ist.

Auch Mizutani et al.⁵⁰ beschreiben den Einfluss verschiedener Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure. Hier wird gezeigt, dass es in Gegenwart von Polyaminen wie beispielsweise dem Polyallylamin nicht nur zum Ausfällen der Kieselsäure kommt, sondern dass zusätzlich die Abnahme an freier Kieselsäure und damit die Kondensation an sich beschleunigt wird.

In der Literatur wurde auch an anderer Stelle über eine katalytische Wirkung von Polyaminen auf die Kondensation der Kieselsäure berichtet. So haben Sumper et al.^{4,20} in verschiedenen Studien die Wirkung der linearen Polyamine der Diatomeen auf die Kondensation der Kieselsäure untersucht. Aufgrund ihrer Ergebnisse über eine beschleunigende Wirkung wurde ein Modell zur katalytischen Wirkung von Polyaminen auf die Kondensation der Kieselsäure aufgestellt. (siehe Abbildung 2.16) Das Modell geht von einer teilweisen Protonierung des Polyamins aus, wodurch im Polyamin protonierte und nicht protonierte Aminogruppen benachbart sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen und der freien Kieselsäure führen zu einer räumlichen Annäherung der

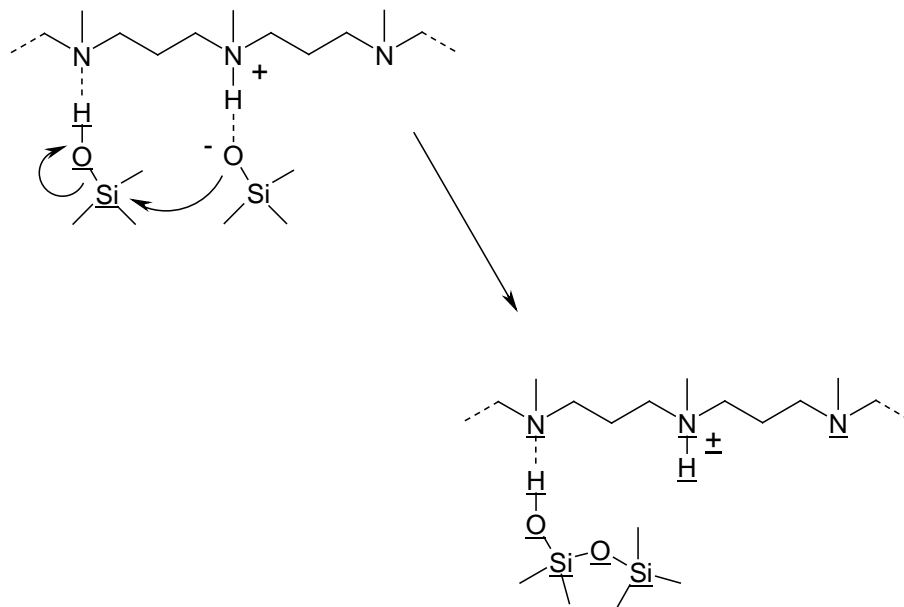


Abbildung 2.16: Vorschlag eines möglichen katalytischen Mechanismus. Die Aminogruppen des Polyamins sind teilweise protoniert, so dass protonierte und nicht protonierte Aminogruppen benachbart sind. Über Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen Aminogruppen und Kieselsäure werden die Kieselsäuremoleküle räumlich angenähert. Die bei der Kondensation erfolgende Bildung von Siloxanbindungen wird dadurch erleichtert.

Kieselsäuremoleküle. Gleichzeitig wird die während der Kondensation erfolgende Bildung der Siloxanbindungen auch durch die zwischen Silanol- und Aminogruppen auftretenden Wasserstoff-Brücken-Bindungen begünstigt.

Ein ähnlicher Einfluss auf die Kondensation der Kieselsäure wird dem aus Schwämmen isolierten Protein Silicatein zugeschrieben.^{51,52} Es wird berichtet, dass Silicatein die Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäure begünstigt. Diese Wirkung wird mit der Wechselwirkung zwischen der Kieselsäure und Hydroxyl- und Imidazolgruppen des Proteins erklärt, ähnlich wie es für die Polyamine angenommen wurde.

Eine Vielzahl von Aminosäuren und natürlichen oder synthetischen Peptiden sowie Homopolymeren verschiedener Aminosäuren wurden in ihrer Wirkung auf die Kondensation der Kieselsäure bereits untersucht.^{1, 3, 19, 35, 48, 52 - 55} Hierbei haben die Aminosäuren und Peptide abhängig von den enthaltenen funktionellen Gruppen unterschiedlich starke Wirkungen auf die Kondensation gezeigt. Stone et al.⁵⁴ konnten beispielsweise zeigen, dass Peptide, die neben Hydroxyl- und Imidazolgruppen auch eine deutliche kationische Ladung zeigen, in der Lage sind, Kieselsäuren auszufällen. Perry et al.^{3, 48, 52} und Livage et al.^{56, 57} berichten von einer beschleunigenden Wirkung von gerade stickstoffreichen Aminosäuren auf die Kondensation der Kieselsäure. Perry et al.⁴⁸ berichten außerdem von einer Beeinflussung der Aggregation durch verschiedene Aminosäuren.

Neuere Veröffentlichungen von Sumper et al.¹³ beschreiben das Verhalten gerade phosphathaltiger Polyallylaminlösungen und ihre Auswirkungen auf die Kondensation der Kieselsäure. Es wurde festgestellt, dass diese Systeme zum Ausfällen der Kieselsäure führen, wobei die Kieselsäure in Form kleiner, regelmäßiger Kugeln vorliegt. Die Größe der gebildeten Kugeln ist dabei abhängig von der Phosphatkonzentration (Die Größe nimmt mit steigender Phosphatkonzentration kontinuierlich zu.) Es wurde ferner festgestellt, dass das Polyallylamin in phosphathaltigen Lösungen aggregiert, wobei auch hier die Größe der gebildeten Aggregate mit steigender Phosphatkonzentration zunimmt. Bereits früher konnte von Sumper und Kröger et al.⁴ gezeigt werden, dass auch die natürlichen aus den Diatomeen stammenden linearen Polyamine in der Lage sind, Kieselsäure in Form kleiner Kugeln auszufällen, wobei auch hier mit Phosphatsalzen in Form von Säure-Base-Puffern gearbeitet wurde. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der gefällten Silica-Kugeln unter anderem vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängt.

Allgemein zeigen die in der Literatur festgehaltenen Untersuchungen und Ergebnisse, dass nicht nur Polyamine sondern auch Peptide und Aminosäuren in den Prozess der Kondensation

der Kieselsäure eingreifen können. Hierbei scheinen gerade stickstoffhaltige Aminosäuren sowie Aminogruppen und Hydroxylgruppen eine wichtige Rolle zu spielen. An verschiedenen Stellen wird über eine beschleunigende Wirkung auf die Kondensation berichtet. Der Einfluss dieser Verbindungen scheint sich jedoch nicht auf diesen Aspekt zu beschränken, wie beispielsweise die von Perry et al.⁵² erwähnte Beeinflussung der Aggregation zeigt.

2.3 Die Molybdatmethode

Um die Kinetik oder den Verlauf der Kondensation der Kieselsäure zu verfolgen, bieten sich grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten an. Das Messen der während der Kondensation einsetzenden Trübung ist ungeeignet, da die Trübung von verschiedenen Randbedingungen abhängt. Eine Möglichkeit bietet dagegen die Bestimmung des Gelpunktes, der mit einem Anstieg der Viskosität verbunden ist. Das Bestimmen der Viskosität während der Kondensation gibt jedoch keine Informationen über das frühe Stadium der Kondensation. Etabliert hat sich die so genannte Molybdatmethode, mithilfe derer die Konzentration an freier Kieselsäure bestimmt wird und somit die Kondensation im frühen Stadium verfolgt werden kann.

Die Molybdatmethode wurde 1953 von Alexander et al.⁵⁸ beschrieben und im Verlauf der Jahre von verschiedenen Personen verbessert und modifiziert.⁵⁹ Grundlage dieser Methode bildet die Reaktion von monomerer Kieselsäure mit dem Dodecamolybdat $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ unter Bildung des intensiv gelb gefärbten Molybdosilicats $[\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{4-}$. (Abbildung 2.18) Werden verschiedene Reaktionsbedingungen eingehalten wie der pH-Wert, ein Überschuss an Molybdat und die Reaktionszeit, ist die aufgrund der Gelbfärbung eintretende Adsorption proportional zur Menge an freier Kieselsäure in der Probe.

Ausgegangen wird von Ammoniumheptamolybdat, welches aufgrund von Kondensation bei einem sauren pH-Wert das Dodecamolybdat $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ bildet. Wie Abbildung 2.17 zu entnehmen ist, weist die Struktur dieses Kegginions eine Tetraederlücke auf, in welche verschiedene Verbindungen wie Phosphat oder monomere Kieselsäure eingelagert werden. Die dabei entstehende Verbindung ist intensiv gelb gefärbt. Liegt das Dodecamolybdat bei dieser Reaktion im Überschuss vor, so ist die Intensität der Gelbfärbung direkt abhängig von

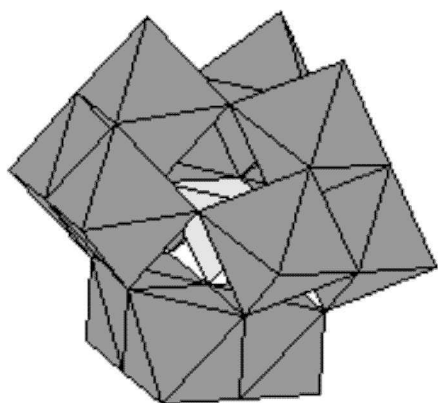


Abbildung 2.17: Die Mo-O-Oktaeder der Kegginstruktur sind so verknüpft, dass in der Mitte der Struktur eine Tetraederlücke resultiert, in welche beispielsweise Phosphat oder Orthokieselsäure eingelagert werden kann.

der Menge an Kieselsäure bzw. Phosphat in der Probe.

Das Dodecamolybdat reagiert nur mit monomerer Kieselsäure. Da aber die verschiedenen Kieselsäuren unterschiedlichen Kondensationsgrades miteinander im Gleichgewicht stehen, führt der Verbrauch an monomerer Kieselsäure durch die Reaktion mit dem Molybdat zur Rückreaktion bzw. Hydrolyse der höher kondensierten Kieselsäuren. Die damit freigesetzte monomere Kieselsäure kann erneut mit dem Molybdat reagieren. (Abbildung 2.18) Diese Verschiebung der Kondensationsgleichgewichte hat zur Folge, dass die Gelbfärbung einer aus Kieselsäure und Dodecamolybdat bestehenden Lösung langsam zunimmt. Um die Molybdatmethode für die Bestimmung an freier Kieselsäure verlässlich einsetzen zu können, muss die Reaktionszeit für die Bildung des gelben Molybdosilicats genau festgelegt werden. Die Gleichgewichte der verschiedenen Kieselsäuren stellen sich unterschiedlich schnell ein. Da sich das Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure sehr schnell einstellt, die darauf folgenden Gleichgewichte zwischen den höher kondensierten Kieselsäuren sich dagegen deutlich langsamer einstellen, reagiert mit dem Dodecamolybdat sowohl die monomere als auch die dimere Kieselsäure innerhalb kurzer Zeit. Gleichzeitig führen höher kondensierte Kieselsäuren zu einer langsamen Bildung des Molybdosilicats. Dies bedeutet, dass mit der Molybdat-Methode nicht zwischen monomerer und dimerer

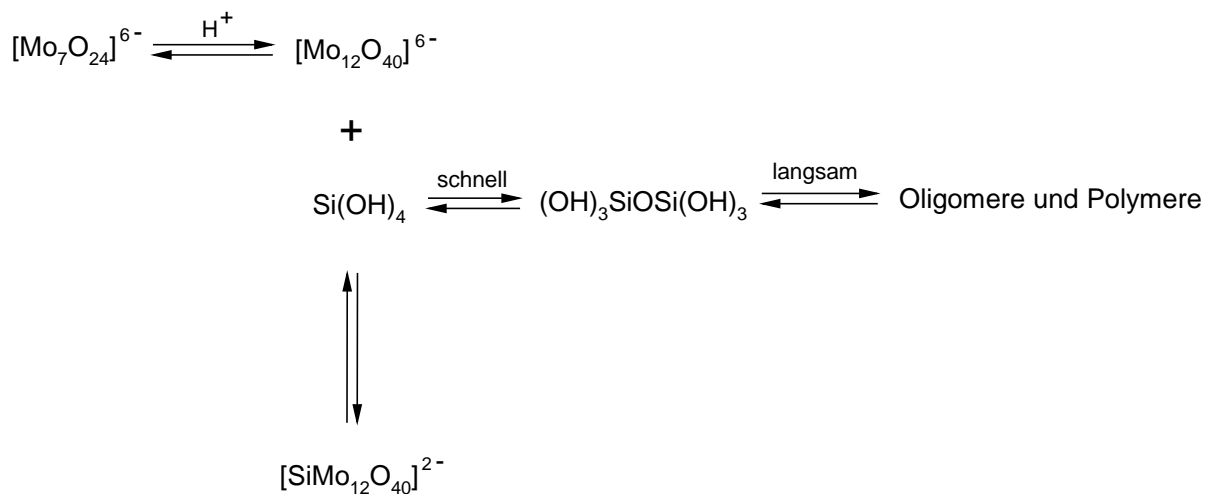


Abbildung 2.18: Bei der Bildung des Dodecamolybdat, den Kondensationsschritten der Kieselsäure und der Bildung des Molybdosilicats handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die alle ineinander greifen. Durch die Bildung des Molybdosilicats wird monomere Kieselsäure verbraucht. Dadurch verschieben sich die Gleichgewichte der Kondensationsschritte nach links. Es wird erneut monomere Kieselsäure gebildet, die ebenfalls das Molybdosilicat bildet. Da sich das Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure schnell einstellt, die darauffolgenden Gleichgewichte dagegen nur langsam, reagiert unter den Bedingungen der Molybdatmethode monomere und dimere Kieselsäure gleichermaßen mit dem Dodecamolybdat.

Kieselsäure unterschieden werden kann. Die Molybdat-Methode bestimmt also den Anteil an monomere und dimerer Kieselsäure.

Aufgrund der sich langsam einstellenden Gleichgewichte zwischen den verschiedenen oligomeren Kieselsäuren kann aus dem zeitlichen Verlauf der Intensivierung der Gelbfärbung auf den Kondensationsgrad der Kieselsäure geschlossen werden.⁶⁰ Zu Beginn der Kieselsäurekondensation liegt hauptsächlich niedermolekulare Kieselsäure vor, sodass bei der Reaktion mit Dodecamolybdat eine rasche Intensivierung der Gelbfärbung einsetzt. Bei einem späteren Stadium der Kondensation liegt hauptsächlich höher kondensierte Kieselsäure vor und die Intensivierung der Gelbfärbung aufgrund der Bildung des Molybdosilicats erfolgt über einen längeren Zeitraum. Aufgrund ihrer Reaktivität mit Dodecamolybdat wird niedermolekulare Kieselsäure auch als molybdatreaktive bzw. freie Kieselsäure bezeichnet.

Um die Molybdatmethode verlässlich für die Bestimmung an freier Kieselsäure einsetzen zu können, sind folglich verschiedene Randbedingungen einzuhalten:

- Die Reaktionszeit für die Reaktion der kieselsäurehaltigen Probe mit der Dodecamolybdatlösung muss genau eingehalten werden. Bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten ist eine vollständige Reaktion von monomere und dimerer Kieselsäure gewährleistet, während höher kondensierte Kieselsäuren noch nicht mit dem Dodecamolybdat reagieren.
- Damit das Dodecamolybdat gebildet wird, muss der pH-Wert der Molybdatlösung deutlich im sauren Bereich liegen.
- Das Dodecamolybdat muss im Überschuss vorliegen, sodass die Menge der Kieselsäure die Intensität der Gelbfärbung bestimmt.

Die Intensität der Gelbfärbung wird über die Adsorption bei 400 nm photometrisch bestimmt. Da bei Einhaltung der Reaktionsbedingungen die Adsorption proportional zur Menge an freier Kieselsäure in der Probe ist,⁵⁰ kann unter Verwendung von Maßlösungen mit unterschiedlichen Kieselsäurekonzentrationen von der Adsorption der Molybdosilicatlösung auf die Konzentration an monomerer und dimerer Kieselsäure der Probe geschlossen werden. Dabei wird in regelmäßigen Zeitabständen der Reaktionslösung ein Probe entnommen. Diese Probe wird verdünnt, sodass der Kondensationsvorgang anhält, und anschließend über die Reaktion mit einer Dodecamolybdatlösung die Konzentration an monomerer und dimerer Kieselsäure bestimmt. Man erhält so einen Verlauf der Konzentration an freier Kieselsäure

mit fortschreitender Kondensation. Abildung 2.19 zeigt einen typischen Kurvenverlauf. Auffällig ist ein Plateau der Kurve, das häufig zu Beginn der Kondensation auftritt. Da mit der Molybdatmethode zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure nicht unterschieden wird, wird während der zu Beginn der Kondensation stattfindenden Dimerisierung keine Abnahme an freier Kieselsäure gemessen. Bei der Dimerisierung nimmt die Menge an molybdatreaktiver Kieselsäure nicht ab, da sowohl Edukte als auch Produkte mit der Molybdatmethode gleichermaßen detektiert werden. Diese Phase der Kondensation wird auch als „initial phase“ bezeichnet. Im Anschluss an diese „initial phase“ wird mit der Molybdatmethode eine Abnahme an freier Kieselsäure durch die Kondensation gemessen. Gegen Ende der Kondensation nähert sich die Kurve einem Grenzwert. Dieser Bereich, in dem erneut keine Abnahme an freier Kieselsäure gemessen wird, ist der Ostwald-Reifung zuzuordnen. Da hier die größeren Partikel auf Kosten der kleineren wachsen, verändert sich die Konzentration an freier Kieselsäure hier nicht. Der Abschnitt zwischen „initial phase“ und Ostwald-Reifung, in dem eine durch die Kondensation bedingte Abnahme an freier Kieselsäure gemessen wird, ist dem entsprechend den übrigen Teilschritten der Kondensation zuzuordnen.

Perry et al.^{42, 52} haben in ihren Untersuchungen zur Kinetik der Kondensation der Kieselsäure mit Hilfe der Molybdat-Methode verschiedene Reaktionsordnungen im Verlauf

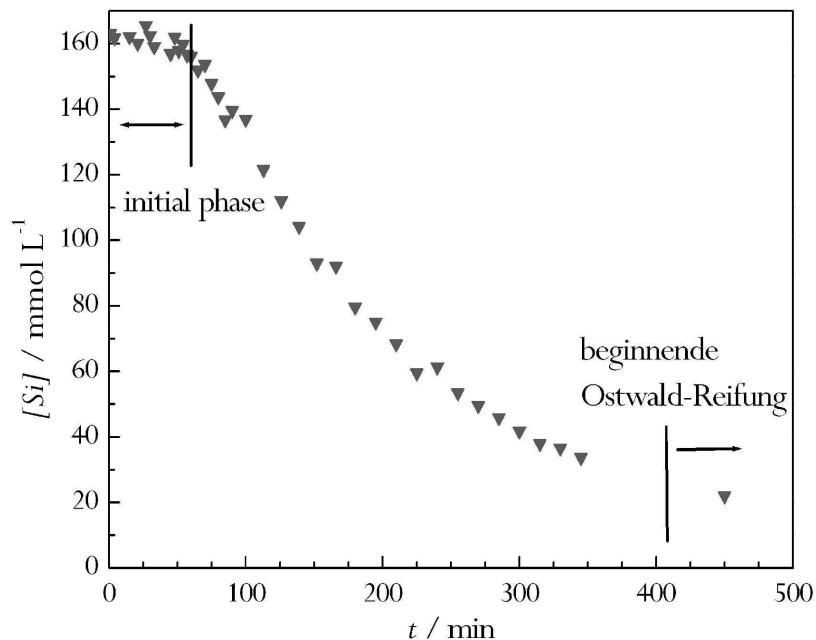
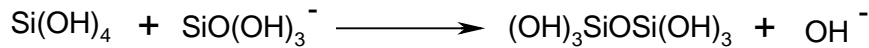
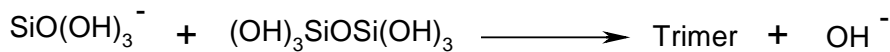


Abbildung 2.19: Typischer Kurvenverlauf der mit der Molybdatmethode verfolgten Kondensation der Kieselsäure; der anfängliche Kurvenverlauf parallel zur x-Achse ist der Dimerisierung der Kieselsäure zuzuschreiben, der zur x-Achse parallele Kurvenverlauf am Ende der Reaktion der Ostwald-Reifung.

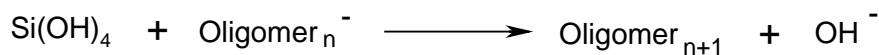
der Kondensation bestimmt. Diese formalen Reaktionsordnungen konnten den verschiedenen Teilschritten der Kondensation zugeordnet werden. (vgl. Tabelle 2.1, Kapitel 2.2) Bei der Zuordnung ist zu beachten, dass sowohl monomere als auch dimere Kieselsäure molybdatreaktiv sind. Wie oben erwähnt ändert sich die Menge an molybdatreaktiver Kieselsäure bei der Dimerisierung entsprechend der Gleichung



daher nicht, weshalb hier keine Abnahme der Konzentration mit der Molybdatmethode gemessen wird. Bei der weiteren Reaktion von monomerer mit dimerer Kieselsäure nach der Gleichung



wird trimere Kieselsäure gebildet, die nicht molybdatreaktiv ist. Es kommt daher bei diesem Schritt der Kondensation zu einer Abnahme an molybdatreaktiver Kieselsäure. Da sowohl monomere als auch dimere Kieselsäure molybdatreaktiv sind, unterliegt die mit der Molybdatmethode ermittelte Abnahme einer formalen Kinetik 3. Ordnung. Die weitere Kondensation der Kieselsäure erfolgt über die Anlagerung monomerer Kieselsäure an bereits gebildete oligomere Kieselsäure nach der Reaktion



Auch hier nimmt die Konzentration an molybdatreaktiver Kieselsäure ab. Bei dieser Reaktion ist jedoch nur die monomere Kieselsäure molybdatreaktiv, sodass die durch die Molybdatmethode ermittelte Abnahme an freier Kieselsäure einer Kinetik 1. Ordnung folgt. Da hier auch die Rückreaktion bzw. Hydrolyse der bereits gebildeten oligomeren Kieselsäuren aufgrund des Fortschritts der Kondensation an Bedeutung gewinnt, handelt es sich hier formal um eine reversible Kinetik 1. Ordnung.

Die Arbeiten von Perry et al.^{42,52} erklären so das Auftreten der verschiedenen mit der Molybdatmethode ermittelten Reaktionsordnungen und ermöglichen ihre Zuordnung zu den Teilschritten der Kondensation der Kieselsäure. Es wird daher möglich, mit der Molybdatmethode diese Teilschritte zu detektieren. Die Molybdatmethode liefert so ein Instrument, um die Kondensation der Kieselsäure genauer zu untersuchen. Da mit dieser Methode monomere und dimere Kieselsäure bestimmt werden, gibt sie nur Auskunft über die frühen Schritte der Kondensation. Bereits die Ostwald-Reifung führt zu keiner mit der Molybdatmethode messbaren Veränderung des Systems. Ebenso verhält es sich mit den darauf folgenden Prozessen der Aggregation und Gelbildung. So wird deutlich, dass sich die Untersuchungen

mit der Molybdatmethode auf die frühen Schritte der Kondensation der Kieselsäure beschränken.

Trotz der vielen Randbedingungen, die bei der Molybdatmethode eingehalten werden müssen, ist sie für die Bestimmung an freier Kieselsäure gut geeignet. Wie Abbildung 2.19 entnommen werden kann, sind die Schwankungen der Messwerte gering. Lediglich zu Beginn der Kondensation treten stärkere Schwankungen auf, was besonders bei langsamen Kondensationsverläufen hervortritt. Diese Schwankungen der Messwerte liegen bei ~ 2 % und nehmen im Verlauf der Messreihen noch weiter ab.

Ein Problem stellen Phosphationen dar, da diese ebenfalls mit dem Dodecamolybdat reagieren (s. o.). Es kommt daher bei der Anwesenheit von Phosphat in der kieselensäurehaltigen Probe zu einer Erhöhung der gemessenen Absorption. Bleibt das Phosphat an der Kondensation unbeteiligt, so kann durch Subtraktion des auf dem Phosphat beruhenden Anteils der Adsorption die Konzentration an freier Kieselsäure bestimmt werden. Der auf den Phosphationen beruhende Anteil der Adsorption kann hierbei durch die Messung einer entsprechenden kieselensäurefreien Phosphatlösung erfolgen. Da jedoch nicht vollständig auszuschließen ist, dass auch Phosphat an der Kondensation der Kieselsäure zumindest teilweise beteiligt ist,⁴⁶ ist es für die Ermittlung der tatsächlichen Kieselsäurekonzentration nicht ausreichend, einen der Phosphatkonzentration entsprechenden Absorptionswert zu subtrahieren. Es wird daher schwierig, von der gemessenen Absorption der Molybdosilicat- und Molybdophosphatlösung auf die tatsächliche Konzentration an freier Kieselsäure zu schließen.

Wenn Phosphat in die Kondensation der Kieselsäure eingreift, wird es auch Einfluss auf die formale Reaktionsordnung nehmen. Die Phosphatkonzentration wird dann unter Umständen auch die Kinetik und Reaktionsordnungen beeinflussen. Daher ist auch die Zuordnung der ermittelten Reaktionsordnungen zu den Teilschritten der Kondensation schwierig. Bei konstanter Phosphatkonzentration der zu untersuchenden Systeme ist ein direkter Vergleich der Kondensationsverläufe jedoch weiterhin problemlos möglich. Der Einfluss der Phosphationen ist dann bei allen untersuchten Systemen gleich.

2.4 Flüssigkristalline Systeme und ihre Anwendungen

Flüssigkristalle sind zwischen den kristallinen Festkörpern mit ihrer strengen Nah- und Fernordnung und den isotropen Flüssigkeiten einzuordnen. Sie zeichnen sich durch ihre mit der Fernordnung häufig auftretenden Anisotropie und den daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Hierzu gehören vor allem die Viskosität und optische Eigenschaften.

Verschiedene organische Makromoleküle oder Polymere können als flüssigkristalline Phase vorliegen. Bei diesen thermotropen Mesophasen wird entsprechend der vorliegenden Fernordnung (Parallelordnung und Positionsordnung) zwischen nematischen, smektischen und cholesterischen Phasen unterschieden.⁶¹ Neben verschiedenen Polymeren bilden auch amphiphile Tenside in geeigneten Lösungsmitteln flüssigkristalline Phasen aus. Während bei den thermotropen Phasen die Temperatur entscheidend die Ordnung beeinflusst, ist bei den lyotropen Phasen die Zusammensetzung, also die Konzentration des Tensids, der entscheidende Parameter.

Amphiphile oder Tenside liegen in stark verdünnten Lösungen zunächst als freie Monomere vor. Ab einer bestimmten Mindestkonzentration (Micellbildungskonzentration) kommt es durch Aggregation zur Micellbildung. Bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration geht die zunächst sphärische Micellen enthaltende Emulsion in die

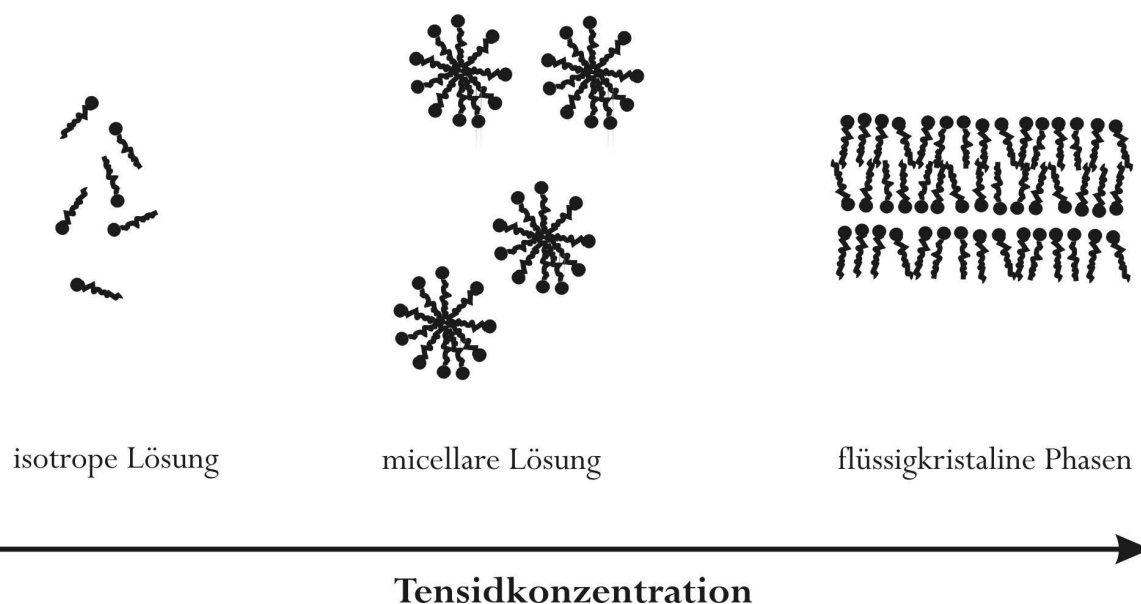


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung des Verhaltens einer Tensidlösung bei steigender Tensidkonzentration; bei sehr geringen Tensidkonzentration liegt zunächst eine isotrope Lösung vor, die bei zunehmender Tensidkonzentration in eine micellare Lösung über geht; bei höheren Tensidkonzentrationen wird eine flüssigkristalline Phase ausgebildet.

flüssigkristallinen Phasen über (siehe Abbildung 2.20).⁶² Diese lyotropen flüssigkristallinen Phasen können eine hexagonale, kubische oder lamellare Ordnung aufweisen. Welche der Strukturen ausgebildet wird, ist abhängig vom sterischen Anspruch der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids. Ausgehend von sphärischen Micellen erfolgt für binäre Systeme einfacher Amphiphile der Übergang mit zunehmender Tensidkonzentration von der kubischen Phase über die hexagonale zur lamellaren Phase.⁶² Grundsätzlich ist der Konzentrationsbereich, in dem die lyotrope Phase eine bestimmte Struktur ausbildet, von der Art des Tensids, dem Lösungsmittel, der Temperatur sowie von möglichen Additiven abhängig.

In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Verhalten verschiedener Systeme mit nichtionischen Tensiden.⁶³ Auch die Alkylglycoside gehören mit ihrem amphoterem Charakter hierzu.⁶⁴ Das System Octyl- β -glucopyranosid / Wasser wurde von Nilsson et al.⁶⁵ untersucht. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Es ist anzunehmen, dass bei niedriger Tensidkonzentration cylindrische Micellen vorliegen. Mit steigender Tensidkonzentration findet ein Übergang von der hexagonalen über die kubische zur lamellaren Phase statt. Für andere Alkylglycoside wie Decylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid oder Decylgalactopyranosid liegen in der Literatur keine Angaben zu den Phasendiagrammen oder der Löslichkeit in wässriger Lösung vor. Allgemein wurde festgestellt, dass Alkyl- β -glucopyranoside im Unterschied zu Alkyl- α -glucopyranosiden in Wasser eine deutlich höhere Löslichkeit aufweisen.⁶⁵ Zudem ist ihre kritische Micellbildungskonzentration größer und ihr Krafft-Punkt liegt niedriger. Der Krafft-Punkt bezeichnet die Temperatur, bei der die Löslichkeit des Tensids in Wasser gerade der kritischen Micellbildungskonzentration entspricht.⁶⁴ An diesem Punkt liegen isotrope Lösung, micellare Lösung und lyotrope Phase im Gleichgewicht vor. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Substitution in α - oder β -Stellung der Glucosegruppe zu einer deutlich veränderten Konformation der Alkylglucoside

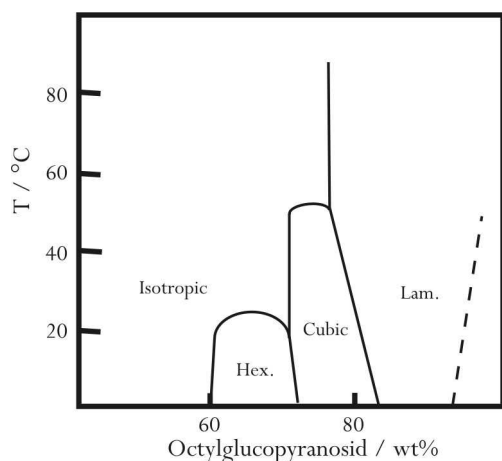


Abbildung 2.21: Phasendiagramm des Systems Decyl- β -glucopyranosid / Wasser nach Johansson.⁶²

führt (siehe Abbildung 2.22), ist dieses unterschiedliche Verhalten von Alkyl- α - und Alkyl- β -glycopyranosiden nicht unerwartet.

Neben ihrer Anwendung im Bereich der Kosmetika und Nahrungsmittel kommen flüssigkristalline Phasen seit 1992 zunehmend auch in der strukturdirigierenden Synthese zum Einsatz. Neben ionischen Systemen wie zum Beispiel der Alkylammoniumsalze im Fall der M41S-Materialien werden auch nichtionische Tenside als strukturdirigierende Agenzien eingesetzt. Hier sind Blockcopolymere mit Ethylenoxideinheiten stark verbreitet.^{5, 66, 67} Die Strukturierung der flüssigkristallinen Phase wird während der strukturdirigierenden Synthese auf das anorganische Material übertragen. Während bei ionischen Tensiden elektrostatische Wechselwirkungen zur Ausbildung der Strukturen beitragen, sind es im Fall der nichtionischen Tenside vornehmlich Wasserstoffbrücken-Bindungen, die den anorganischen Precursor an den Grenzflächen halten. Die eigentliche Reaktion (Kondensation) findet daher an den Grenzflächen statt, wodurch es zur Übertragung der flüssigkristallinen Strukturen kommt. Aber auch durch die Kondensation oder Polymerisation hervorgerufene Spannungen oder auftretende Diffusion sowie unterschiedliche, resultierende Wachstumsgeschwindigkeiten können die Form der porösen Materialien mitbestimmen.⁶⁷ Schacht et al.⁴⁰ berichten über die Synthese mesoporöser Materialien, die zusätzlich eine Makrostruktur aufweisen. Diese Makrostruktur wird durch hydrodynamische Kräfte, die durch Rühren der Reaktionslösung hervorgerufen werden, beeinflusst. So konnten faserige Strukturen sowie hohle, sphärische Partikel erhalten werden. In beiden Fällen weist das Material zusätzlich eine durch den Strukturdirigenten bedingte hexagonale Anordnung der Mesoporen auf. Die Strukturierung dieser Materialien über zwei Längenskalen kommt dem hierarchischen Aufbau der Biominerale nahe.

Der die Tenside auszeichnende amphiphile Charakter findet sich nicht nur bei verschiedenen synthetischen, organischen Verbindungen. Auch verschiedene natürliche

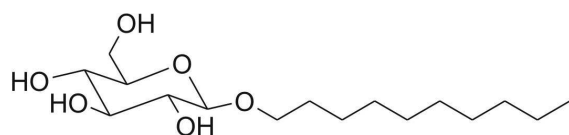
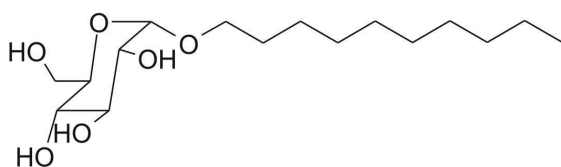
Substitution in β -StellungSubstitution in α -Stellung

Abbildung 2.22: Gegenüberstellung der molekularen Struktur von Decyl- β -glucopyranosid und Decyl- α -glucopyranosid.

Substanzen haben einen amphiphilen Charakter. Hierzu gehören verschiedene Proteine und Lipide genauso wie daraus aufgebaute Membranen und Vesikel. Lyotrope, flüssigkristalline Phasen stellen also ein wichtiges, funktionelles Element in allen Organismen dar.^{64, 68} Zusammen mit den Erkenntnissen über die Wirkung flüssigkristalliner Phasen in der strukturdirigierenden Synthese legt dies nahe, dass sie auch bei der Biomineralisation eine wesentliche Rolle spielen.

2.5 Stereoselektive Adsorption

Bei der Synthese mit strukturdirektierenden Agenzien (SDA) treten Wechselwirkungen zwischen dem SDA und dem Wirt auf, die dazu führen, dass gewisse Charakteristika des SDA auf das synthetisierte Material übertragen werden. Wird ein chiraler SDA eingesetzt, kann dies zur Übertragung von chiraler Information führen („chiral imprinting“).^{69, 70, 71} Bei kristallinen Materialien kann diese Übertragung der chiralen Information anhand der Gitterstruktur überprüft werden. Bei amorphen Substanzen ist dies so dagegen nicht möglich. Als anwendungsorientiertes Verfahren bietet sich hier die stereoselektive Adsorption an. Sie beruht darauf, dass bei der Adsorption eines Enantiomergemisches an Materialien mit einer chiral geprägten Struktur die bevorzugte Adsorption eines der Enantiomere zu erwarten ist, ähnlich wie die rechte Hand nur schwer in einen linken Handschuh passt. Diese stereoselektive Adsorption hat zur Folge, dass eines der Isomere im Adsorbat angereichert wird. Diese Adsorption nur eines Stereoisomers kann beispielsweise für Katalysatoren in der stereoselektiven organischen Synthese, wo chiral geprägte Materialien als Katalysatorträgermaterial Verwendung finden könnten, von Vorteil sein. Ferner ist eine chirale Trennung durch Adsorption denkbar.

Will man die stereoselektive Adsorption zur Überprüfung des „chiral imprinting“ an aus der strukturdirektierenden Synthese gewonnenen Materialien überprüfen, ist es notwendig, die Anreicherung eines Enantiomers im Adsorbat messen zu können. Bei der biomimetischen Synthese von Siliciumdioxid mit Alkylglycosiden, wie sie in dieser Arbeit erfolgt, bieten sich zur Überprüfung eines möglichen „chiral imprinting“ Adsorptionsversuche mit Glucose an, die aufgrund ihrer guten Löslichkeit als wässrige Lösungen eingesetzt werden kann. Die Anreicherung eines Enantiomers in der Lösung durch eine stereoselektive Adsorption kann dann mithilfe eines Polarimeters, welches den optischen Drehwert einer Lösung ermittelt, gemessen werden. α -(+)- und β -(+)-Glucose sind hier als Adsorbat ungeeignet, da es sich um Diastereomere handelt und zudem die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen beiden Diastereomeren in wässriger Lösung rasch erfolgt. Bei der bevorzugten Adsorption eines der Isomere würde sich das Isomerenverhältnis aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung nicht verändern.

Um sicherzugehen, dass die Änderung des optischen Drehwertes ausschließlich auf ein verändertes Verhältnis der Isomere in der Lösung zurückgeht, müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden. Anders als der spezifische optische Drehwert ist der vom Polarimeter gemessene optische Drehwert abhängig von der Substratkonzentration. Eine Verringerung des

Wertes tritt also auch dann ein, wenn das Isomerenverhältnis unverändert bleibt, die Konzentration aber allgemein abgenommen hat. Diese Veränderung des optischen Drehwertes würde nicht auf einer stereoselektiven Adsorption beruhen. Wird für die Adsorptionsversuche dagegen eine racemische Lösung mit einem anfänglichen optischen Drehwert von 0° verwendet, entfällt die auf der Konzentration beruhende Abhängigkeit des optischen Drehwertes. Eine Veränderung des Wertes kann nun auf ein verändertes Isomerenverhältnis in der Lösung und somit auf eine stereoselektive Adsorption zurückgeführt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Modellsysteme mit Polyaminen

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Amine

Synthese von 1,5,9,14,18,22-Hexaazadocosan

Die Synthese erfolgt nach einer von Bergon et al.⁷² veröffentlichten Vorschrift zur Einführung von Tosyl-Schutzgruppen und einem von Dietrich et al.⁷³ beschriebenen Syntheseweg zur Darstellung makrocyclischer und linearer Amine.

In einem 2-L-Zweihalskolben werden 762 mL 10%ige Natronlauge und 17 mL 37%ige Salzsäure gekühlt vorgelegt. Darin werden 10.0 g (49.4 mmol, 1 eq) Spermin (**1**) gelöst. 37.6 g (197.0 mmol, 4 eq) Tosylchlorid werden in 615 mL Dichlormethan (DCM) gelöst und langsam bei 0 °C zu der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 0 °C und weitere 30 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird mit ca. 100 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und nacheinander mit je 350 mL 0.5 M Salzsäure, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organischen Lösungsmittel werden abdestilliert.

Der erhaltene farblose Rückstand (**2**) wird mit 22.6 g Kaliumcarbonat in 205 mL DMF gelöst. 4.8 mL (72.7 mmol, 1.5 eq) Acrylonitril werden mit 20 mL DMF vermengt und langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch für drei Tage gerührt und anschließend die organischen Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 410 mL DCM aufgenommen und nacheinander mit 273 mL Wasser, 273 mL 2 M Salzsäure und 210 mL gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 12.1 g (13.1 mmol) entsprechen 26 % der theoretischen Ausbeute

12.1 g (13.1 mmol, 1 eq) des Dinitrils (**3**) werden mit 175 mL (175 mmol, 13 eq) einer 1 M Lösung von Diboran in THF vermischt. Das Gemisch wird 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 5 °C abgekühlt, mit je 87 mL THF und Wasser versetzt und weitere 15 Minuten bei 5 °C gerührt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, der Rückstand in 345 mL 6 M Salzsäure aufgenommen und 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösungsmittel werden anschließend abdestilliert und der Rückstand in 250 mL 2 M Natronlauge aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit 600 mL DCM extrahiert, die organische Phase dann über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 10.6g (11.5 mmol) entsprechen 88 % der theoretischen Ausbeute

10.6 g (11.4 mmol, 1 eq) des Amins (**4**) werden in 170 mL THF gelöst und mit 9.8 mL Triethylamin versetzt. 10.1 g (79.1 mmol, 7 eq) Tosylchlorid werden in 55 mL DCM gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. Es wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird leicht eingedampft und anschließend mit 162 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die abgetrennte organische Phase wird mit 330 mL Wasser und 300 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden abdestilliert.

Ausbeute: 12.0 g (9.7 mmol) entsprechen 84 % der theoretischen Ausbeute

12.0 g (9.7 mmol, 1 eq) des tosylierten Amins (**5**) werden zusammen mit 10.3 g (9.7 mmol, 1eq) Phenol zu 645 mL einer 33%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gegeben. Unter Rückfluss wird 36 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Dieses als Hexahydrobromid vorliegende Rohprodukt wird in wenig Wasser gelöst und säulenchromatisch aufgearbeitet. Als Säulenmaterial dient der basische Anionentauscher DOWEX 1X2 in der OH-Form. Als Laufmittel wird Wasser verwendet.

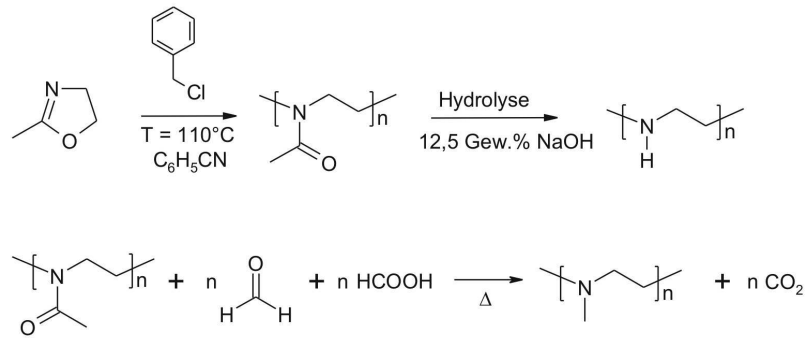
Ausbeute: 2.4 g (7.4 mmol) entsprechen 76 % der theoretischen Ausbeute

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ 1.7 ppm (m, 4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.0 ppm (m, 8 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.1 ppm (m, 20 H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$)

Lineare Polyamine

Alle linearen Polyamine wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Menzel an der TU Braunschweig synthetisiert und charakterisiert. Die Synthese erfolgte über eine ringöffnende

Polyethylenimin und Poly(methylethylenimin)



Polypropylenimin und Poly(methylpropylenimin)

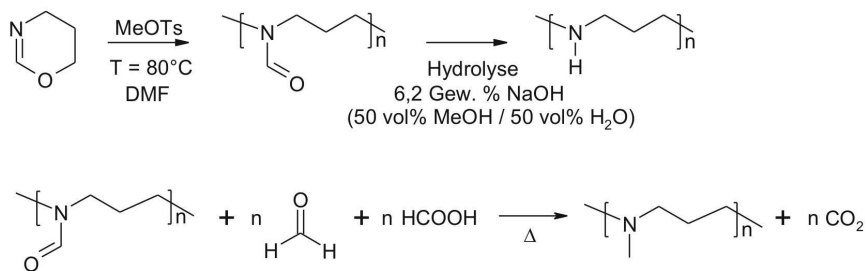


Abbildung 3.1: Reaktionsweg der Synthese der linearen Polyethylenimine, Polypropylenimine sowie die methylierten Analogon; durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. Menzel an der TU Braunschweig.

kationische Polymerisation. Dieser in Abbildung 3.1 skizzierte Syntheseweg ermöglicht eine gezielte Einstellung des Polymerisationsgrades P_n . Eine Aufstellung der synthetisierten Amine kann Tabelle 3.1 entnommen werden.

Weitere Amine

Das verwendete kommerzielle Polyethylenimin ist verzweigt und hochmolekular. Der Polymerisationsgrad liegt bei $P_n \approx 10\,000$. Anders als bei den synthetisierten linearen Polyaminen ist hier das Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Aminogruppen nicht definiert.

Das Polyethylenimin Lupasol G20, das von BASF bezogen wurde, ist ebenfalls verzweigt und hat einen Polymerisationsgrad von $P_n \approx 35$.

Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethyltriamin (1,4,7-Triazaheptan), Dipropyltriamin (1,5,9-Triazanonan), Dimethylpropylendiamin (N,N' -Dimethyl-1,2-propylendiamin) und Tetramethylpropylendiamin (N,N,N',N' -Tetramethyl-1,2-propylendiamin) wurden von ACROS Organics bezogen.

Tabelle 3.1: Auflistung der durch ringöffnende kationische Polymerisation synthetisierten linearen Polyamine

Amin		Molmasse g/mol	Polymerisationsgrad (P_n)	Methylierungsgrad
Polyethylenimine	PEI ₈₋₉	483.62	8 - 9	nicht methyliert
	PEI ₁₈₋₁₉	928.95	18 - 19	nicht methyliert
	PEI ₄₃	1969.00	≈ 43	nicht methyliert
Poly(methylethylenimine)	PMEI ₈₋₉	599.91	8 - 9	methyliert
Polypropylenimine	PPI ₁₂₋₁₃	822.76	12 - 13	nicht methyliert
	PPI ₁₁₋₁₂	678.00	11 - 12	nicht methyliert
Poly(methylpropylenimine)	PMPI ₁₂₋₁₃	1068.95	12 - 13	methyliert

3.1.2 Grundlagen der Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen am System Polyamin-Kieselsäure wird eine mittels Hydrolyse von TMOS frisch bereitete Kieselsäurelösung mit der entsprechenden Aminlösung vermischt. Es wird mit wässrigen Lösungen gearbeitet, wobei sowohl ungepufferte als auch gepufferte Ansätze Verwendung finden. Ferner werden Ansätze mit Phosphatzusatz durchgeführt, bei denen das Phosphat vor Beginn der Kondensation zusammen mit dem Amin gelöst wird.

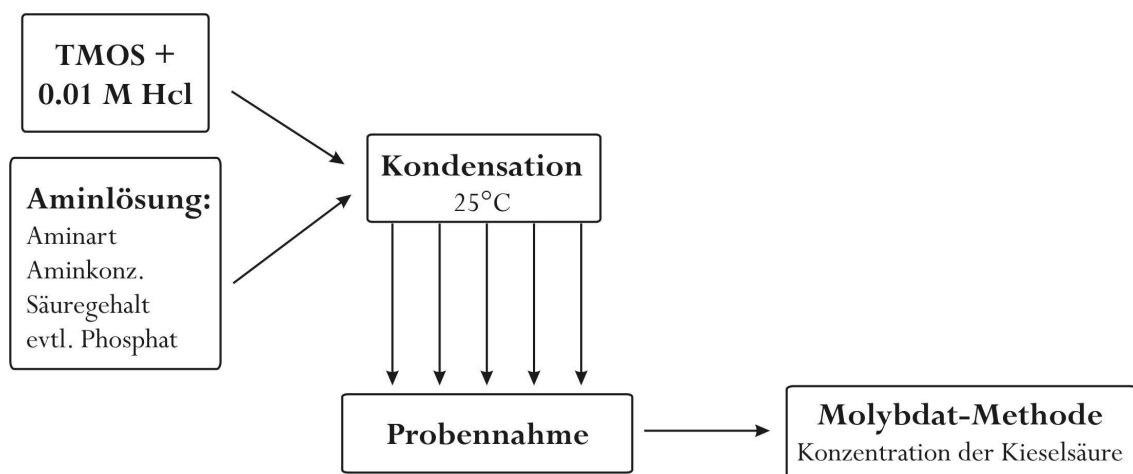


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf der kinetischen Untersuchungen. Eine aus Tetramethoxysilan und Salzsäure frisch bereitete Kieselsäurelösung wird mit einer das Polyamin enthaltenden Lösung vermischt. Während der Kondensation der Kieselsäure werden Proben genommen, deren Kieselsäurekonzentration mithilfe der Molybdatmethode bestimmt wird.

Tabelle 3.2: Übersicht über die durchgeführten kinetischen Messreihen ohne Phosphatzusatz.

Amin		Konz. der Aminlösung mg L ⁻¹	Säuregehalt der Reaktion mmol L ⁻¹
ohne Amin			2.17·10 ⁻⁴ , 1.30·10 ⁻⁴ , 1.21·10 ⁻⁴
ohne Amin mit Natronlaugezusatz			verschiedene Konzentrationen
1,5,9,14,18,22-Hexaazadocosan		PPI ₆	10
Polypropylenimin	$P_n \approx 12 - 13$	PPI ₁₂₋₁₃	1, 10, 100, 1000
Poly(methylpropylenimin)	$P_n \approx 12 - 13$	PMPI ₁₂₋₁₃	1, 10, 100
Polyethylenimin	$P_n \approx 8 - 9$	PEI _{8,9}	10
Poly(methylethylenimin)	$P_n \approx 8 - 9$	PMEI _{8,9}	10
Polyethylenimin	$P_n \approx 15$	PEI ₁₅	10
Polyethylenimin	$P_n \approx 18 - 19$	PEI ₁₈₋₁₉	10
Ethylendiamin		PEI ₂	10
Diethylentriamin		PEI ₃	10
Dipropylentriamin		PPI ₃	6.6
<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,3-propylendiamin		PMPI ₂	7.7
Propylendiamin		PPI ₂	10
kommerzielles Polyethylenimin		PEI _{komm}	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propylendiamin		PM ₂ PI ₂	9.8

Kinetische Untersuchungen

0.20 mL 0.01 M Salzsäure werden mit 0.40 mL TMOS innig verrührt. Zu dieser Kieselsäurelösung werden 16.00 mL der zu untersuchenden Aminlösung gegeben. Die Kondensation erfolgt bei 25 °C. In regelmäßigen Zeitintervallen wird mit Hilfe der Molybdatmethode (s. unten) die Konzentration an freier Kieselsäure bestimmt. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 3.2 schematisch skizziert.

Die anfängliche Konzentration der Kieselsäure in der Reaktion beträgt 0.163 mol/L. Die Konzentration der Aminlösung wird zwischen 1 mg/L und 1000 mg/L variiert. Zusätzlich wird der Säuregehalt der Reaktionslösung zwischen 2.17·10⁻⁴ mol/L und 1.21·10⁻⁴ mol/L

variiert. Tabelle 3.2 listet die untersuchten Amine sowie die verschiedenen eingestellten Reaktionsparameter auf.

Zusätzlich werden kinetische Messungen bei Zugabe von Phosphatsalzen durchgeführt. Als Phosphatquelle dient sowohl Natriumdihydrogenphosphat als auch Dinatriumhydrogenphosphat, das jeweils vor Beginn der Reaktion der Aminlösung zugesetzt wird. Eine Zusammenstellung dieser Ansätze ist Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Übersicht über die durchgeführten kinetischen Messreihen mit Phosphatzusatz.

Amin		Konz. der Aminlösung mg L ⁻¹	Phosphat	Phosphatkonz. mmol L ⁻¹	Puffer	
ohne Amin			NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	13.5, 40.4, 26.2	ohne, Acetat	
Polypropylenimin	P _n ≈ 12 - 13	PPI ₁₂₋₁₃	1, 20, 100	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	ohne
Polyethylenimin	P _n ≈ 8 - 9	PEI ₈₋₉	10, 100	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	26.3, 40.4	ohne, Acetat

Fällung von Kieselsäure

0.10 mL 0.01 M Salzsäure werden mit 0.20 mL TMOS innig verrührt. Zu dieser Kieselsäurelösung werden 8.00 mL der zu untersuchenden Amin-Phosphat-Lösung gegeben. Die innerhalb kurzer Zeit ausgefällte Kieselsäure wird durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Abbildung 3.3 skizziert den Reaktionsweg.

Tabelle 3.4: Übersicht der untersuchten Reaktionsparameter; die pH-Werte von 3.0 und 5.5 werden mit einem Malonatpuffer eingestellt, der pH-Wert von 4.7 mit einem Acetatpuffer.

Amin		Konzentration der Aminlösung mg/L	Phosphatquelle	Phosphatkonz. . mmol/L	pH-Wert	
Lupazol G 20	P _n ≈ 35	Lup G20	1000, 5000, 10000	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O	40.43	5.5, 3.0
Polyethylenimin	P _n ≈ 8.29	PEI ₈₋₉	100	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	39.90 - 201.83	ungepuffert
Polyethylenimin	P _n ≈ 43	PEI ₄₃	2000, 5000	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O	40.39	4.7, 5.5
Polypropylenimin	P _n ≈ 12.40	PPI ₁₂₋₁₃	20, 100	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	8.10 - 810.83	ungepuffert
Polypropylenimin	P _n ≈ 12.40	PPI ₁₂₋₁₃	5000	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O	40.45	4.7

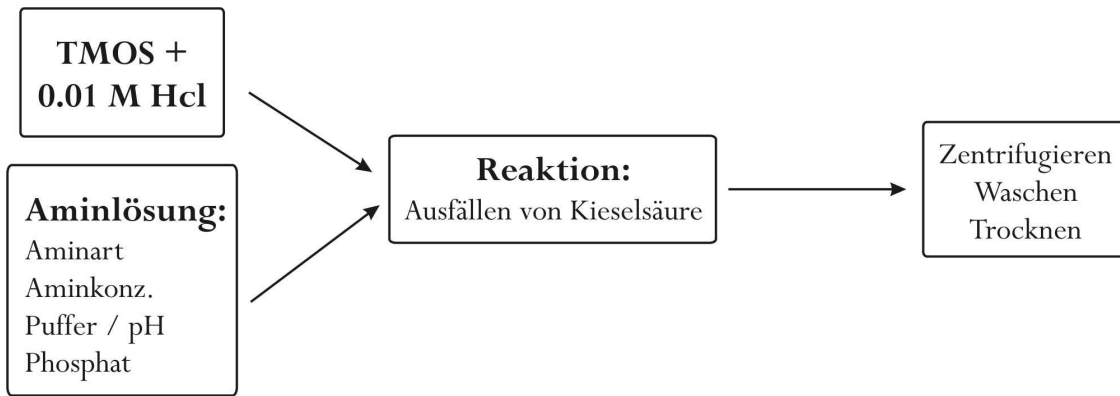


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Reaktionsweges. Eine aus Tetramethoxysilan und Salzsäure frisch bereitete Kieselsäurelösung wird mit einer das Polyamin enthaltenden Lösung vermischt. Die gefällte Kieselsäure wird zentrifugiert, gewaschen und getrocknet.

Die Konzentration der Kieselsäure beträgt 0.163 mol/L. Die Aminkonzentration sowie die Phosphatkonzentration werden variiert. Ferner wird der pH-Wert durch Verwenden von Acetat- (pH 4.7) oder Malonsäurepuffern (pH 3.0 bzw. pH 5.5) eingestellt. Es werden gepufferte und nicht gepufferte Ansätze mit Phosphatzusatz untersucht. Als Phosphatquelle dient sowohl Natriumdihydrogenphosphat als auch Dinatriumhydrogenphosphat. Eine Zusammenstellung der untersuchten Reaktionsparameter gibt Tabelle 3.4.

Die Molybdatmethode

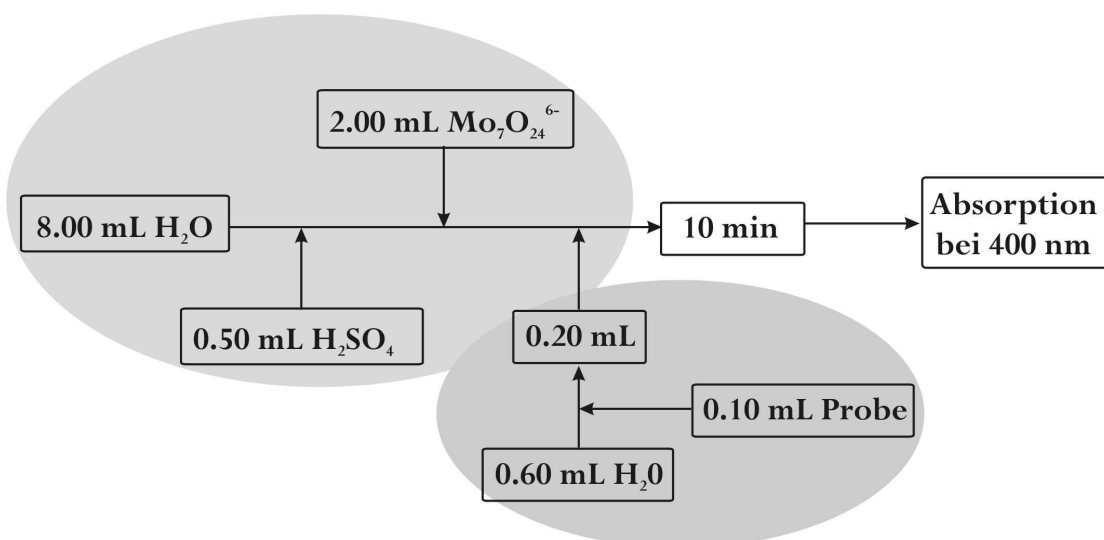


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Molybdatmethode.

Bei den kinetischen Untersuchungen wird die Konzentration der Kieselsäure photometrisch mit Hilfe einer molybdathaltigen Reagenzlösung bestimmt.

Die molybdathaltige Reagenzlösung wird aus 8.00 mL Wasser, 0.50 mL 1.5 M Schwefelsäure und 2.00 mL 0.3 M Ammoniumheptamolybdatlösung bereitet. 0.10 mL der kieselsäurehaltigen Probe werden mit 0.60 mL Wasser verdünnt, bevor 0.20 mL der verdünnten Probe zu dem Molybdatreagenz gegeben werden. Nach genau zehnmütiger Reaktion wird die Absorption der Molybdokieselsäurelösung bei 400 nm photometrisch bestimmt. (Abbildung 3.4)

Zur Berechnung der jeweiligen Kieselsäurekonzentration aus den Absorptionswerten wird eine Kalibrationsgerade aufgestellt. Auf der Grundlage der in Tabelle 3.5 angegebenen Werten wird folgende Gleichung erhalten:

$$[\text{Si}] = 180.11 \cdot A - 0.3566$$

[Si] Konzentration der freien Kieselsäure in mmol/L

A gemessene Absorption der Molybdosilicatlösung bei 400 nm

Tabelle 3.5: Die zur Kalibration herangezogenen Messwerte.

Kieselsäurekonz. / mmol/L	Absorption bei 400 nm			Mittelwert der Absorption
163.5	0.9072	0.9072	0.9059	0.910
	0.9086	0.9172	0.9098	
0.0	0.001	0.0015	0.0015	0.002
	0.0021	0.0026	0.0022	

3.2 Modellsysteme mit Alkylglycosiden

3.2.1 Synthese der Tenside

Die Synthese der Alkylglycoside erfolgt nach einer Vorschrift von Rosevear et al.⁷⁴ Abbildung 3.5 zeigt den Reaktionsverlauf.

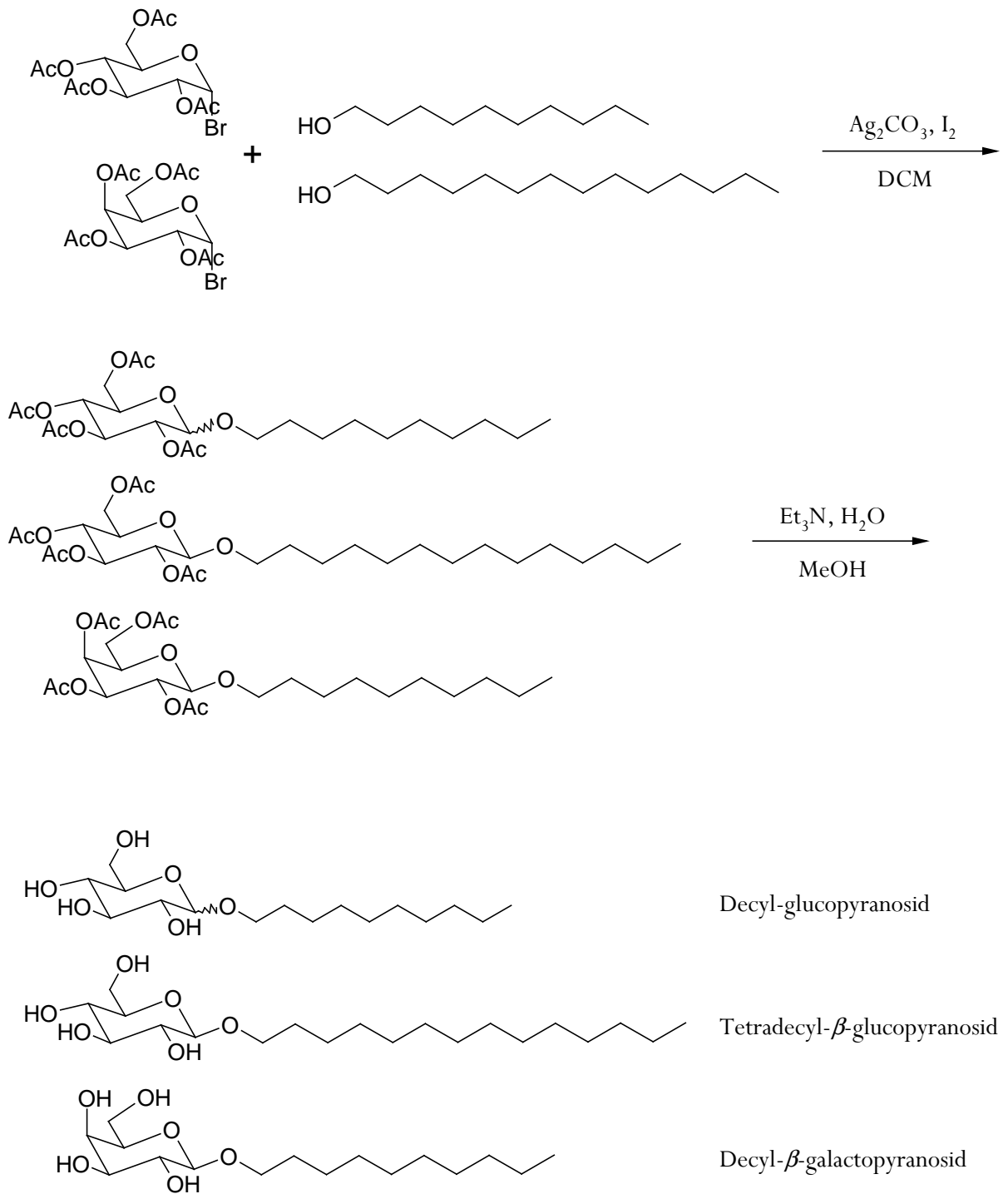


Abbildung 3.5: Synthese der Alkylglycoside.

Decylglucopyranosid

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten Dreihalskolben werden 290 mL DCM (Dichlormethan) und 7 mL (0.037 mol, 1.0 eq) 1-Decanol über 29 g Molsieb (3 Å) 48 h unter Rückfluss gehalten. Zu der erkalteten Lösung werden unter Rühren 14.8 g (0.037 mol, 1.0 eq) 2,3,4,6- α -Acetobromglucose, 5.4 g (0.020 mol, 0.5 eq) Silbercarbonat und 0.39 g (0.003 mol, 0.1 eq) Iod gegeben. Die Reaktionsapparatur wird gegen Licht abgedunkelt. Die bei Raumtemperatur erfolgende Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel abfiltriert und das Filtrat destilliert. Es verbleibt ein brauner, zäher Rückstand. Dieser wird in 116 mL Methanol, 38 mL Triethylamin und 38 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Das gereinigte Produkt wird mit Essigsäureethylester aufgenommen. Nach langsamem Entfernen des Esters erhält man einen weißen Feststoff.

Der Anteil der Isomeren Decyl- β -glucopyranosid und Decyl- α -glucopyranosid im Produkt wird mittels der ^1H NMR Daten bestimmt. Er variiert zwischen $\beta/\alpha = 100/0$ und $\beta/\alpha = 29/71$.

Ausbeute: 4.51 g (0.014 mol) entsprechen 38 % der theoretischen Ausbeute

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH_3 , 16), 1.26 (m, 14 H, CH_2 , 9-15), 1.61 (m, 2 H, CH_2 , 8), 3.29 (m, 1 H, CH, 5), 3.38 (t, 1 H, CH, 2), 3.53 (m, 2 H, OH + CH, 3), 3.62 (m, 2 H, CH_2 , 6), 3.85 (m, 3 H, CH_2 , 7 + CH, 4), 4.30 (d, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 1 H, β -CH), 4.50 (s, 1 H, OH), 4.87 (d, $^3\text{J} = 3.5$ Hz, 1 H, α -CH), 4.97 (s, 1 H, OH), 5.28 (s, 1 H, OH).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3356$ cm^{-1} (OH), 2921 (CH_2), 2851 (CH_2), 1750 (CO_2 aus der Luft), 1468, 1369, 1236, 1169, 1038, 895, 722, 643, 673.

Decyl- β -galactopyranosid

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten Dreihalskolben werden 290 mL DCM und 7 mL (0.037 mol, 1.0 eq) 1-Decanol über 29 g Molsieb (3 Å) 48 h unter Rückfluss gehalten. Zu der erkalteten Lösung werden unter Rühren 14.8 g (0.037 mol, 1.0 eq) 2,3,4,6- α -Acetobromgalactose, 5.4 g (0.020 mol, 0.5 eq) Silbercarbonat und 0.39 g (0.003 mol, 0.1 eq) Iod gegeben. Die Reaktionsapparatur wird gegen Licht abgedunkelt. Die bei Raumtemperatur erfolgende Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel abfiltriert und das Filtrat destilliert. Es verbleibt ein brauner,

zäher Rückstand. Dieser wird in 116 mL Methanol, 38 mL Triethylamin und 38 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Das gereinigte Produkt wird mit Essigsäureethylester aufgenommen. Nach langsamem Entfernen des Esters erhält man einen weißen Feststoff.

Der Anteil der Isomeren Decyl- β -galactopyranosid und Decyl- α -galactopyranosid im Produkt wird mittels der ^1H NMR Daten bestimmt. Er beträgt $\beta/\alpha = 100/0$.

Ausbeute: 1.99 g (0.004 mol) entsprechen 17 % der theoretischen Ausbeute

^1H NMR (400 MHz, MeOD): $\delta = 0.92$ (t, 3 H, CH_3 , 16), 1.33 (m, 14 H, CH_2 , 9-15), 1.64 (m, 2 H, CH_2 , 8), 3.33 (q, MeOH, Lösungsmittel), ~ 3.5 (m, 4 H, CH, 2-5), 3.75 (m, 2 H, CH_2 , 7), 3.85 (dd, 1 H, CH_2 , 6), 3.91 (m, 1 H, CH_2 , 6), 4.22 (d, $^3\text{J} = 7.4$ Hz, 1 H, β -CH, 1).

Tetradecyl- β -glucopyranosid

In einem ausgeheizten und mit Inertgas gespülten Dreihalskolben werden 4.28 g (0.020 mol, 1 eq) 1-Tetradecanol und 150 mL trockenes DCM über 14.0 g Molsieb (4 Å) vorgelegt und 48 h unter Rückfluss gehalten. Zu der erkalteten Lösung werden unter Rühren 7.0 g (0.017 mol, 1.0 eq) 2,3,4,6- α -Acetobromglucose, 2.59 g (0.009 mol, 0.5 eq) Silbercarbonat und 0.18 g (0.001 mol, 0.1 eq) Iod gegeben. Die Reaktionsapparatur wird gegen Licht abgedunkelt. Die bei Raumtemperatur erfolgende Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach einer Reaktionszeit von 33 h wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel abfiltriert und das Filtrat destilliert. Es verbleibt ein brauner, zäher Rückstand. Dieser wird in 60 mL Methanol, 20 mL Triethylamin und 20 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Das gereinigte Produkt wird mit Essigsäureethylester aufgenommen. Nach langsamem Entfernen des Esters erhält man einen weißen Feststoff.

Der Anteil der Isomeren Tetradecyl- β -glucopyranosid und Tetradecyl- α -glucopyranosid im Produkt wird mittels der ^1H NMR Daten bestimmt. Er beträgt $\beta/\alpha = 100/0$.

Ausbeute: 1.13 g (0.003 mol) entsprechen 15% der theoretischen Ausbeute

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3 , 20), 1.28 (m, 14 H, CH_2 , 9-19), 1.65 (m, 2 H, CH_2 , 8), 3.35-3.90 (m, H, $\text{CH}+\text{CH}_2$, 2-7), 4.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, $\beta\text{-CH}$, 1).

Säulenchromatographie

Als Säulenmaterial wird DOWEX 1X2 (bezogen von der Firma Serva oder der Firma ACROS) in der OH-Form verwendet. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus Essigsäureethylester p.a. und Methanol p.a. 1/1 (v/v). Nach der säulenchromatischen Reinigung des Produktes wird DOWEX 1X2 wieder in die OH-Form überführt. Das Material wird hierfür nacheinander mit 1 M Natronlauge, Wasser und Methanol p.a. gespült.

3.2.2 Grundlagen der Versuchsdurchführung

Bei den durchgeführten biomimetischen Reaktionen erfolgt die Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart eines Alkylglycopyranosids, welches als Bestandteil einer flüssigkristallinen Phase vorliegt. Als Kieselsäurequelle dient TMOS (Tetramethoxysilan), welches beim Vermengen mit dem wässrigen, flüssigkristallinen System hydrolysiert. Die dann folgende Kondensation der Kieselsäure erfolgt bei konstanter Temperatur. Ferner wird ein vorzeitiges Austrocknen des Reaktionsgemisches dadurch verringert, dass in einem abgeschlossenen Reaktionsraum gearbeitet wird und eine gesättigte Glucoselösung für eine ausreichend hohe Feuchtigkeit im Reaktionsraum sorgt. Abbildung 3.6 veranschaulicht die Syntheseschritte.

Es soll der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Ausbildung ausgeprägter Morphologien untersucht werden. Hierfür wird neben der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung der flüssigkristallinen Phase auch das Tensid selbst modifiziert. So wird die Länge der Alkylkette von zehn auf vierzehn erhöht und die Kopfgruppe variiert (Glucopyranosid und Galactopyranosid). Ferner werden beim Decyl-glucopyranosid das α -Isomer und das β -Isomer in verschiedenen Verhältnissen zueinander eingesetzt.

Die Reaktionszeit beträgt einen Tag. Die Proben werden anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung der Organik werden die getrockneten Proben aufgearbeitet, hierbei kommen verschiedene Methoden zum Einsatz (s. Kapitel 5.2).

Die aus den biomimetischen Ansätzen erhaltenen Proben werden mittels Rasterelektronenmikroskopie, Infrarot-Spektroskopie, Sorptionsmessungen oder NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für diese analytischen Methoden ist teilweise eine vorherige Entfernung der Organik aus den Proben erforderlich.

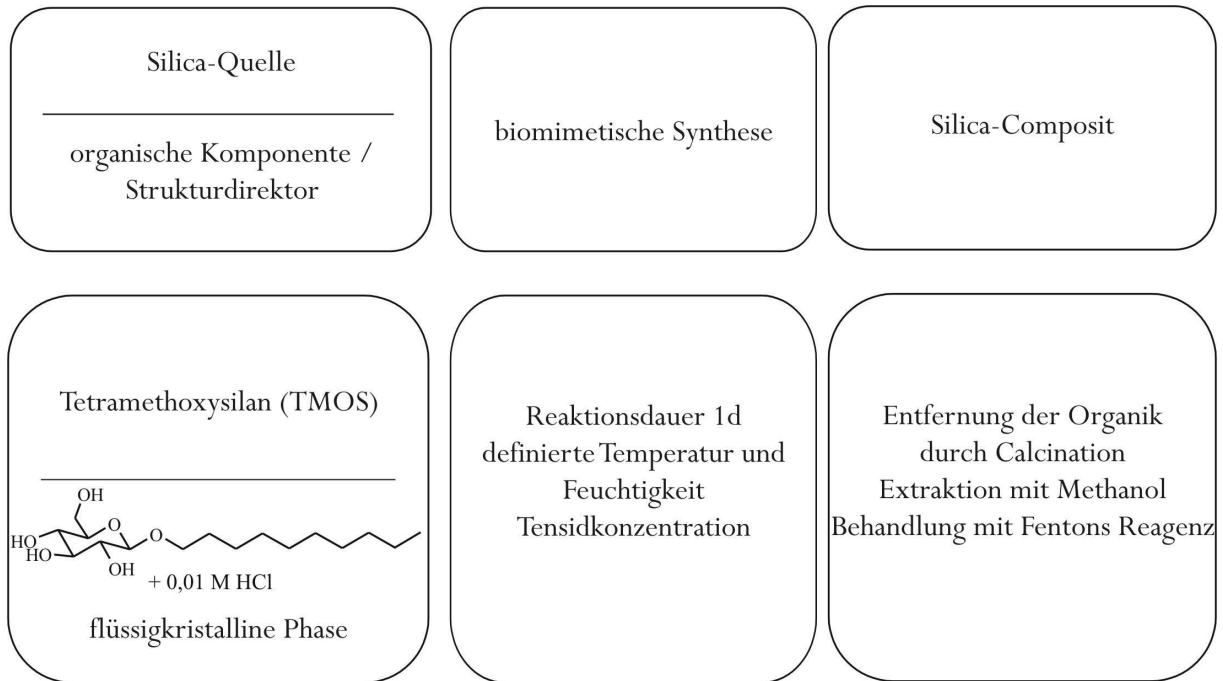


Abbildung 3.6: Reaktionsschema der biomimetischen Synthese; Silica-Quelle und flüssigkristalline Phase werden vermengt und zur Reaktion gebracht; das so erhaltene Komposit wird zur Entfernung der organischen Komponente calciniert, mit Methanol extrahiert oder mit Fentons Reagenz behandelt.

Zusätzlich zu den biomimetischen Reaktionen werden die flüssigkristallinen Systeme Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure und Tetradcyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

Die flüssigkristalline Phase

Das Tensid (Alkylglycopyranosid) wird mit der für die gewünschte Zusammensetzung notwendigen Menge an 0.01 M Salzsäure vermengt. Im Fall des Decylglucopyranosids bildet sich bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden eine klare, flüssigkristalline Phase aus. Ihre Ausbildung kann durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden. Das Tetradecyl- β -glucopyranosid und das Decyl- β -galactopyranosid bilden die flüssigkristallinen Phasen erst bei erhöhter Temperatur aus.

Für die Charakterisierung der flüssigkristallinen Systeme des Decyl- β -galactopyranosids und des Tetradecyl- β -glucopyranosids mittels Röntgendiffraktometrie werden Tensid und Salzsäure vermengt und das Gemisch auf den Probenträger des Diffraktometers gegeben. Die röntgendiffraktometrischen Messungen erfolgen an einem θ - θ -Diffraktometer der Firma STOE, welches mit einem Szintillationszählrohr und einer temperierbaren, abgeschlossenen Probenkammer ausgerüstet ist. Um ein Austrocknen der Proben während der Messreihe zu

verhindern, befindet sich in der abgeschlossenen Probenkammer des Diffraktometers neben der Probe ein Gefäß mit gesättigter Glucoselösung bzw. Wasser. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erfolgen über einen Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C. Nach einer anfänglichen Messung bei 25 °C wird die Temperatur zunächst auf 45 °C bzw. 50 °C erhöht und dann schrittweise wieder gesenkt. Vor jeder Messung wird die Temperatur für mindestens 15 bis 40 Minuten konstant gehalten, um dem System aus Tensid und Salzsäure nach der Heizphase die Möglichkeit zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase zu geben. Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messreihen.

Die Kondensation der Kieselsäure

Die biomimetischen Synthesen werden bei definierter Zusammensetzung des Flüssigkristalls und definierter Reaktionstemperatur durchgeführt. Als Reaktionstemperatur werden 37 °C sowie 42 °C, 45 °C oder 50 °C gewählt. Die verwendeten Zusammensetzungen des Flüssigkristalls liegen zwischen 50/50 und 70/30 (jeweils (m/m) Tensid/0.01 M Salzsäure).

Tabelle 3.6: Übersicht der untersuchten Systeme bestehend aus tensidhaltigem Flüssigkristall und Tetramethoxysilan; Gluc₁₀: Decylglucopyranosid, β -Gal₁₀: Decyl- β -galactopyranosid, β -Gluc₁₄: Tetradecyl- β -glucopyranosid, β/α : Verhältnis der beiden Stereoisomeren des Alkylglycosids zueinander.

Tensid	Verhältnis β/α	Zusammensetzung des Flüssigkristalls	Reaktionstemperatur
Gluc ₁₀	100/0	60/40, 65/35, 70/30	37°C
	29/71	60/40, 65/35, 70/30	37°C
	84/16	60/40, 65/35, 70/30	37°C
	60/40	60/40, 65/35	37°C
	87/13	70/30	37°C
	83/17	70/30	37°C
β -Gluc ₁₀ (gekauft)	100/0	60/40	37°C
β -Gal ₁₀		60/40	37°C, 42°C
		50/50, 60/40, 65/35	37°C
	100/0	50/50	37°C
	100/0	30/70	37°C, 44°C
β -Gluc ₁₄	100/0	60/40, 65/35, 70/30	40°C, 45°C, 50°C

Zu dem aus Tensid und der entsprechenden Menge 0.01 M Salzsäure bestehenden Flüssigkristall wird eine zum Wassergehalt stöchiometrische Menge TMOS (Tetramethoxysilan) gegeben. Beides wird innig verrührt und die Reaktionsmischung auf eine Petrischale gegeben. Die Größe der Petrischale wird so gewählt, dass sich die Reaktionsmischung weit ausbreiten kann und eine große Oberfläche entsteht. Dies ermöglicht das Verdunsten des während der Reaktion gebildeten Methanols. Die Proben werden während der Reaktion in einem mit einer Heizschlange versehenen Exsikkator temperiert. Eine wässrige, an Glucose gesättigte Lösung verhindert das vorzeitige Austrocknen der Proben. Bei einer Reaktionstemperatur von 42 °C und höher kann die Reaktion aufgrund der erhöhten Temperatur nicht mehr im Exsikkator durchgeführt werden. Die Reaktion erfolgt hier in einem entsprechend temperierten Umluftofen. Hierfür wird die Petrischale mit der Reaktionsmischung gemeinsam mit der wässrigen Glucoselösung in einer sorgfältig abgedeckten Kristallisierschale platziert.

Entfernung der Organik

Nach der biomimetischen Kondensation der Kieselsäure wird ein aus Alkylglycopyranosid und Kieselsäure bestehendes Komposit erhalten. Für die Charakterisierung dieses Produkts – insbesondere für die Untersuchung der Morphologie im Rasterelektronenmikroskop und der Sorptionsmessungen – ist es notwendig, die im Komposit enthaltene Organik zu entfernen. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen. In dieser Arbeit wird die Organik durch Calcination, durch Behandlung mit Fentons Reagenz (Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)sulfat) oder durch Extraktion mit Methanol entfernt:

- Die Calcination erfolgt für 2 h bei 600°C und ist aufgrund der sehr hohen Temperatur nicht den milden Aufarbeitungsmethoden zu zuordnen.
- Bei der Behandlung mit Fentons Reagenz wird die Probe (ca. 100 mg) im Eisbad mit ca. 5 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Spatelspitze Eisen(II)sulfatheptahydrat versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 d bei Raumtemperatur wird die überstehende Lösung entfernt und der Bodensatz erneut mit dem Reaktionsgemisch aus Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat versetzt. Nach vier Tagen wird die Reaktion beendet, der Bodensatz mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

- Für die Extraktion mit Methanol wird eine Soxhlet-Apparatur verwendet. Für 200 mg der Probe werden ca. 50 mL Methanol p.a. eingesetzt. Die Extraktion wird nach vier Tagen beendet und der Rückstand mit wenig Methanol p.a. gewaschen und getrocknet.

Hierbei sind die milden Methoden bei gemäßigten Reaktionsbedingungen zu bevorzugen, da hier eine Veränderung der Probe durch die beispielsweise bei erhöhter Temperatur erfolgende Kondensation wesentlich geringer ist.

Charakterisierung der Proben

Stickstoff Sorptionsmessungen werden mit Proben durchgeführt, bei denen die Organik mit den oben beschriebenen Methoden entfernt wurde. Vor der Messung werden die Proben ausgeheizt. Dieser Vorgang erfolgt bei einer Temperatur von 40 °C bzw. von 200 °C im Fall der calcinierten Proben. Die eigentliche Messung erfolgt an einem Gerät des Typs Autosorb 1 der Firma Quantachrome. Aus den Daten der aufgenommenen 7-Punkt-BET-Isothermen werden mittels der Methode nach Barrett, Joiner und Halenda, welche für mesoporöse Materialien geeignet ist, die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenweitenverteilung ermittelt.

Die Aufnahmen der Infrarot-Spektren erfolgt in Transmission mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer des Typs IFS 25 der Firma Bruker. Die Proben werden als KBr-Pressling gemessen. Es werden sowohl die getrockneten Komposite als auch die aufgearbeiteten Proben untersucht.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden die aufgearbeiteten Proben auf einem Probenträger aus Aluminium im Vakuum mit Gold bedampft. Die Untersuchungen erfolgen an einem Gerät des Typs SL 30 der Firma Philips. Einige Proben werden zusätzlich an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop des Typs JOEL 6700F untersucht. Hierfür wird die aufgearbeitete Probe ohne weitere Behandlung auf einen Probenträger aus Graphit gebracht.

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen erfolgen an einem Fourier-Transformations-NMR-Spektrometer des Typs MSL 200 der Firma Bruker. Die Spektren werden nach dem high power decoupling-Verfahren (HPDEC-Verfahren) aufgenommen.

Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen erfolgen an einem mit einer Kleinbildkamera des Typs MC 80 ausgerüsteten Mikroskop des Typs Axiolab der Firma Zeiss. Es werden handelsübliche Kleinbildfilme 200 ASA verwendet.

Stereoselektive Adsorption

200.54 mg (+)-Glucose und 200.59 mg (-)-Glucose werden in 20 mL Wasser gelöst. Die zu untersuchende Probe wird mit der Glucoselösung versetzt und das Gemisch geschüttelt. Nach 24 h wird die überstehende Glucoselösung abgenommen und ihr optischer Drehwert in einem Polarimeter bei Raumtemperatur gemessen. Die eingesetzten Probenmengen können Tabelle 3.7 entnommen werden.

Tabelle 3.7: In den Adsorptionsversuchen eingesetzte Probenmengen; angegeben ist das in der biomimetischen Synthese verwendete Tensid mit dem Isomerenverhältnis, die im Adsorptionsversuch eingesetzte Probenmenge und die Menge der Glucoselösung

Probe		Probenmenge mg	Glucoselösung mL
verwendetes Tensid	Verhältnis β/α		
β -Gluc ₁₀ (gekauft)	100/0	94.3	4.00
	100/0	89.5	4.00
Gluc ₁₀	83/17	14.1	2.00
KS 60		91.2	4.00

4 Modellsysteme mit Polyaminen

4.1 Kinetische Untersuchungen zum Einfluss linearer Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure

In diesem Abschnitt sollen die mittels der Molybdatmethode erhaltenen Ergebnisse zur Kinetik der Kieselsäurekondensation in Gegenwart verschiedener Amine dargestellt und diskutiert werden. Verschiedene Parameter wie Polymerisationsgrad, Konzentration oder Struktur (linear, verzweigt) der Polyamine (und damit auch das Verhältnis primärer, sekundärer und tertiärer Aminogruppen im Molekül) wurden variiert und ihr Einfluss wird hier diskutiert.

Um ein von der jeweiligen Kinetik bzw. Reaktionsordnung der Kondensation unabhängiges Maß für die Kondensationsgeschwindigkeit zu haben, wird die Halbwertszeit gewählt. Sie gibt an, in welcher Zeit sich die anfängliche Konzentration der freien Kieselsäure halbiert hat. Eine geringere Halbwertszeit ist daher gleichbedeutend mit einer höheren Kondensationsgeschwindigkeit.

4.1.1 Verschiedene die Kondensation beeinflussende Parameter

Vergleich zwischen linearen und verzweigten Polyaminen

Der Verlauf der Kondensation der Kieselsäure ändert sich in Gegenwart linearer Polyamine zugunsten einer schnelleren Abnahme an freier Kieselsäure, also in Richtung einer schnelleren Kondensation und damit geringeren Halbwertszeit. Abbildung 4.1 vergleicht lineare Polyethylenimine und Polypropylenimine mit einem kommerziellen Polyethylenimin. Während das kommerzielle Polyethylenimin kaum einen Einfluss auf die Halbwertszeit zeigt, ist beim linearen Polyethylenimin und Polypropylenimin eine deutliche Beschleunigung der Kondensation im Vergleich zum System ohne Aminzusatz zu verzeichnen und die

	Halbwertszeit / min
ohne Amin	178 ± 2
verzweigtes PEI	139 ± 2
PPI ₁₂₋₁₃	74 ± 2
PEI ₈₋₉	25 ± 2

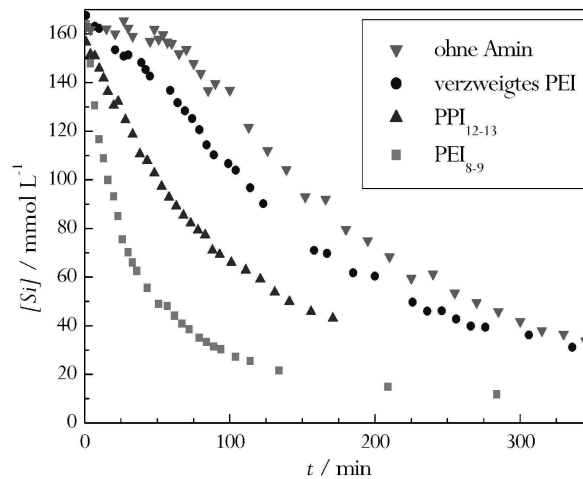


Abbildung 4.1: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart linearer sowie hochmolekularer verzweigter Polyamine; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation ist in Gegenwart linearer Polyethylen- und Polypropylenimine schneller als in Gegenwart des hochmolekularen verzweigten Polyethylenimins, links: Halbwertszeiten der Kondensation in Gegenwart der verschiedenen Polyamine.

Halbwertszeit ist deutlich geringer. Der Unterschied zwischen linearem und kommerziellem Polyethylenimin hat folglich einen Einfluss. Das kommerzielle Polyethylenimin wird durch radikalische Polymerisation synthetisiert. Dies hat zum einen zur Folge, dass der Polymerisationsgrad nicht genau eingestellt werden kann und im Produkt nicht einheitlich ist, sondern Schwankungen unterliegt. Zum anderen ist das kommerzielle Polyethylenimin verzweigt und nicht linear, besitzt also eine deutlich andere Architektur. Ferner weist das kommerzielle Polyethylenimin einen deutlich höheren Polymerisationsgrad auf. Die speziell synthetisierten linearen Polyamine unterscheiden sich also im Aufbau deutlich vom kommerziellen Polyethylenimin, was sich auch im Verhalten bei der Kieselsäurekondensation widerspiegelt.

Konzentration der Polyamine

Durch eine erhöhte Konzentration der Polyamine kann die Kondensation weiter beschleunigt werden. Abbildung 4.2 zeigt dies am Beispiel eines Polypropylenimins mit einem Polymerisationsgrad von $P_n \approx 12 - 13$.

	Halbwertszeit / min
ohne Amin	178 ± 2
1 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	100 ± 2
10 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	74 ± 2
100 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	13 ± 2
1000 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	< 1

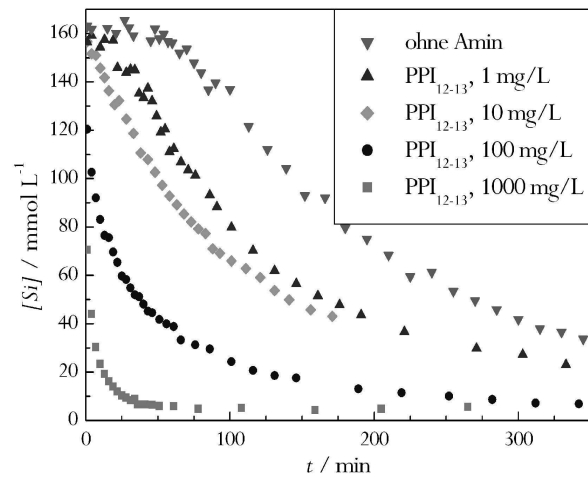


Abbildung 4.2: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart des linearen Polypropylenimins mit $P_n \approx 12-13$ in unterschiedlichen Konzentrationen; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation erfolgt mit zunehmender Konzentration des Polypropylenimins schneller; links: die Halbwertszeiten der Kondensation in Gegenwart der unterschiedlichen Polyaminkonzentrationen.

Polymerisationsgrad

Ein Vergleich von Polyethyleniminen bzw. Polypropyleniminen, die sich lediglich in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden, zeigt, dass auch hier ein Einfluss auf die Halbwertszeit der Kieselsäure besteht. Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 vergleichen Polyethylenimine und Polypropylenimine unterschiedlichen Polymerisationsgrades und zeigt

	Halbwertszeit / min
ohne Amin	178 ± 2
PEI ₁₈₋₁₈	72 ± 2
PEI _{8,9}	25 ± 2
PEI ₃ (Diethylentriamin)	4 ± 2
PEI ₂ (Ethylendiamin)	5 ± 2

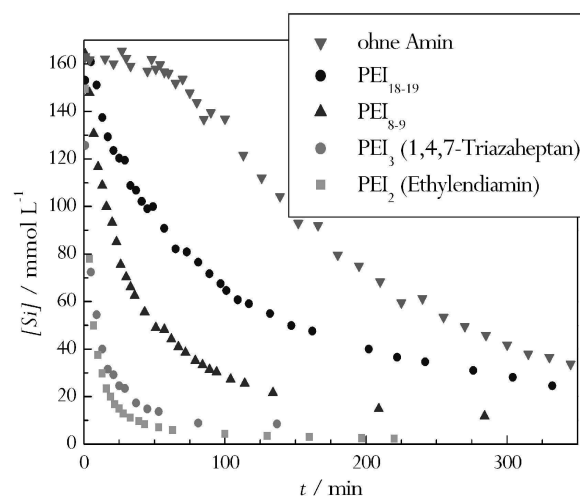


Abbildung 4.3: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von linearen Polyethyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation erfolgt bei kürzerkettigen Polyethyleniminen deutlich schneller; links: Halbwertszeiten der Kondensation in Gegenwart von Polyethyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad.

	Halbwertszeit / min
ohne Amin	178 ± 2
PPI ₁₂₋₁₃	74 ± 2
PPI ₆	25 ± 2
PPI ₃ (Dipropylentriamin)	4 ± 2
PPI ₂ (Propylendiamin)	5 ± 2

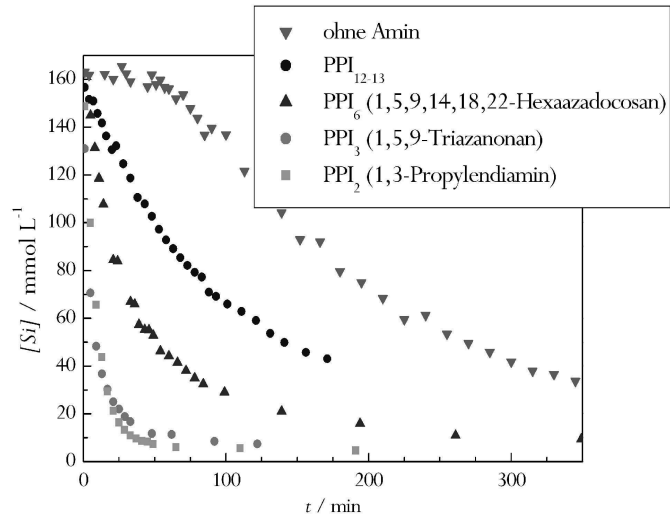


Abbildung 4.4: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von linearen Polypropyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation erfolgt bei kürzerkettigen Polypropyleniminen deutlich schneller; links: Halbwertszeiten der Kondensation in Gegenwart von Polypropyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad.

in beiden Fällen, dass sich die Halbwertszeit mit abnehmender Kettenlänge der Polyamine verringert. Dieses Verhalten kann über einen weiten Bereich des Polymerisationsgrades beobachtet werden. Der untersuchte Bereich reicht von $P_n \approx 18 - 19$ bis hin zum Dipropylentriamin bzw. dem Propylendiamin und dem Ethylendiamin, denen formal ein Polymerisationsgrad von $P_n = 3$ bzw. $P_n = 2$ zugeordnet werden kann. Für die aus den Diatomeen isolierten Polyamine liegt der Polymerisationsgrad zwischen 8 und 22, für die Polyaminseitenketten der Silaffine liegt er bei 10. Für den Bereich des Polymerisationsgrades, wie er in den Diatomeen zu finden ist, wäre auf der Basis dieser Untersuchungen also eine mittlere Kondensationsgeschwindigkeit zu erwarten.

Methylierungsgrad der Aminogruppen

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Polyaminen tragen die Aminogruppen der natürlichen Polyamine aus den Diatomeen Methylgruppen. Untersuchungen der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart nicht methylierter und methylierter linearer Polyamine zeigen, dass auch die Methylierung der Aminogruppen einen Einfluss auf die Halbwertszeit der Kieselsäurekondensation hat, wie Abbildung 4.5 entnommen werden kann. Polyamine mit methylierten Aminogruppen verursachen eine größere Halbwertszeit als solche ohne Methylgruppen. Besonders deutlich ist der Unterschied beim Polyethylenimin, während er beim Polypropylenimin schwächer ausfällt. Dieses Verhalten zeigen auch kurze Amine wie

	Halbwertszeit / min
Propylendiamin	5 ± 2
Dimethylpropylendiamin	13 ± 2
Tetramethylpropylendiamin	20 ± 2

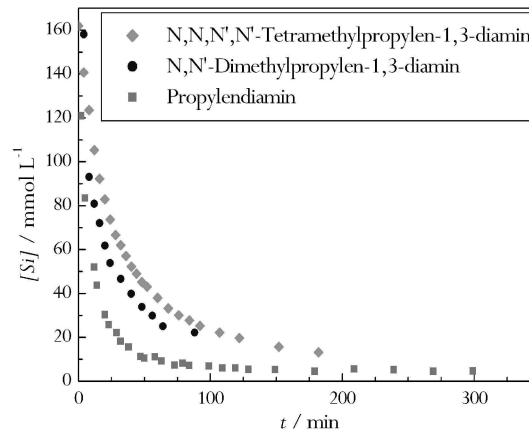


Abbildung 4.6: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Propylendiamin und dessen methylierten Derivaten; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure ist in Gegenwart der methylierten Derivate Dimethylpropylendiamin und Tetramethylpropylendiamin langsamer als in Gegenwart des nicht methylierten Propylendiamins; links: Halbwertszeiten der rechts aufgeführten Reaktionen.

	Halbwertszeit / min
PMPI ₁₂₋₁₃	117 ± 2
PPI ₁₂₋₁₃	74 ± 2
PMEI _{8,9}	91 ± 2
PEI _{8,9}	25 ± 2

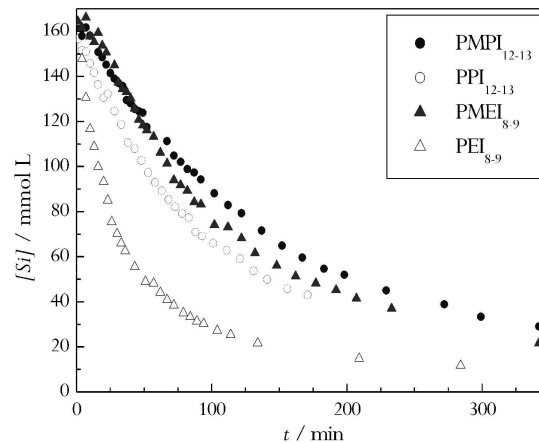
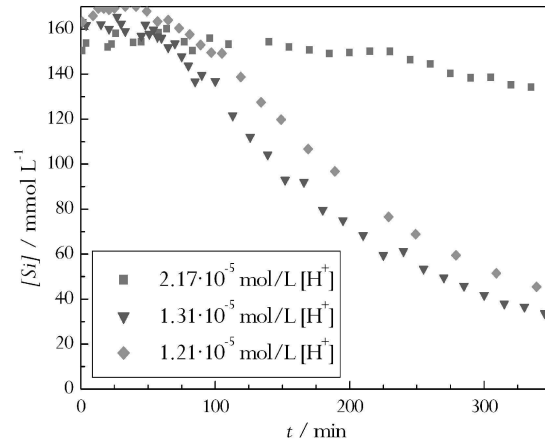


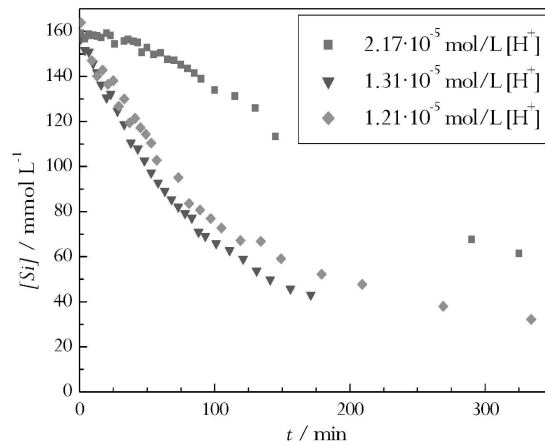
Abbildung 4.5: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart nicht methylierter und methylierter linearer Polyamine; rechts: die Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation erfolgt in Gegenwart methylierter Polyamine langsamer als in Gegenwart nicht methylierter Polyamine; links: Halbwertszeiten der Kondensation in Gegenwart nicht methylierter und methylierter Polyamine.

Propylendiamin. Die methylierten Derivate Dimethylpropylendiamin (*N,N'*-Dimethyl-1,3-propylendiamin) und Tetramethyl-propylendiamin (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propylendiamin) führen bei konstanter Konzentration der Aminogruppen zu einer größeren Halbwertszeit als das nicht methylierte Propylendiamin. (s. Abbildung 4.6)

	Halbwertszeit / min
$[H]^+$: $2.17 \cdot 10^{-4}$ mol/L	nicht bestimmt
$[H]^+$: $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L	178 ± 2
$[H]^+$: $1.21 \cdot 10^{-4}$ mol/L	217 ± 2



	Halbwertszeit / min
$[H]^+$: $2.17 \cdot 10^{-4}$ mol/L	248 ± 2
$[H]^+$: $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L	74 ± 2
$[H]^+$: $1.21 \cdot 10^{-4}$ mol/L	88 ± 2



	Halbwertszeit / min
$[H]^+$: $2.17 \cdot 10^{-4}$ mol/L	239 ± 2
$[H]^+$: $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L	13 ± 2
$[H]^+$: $1.21 \cdot 10^{-4}$ mol/L	21 ± 2

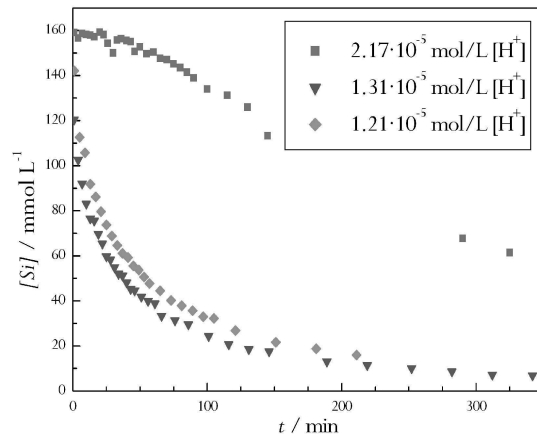


Abbildung 4.7: Kondensationsverlauf der Kieselsäure bei unterschiedlichen Säuregehalten der Reaktionslösung sowie die zugehörigen Halbwertszeiten; oben: Kondensation bei unterschiedlichen Säuregehalten ohne Aminzusatz; mitte: Kondensation bei unterschiedlichen Säuregehalten in Gegenwart von 10 mg/L Polypropylenimin mit $P_n \approx 12-13$; unten: Kondensation bei unterschiedlichen Säuregehalten in Gegenwart von 100 mg/L Polypropylenimin mit $P_n \approx 12-13$.

Der Säuregehalt der Reaktionslösung

Der Säuregehalt der Reaktionslösung kann mit Hilfe von verdünnter Salzsäure eingestellt werden. Wie zu erwarten verläuft die Kondensation in einer aminfreien Lösung bei einem Säuregehalt von $2.17 \cdot 10^{-4}$ mol/L langsamer als bei einem Gehalt von $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L und die Halbwertszeit der freien Kieselsäure verringert sich. Dies trifft auch für die Kondensation in Gegenwart von Polyaminen zu. (Abbildung 4.7) Die Säuregehalte von $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L und $1.21 \cdot 10^{-4}$ mol/L liegen sehr dicht beieinander, so dass hier, wie zu erwarten, nur ein kleiner Unterschied in den Halbwertszeiten festzustellen ist. Da die Halbwertszeit ein Maß für die Kondensationsgeschwindigkeit ist, bedeutet dies, dass der generelle Zusammenhang zwischen Kondensationsgeschwindigkeit und dem pH-Wert der Reaktionslösung in Gegenwart der untersuchten Amine unverändert bleibt.

Der tatsächliche pH-Wert der Reaktionslösung

Der Säuregehalt der Reaktion gibt nicht automatisch Auskunft über den tatsächlichen pH-Wert der Reaktionslösung. Da Amine basische Verbindungen darstellen und die Kieselsäure eine wenn auch schwache Säure ist, haben beide einen Einfluss auf den tatsächlichen pH-Wert der Reaktionslösung. Die Gegenüberstellung der Halbwertszeit mit dem tatsächlichen pH-Wert der Reaktionslösung eröffnet überraschend einfache Zusammenhänge.

Die pH-Werte der Reaktionslösungen in Gegenwart von verschiedenen Polyaminen sind zusammen mit den Halbwertszeiten in Abbildung 4.8 gegenübergestellt. Wie erwähnt führen

	pH-Wert	Halbwertszeit / min
PMEI _{8,9}	4.5 ± 0.2	91 ± 2
PMPI ₁₂₋₁₃	4.6 ± 0.2	117 ± 2
PEI _{8,9}	5.2 ± 0.2	25 ± 2
PPI ₆	5.3 ± 0.2	25 ± 2
Propylendiamin	6.0 ± 0.2	5 ± 2
Ethylendiamin	6.0 ± 0.2	5 ± 2

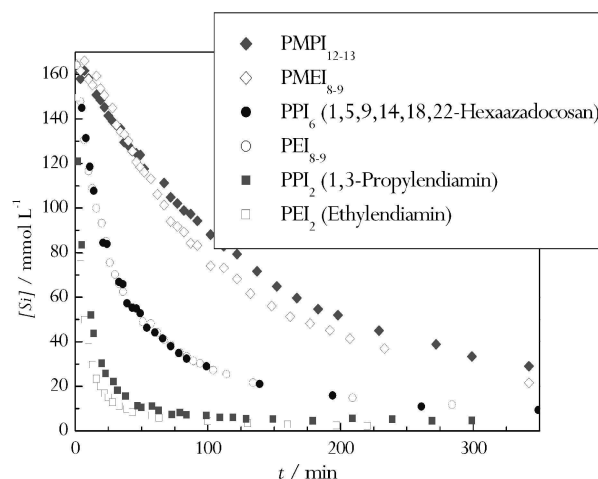


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung von Halbwertszeit der Kieselsäurekondensation und pH-Wert der Reaktionslösung; rechts: Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation; links: pH-Werte und Halbwertszeiten der rechts gezeigten Kondensationsverläufe; nicht methylierte und besonders sehr kurzkettige Polyamine führen zu einem höheren pH-Wert der Reaktionslösung und gleichzeitig zu einer geringeren Halbwertszeit.

	pH-Wert	Halbwertszeit / min
10^{-5} M NaOH	4.6 ± 0.2	70 ± 2
10 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	4.7 ± 0.2	74 ± 2
100 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	5.0 ± 0.2	13 ± 2
10^{-4} M NaOH	5.2 ± 0.2	13 ± 2
1000 mg/L PPI ₁₂₋₁₃	5.8 ± 0.2	< 1
10^{-3} M NaOH	6.5 ± 0.2	< 1

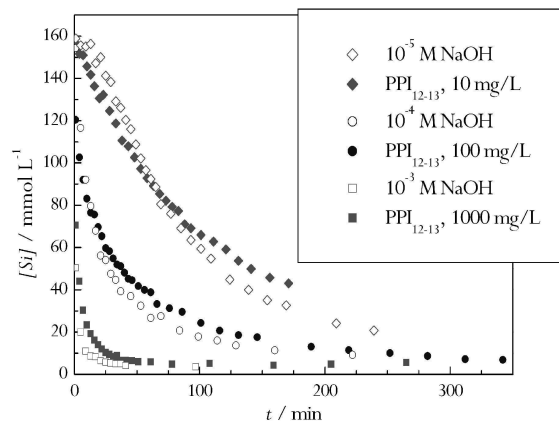
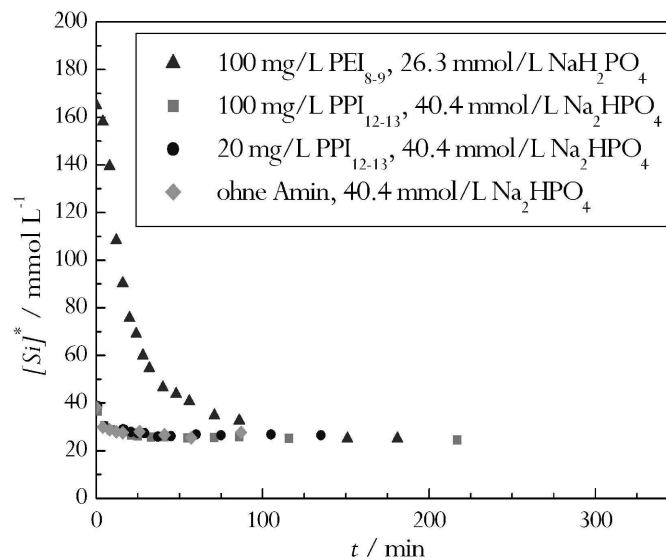


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung von Polyaminkonzentration und pH-Wert der Reaktion; rechts: Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation; links: pH-Werte und Halbwertszeiten der rechts gezeigten Kondensationsverläufe; bei einer höheren Konzentration des Polyamins kommt es mit dem erhöhten pH-Wert der Reaktionslösung zu einer geringeren Halbwertszeit; bei der Kondensation ohne Aminzusatz, aber ähnlichem, mit Hilfe von Natronlauge eingestelltem, pH-Wert der Reaktionslösung tritt das gleiche Ergebnis ein.

die methylierten Polyamine zu einer größeren Halbwertszeit als die nicht methylierten Polyamine oder die kurzen Amine. Diese Reaktionen finden aber auch bei unterschiedlichen pH-Werten der Reaktionslösungen statt. Für die methylierten Polyamine ist dabei mit 4.5 der niedrigste pH-Wert zu verzeichnen, während er bei den kurzen Aminen Ethylendiamin und Propylendiamin mit 6.0 am höchsten liegt. Das heißt, dass mit der Erhöhung des pH-Wertes auch eine Verringerung der Halbwertszeit einhergeht. Dies ist wiederum ein Zusammenhang, der für die Kondensation der Kieselsäure allgemein bekannt ist.

Der Zusammenhang zwischen Halbwertszeit bzw. Kondensationsgeschwindigkeit und pH-Wert des Reaktionsgemisches zeigt sich auch, wenn Reaktionen, die mit verschiedenen Aminkonzentrationen durchgeführt wurden, miteinander verglichen werden. Abbildung 4.9 gibt eine Gegenüberstellung von Aminkonzentration und pH-Wert für das Polypropylenimin mit $P_n \approx 12 - 13$. Auch hier geht die Verringerung der Halbwertszeit bzw. die Erhöhung der Kondensationsgeschwindigkeit einher mit einer Erhöhung des pH-Wertes der Reaktionslösung.

Abbildung 4.9 gibt schließlich auch einen direkten Vergleich der Halbwertszeit von Systemen mit Aminzusatz und solchen ohne Aminzusatz, bei denen ein ähnlicher pH-Wert durch Zugabe entsprechender Mengen an Natronlauge eingestellt wurde. Es zeigt sich, dass bei ähnlichem pH-Wert die Halbwertszeit unabhängig ist von der Gegenwart eines Polyamins.



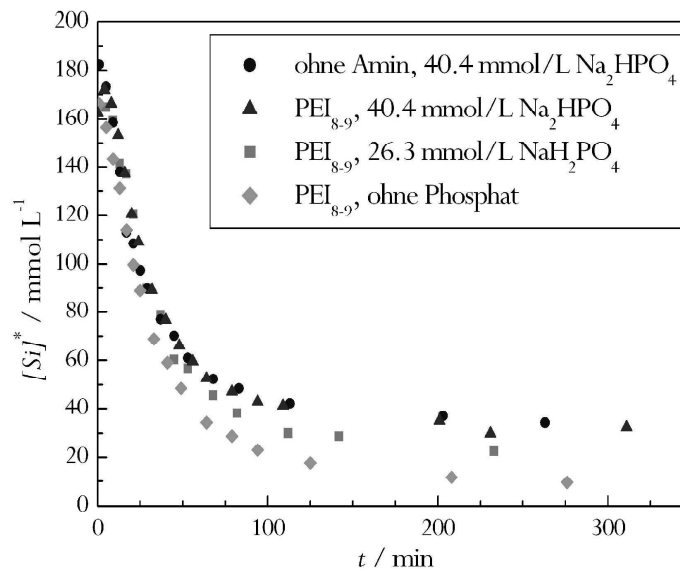
Amin	Phosphatquelle	Phosphatkonz. / mmol L ⁻¹	pH-Wert	Halbwertszeit / min
PPI ₁₂₋₁₃ 100 mg/L	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	7.7 ± 0.2	< 1
PPI ₁₂₋₁₃ 20 mg/L	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	7.6 ± 0.2	< 1
ohne Polyamin	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	7.6 ± 0.2	< 1
PEI _{8,9} 100 mg/L	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O	26.3	5.0 ± 0.2	18 ± 2

Abbildung 4.10: Kondensationsverlauf mit Zusatz von Phosphationen bei unterschiedlichen pH-Werten der Reaktionslösung; oben: Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation; unten: Phosphatquelle, pH-Wert der Reaktionslösung und Halbwertszeit der oben gezeigten Kondensationsverläufe; bei einem sehr hohen pH-Wert der Reaktionslösung tritt eine auch sehr kurze Halbwertszeit auf.

Auswirkungen von Phosphat auf die Kinetik

Durch Zugabe von Phosphat zur Reaktion ändert sich die Halbwertszeit als Maß der Kondensationsgeschwindigkeit nur, wenn auch der pH-Wert der Reaktion verändert wird. Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der Kondensation bei Zugabe unterschiedlicher Phosphatsalze. Die Zugabe von Dinatriumhydrogenphosphat führt zu einer extrem stark beschleunigten Kondensation und damit zu einer sehr geringen Halbwertszeit der Kieselsäure bei einem pH-Wert von 7.6. Bei Zugabe von Natriumdihydrogenphosphat liegt der pH-Wert bei 5.0 und die Halbwertszeit ist deutlich größer. Dieses Verhalten von Halbwertszeit bzw. Kondensationsgeschwindigkeit und pH-Wert der Kondensation entspricht dem für die

Kondensation allgemein bekannten Zusammenhang und wird auch in Gegenwart von Polyaminen ohne Phosphatzusatz gefunden. Wird der pH-Wert durch Verwendung eines Puffers konstant gehalten, wie es im Fall der in Abbildung 4.11 dargestellten Kurven gezeigt ist, tritt keine Veränderung der Halbwertszeit auf. Sowohl mit als auch ohne Phosphatzusatz treten ähnliche Kondensationsverläufe auf. Hier ist folglich kein Einfluss durch Phosphat festzustellen. Im späteren Bereich der Kondensation ist jedoch eine Abweichung der Kurven voneinander festzustellen. Die Kurven der Reaktionen, die in Gegenwart von Phosphat abliefen, scheinen eine höhere Endkonzentration an freier Kieselsäure anzuzeigen. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch das Phosphat durch die Molybdat-Methode mit erfasst wird. Wie in Kapitel 2.3 bereits erläutert, beeinträchtigt es daher die Anwendbarkeit der Molybdatmethode.



Amin	Phosphatquelle	Phosphatkonz. / mmol L ⁻¹	pH-Wert	Halbwertszeit / min
PEI _{8,9} 10 mg/L	NaH ₂ PO ₄ · 1H ₂ O	26.3	4.5 ± 0.2	31 ± 2
PEI _{8,9} 10 mg/L	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	4.6 ± 0.2	30 ± 2
PEI _{8,9} 10 mg/L	ohne Phosphat	0.0	4.5 ± 0.2	29 ± 2
ohne Polyamin	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	40.4	4.6 ± 0.2	30 ± 2

Abbildung 4.11: Kondensationsverlauf mit Zusatz von Phosphationen bei Verwendung eines Acetatpuffers; oben: Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation; unten: Phosphatquelle, pH-Wert der Reaktionslösung und Halbwertszeit der oben gezeigten Kondensationsverläufe; bei einem konstanten pH-Wert der Reaktionslösung tritt keine Veränderung der Halbwertszeit auf.

Zusammenfassend kann unter Berücksichtigung aller obigen Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert auch in Gegenwart von Polyaminen oder Phosphationen der die Kondensationsgeschwindigkeit entscheidend beeinflussende Faktor ist. Im Folgenden soll nun die Rolle der Polyamine in Bezug auf den pH-Wert näher erläutert werden. Die Ergebnisse in Bezug auf die Rolle der Phosphationen werden in Kapitel 4.2 näher diskutiert.

4.1.2 Die Basizität der Amine und ihr Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen legen offen, dass die Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure auch in Gegenwart von Polyaminen entscheidend durch den pH-Wert der Reaktion bestimmt wird, wie in Kapitel 2.2 anhand der Halbwertszeiten erläutert wurde. Wie Abbildungen 4.8 und Abbildung 4.9 zeigen, haben die Amine ihrerseits in ihrer Art und Konzentration einen offensichtlichen Einfluss auf den pH-Wert und somit mittelbar auch auf die Kondensationsgeschwindigkeit.

Abbildung 4.8 fasst sehr deutlich die Auswirkungen der Methylierung der Aminogruppen und des Polymerisationsgrades der Polyamine zusammen. Methylierte und nicht methylierte Polyamine rufen unterschiedliche pH-Werte hervor, ebenso wie die kurzkettigen Amine. Der Unterschied zwischen Ethylen- und Propylenimin hat bei konstantem pH-Wert jedoch keinen Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit.

Unabhängig ob Ethylen- oder Propylenimin: Die methylierten Polyamine enthalten aufgrund der Methylierung tertiäre Aminogruppen. Die nicht methylierten Polyamine besitzen hingegen sekundäre Aminogruppen, und die kurzkettigen Amine wie Ethylendiamin und Propylendiamin tragen ausschließlich primäre Aminogruppen. Tabelle 4.1 gibt die pK_B -Werte für ausgewählte organische Amine an. Ihr kann entnommen werden, dass Trialkylamine wie das Triethylamin eine geringere Basizität haben als Dialkylamine wie beispielsweise das Diethylamin. Die Basizität ändert sich hier also mit dem Substitutionsgrad der Amine: Tertiäre Amine haben eine geringere Basizität als sekundäre Amine. Für die Polyamine ist ein entsprechendes Verhalten der Basizität anzunehmen. Da die Amine entsprechend ihrer Basizität den pH-Wert der Reaktion beeinflussen, führen die methylierten Polyamine mit ihren tertiären Aminogruppen und der damit verbundenen geringeren Basizität zum niedrigsten pH-Wert von 4.5 und damit zu einer geringen Kondensationsgeschwindigkeit, während die nicht methylierten Polyamine mit ihren sekundären Aminogruppen zu einem

Tabelle 4.1: pK_B -Werte ausgewählter organischer Amine.^{75, 76}

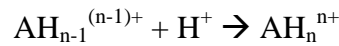
Amin	pK_B
Dimethylamin	3.29
Trimethylamin	4.26
Diethylamin	3.02
Triethylamin	3.24
Ethylendiamin	4.1

höheren pH-Wert von 5.2 und somit auch zu einer höheren Kondensationsgeschwindigkeit führen. Es ist also die Basizität der Amine und Polyamine, die mittelbar die Kondensationsgeschwindigkeit beeinflusst.

Entsprechend dieser Überlegungen sollte Ethylendiamin, das primäre Aminogruppen hat, eine noch höhere Basizität aufweisen als die sekundären Amine. Wie Tabelle 4.1 entnommen werden kann, ist dies nicht der Fall. Dies bedeutet unter anderem, dass von der Basizität einfacher Amine nicht direkt auf die Basizität von Diaminen und im weiteren von Polyaminen geschlossen werden kann. Die Basizität der Alkylamine ist daher ein erster Anhaltspunkt, um die Basizität der Polyamine abzuschätzen. Für eine genaue Bestimmung der Basizität von Polyaminen sind sie alleine jedoch nicht ausreichenden.

Es ist nicht nur der Substitutionsgrad der Aminogruppen, der bei den Polyaminen einen Einfluss auf die Basizität und damit auf den pH-Wert der Lösung und weiter auf die Kondensationsgeschwindigkeit hat, sondern beispielsweise auch der Polymerisationsgrad der Polyamine (s. Abbildung 4.4). Für eine weiterführende Diskussion ist an dieser Stelle daher zunächst eine genauere Betrachtung der Basizität von Polyaminen sinnvoll.

Anders als bei Aminogruppen, die sich auf mehrere Moleküle verteilen, sind bei den Polyaminen mehrere Aminogruppen in einem Molekül angeordnet. Sie haben daher nächste Nachbarn, die sie beeinflussen können.⁷⁷⁻⁸⁰ Für die Basizität ist folglich neben dem Substitutionsgrad der Aminogruppen auch die Umgebung der entsprechenden Aminogruppen von Bedeutung, d. h. es kommt bei Polyaminen darauf an, ob sich in der Umgebung einer zu protonierenden Aminogruppe andere, bereits protonierte Aminogruppen befinden. Die Protonierung einer Aminogruppe, die sich in Nachbarschaft zu einer bereits protonierten Aminogruppe befindet, ist aufgrund von Coulomb-Kräften deutlich erschwert^{78, 79} und die Basizität ist folglich niedriger. So tragen zur makroskopischen Basizität eines Polyamins nicht nur alle Aminogruppen einzeln bei, sondern auch die verschiedenen mikroskopischen Protonierungszustände bzw. Muster. Borkovec et al.⁷⁷ haben die Basizität verschiedener Polyamine untersucht. Für die Protonierung von Polyaminen nach der Reaktionsgleichung



wird die Reaktionskonstante pK_n , welche der makroskopischen Basizität des (n-1)-fach protonierten Polyamins entspricht, angegeben. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht der pK_n -Wert für verschiedene lineare Polyamine. Die verschiedenen Werte zeigen, dass bei steigendem Protonierungsgrad eine weitere Protonierung erschwert ist, wie es bereits oben erläutert wurde. Ferner sind die pK_n -Werte, die zum Erreichen eines bestimmten Protonierungsgrades führen, mit steigendem Polymerisationsgrad größer. Die Basizität sinkt also. Für den letzten Protonierungsschritt des 1,4,7,10-Tetraazadecans beträgt der pK -Wert beispielsweise 10.73, während er für das 1,4,7,10,13-Pentaazatridecan bei 11.03 liegt. Dies bedeutet, dass zum Erreichen eines bestimmten Protonierungsgrades bei längeren Polyaminen stärkere Wechselwirkungen zu kompensieren sind. Aus diesem Grund weisen Polyaminlösungen aus Aminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad, aber gleicher molarer Konzentration an Aminogruppen auch verschiedene pH-Werte auf: Bei höherem Polymerisationsgrad sinkt der pH-Wert der Lösung. Für die Kondensation der Kieselsäure wirkt sich dies in Form einer geringeren Kondensationsgeschwindigkeit aus. Dies erklärt den oben dargestellten Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad des Polyamins und der Kondensationsgeschwindigkeit bzw. dem pH-Wert der Lösung: Polyamine mit höherem Polymerisationsgrad führen zu einem geringeren pH-Wert und damit zu einer geringeren Kondensationsgeschwindigkeit als es solche mit niedrigerem Polymerisationsgrad tun.

Die linearen Polyamine, wie sie Borkovec et al.⁷⁷ untersucht haben, besitzen jeweils zwei endständige primäre Aminogruppen, bei allen anderen Aminogruppen im Molekül handelt es sich um sekundäre Gruppen. Eine Änderung des Polymerisationsgrades verschiebt das Verhältnis von primären zu sekundären Aminogruppen im Molekül, was entsprechend der obigen Angaben zum Substitutionsgrad eine geringere Basizität zur Folge hat (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: pK_n -Werte kurzkettiger, linearer Polyamine nach Borkovec et al.⁷⁷

Amin	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
Ethylendiamin	4.11	6.92			
1,4,7-Triazaheptan	4.16	4.98	9.77		
1,4,7,10-Tetraazadecan	4.26	4.93	7.41	10.73	
1,4,7,10,13-Pentaazatridecan	4.26	4.86	5.95	9.30	11.03
Propylendiamin	3.48	5.26			
1,5,9-Triazanonan	3.35	4.43	6.31		
1,5,9,13-Tetraazatridecan	3.54	4.18	5.46	6.79	

Bei Polyaminen mit deutlich höherem Polymerisationsgrad wird der Einfluss der primären Aminogruppen immer geringer, da ihr Anteil an der Gesamtzahl der Aminogruppen abnimmt und eine Änderung des Verhältnisses durch eine weitere Erhöhung des Polymerisationsgrades nicht mehr ins Gewicht fällt. Dennoch obliegen auch diese Polyamine dem oben festgestellten Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und pH-Wert der Lösung. Hier kann die Erklärung jedoch nicht mehr ausschließlich über den Substitutionsgrad der Aminogruppen erfolgen, zumal dieser allein für die Bestimmung der Basizität von Polyaminen nicht ausreichend ist (s. o.). Unabhängig davon handelt es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten linearen Polyamine aufgrund der in der Polymersynthese eingesetzten Startergruppen auch bei den endständigen Aminogruppen um sekundäre Aminogruppen. Auch wenn hier ausschließlich sekundäre Aminogruppen im Molekül vorhanden sind, bleibt bei fortschreitender Protonierung die zunehmende Wechselwirkung zwischen benachbarten Aminogruppen, wie sie bereits beschrieben wurde, was die geringere Basizität bei höherem Polymerisationsgrad zur Folge hat. Bei niedermolekularen oder kurzen Aminen verteilen sich die Aminogruppen auf mehrere Moleküle, sodass dieser Effekt der Abstoßung nicht zum Tragen kommt.

Die Protonierung der Polyamine verändert auch ihre Konformation. Während ungeladene Polymere in Lösung eine knäuelartige Konformation einnehmen,⁸¹ geht diese mit fortschreitender Ladung des Moleküls allmählich aufgrund der Coulomb-Abstoßung in eine gestrecktere Konformation über. Für die Gasphase konnte dieses Verhalten bereits an anderer Stelle durch Computer-Modellierung nachgestellt werden.⁸² Für Lösungen ist dementsprechend ein ähnliches, jedoch durch das Lösungsmittel deutlich abgeschwächtes Verhalten zu erwarten. Im Gegensatz zur geknäuelten Konformation nehmen die Aminogruppen in der gestreckteren Konformation einen größeren Abstand zueinander ein. Dies verringert die Coulomb-Abstoßung, verhindert aber auch mögliche, evtl. die geknäuelte Konformation unterstützende Wasserstoffbrücken-Bindungen, wobei die Ausbildung solcher Bindungen bei Polyaminen mit höherem Polymerisationsgrad und damit größerer Anzahl an Aminogruppen sicherlich begünstigt ist. Bei zunehmender Molekülgröße kann dies einen weiteren, die fortschreitende Protonierung erschwerenden Aspekt darstellen und liefert so einen weiteren abschwächenden Beitrag zur Basizität.

Im Gegensatz zu den linearen Polyaminen lässt sich die Basizität des durch radikalische Polymerisation hergestellten kommerziellen Polyethylenimins nur schwer voraussagen. Aufgrund des Syntheseweges ist nicht nur der Polymerisationsgrad, sondern auch das

Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Aminogruppen nicht genau bestimmt und kann nicht explizit angegeben werden. Dies wäre jedoch eine Voraussetzung, um die pK_n -Werte und damit die Basizität bestimmen zu können. Die Basizität ist jedoch offensichtlich der entscheidende Faktor in Bezug auf die Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure. Zusammen mit der Tatsache, dass sich das kommerzielle Polyethylenimin strukturell von den natürlichen Vorgaben der Diatomeen unterscheidet, ist die ungenügende Definiertheit der Verbindung ein weiterer Grund, weshalb sie sich hier nicht als Modellsubstanz für Biomineralisationsvorgänge eignet.

Letztendlich zeigen die kinetischen Untersuchungen in Gegenwart von Polyaminen, dass sich alle Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Polyamine und der Kondensationsgeschwindigkeit über den von den Polyaminen mitbestimmten pH-Wert der Reaktion erklären lassen. Die unterschiedlichen pH-Werte der Polyaminlösungen wiederum lassen sich durch deren unterschiedliche Basizitäten begründen, wobei allerdings der Zusammenhang zwischen dem strukturellen Aufbau der Polyamine und deren Basizität recht komplex ist.

Der Einfluss der verschiedenen Polyamine auf die Kondensationsgeschwindigkeit ist in jedem Fall auf ihren Einfluss auf den tatsächlichen pH-Wert der Reaktionslösung zurückzuführen. Dies gilt sowohl für die Beeinflussung durch den Polymerisationsgrad und die Struktur der Polyamine als auch durch ihre Konzentration. Die Beeinflussung des pH-Wertes ihrerseits ist, wie oben erläutert, auf die Basizität der verschiedenen Polyamine zurückzuführen, sodass die Beeinflussung der Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure durch die Basizität der Polyamine gegeben ist.

4.1.3 Betrachtungen zur Kinetik der Reaktion

Die Daten der kinetischen Messreihen dienen als Grundlage zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten für die Kieselsäurekondensation. Durch eine geeignete Wahl der Auftragung der Messergebnisse können sowohl Reaktionsordnung als auch Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden (siehe Kapitel 2.2). Für den gesamten Verlauf der Kondensation kann keine einheitliche Reaktionsordnung festgestellt werden. Stattdessen ist die Kondensation in Teilschritte zu unterteilen, wie es schon von Harrison et al.⁴² vorgeschlagen wurde. Es werden Abschnitte 3. Ordnung, 2. Ordnung sowie reversibel 1. Ordnung gefunden.

Um die Kondensationsreaktionen, die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, besser analysieren zu können, werden die Reaktionen anhand ihrer unterschiedlich schnellen Abnahme an freier Kieselsäure infolge der Kondensation unterteilt. Entsprechend des Kondensationsverlaufs werden sie als langsame, mittlere und schnelle Kondensation bezeichnet.

Die vollständigen grafischen Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen sind ausführlich in Anhang A aufgeführt. Zugunsten der Übersichtlichkeit beschränken sich die grafischen Auftragungen, die in diesem Kapitel angegeben werden, auf die jeweils relevanten Bereiche der Reaktionszeit.

Im Fall einer langsamen Kondensation wie zum Beispiel in Gegenwart des Polypropylenimins PPI₁₂₋₁₃ mit $P_n \sim 12 - 13$ bzw. dem entsprechenden methylierten Polypropylenimin PMPI₁₂₋₁₃ oder der Kondensation ohne Aminzusatz bei einem Säuregehalt von $1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L wird über einen weiten Bereich der Kondensation formal eine reversible Kinetik 1. Ordnung gefunden. Abbildung 4.12 zeigt die entsprechenden Auftragungen der Messdaten. Der Bereich der Kondensation, für den formal eine reversible Reaktion 1. Ordnung zu finden ist, erstreckt sich über eine Reaktionszeit von 25 min bis zum Ende der Messreihen bei 350 min. Innerhalb der ersten Minuten der Kondensation ist scheinbar keine Abnahme an Monokieselsäure festzustellen, wie Abbildung 4.12 A zeigt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Molybdatmethode zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure nicht unterscheidet. Diesem frühen Stadium der Kondensation ist daher die Dimerisierung der Kieselsäure zu zuordnen (siehe auch Kapitel 2). Im direkten Anschluss an diese „initial phase“ wird bis zu einer Reaktionszeit von 100 min eine Reaktion 3. Ordnung ermittelt. Dieser Bereich überschneidet sich zum Teil deutlich mit dem Reaktionsabschnitt 1. Ordnung.

Für Kondensationsreaktionen mit mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten wie beispielsweise in Gegenwart des 1,5,9,14,18,22-Hexaazadocosans (PPI₆) oder des Polyethylenimins PEI_{8,9} mit $P_n \sim 8 - 9$ ist der Bereich mit einer formalen reversiblen Kinetik 1. Ordnung deutlich kürzer (Abbildung 4.13 B). Der Bereich ist hier auf eine Reaktionszeit zwischen 100 min und 350 min zum Ende der Kondensation begrenzt. Dagegen wird über den nahezu gesamten untersuchten Reaktionszeitraum der Kondensation eine Kinetik 2. Ordnung gefunden, wie Abbildung 4.13 C deutlich zu entnehmen ist. Wie auch bei den langsam verlaufenden Reaktionen überschneiden sich beide Bereiche der Reaktionsordnung deutlich.

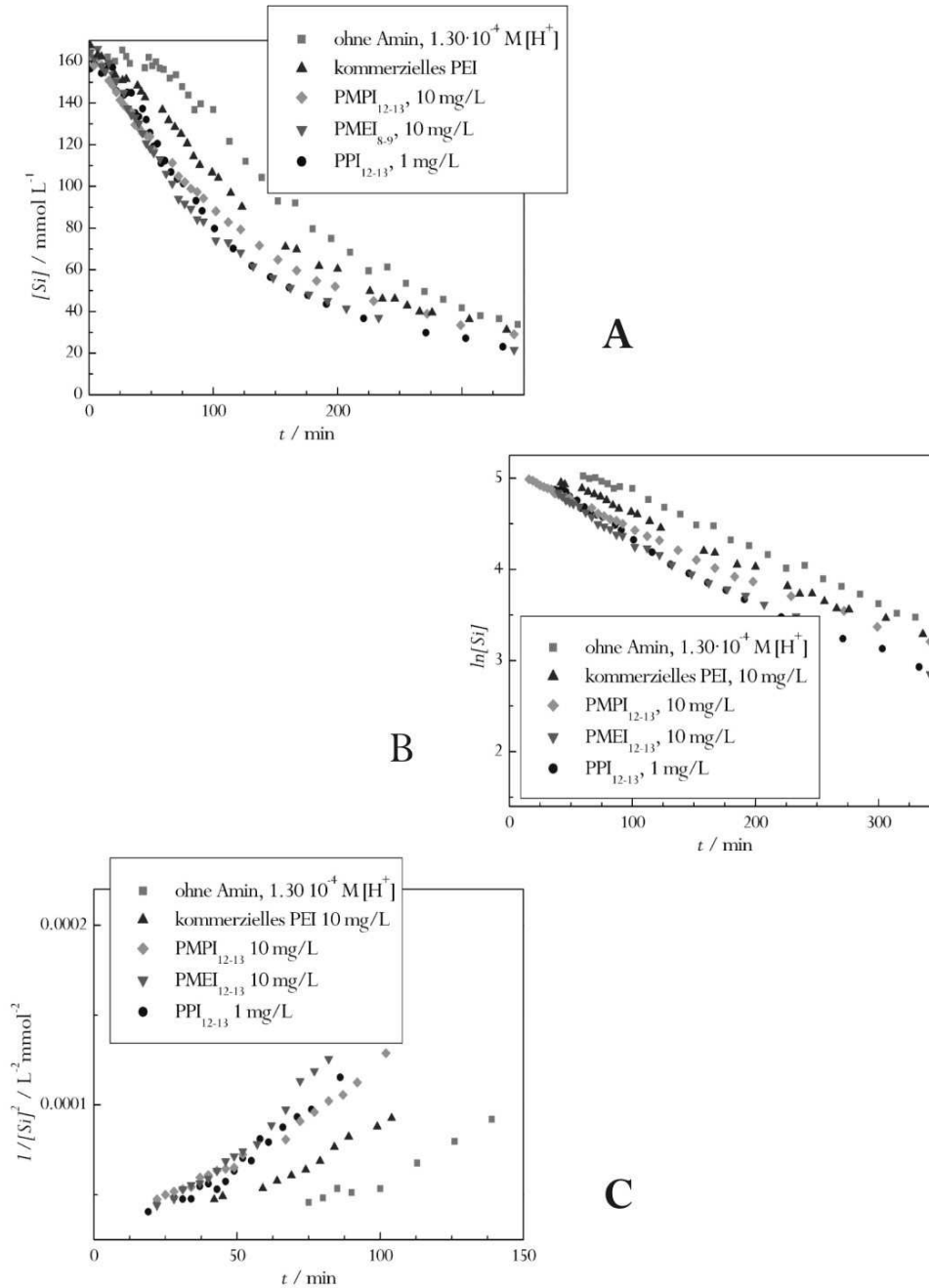


Abbildung 4.12: Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von langsam verlaufenden Reaktionen; A: Abnahme der Kieselsäure infolge der Kondensation, B: logarithmische Auftragung der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 1. Ordnung, C: Auftragung des quadrierten Kehrwerts der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 3. Ordnung.

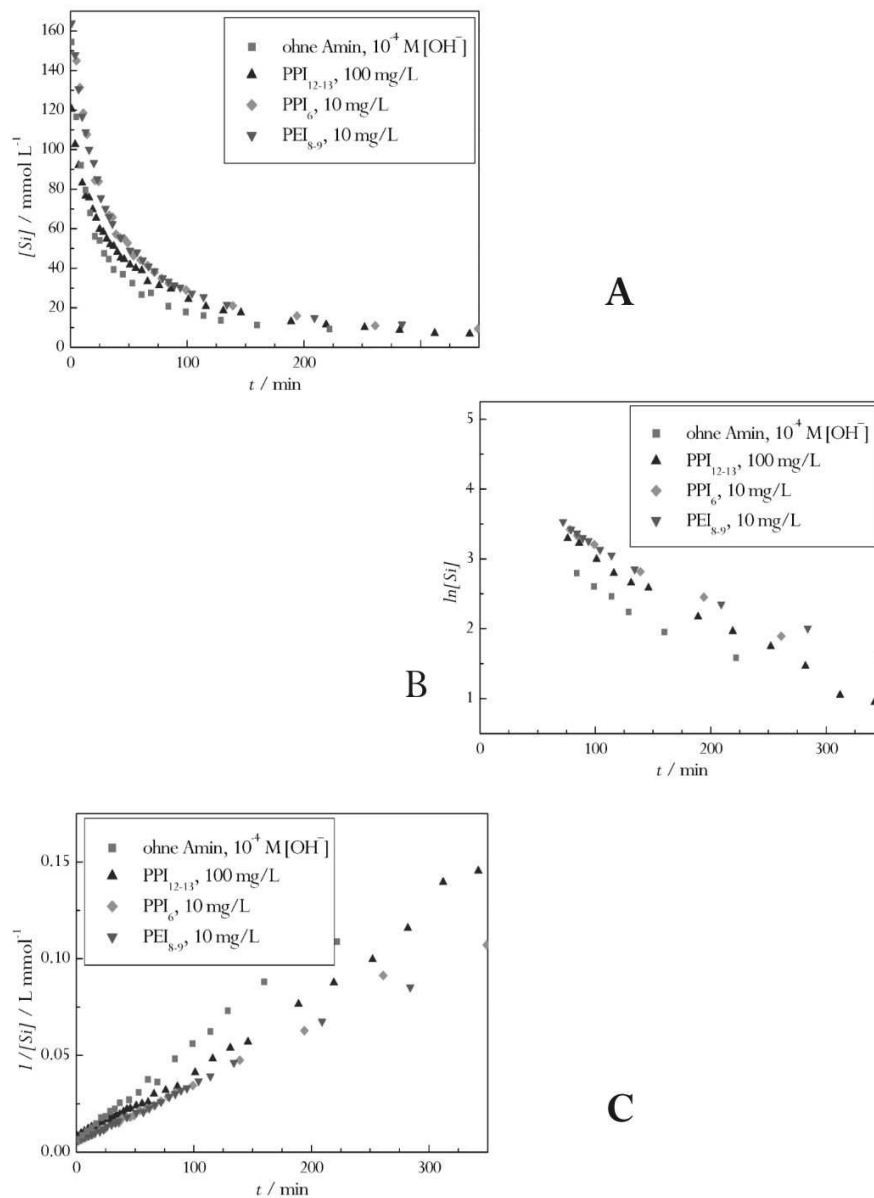


Abbildung 4.13: Auftragnen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von Reaktionen mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeiten; A: Abnahme der Kieselsäure infolge der Kondensation, B: logarithmische Auftragung der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 1. Ordnung, C: Auftragung des Kehrwerts der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 2. Ordnung.

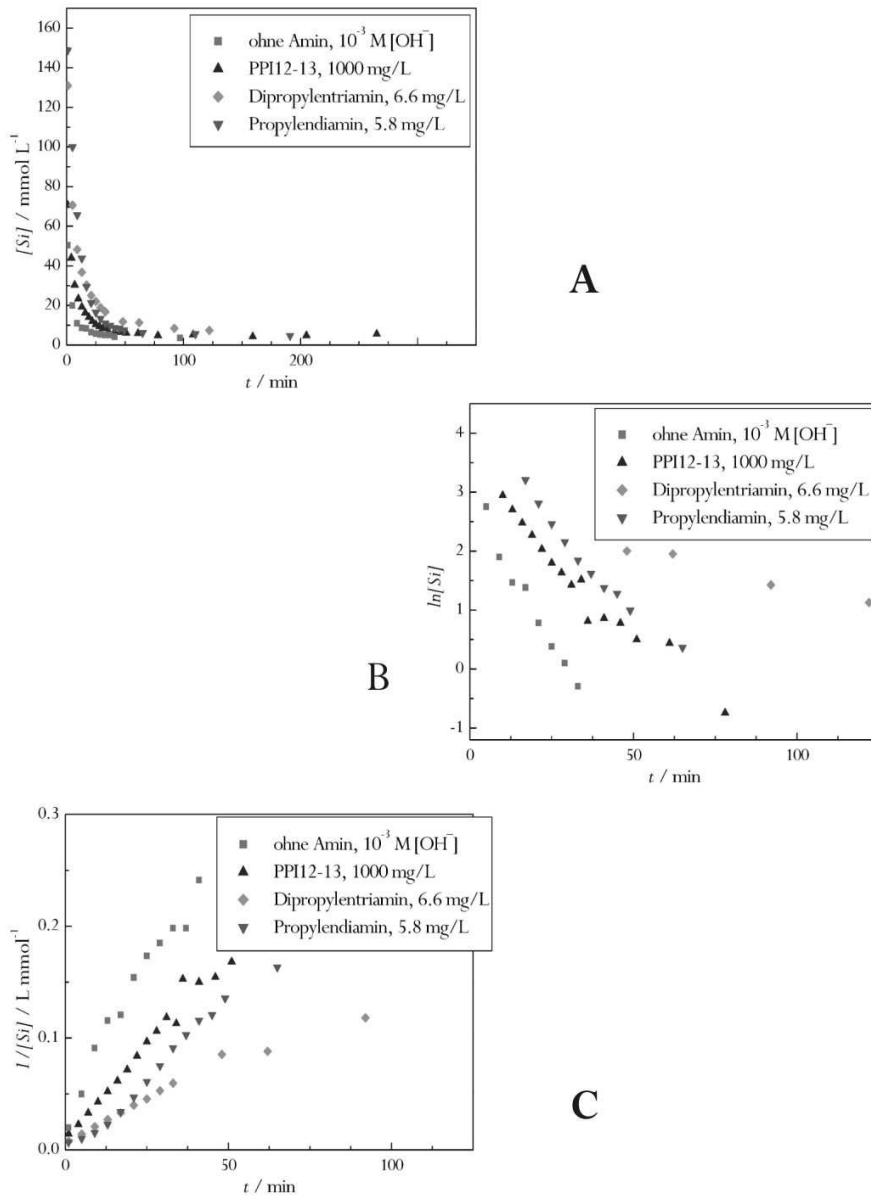


Abbildung 4.14: Auftragnungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von schnell verlaufenden Reaktionen; A: Abnahme der Kieselsäure infolge der Kondensation, B: logarithmische Auftragung der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 1. Ordnung, C: Auftragung des Kehrwerts der Kieselsäurekonzentration gegen die Zeit, der lineare Kurvenverlauf entspricht einer Reaktion 2. Ordnung.

Im Fall eines sehr schnellen Kondensationsverlaufs wie beispielsweise in Gegenwart einer hohen Konzentration an Polypropylenimin PPI₁₂₋₁₃ mit $P_n \sim 12 - 13$ oder ohne Aminzusatz mit 10^{-3} M Natronlauge verringert sich der Reaktionszeitraum, in dem eine Abnahme an freier Kieselsäure durch Kondensation gemessen werden kann, auf ca. 100 min (Abbildung 4.14 A). Wie Abbildung 4.14 C zeigt, wird auch hier über einen weiten Verlauf der Kondensation eine Kinetik 2. Ordnung bestimmt. Bei allen Ansätzen kann jedoch auch eine reversible Kinetik

1. Ordnung ermittelt werden (Abbildung 4.14 B). Allerdings überlappt dieser Bereich vollständig mit dem der Kinetik 2. Ordnung. Außerdem unterliegen die Messwerte hier starken Schwankungen und es stehen aufgrund der geringen Reaktionszeit nur wenige Messpunkte für die Linearregression zur Verfügung. Es ist daher hier nicht möglich, zwischen den beiden formalen Reaktionsordnungen zu unterscheiden.

Die Ergebnisse der Linearregression zur Bestimmung der Reaktionsordnung sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Bei den ermittelten Reaktionsordnungen handelt es sich um formale Reaktionsordnungen. So ist unter anderem zu berücksichtigen, dass mit der Molybdatmethode nicht zwischen monomerer und dimerer Kieselsäure unterschieden wird. Beispielsweise wird für die Reaktion

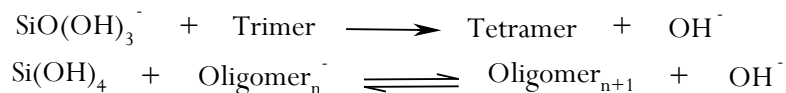


eine formale Kinetik 3. Ordnung ermittelt.

Ein Vergleich der unterschiedlich schnellen Reaktionsverläufe zeigt, dass bei sehr langsamer Kondensation im Anschluss an die Dimerisierung der Kieselsäure eine Kinetik 3. Ordnung auftritt. Diese kann der Bildung des Trimers nach der Reaktion



zugeordnet werden. Im Anschluss daran tritt eine reversible Kinetik 1. Ordnung auf. Dies ist den Reaktionen



von monomerer Kieselsäure mit Oligomeren zu zuordnen.

Bei einem schnelleren Verlauf der Kondensation kann die Dimerisierung zeitlich nicht mehr aufgelöst werden und die „initial phase“ wird nicht beobachtet. Ferner wird im Anschluss daran keine Kinetik 3. Ordnung sondern eine 2. Ordnung festgestellt. Zum Ende der Kondensation wird dann wieder eine reversible Reaktion 1. Ordnung ermittelt. Die Kinetik 2. Ordnung kann durch die Überlagerung von Reaktionen 3. Ordnung und 1. Ordnung entstehen. Dies bedeutet eine Überlagerung der entsprechenden Teilreaktionen der Kondensation aufgrund der hohen Kondensationsgeschwindigkeit. Ähnlich wie im Fall eines mittelschnellen Reaktionsverlaufs tritt bei sehr schneller Kondensation eine Kinetik 2. Ordnung auf. Zusätzlich ist jedoch auch eine reversible Kinetik 1. Ordnung möglich. Eine zeitliche Auflösung der Teilschritte und damit eine detaillierte Zuordnung ist daher nicht möglich.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Linearregression zur Bestimmung der Reaktionsordnung sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten; angegeben sind die Geschwindigkeitskonstante k_n , der Korrelationskoeffizient R sowie der Bereich der Reaktionszeit, über den die Linearregression entsprechend der Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung erfolgt.

Amin		1. Ordnung reversibel				2. Ordnung			3. Ordnung				
		$k_n / \ln[\text{mmolL}^{-1}]$		R	Bereich / min	k_n / Lmmol^{-1}		R	Bereich / min	$k_n / \text{L}^2\text{mmol}^{-2}$		R	Bereich / min
ohne Amin	$1.30 \cdot 10^{-4} \text{ M [H}^+]$	$-583 \cdot 10^{-5}$	$\pm 7 \cdot 10^{-5}$	-0.998	75 – 350					$65 \cdot 10^{-8}$	$\pm 6 \cdot 10^{-8}$	0.972	75 – 150
kommerzielles PEI	10 mg/L	$-597 \cdot 10^{-5}$	$\pm 9 \cdot 10^{-5}$	-0.997	50 – 350					$73 \cdot 10^{-8}$	$\pm 5 \cdot 10^{-8}$	0.981	40 – 100
PMPI ₁₂₋₁₃	10 mg/L	$-574 \cdot 10^{-5}$	$\pm 9 \cdot 10^{-5}$	-0.997	25 – 350					$87 \cdot 10^{-8}$	$\pm 3 \cdot 10^{-8}$	0.992	25 – 100
PPI ₁₂₋₁₃	1 mg/L	$-666 \cdot 10^{-5}$	$\pm 21 \cdot 10^{-5}$	-0.991	50 – 350					$106 \cdot 10^{-8}$	$\pm 7 \cdot 10^{-8}$	0.969	25 – 75
PMEI _{8,9}	10 mg/L	$-671 \cdot 10^{-5}$	$\pm 17 \cdot 10^{-5}$	-0.993	50 – 350					$96 \cdot 10^{-8}$	$\pm 5 \cdot 10^{-8}$	0.979	25 - 75
ohne Amin	$10^{-4} \text{ M [OH}^-]$	$-83 \cdot 10^{-4}$	$\pm 8 \cdot 10^{-4}$	-0.985	100 – 350	$484 \cdot 10^{-6}$	$\pm 9 \cdot 10^{-6}$	0.997	0 - 350				
PPI ₁₂₋₁₃	100 mg/L	$-84 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3 \cdot 10^{-4}$	-0.997	100 – 350	$395 \cdot 10^{-6}$	$\pm 7 \cdot 10^{-6}$	0.996	0 - 350				
PPI ₆	10 mg/L	$-65 \cdot 10^{-4}$	$\pm 7 \cdot 10^{-4}$	-0.984	100 – 350	$305 \cdot 10^{-6}$	$\pm 4 \cdot 10^{-6}$	0.998	0 - 350				
PEI _{8,9}	10 mg/L	$-61 \cdot 10^{-4}$	$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	-0.993	100 – 350	$289 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3 \cdot 10^{-6}$	0.999	0 - 350				
ohne Amin	$10^{-3} \text{ M [OH}^-]$	$-102 \cdot 10^{-3}$	$\pm 7 \cdot 10^{-3}$	-0.988	0 – 50	$503 \cdot 10^{-5}$	$\pm 33 \cdot 10^{-5}$	0.981	0 - 50				
PPI ₃	6.6 mg/L	$-13 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	-0.988	50 – 100	$125 \cdot 10^{-5}$	$\pm 7 \cdot 10^{-5}$	0.984	0 - 100				
Propylendiamin	5.8 mg/L	$-59 \cdot 10^{-3}$	$\pm 4 \cdot 10^{-3}$	-0.983	50 – 57	$275 \cdot 10^{-5}$	$\pm 10 \cdot 10^{-5}$	0.992	0 - 100				
PPI ₁₂₋₁₃	1000 mg/L	$-52 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3 \cdot 10^{-3}$	-0.976	25 - 100	$352 \cdot 10^{-5}$	$\pm 15 \cdot 10^{-5}$	0.989	0 - 50				

Mit zunehmender Kondensationsgeschwindigkeit überlagern sich also die einzelnen Teilreaktionen, so dass eine gemittelte formale Kinetik bestimmt wird oder Teilreaktionen gar nicht gemessen werden können wie beispielsweise die Dimerisierung. Aus diesem Grund wird bei hohen Kondensationsgeschwindigkeiten generell eine formale Kinetik 2. Ordnung gemessen, während bei langsamer Kondensation nicht nur verschiedene Reaktionsordnungen ermittelt werden können, sondern auch die Dimerisierungsreaktion beobachtet werden kann.

Abbildungen 4.12 bis Abbildung 4.14 zeigen jeweils die Bestimmung der Kinetik von verschiedenen Reaktionsansätzen. Hierbei handelt es sich sowohl um Kondensationsreaktionen in Gegenwart verschiedener Polyamine als auch um die Kondensation ohne Aminzusatz, aber bei verschiedenen pH-Werten. Bei der Bestimmung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten kann kein Unterschied zwischen der Kondensation in Gegenwart von Polyaminen und der Kondensation ohne Aminzusatz festgestellt werden. Es liegt folglich keine direkte Beeinflussung der Kinetik durch die Polyamine im untersuchten Kondensationsverlauf vor. Dies untermauert die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.

4.1.4 Bedeutung für das Katalyse-Modell

Nach dem Bericht über eine katalytische Wirkung der Polyaminen auf die Kondensation der Kieselsäure 1998 von Mizutani et al.⁵⁰ wurde 2000 von Sumper und Kröger aufgrund ihrer Ergebnisse zu den natürlichen Polyaminen der Diatomeen zunächst ein möglicher katalytischer Mechanismus für die Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen vorgeschlagen (siehe Kapitel 1)³³. Die in der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten kinetischen Untersuchungen mit synthetischen linearen Polyaminen dienen neben der Aufklärung des Prozesses der Biomineralisation in Diatomeen auch zur Überprüfung, ob eine solche katalytische Wirkung der Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure existiert. Dabei liefert die Erkenntnis über einen solchen Mechanismus auch einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Biomineralisation in Diatomeen, da dort gerade lineare Polypropylenimine eine wichtige Rolle spielen (siehe auch Kapitel 1, Kapitel 6).

Um zusätzliche, nicht kontrollierbare Einflüsse auf die Kondensation der Kieselsäure in den hier durchgeführten Untersuchungen ausschließen zu können, wurden Systeme, die nur das zu untersuchende Polyamin und die Kieselsäure sowie verdünnte Salzsäure enthalten, aber frei von weiteren Zusätzen wie Säure-Base-Puffer sind, verwendet. Die ersten so erhaltenen Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen lassen auf den ersten Blick auf eine

tatsächlich katalytische Wirkung der Polyamine schließen, da sich die Kondensationsgeschwindigkeit bei einer Reaktion in Gegenwart eines Polyamins deutlich erhöht. Es ist jedoch so, dass zwischen den Polypropylen- und Polyethyleniminen kein deutlicher Unterschied in ihrer Wirkung festgestellt werden kann. Bei einem katalytischen Mechanismus wie er vorübergehend von Sumper und Kröger vorgeschlagen wurde, werden Kieselsäuremoleküle durch die Anlagerung an im Polyamin benachbarte protonierte bzw. nicht protonierte Aminogruppen räumlich so angenähert, dass die Bildung der Siloxanbindung erleichtert wird. Es ist daher davon auszugehen, dass der Abstand der Aminogruppen im Polyamin eine wenn auch geringe Auswirkung auf die katalytische Aktivität des entsprechenden Polyamins haben sollte. Dies kann durch die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten kinetischen Untersuchungen nicht gezeigt werden.

Bei den bisherigen Überlegungen unberücksichtigt bleibt der pH-Wert der Reaktionslösung. Da kein Puffer verwendet wurde, wird der pH-Wert hauptsächlich durch die Basizität der Polyamine und die Acidität der Kieselsäure bestimmt. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigt schließlich, dass die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von verschiedenen Polyaminen auf der Erhöhung des pH-Wertes der Reaktionslösung beruht. Anders als in der Literatur beschrieben ist eine katalytische Wirkung der Polyamine daher nicht festzustellen. Dies zeigt besonders deutlich der Vergleich von Systemen mit Aminzusatz und solchen ohne Aminzusatz, bei denen ein ähnlicher pH-Wert eingestellt wurde. Bei gleichem pH-Wert ändert sich der Kondensationsverlauf nicht, auch dann, wenn Polyamine vorhanden sind. Dieses Ergebnis konnte an anderer Stelle durch Verwendung eines in Bezug auf die Kondensation der Kieselsäure inerten Säure-Base-Puffers bestätigt werden.⁸³

Mit der bei den kinetischen Untersuchungen eingesetzten Molybdatmethode wird die Konzentration an monomerer und dimerer Kieselsäure ermittelt und über den Verlauf der Kondensation beobachtet. Da neben der monomeren und dimeren Kieselsäure keine weiteren höherkondensierten Kieselsäuren verfolgt werden, liefert die Molybdatmethode nur Informationen über die frühen Schritte der Kondensation. Auch wenn die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen bedeuten, dass die Polyamine neben ihrer Basizität keinen weiteren katalytischen Einfluss auf die Kondensation haben, sind trotzdem Wechselwirkungen zwischen den Polyaminen und der Kieselsäuren im weiteren Verlauf der Kondensation möglich. Denkbar ist weiterhin eine Adsorption oder Komplexbildung von Silicapartikeln, die im Verlauf der Kondensation gebildet werden. Die Acidität der während der Kondensation gebildeten Kieselsäuren steigt mit zunehmendem Kondensationsgrad.

Daher verändern sich auch die Bedingungen für eine Wechselwirkung zwischen Polyamin und Kieselsäuren mit fortschreitender Kondensation, so dass ein Wechselwirkung zu einem späteren Zeitpunkt der Kondensation, als er mit der Molybdatmethode erfasst werden kann, durchaus möglich ist.

Polyamine, wie sie auch in Diatomeen bei der Abscheidung der Kieselsäure eine wichtige Rolle spielen, katalysieren die frühen Schritte der Kondensation der Kieselsäure nicht. Dennoch ist eine Beeinflussung im späteren Verlauf der Kondensation weiterhin möglich.

4.2 Untersuchungen zum Einfluss durch Phosphationen

Die Untersuchungen zur Kinetik der Kieselsäurekondensation zeigen unter anderem, dass der Zusatz von Phosphat keinen Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt. Anders als bei phosphatfreien Ansätzen, wo der klassische Sol-Gel-Prozess vorliegt, kommt es bei der Anwesenheit von Phosphationen jedoch zu einer Trübung der Reaktionslösung und schließlich zum Ausflocken der Kieselsäure.

In diesem Abschnitt sollen weitere Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss des Phosphats vorgestellt und diskutiert werden. Hierbei geht es um die das Ausflocken begünstigenden Reaktionsparameter sowie um die Morphologie der Proben.

Um den grundsätzlichen Einfluss des Phosphats zu verdeutlichen und um den Unterschied im Reaktionsverlauf zwischen Ansätzen ohne Phosphat und solchen, die neben dem Polyamin auch Phosphat enthalten, herauszuheben, werden zunächst die Gelbildung und der Gelpunkt angesprochen.

4.2.1 Verschiedene durch Phosphationen beeinflussbare Parameter

Vergleich von Ansätzen ohne und mit Phosphatzusatz

Bei den im Rahmen der kinetischen Untersuchungen durchgeführten Ansätze ohne Phosphatzusatz läuft der klassische Sol-Gel-Prozess ab. Entsprechend der Kondensationsgeschwindigkeit kann nach einer gewissen Reaktionszeit die Gelbildung beobachtet werden. Tabelle 4.4 gibt den ungefähren Gelpunkt mit dem dazugehörigen pH-Wert der Reaktionslösung an. Entsprechend der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit wird der Gelpunkt der Reaktionen bei höherem pH-Wert deutlich schneller erreicht.

Enthält das untersuchte System zusätzlich zum Polyamin auch Phosphat, so kommt es bei Einhaltung bestimmter Reaktionsparameter nach wenigen Minuten zu einer Trübung und schließlich zum Ausflocken des gebildeten weißen Niederschlags (s. Abbildung 4.15). Dieses

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung des Gelpunktes und des pH-Werts der Reaktion; aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit wird der Gelpunkt bei höherem pH-Wert schneller erreicht.

pH	Gelpunkt / h
6	≈ 24
5	≈ 100
4	≈ 300

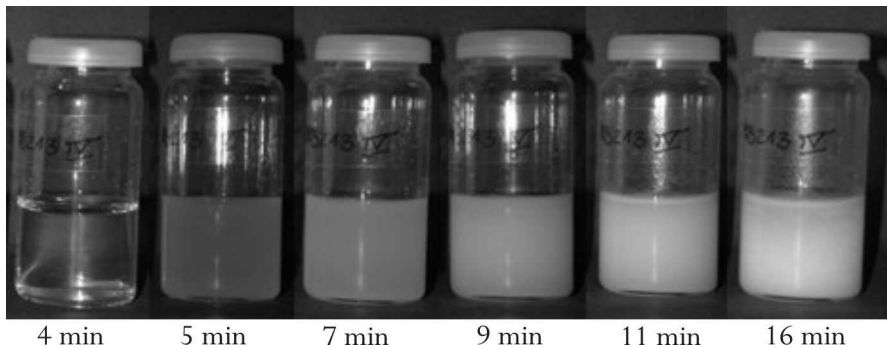


Abbildung 4.15: Reaktionsverlauf beim Ausfällen der Kieselsäure aus phosphathaltigen Polyaminlösungen, hier am Beispiel des Polyethylenimins Lupasol G20 ($P_n \sim 35$, verzweigt) bei einem pH-Wert der Reaktion von 5.5 und einer Polyaminkonzentration von 7.47 mmol/L; nach bereits 5 min ist eine sehr deutliche Trübung zu erkennen, nach 16 min beginnt der gebildete Feststoff abzusinken.

Ausflocken ist sowohl bei Polyethylen- als auch bei Polypropylenimininen zu beobachten. Ohne Polyaminzusatz jedoch mit Phosphatzusatz ist dagegen kein Ausflocken, sondern wieder die klassische Gelbildung zu beobachten.

Die EDX-Analyse der gefällten Kieselsäure zeigt neben Silicium und Sauerstoff auch Stickstoff und Phosphat an, was bedeutet, dass die gefällte Kieselsäure sowohl Polyamin als auch Phosphationen enthält.

Es gilt nun zu klären, welche Reaktionsparameter das Ausflocken der Kieselsäure begünstigen. Aufgrund der verschiedenen verwendeten Polyamine wird als Konzentrationsangabe die molare Konzentration des Polyamins gewählt. Sie soll im folgenden als Polyaminkonzentration bezeichnet werden.

Die Polyaminkonzentration

Tabelle 4.5 kann entnommen werden, dass bei einer geringen Polyaminkonzentration von $\approx 0.1 - 0.2$ mmol/L und einem pH-Wert von 8 eine Trübung und damit ein Ausflocken zu beobachten ist. Bei einem geringeren pH-Wert um 5 tritt dagegen bei gleicher Polyaminkonzentration keine Trübung ein. Auch bei einer höheren Phosphatkonzentration von ≈ 200 mmol/L anstelle ≈ 40 mmol/L ist bei beiden pH-Werten keine Trübung zu beobachten. Wie Tabelle 4.6 dagegen zu entnehmen ist, tritt bei einer deutlich höheren Polyaminkonzentration bei einem pH-Wert von 4.7 oder 5.5 eine deutliche Trübung ein. Lediglich bei einem pH-Wert von 3.0 ist keinerlei Trübung zu verzeichnen.

Dies bedeutet, dass bei geringer Polyaminkonzentration der pH-Bereich, in dem ein Ausflocken zu beobachten ist, höher liegt als bei einer deutlich höheren

Tabelle 4.5: Verhalten von Ansätzen mit einer geringen Polyaminkonzentration bis 0.32 mmol/L; neben dem verwendeten Amin und dem pH-Wert der Reaktion sind die molaren Konzentrationen angegeben: Si = freie Kieselsäure, P = Phosphat; bei zu geringer Polyaminkonzentration bzw. kleinem pH-Wert ist kein Ausfällen der Kieselsäure zu beobachten.

Amin	pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹			Verhalten
		Si	Polyamin	P	
ohne	7.6	163.05	0.00	40.37	keine Trübung
PPI ₁₂₋₁₃	8.0	163.05	0.01	40.42	sehr geringe Trübung
PPI ₁₂₋₁₃	8.0	163.05	0.12	40.37	deutliche Trübung
PPI ₁₂₋₁₃	8.0	163.05	0.12	201.85	keine Trübung
PEI _{8,9}	8.0	163.05	0.17	40.37	deutliche Trübung
PEI _{8,9}	8.0	163.05	0.17	201.98	keine Trübung
PEI _{8,9}	5.5	163.05	0.17	39.43	keine Trübung
PEI _{8,9}	5.5	163.05	0.17	201.52	keine Trübung
PEI _{8,9}	4.7	163.05	0.32	40.53	sehr geringe Trübung

Polyaminkonzentration. Bei keiner oder zu geringer Polyaminkonzentration von beispielsweise 0.01 mmol/L ist grundsätzlich keine Trübung festzustellen. Diese setzt offensichtlich erst ab einer bestimmten Mindestkonzentration ein, wobei diese abhängig vom pH-Wert ist. So tritt bei einem pH-Wert von 8.0 eine Trübung bereits bei einer Polyaminkonzentration von 0.12 mmol/L ein. Bei einem deutlich geringeren pH-Wert von 4.7 dagegen ist bei einer Polyaminkonzentration von 0.32 mmol/L lediglich eine sehr geringe Trübung festzustellen. Eine deutliche Trübung setzt in diesem pH-Bereich erst bei signifikant höhere Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L ein.

Bei hohen Polyaminkonzentrationen ist außerdem festzustellen, dass die Niederschlagsmenge mit steigender Polyaminkonzentration zunimmt. Abbildung 4.16 zeigt dies am Beispiel des Lupasol G20 (verzweigt, $P_n \approx 35$).

Tabelle 4.6: Verhalten von Ansätzen mit einer hohen Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L; neben dem verwendeten Amin und dem pH-Wert der Reaktion sind die molaren Konzentrationen angegeben: Si = freie Kieselsäure, P = Phosphat; lediglich bei einem geringen pH-Wert von 3.0 ist kein Ausfällen der Kieselsäure zu beobachten.

Amin	pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹			Verhalten
		Si	Polyamin	P	
Lup G20	3.0	163.05	1.43	40.49	keine Trübung
Lup G20	3.0	163.05	3.63	40.49	keine Trübung
Lup G20	5.5	163.05	1.48	40.37	deutliche Trübung
Lup G 20	5.5	163.05	3.72	40.37	deutliche Trübung
PEI ₄₃	5.5	163.05	1.03	40.37	deutliche Trübung
PEI ₄₃	5.5	163.05	2.40	40.37	deutliche Trübung
PEI ₄₃	4.7	163.05	1.00	40.45	deutliche Trübung
PEI ₄₃	4.7	163.05	2.49	40.45	deutliche Trübung

Der Einfluss des Polymerisationsgrads und der Struktur des Polyamins

Wie bereits erwähnt, ist der Unterscheid zwischen Polyethylen- und Polypropyleniminen für das Ausflocken der Kieselsäure unerheblich. Beide linearen Polyamine verhalten sich sehr ähnlich. Auch verzweigte Polyamine mit ähnlichem Polymerisationsgrad wie beispielsweise das Lupasol G20 ($P_n \approx 35$) führen in Gegenwart von Phosphat zum Ausflocken der Kieselsäure (siehe Tabelle 4.6). Lediglich sehr kurze Amine wie das Dipropylentriamin (PPI₃) rufen kein Ausfällen hervor. Hier ist dann Gelbildung zu beobachten.

Die Reaktionszeit bis zum Einsetzen der Trübung

Ein Vergleich der Zeit bis zum Einsetzen der Trübung mit dem pH-Wert der Reaktionslösung gibt Tabelle 4.7. Bei einem hohen pH-Wert von 8.0 setzt die Trübung

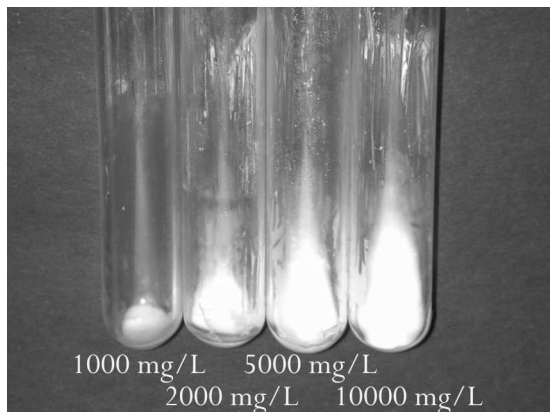


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Niederschlagsmenge der gefällten Kieselsäure von der Polyaminkonzentration; die Niederschlagsmenge nimmt mit steigender Polyaminkonzentration zu.

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung des pH-Werts der Reaktion mit der Zeit bis zum Einsetzen der Trübung; neben dem verwendeten Amin und dem pH-Wert der Reaktion sind die molaren Konzentrationen angegeben: Si = freie Kieselsäure, P = Phosphat; unabhängig von der Art des Amins setzt die Trübung der Reaktion bei höherem pH-Wert früher ein.

Amin	pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹			Reaktionszeit bis Trübungsbeginn / min
		Si	Polyamin	P	
PPI ₁₂₋₁₃	8.0	163.05	0.12	40.37	0
PEI _{8,9}	8.0	163.05	0.17	40.37	0
PEI _{8,9}	8.0	163.05	0.17	26.99	0
PEI ₄₃	8.0	163.05	0.07	39.0	3
PEI ₄₃	5.5	163.05	2.47	40.36	9
Lup G20	5.5	163.05	3.72	40.37	11
PEI ₄₃	4.7	163.05	2.49	40.45	20

praktisch sofort ein. Bei einem pH-Wert von 5.5 setzt sie erst nach ca. 10 Minuten und bei einem pH-Wert von 4.7 schließlich nach ca. 20 Minuten ein. Dieser Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und pH-Wert der Reaktion entspricht dem allgemein für die Kondensation der Kieselsäure geltenden Zusammenhang zwischen pH-Wert und Kondensationsgeschwindigkeit, wie er bereits im Abschnitt 3.3 ermittelt wurde.

Das verzweigte Lupasol G20 liegt mit einem Einsetzen der Trübung nach 11 Minuten bei einem pH-Wert von 5.5 im Schema der linearen Polyamine. Dies bedeutet, dass auch hier die linearen und die verzweigten Polyamine die gleiche Wirkung zeigen.

Eine Betrachtung des Einflusses der Polyaminkonzentration auf das Einsetzen der Trübung liefert ein ähnliches Ergebnis. Am Beispiel des PEI₄₃ ist in Tabelle 4.8 zu erkennen, dass bei höherer Polyaminkonzentration die Trübung früher einsetzt. Bei einem pH-Wert von 5.5 ist bei einer Verdopplung der Konzentration der Unterschied mit zwei Minuten verschwindend gering, wohingegen er bei einem pH-Wert von 4.7, aber sonst entsprechenden Bedingungen, bereits fünf bis zehn Minuten beträgt. Auch im Fall des verzweigten Lupasol G20 variiert der Zeitpunkt der Trübung bei einem pH-Wert von 5.5 wie im Fall der linearen Polyamine um nur wenige Minuten. Der Zusammenhang zwischen dem Fällungszeitpunkt und der Polyaminkonzentration ist also ebenfalls unabhängig von der Art des Amins. Die Tatsache, dass bei einem hohen pH-Wert von 8 auch bei sehr geringen Polyaminkonzentration die Fällung praktisch sofort einsetzt, zeigt, dass der Einfluss durch den pH-Wert hier überwiegt.

Tabelle 4.8: Gegenüberstellung der Polyaminkonzentration und der Zeit bis zum Einsetzen der Trübung; neben dem verwendeten Amin und dem pH-Wert der Reaktion sind die molaren Konzentrationen angegeben: Si = freie Kieselsäure, P = Phosphat; bei einem pH-Wert von 4.7 ist ein Einfluss der Polyaminkonzentration auf das Einsetzen der Trübung festzustellen.

Amin	pH-Wert	Konzentration / mmolL ⁻¹			Reaktionszeit bis Trübungsbeginn / min
		Si	Polyamin	P	
PEI ₄₃	5.5	163.05	1.03	40.37	9
PEI ₄₃	5.5	163.05	2.40	40.37	7
PEI ₄₃	4.7	163.05	1.00	40.45	30
PEI ₄₃	4.7	163.05	2.49	40.45	20
PEI ₄₃	4.7	163.05	4.94	40.45	< 15
Lup G20	5.5	163.05	0.76	40.37	13
Lup G20	5.5	163.05	1.48	40.37	13
Lup G20	5.5	163.05	3.72	40.37	11
Lup G20	5.5	163.05	7.47	40.37	5
PEI ₄₃	8.0	163.05	0.07	39.0	3

Die Morphologie des Niederschlags

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Niederschlags zeigen, dass dieser aus kleinen Kugeln besteht, wobei die Größenverteilung der Kugeln sehr einheitlich ist. Abbildung 4.17 zeigt eine solche Aufnahme des Niederschlags. Als Vergleich ist die typische Morphologie der Proben ohne Phosphat-, aber mit Polyaminzusatz gezeigt. Wie für einfache amorphe Substanzen zu erwarten, zeigen letztere keine ausgeprägte spezielle Morphologie (Abbildung 4.17). Auch Proben, denen Phosphat zugesetzt wird, bei denen aber dennoch kein

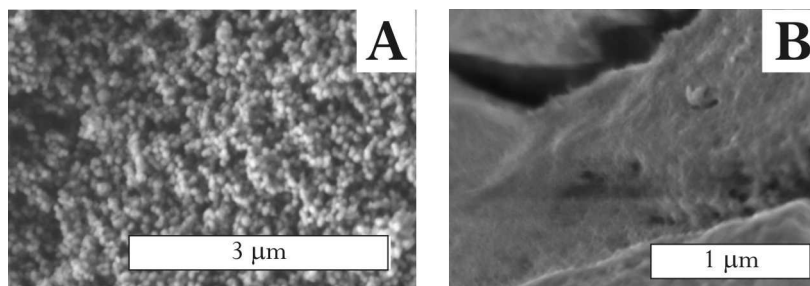


Abbildung 4.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit Zusatz von Polyaminen; A: mit Phosphatzusatz, Bildung von Kugeln von ≈ 100 nm Durchmesser mit sehr geringer Größenverteilung; B: ohne Phosphatzusatz, die für amorphe Substanzen typische unspezifische Morphologie.

Ausflocken eintritt und stattdessen die Gelbildung beobachtet wird, zeigen die für amorphe Substanzen typische, einfache Morphologie. Kommt es dagegen zu einem Ausflocken der Kieselsäure, so besteht der Niederschlag stets aus kleinen Kugeln.

Bei Ansätzen mit geringer Polyaminkonzentration und einem hohen pH-Wert von 8.0 haben die gebildeten Kugeln einen Durchmesser von ≈ 100 nm, wie Abbildung 4.18 entnommen werden kann. Die Verteilung der Kugelgröße ist sehr schmal. Bei einer höheren Phosphatkonzentration treten in geringen Anteilen zusätzlich Kugeln mit einem Durchmesser von ≈ 500 nm auf (Abbildung 4.18 C). Bei sehr hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop ist zu erkennen, dass ein beachtlicher Anteil der Kugeln eine kleine Öffnung oder eine Vertiefung aufweist (Abbildung 4.18 D). Es kann angenommen werden, dass alle Kugeln ein solches Loch aufweisen, dies jedoch nicht bei allen nach vorne zeigt und deshalb nicht sichtbar ist. Geht man von homogenen Kugeln aus, müssten bei statistischer Anordnung 50 % der Kugeln das Loch sichtbar zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen weniger als die Hälfte der Kugeln ein Loch. Schon aufgrund des Lochs sind die Kugeln jedoch nicht homogen, so dass bei der Ablagerung auf einem Substrat eine bevorzugte Ausrichtung auftreten kann. Eine Aussage darüber, ob tatsächlich alle Kugeln der Probe ein Loch aufweisen, ist aufgrund der

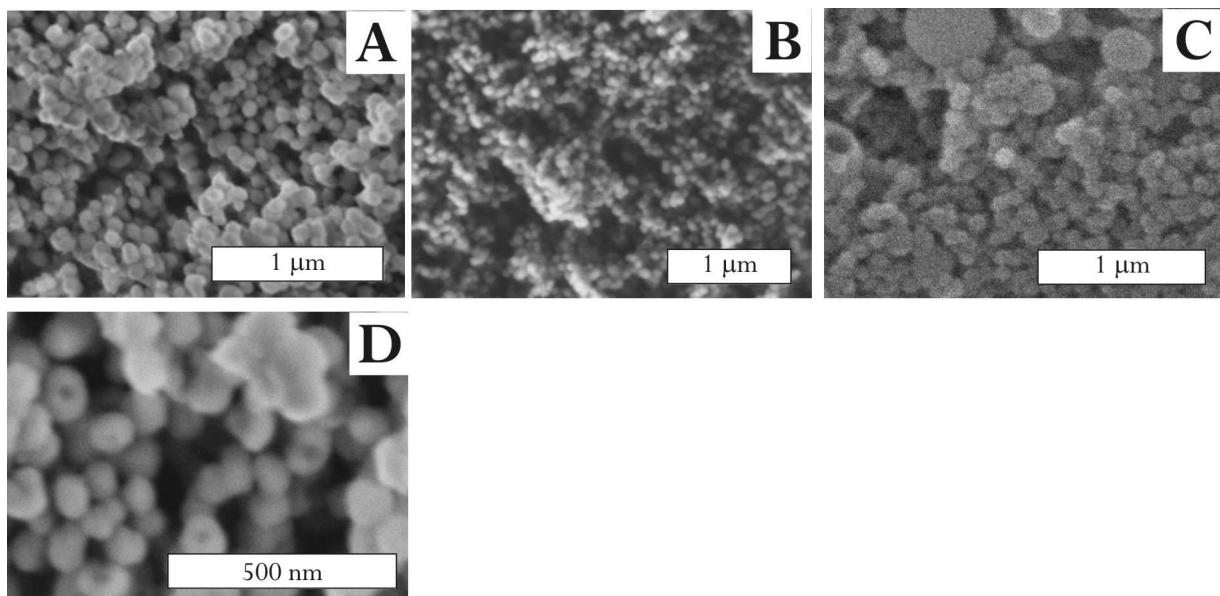


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit einer geringen Konzentration an $\text{PEI}_{8,9}$ von 0.17 mmol/L bei einem hohen pH-Wert der Reaktion von 8.0; A: Phosphatkonzentration 40.37 mmol/L; B: Phosphatkonzentration 40.37 mmol/L; C: Phosphatkonzentration 67.82 mmol/L; D: Vergrößerung von A; die Größe der Kugeln beträgt ≈ 100 nm, bei einer erhöhten Phosphatkonzentration von 67.82 mmol/L treten auch wenige Kugeln mit einem Durchmesser von ≈ 500 nm auf; bei starker Vergrößerung werden Vertiefungen oder Löcher bei einem Teil der Kugeln sichtbar.

gemachten Beobachtungen daher nur schwer möglich. Außerdem treten diese Löcher oder Vertiefungen nicht bei allen Proben auf.

Bei deutlich höherer Polyaminkonzentration und einem geringeren pH-Wert der Reaktion sind die gebildeten Kugeln deutlich größer, wie Abbildungen 4.20 bis 4.19 zeigen. Ferner treten sie hier in zwei Größen von $\approx 1 \mu\text{m}$ und $\approx 2 \mu\text{m}$ Durchmesser auf. Unverändert bleibt dagegen die jeweils sehr geringe Größenverteilung. Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die in Gegenwart hoher Konzentrationen des linearen Polyethylenimins PEI₄₃ ($P_n \approx 43$) gefällt wurden. Bei einer Polyaminkonzentration von 2.40 mmol/L bei pH 5.5 bzw. 2.49 mmol/L bei pH 4.7 sind Kugeln sowohl von $\approx 1 \mu\text{m}$ Durchmesser als auch von $\approx 2 \mu\text{m}$ Durchmesser vorhanden. Lediglich bei der etwas geringeren Polyaminkonzentration von 1.03 mmol/L bei pH 5.5 bzw. 1.00 mmol/L bei pH 4.7 sind ausschließlich Kugeln mit $\approx 2 \mu\text{m}$ Durchmesser vorzufinden. Im Fall des verzweigten Polyethylenimins Lup G20 ($P_n \approx 35$) verhält es sich ähnlich, wie Abbildung 4.19 zeigt. Allerdings liegen hier bei der sehr hohen Polyaminkonzentration von 7.47 mmol/L Kugeln der einheitlichen Größe von $\approx 2 \mu\text{m}$ vor, während bei geringeren

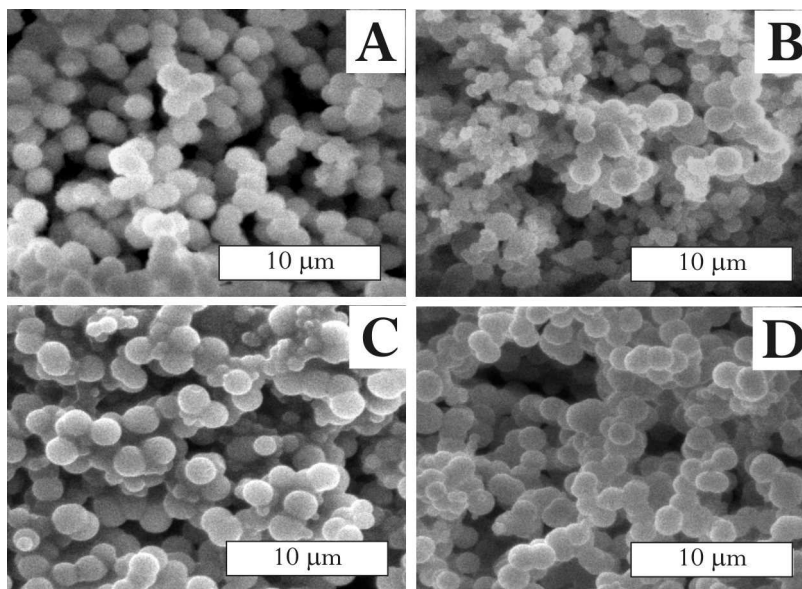


Abbildung 4.19: Rasterelektronische Aufnahmen von Ansätzen mit Lupasol G20 ($P_n \approx 35$, verzweigt) in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 5.5 und einer Phosphatkonzentration von 40.37 mmol/L; A: Polyaminkonzentration 0.76 mmol/L, es liegen hauptsächlich Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ vor; B: Polyaminkonzentration 1.48 mmol/L, es liegen sowohl Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ als auch $\approx 1 \mu\text{m}$ vor; C: Polyaminkonzentration 3.72 mmol/L, es liegen sowohl Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ als auch $\approx 1 \mu\text{m}$ vor; D: Polyaminkonzentration 7.47 mmol/L, der Durchmesser der Kugeln beträgt einheitlich $\approx 2 \mu\text{m}$.

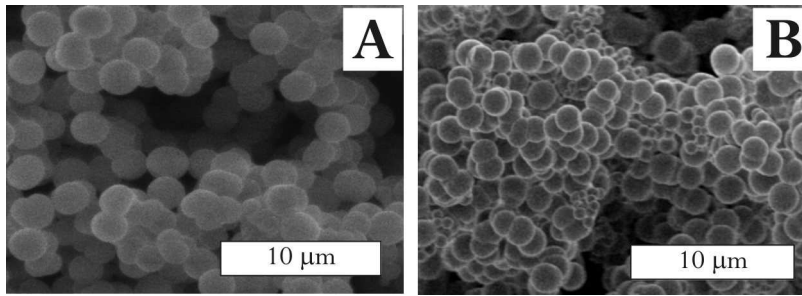


Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit PEI_{43} in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 5.5 und einer Phosphatkonzentration von 40.37 mmol/L; A: Polyaminkonzentration 1.03 mmol/L, die Größe der Kugeln beträgt einheitlich $\approx 2 \mu\text{m}$; B: Polyaminkonzentration 2.40 mmol/L, es liegen hauptsächlich Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ und nur sehr wenige mit einem Durchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ vor.

Polyaminkonzentrationen von 3.72 mmol/L bis 0.76 mmol/L sowohl $\approx 2 \mu\text{m}$ als auch $\approx 1 \mu\text{m}$ große Kugeln auftreten. In Bezug auf die Polyaminkonzentration scheint die Tendenz zur Ausbildung $\approx 1 \mu\text{m}$ bzw. $\approx 2 \mu\text{m}$ großer Kugeln beim linearen und beim verzweigten Polyethylenimin also entgegengesetzt. Eine eindeutige Tendenz zwischen dem Auftreten der verschiedenen Kugelgrößen und der Polyaminkonzentration ist in diesem Konzentrationsbereich jedoch nicht zu erkennen.

Tabelle 4.9 gibt eine Übersicht über die Größe der Kugeln in Abhängigkeit der verschiedenen Reaktionsparameter wie dem pH-Wert der Reaktion, der Polyaminkonzentration bzw. dem Verhältnis von Phosphat- zu Aminogruppen P/N der Reaktionslösung. Auffällig ist, dass kleine Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 100 \text{ nm}$ bzw. $\approx 500 \text{ nm}$ bei einem hohen pH-Wert von 8 und einer sehr geringen Polyaminkonzentration von $\approx 0.1 - 0.2 \text{ mmol/L}$ auftreten. Bei einem niedrigeren pH-Wert von 5.5 oder 4.7 sind deutlich größere Kugeln von $\approx 1 \mu\text{m}$ und $\approx 2 \mu\text{m}$ Größe vorzufinden.

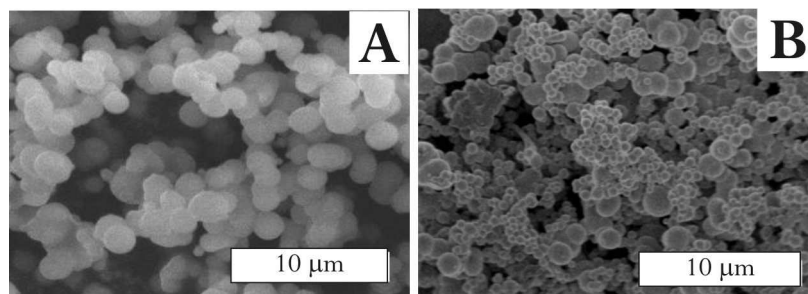


Abbildung 4.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit PEI_{43} in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 4.7 und einer Phosphatkonzentration von 40.45 mmol/L; A: Polyaminkonzentration 1.00 mmol/L, die Größe der Kugeln beträgt einheitlich $\approx 2 \mu\text{m}$; B: Polyaminkonzentration 2.49 mmol/L, es liegen sowohl Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ als auch Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ vor.

Jedoch liegt in diesen Fällen auch eine deutlich höhere Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L vor. Liegt bei einem pH-Wert von 5.5 die Polyaminkonzentration mit 0.32 mmol/L ähnlich gering wie bei den Ansätzen mit einem hohen pH-Wert von 8, so ist zwar nur noch eine sehr geringe Trübung zu beobachten, die Größe der Kugeln liegt jedoch bei ≈ 100 nm.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass zwischen der Polyaminkonzentration und der Größe der gebildeten Kugeln ein Zusammenhang besteht. Der pH-Wert scheint dagegen von geringer Bedeutung zu sein.

Abgesehen von den drei diskreten Kugelgrößen variieren diese zusätzlich in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern leicht. Der Größenunterschied liegt hierbei bei ≈ 50 nm. Wie genau die Größenbestimmung der Kugeln mittels Rasterelektronenmikroskopie ist, hängt unter anderem von der Qualität (d. h. Schärfe) der Aufnahmen ab. Es ist daher nicht leicht, festzustellen, in wieweit diese zusätzliche Variation der Kugelgröße auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.

Tabelle 4.9: Gegenüberstellung der Kugelgröße mit dem pH-Wert der Reaktion, der Polyaminkonzentration, dem Polymerisationsgrad des Polyamins sowie dem Verhältnis P/N; neben dem verwendeten Amin und dem pH-Wert der Reaktion sind die molaren Konzentrationen angegeben: Si = freie Kieselsäure, P = Phosphat.

Amin		pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹				Größe der Kugeln
			Si	Polyamin	P	P/N	
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	8.0	163.05	0.17	40.37	29.2	100 nm
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	8.0	163.05	0.17	67.82	49.1	100 nm; sehr wenig 500 nm
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	8.0	163.05	0.07	39.02	13.2	100 nm; sehr wenig 500 nm
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	6.0	163.05	4.15	40.48	1.2	1 μ m
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	0.76	40.37	1.5	2 μ m; wenig 1 μ m
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	1.48	40.37	0.8	2 μ m; 1 μ m
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	3.72	40.37	0.3	2 μ m; wenig 1 μ m
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	7.47	40.37	0.2	2 μ m
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	5.5	163.05	0.32	40.53	15.3	100 nm
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	5.5	163.05	1.03	40.37	0.9	2 μ m
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	5.5	163.05	2.40	40.37	0.4	2 μ m; wenig 1 μ m
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	4.7	163.05	1.00	40.45	0.9	2 μ m
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	4.7	163.05	2.49	40.45	0.4	1 μ m; wenig 2 μ m
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	4.7	163.05	4.94	40.45	0.2	2 μ m; sehr wenig 1 μ m

Interessant ist in jedem Fall, dass diskrete Kugelgrößen auftreten. Im Fall der hohen Polyaminkonzentrationen ist kein kontinuierlicher Anstieg der Kugelgröße mit der Polyaminkonzentration zu verzeichnen, wie es bei einem einfachen, direkten Zusammenhang zwischen Polyaminkonzentration und Kugelgröße zu erwarten wäre. Stattdessen treten die Kugeln mit diskreten Durchmessern von $\approx 1 \mu\text{m}$ bzw. $\approx 2 \mu\text{m}$ auf. Ferner verteilen sich die unterschiedlich großen Kugeln nicht gleichmäßig über die Probe sondern treten bevorzugt in Gruppen oder Aggregaten auf.

4.2.2 Erklärungen zum Zusammenwirken von Polyaminen und Phosphationen während der Kondensation der Kieselsäure

Das Ausfällen der Kieselsäure wird erst ab einer bestimmten Mindestkonzentration des Polyamins erzielt. Unterhalb dieser Konzentration tritt Gelbildung ein. Ein zweiter wichtiger Parameter ist die Anwesenheit von Phosphationen; nur phosphathaltige Polyaminlösungen können bei der Kondensation der Kieselsäure zum Ausfällen führen. Dies beides zeigt, dass die Polyaminkonzentration bei der Entscheidung zwischen Gelbildung und Fällung der Kieselsäure eine wichtige Rolle spielt.

Fest steht ebenfalls, dass kurze Amine auch in Gegenwart von Phosphationen nicht zum Ausfällen der Kieselsäure führen. Der Einfluss des Polymerisationsgrades scheint jedoch im weiteren von geringer Bedeutung zu sein, ebenso wie der Unterschied zwischen linearen und verzweigten Polyaminen, wie der Vergleich zwischen dem linearen Polyethylenimin PEI₄₃ ($P_n \approx 43$) und dem verzweigten Lupasol G20 ($P_n \approx 35$) gezeigt hat. Wichtig für das Ausfällen ist letztlich also die Anwesenheit von Polyaminen und Phosphat.

Die Fähigkeit von Polyethylenimin, Polykieselsäuren auszufällen, ist schon lange bekannt,^{46, 49} ebenso wie die Tatsache, dass eine Mindestkonzentration des Polyamins für das Ausfällen erforderlich ist. Lindquist et al.⁴⁹ untersuchten aber nur das Ausfällen von Kieselsäure mithilfe von Polyethylenimin in Abwesenheit von mehrfach geladenen Anionen (wie Phosphat). Die von Lindquist et al. verwendeten Solpartikel tragen aufgrund von Aluminiumatomen zusätzliche negative Ladungen. Ferner wird verzweigtes Polyethylenimin verwendet. Während der Unterschied zwischen linearem und verzweigtem Polyethylenimin in der vorliegenden Arbeit keine gravierenden Auswirkungen auf das Ausfällen gezeigt hat, muss der zusätzlichen Ladung der von Lindquist et al. verwendeten Silica-Partikel eine größere Bedeutung zugeschrieben werden.

Im Folgenden soll der Vorgang des Ausfällens der Kieselsäure, wie er in dieser Arbeit beobachtet und untersucht wurde, analysiert werden. Hierbei geht es um die Wirkungsweise von Phosphat und Polyamin, die gemeinsam eine hinreichende Bedingung für das Ausfällen bilden. Im Anschluss an die grundsätzliche Wirkungsweise von Phosphat und Polyaminen werden der Einfluss der Polyaminkonzentration, der Phosphatkonzentration und des pH-Wertes auf das Fällungsverhalten und die Morphologie des Niederschlags diskutiert und erläutert.

Das Zusammenwirken von Polyamin und Phosphat

Grundsätzlich sind Polyamine in Wasser mäßig löslich, wobei sich ihre Löslichkeit durch Protonierung erhöhen lässt. Aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit in Wasser liegen die Polyamine daher in Form mehr oder weniger offener Knäule in der Lösung vor.^{81, 82, 84} Dieses Verhalten wird durch die Anwesenheit von Phosphat deutlich verstärkt. Wie von Sumper et al.²⁰ festgestellt wurde, bildet Polyallylamin in wässriger Lösung in Gegenwart von Phosphat Kugeln aus, deren Größe mit der Phosphatkonzentration zunimmt. Das von Sumper et al. untersuchte Polyallylamin unterscheidet sich von den in dieser Arbeit verwendeten linearen Polyethylen- und Polypropyleniminen nur geringfügig. Zusammen mit der Tatsache, dass bei unseren Untersuchungen geringe strukturelle Veränderungen des Polyamins keine deutlichen Auswirkungen auf das Fällungsverhalten zeigen (siehe Kapitel 4.2.1), rechtfertigt dies ein teilweises Übertragen der Annahmen und Erkenntnisse von Sumper et al. über das Verhalten von phosphathaltigen Polyallylaminlösungen auf die Ergebnisse dieser Arbeit.

Ferner ist aus der strukturdirigierenden Synthese von zeolithartigen Substanzen bekannt, dass niedermolekulare Amine mit Kieselsäuren wechselwirken; auch Polyamine zeigen entsprechend starke Wechselwirkungen,⁴⁹ was unter anderem durch ihre starke Adsorption an Gläsern und Polykieselsäuren zum Ausdruck kommt. Aufgrund dieser Erkenntnisse über das Verhalten von Polyaminen in phosphathaltigen Lösungen und über die Wechselwirkungen zwischen niedermolekularen Aminen und Polyaminen mit Kieselsäuren ist davon auszugehen, dass bei der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von phosphathaltigen Polyaminlösungen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, die Kondensation an bzw. in Polyethylen- bzw. Polypropyleniminknäulen erfolgt bzw. dass das Polyamin an der gebildeten Oligo- bzw. Polykieselsäure adsorbiert. Durch weitere Kieselsäurekondensation in den phosphathaltigen Polyaminknäulen verwachsen diese zu Polyamin-Phosphat-Silica-Partikeln, wie es bereits für Polyallylamin festgestellt werden konnte.²⁰ Dabei ist davon auszugehen, dass es, wie für das Polyallylamin angenommen, durch die Anwesenheit weiterer negativ

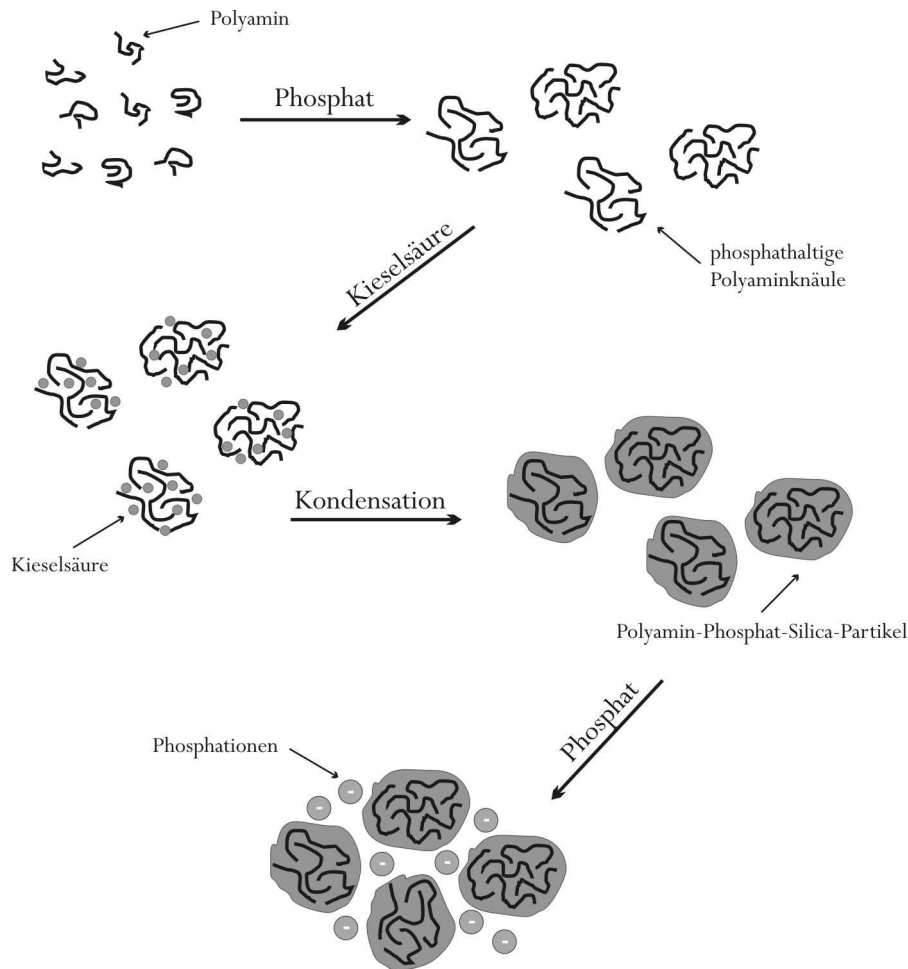


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen und Phosphat. Aufgrund ihrer Löslichkeit in Wasser bilden Polyamine mehr oder weniger offene Knäule aus. In Gegenwart von Phosphationen werden dichtere Aggregate gebildet, die Phosphat und Polyamin enthalten (phosphathaltige Polyaminknäule). In bzw. an diesen Polyaminknäulen kommt es zur Adsorption oder Einlagerung von Kieselsäuren; durch Kondensation werden Polyamin-Phosphat-Silica-Partikel gebildet. Diese Sol-Partikel aggregieren in Gegenwart weiterer Phosphationen, was sich im Ausfällen der Kieselsäure äußert.

geladener Phosphationen zur Aggregation und damit zum Ausfällen der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln kommt. Abbildung 4.22 verdeutlicht diese zum Ausfällen der Kieselsäure führenden Schritte.

Anders als von Lindquist et al.⁵⁰ beschrieben, reicht bei unseren Untersuchungen die Anwesenheit nur des Polyamins allein für ein Ausfällen der Kieselsäure nicht aus. Dies kann beispielsweise daran liegen, dass die von Lindquist et al. verwendeten Sol-Partikel durch den Einbau von Aluminiumatomen zusätzlich zu den Silanolgruppen negative Ladungen tragen, was die Wechselwirkung mit dem teilweise positiv geladenen Polyethylenimin verstärkt. Auch unter den Reaktionsbedingungen unserer Untersuchungen sind die Polyamine teilweise

protoniert. Die Kieselsäuren tragen aufgrund von Deprotonierung in Abhängigkeit ihres Kondensationsgrades negative Ladungen. Die Wirkungsweise des Polyamins beim Ausfällen der Kieselsäure in unserer Arbeit unterscheidet sich jedoch von der in den Arbeiten von Lindquist et al. Während das Polyamin in Lindquists Arbeit zum Verbrücken bereits gebildeter Sol-Partikel dient, ist das Polyamin in unserer Arbeit bei der Bildung der Sol-Partikel bereits beteiligt. Die polymeren Kieselsäuren werden in den phosphathaltigen Polyaminknäulen durch Kondensation gebildet, so dass die dadurch entstehenden Sol-Partikel Polyamin, Phosphat und Silica enthalten (Polyamin-Phosphat-Silica-Kugeln). Als Fällungsreagenz dienen schließlich weitere Phosphationen. Die Tatsache, dass die aus Polyamin und Kieselsäure gebildeten Sol-Partikel in Gegenwart der negativ geladenen Phosphationen aggregieren, deutet darauf hin, dass sie eine positive Ladung aufweisen oder zumindest nicht negativ geladen sind. Wie bereits erwähnt sind die Polyamine aufgrund des bei den Fällungsversuchen unserer Arbeit vorliegenden pH-Wertes zwischen 4.7 und 8.0 mehr oder weniger stark protoniert und tragen somit eine positive Ladung. Es ist anzunehmen, dass durch die Bildung der phosphathaltigen Polyaminknäule und anschließend durch die Einlagerung und Kondensation der durch Deprotonierung negativ geladenen Kieselsäuren diese Ladung abgeschwächt wird (Abbildung 4.23). Die Polyamin-Phosphat-Silica-Kugeln

des gebildeten Sols tragen also im Vergleich zu den Polyaminknäulen eine geringere Ladung. Die Aggregation der Polyamin-Phosphat-Silica-Partikel lässt sich dann über die Abschirmung dieser positiven Ladung durch die Anlagerung weiterer freier negativ geladener Phosphationen aus der Reaktionslösung erklären. (siehe Abbildung 4.22) Die Anlagerung der

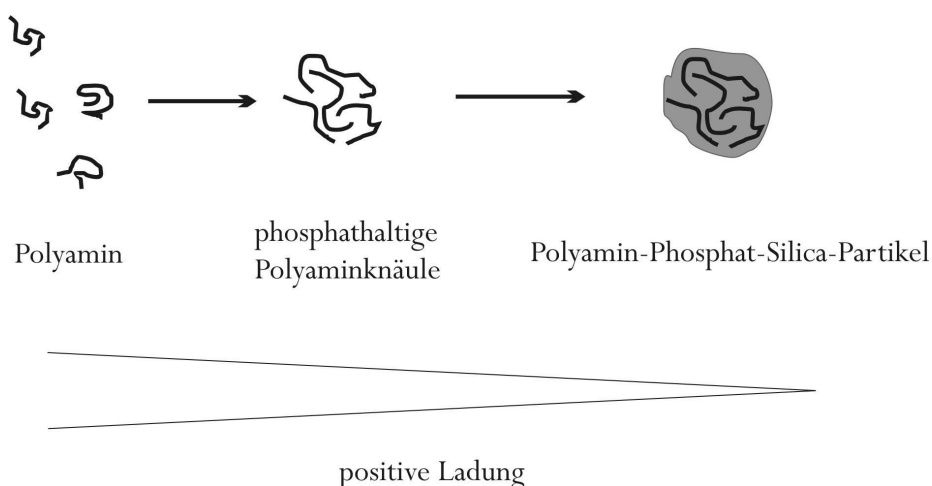


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse während des Fällungsvorganges von Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen und Phosphat. Das Polyamin ist teilweise protoniert und trägt daher positive Ladungen. Durch die Aggregation des Polyamins in phosphathaltigen Lösungen und die Einlagerung oder Adsorption von Kieselsäuren wird diese positive Ladung abgeschwächt.

Phosphationen erfolgt hier aufgrund der entgegengesetzten Ladung von Sol-Partikeln und Phosphationen. Gaht man von neutralen nicht geladenen Polyamin-Phosphat-Silica-Partikeln aus, kann die zum Ausfällen bzw. der Aggregation führende Anlagerung weiterer freier negativer Phosphationen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen der Sol-Partikel und den Phosphationen beschreiben.

Da es nicht bereits zum Ausfällen der phosphathaltigen Polyaminknäule kommt, ist davon auszugehen, dass die Ladung dieser Partikel groß genug ist, sie trotz der anwesenden Phosphationen in der Lösung zu stabilisieren. Offensichtlich ermöglicht erst das Herabsetzen der Ladung durch die Einlagerung oder Adsorption der Kieselsäuren die Aggregation mit dem Fällungsreagenz Phosphat.

Kurze Amine wie das Diethylentriamin oder das Ethylendiamin zeigen das oben für Polymere und Oligomere beschriebene charakteristische Verhalten in Lösungen nicht, weshalb in diesen Systemen kein Ausfällen der Kieselsäure zu beobachten ist. Die kurzen Amine eignen sich auch nicht zum Verbrücken der Sol-Partikel.

Liegt das Polyamin in sehr starker Verdünnung vor, kommt es ebenfalls nicht zum Ausfällen der Kieselsäure. Aufgrund der sehr geringen Konzentration des Polyamins bleibt ein Großteil des Kondensationsvorganges von der Wechselwirkung mit dem Polyamin unberührt. Es kommt daher zur klassischen Gelbildung. Die wenigen eventuell gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln sind für die Bildung eines Niederschlags nicht ausreichend. Dies erklärt, warum für das Ausfällen der Kieselsäure eine Mindestkonzentration des Polyamins erforderlich ist.

Die zum Ausfällen erforderliche Mindestkonzentration des Polyamins

Die Mindestkonzentration an Polyamin, die für ein Ausfällen der Kieselsäure notwendig ist, hängt vom pH-Wert der Reaktionslösung ab. Bei einem mäßigen pH-Wert zwischen 4.7 und 5.5 tritt bei einer Polyaminkonzentration von 0.3 mmol/l nur eine sehr geringe Trübung auf. Erst bei deutlich höheren Polyaminkonzentrationen ab ≈ 1 mmol/L setzt eine deutliche Trübung ein. Bei einem hohen pH-Wert von 8.0 dagegen ist schon bei einer Polyaminkonzentration von ≈ 0.2 mmol/L eine deutliche Trübung festzustellen. Sowohl der Protonierungsgrad der Polyamine als auch der Deprotonierungsgrad der Kieselsäuren, die beide für eine Wechselwirkung untereinander entscheidend sind, sind vom pH-Wert abhängig. Bei einem pH-Wert um fünf sind die Polyamine stärker protoniert als bei einem pH-Wert von acht. Gleichzeitig sind die Kieselsäuren bei einem pH-Wert von acht stärker

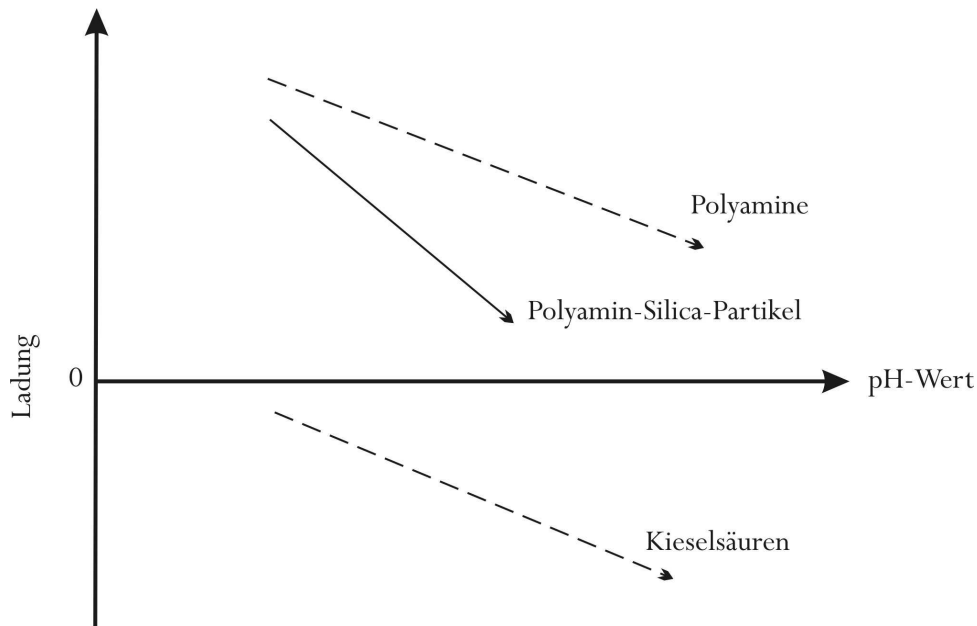


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse von Polyamin, Kieselsäuren und Polyamin-Silica-Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung. Mit steigendem pH-Wert nimmt die positive Ladung der Polyamine durch Protonierung ab, während die negative Ladung der Kieselsäuren durch Deprotonierung zunimmt. Die daraus resultierende positive Ladung der Polyamin-Silica-Partikel nimmt daher mit steigendem pH-Wert ab. Dies begünstigt die Aggregation bei hohen pH-Werten.

deprotoniert als bei einem pH-Wert um fünf. (siehe Abbildung 4.24) Dies bedeutet, dass bei einem niedrigeren pH-Wert die Polyamine stärker positiv geladen sind als bei einem höheren pH-Wert, die Kieselsäure aber bei einem niedrigeren pH-Wert weniger negativ geladen sind als bei einem höheren pH-Wert. Folglich ist die positive Ladung der Polyamin-Silica-Partikel bei geringem pH-Wert größer und die Abstoßung der Partikel, die zur Stabilisierung des Sols beiträgt, stärker. Aus diesem Grund ist bei einem pH-Wert um fünf eine deutlich höhere Mindestkonzentration des Polyamins für das Ausfällen der Kieselsäure erforderlich als bei einem deutlich höheren pH-Wert von acht.

Die Beeinflussung der Kugelgröße

Wie die Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt haben, liegt die gefällte Kieselsäure in Form von Kugeln vor, wobei die Größe der Kugeln bei ≈ 100 nm sowie ≈ 1 μ m und ≈ 2 μ m liegt. Eine Kugelgröße von ≈ 1 μ m und ≈ 2 μ m tritt bei Systemen mit einer hohen Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L auf, während die deutlich geringere Kugelgröße von ≈ 100 nm bei einer deutlich geringeren Polyaminkonzentration von ≈ 0.2 mmol/L bzw. ≈ 0.3 mmol/L auftritt. Diese Polyaminkonzentration liegt nahe der für die Fällung erforderlichen Mindestkonzentration. Generell können für eine stark verdünnte Polyaminlösung

monomolekulare Polymerknäule angenommen werden.⁸⁴ Bei zunehmender Polymerkonzentration enthalten die Knäule eine zunehmende Anzahl an Molekülen. Sie gewinnen auf diese Weise an Größe.⁸¹ Auch für die phosphathaltigen Polyaminlösungen ist davon auszugehen, dass die Größe der gebildeten Polyaminknäule unter anderem von der Polyaminkonzentration beeinflusst wird. So ist anzunehmen, dass die Polyaminknäule in stark verdünnter Lösung, wie es bei einer Polyaminkonzentration um ≈ 0.2 mmol/L der Fall ist, kleiner sind als in deutlich konzentrierteren Lösungen. Die Polyaminknäule der Lösungen mit einer Polyaminkonzentration von ≈ 0.2 mmol/L bis ≈ 0.3 mmol/L sind daher kleiner als in Lösungen mit einer Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Polyaminknäulen und den oligomeren Kieselsäuren wird die Größe der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln unter anderem durch die Größe der Polyaminknäule bestimmt. Der Größenunterschied der Polyamin-Silica-Kugeln von ≈ 100 nm hin zu wenigen Mikrometern lässt sich so über die deutlich gestiegene Polyaminkonzentration und der damit zusammenhängenden Größe der Polyaminknäule erklären.

Bei Polyaminkonzentrationen ab ≈ 1 mmol/L treten ausschließlich Kugeln mit einem Durchmesser von ≈ 1 μm und ≈ 2 μm auf. Ein einfacher direkter Zusammenhang dieser Kugelgrößen mit der Polyaminkonzentration ist nicht gegeben, so dass der oben verwendete Erklärungsansatz hier nicht ausreicht. Vielmehr ist davon auszugehen, dass auch die Ladungsverhältnisse und der pH-Wert der Reaktionslösung bei der Größe der gebildeten Kugeln eine wichtige Rolle spielen. Durch die Einlagerung oder Adsorption von teilweise deprotonierten Kieselsäuren in die phosphathaltigen Polyaminknäule wird deren positive Ladung verringert. Diese Ladung der Sol-Partikel ist für die Stabilität bzw. Aggregation wichtig (s. o.). Mit zunehmender Ladung wird das Sol stabilisiert; ebenso wird die Aggregation durch ein Herabsetzen der Ladung erleichtert. Dies kann beispielsweise durch die Abschirmung durch negative Ionen oder durch weitere Einlagerung und Kondensation von deprotonierten Kieselsäuren geschehen. Da sich bei zunehmender Einlagerung der Kieselsäuren nicht nur die positive Ladung der Sol-Partikel verringert und diese dann mit Hilfe der Phosphationen aggregieren, sondern sich auch die Größe der Partikel ändert, ist die Konzentration der Polyamine allein nicht ausreichend, um die Größe der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln zu erklären. Außerdem werden die Ladungen der am Fällungsvorgang beteiligten Verbindungen und damit verbunden die Phosphatkonzentration und der pH-Wert der Reaktionslösung einen Einfluss auf die Größe der phosphathaltigen Polyaminknäule und somit auch der Polyamin-Silica-Kugeln haben.

Tabelle 4.10: Angabe der Kugelgröße in Abhängigkeit der relativen Phosphatkonzentration bzw. des Verhältnisses von Phosphat- zu Aminogruppen für zwei lineare Polyethylenimine; die gebildeten Kugeln sind bei einem höheren Verhältnis P/N größer als bei einem geringeren Verhältnis P/N; dies gilt sowohl bei Polyaminkonzentrationen ab ≈ 1 mmol/L als auch bei deutlich geringeren Polyaminkonzentrationen von ≈ 0.2 mmol/L.

Amin		pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹				Größe der Kugeln
			Si	Polyamin	P	P/N	
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	5.5	163.05	1.03	40.37	0.9	2 μm
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	5.5	163.05	2.40	40.37	0.4	2 μm ; wenig 1 μm
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	4.7	163.05	1.00	40.45	0.9	2 μm
PEI ₄₃	$P_n \approx 43$	4.7	163.05	2.49	40.45	0.4	1 μm ; wenig 2 μm
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	8.0	163.05	0.17	40.37	29.2	100 nm
PEI ₈₋₉	$P_n \approx 8$	8.0	163.05	0.17	67.82	49.1	100 nm; sehr wenig 500 nm

Sumper et al.²⁰ beschreiben eine Abhängigkeit der Größe der Polyallylaminkugeln von der Phosphatkonzentration, wobei die Kugelgröße mit steigender Phosphatkonzentration zunimmt. In unserer Arbeit werden im Fall des linearen PEI₄₃ ($P_n \approx 43$) bei einem pH-Wert um fünf Kugeln in zwei unterschiedlichen Größen gefunden, wobei bei einer geringeren Polyaminkonzentration von ≈ 1 mmol/L Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ auftreten und erst bei einer etwas höheren Polyaminkonzentration von ≈ 2.5 mmol/L auch Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ zu finden sind (vgl. Tabelle 4.10). Da die absolute Phosphatkonzentration unverändert bleibt, steigt mit sinkender Polyaminkonzentration das Verhältnis von Phosphat- zu Aminogruppen (P/N), was einer relativen Erhöhung der Phosphatkonzentration gleich kommt. Dies bedeutet für das PEI₄₃, dass bei einem höheren Verhältnis P/N nur Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ gebildet werden, während bei einem geringeren Verhältnis P/N zusätzlich kleinere Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ auftreten. Auch bei einer sehr geringen Polyaminkonzentration von ≈ 0.2 mmol/L und einem pH-Wert von 8.0 tritt dieser Zusammenhang zwischen der Kugelgröße und dem Verhältnis P/N bzw. der relativen Phosphatkonzentration auf, wie Tabelle 4.10 am Beispiel des linearen PEI₈₋₉ ($P_n \approx 8$) zeigt. Dieser Zusammenhang entspricht prinzipiell den Ergebnissen von Sumper et al. Es bleibt dennoch ungeklärt, weshalb die Kugelgröße nicht kontinuierlich ansteigt,²⁰ sondern dass bestimmte Durchmesser bevorzugt auftreten und die Größe sich nicht kontinuierlich mit dem Verhältnis P/N verändert.

Das Verhältnis von Phosphat- zu Aminogruppen P/N in den in dieser Arbeit untersuchten Ansätzen mit PEI₄₃, die zu einer Kugelgröße von $\approx 1 \mu\text{m}$ bzw. $\approx 2 \mu\text{m}$ führen, ist kleiner als eins. Obwohl die molare Konzentration des Polyamins deutlich unterhalb der molaren Konzentration der Phosphationen liegt, liegen die Phosphationen im Vergleich zu den Aminogruppen nicht im Überschuss vor, was am Polymerisationsgrad des Polyamins liegt. Die Aminogruppen sind jedoch die Ladungsträger im Polyamin, für die Ladungsverhältnisse der Sol-Partikel und für das Ausfällen der Kieselsäure ist das Verhältnis P/N daher wichtig. Bei einer Polyaminkonzentration des PEI₄₃ von $\approx 1 \text{ mmol/L}$ kommt in etwa auf jede Aminogruppe ein Phosphation, bei einer Polyaminkonzentration von $\approx 2.5 \text{ mmol/L}$ kommt nur noch etwa auf jede zweite Aminogruppe eine Phosphation (siehe Tabelle 4.10). Da für die Bildung der Polyaminknäule bereits Phosphationen gebraucht werden, könnte davon ausgegangen werden, dass bei einem Verhältnis $P/N < 1$ für ein Ausfällen der Kieselsäure nicht genügend freie Phosphationen in der Reaktionslösung verbleiben. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, kommt es jedoch bei Systemen mit $P/N < 1$ zum Ausfällen der Kieselsäure. Da das Polyamin nur teilweise und in Abhängigkeit vom pH-Wert protoniert ist, muss ein Verhältnis $P/N < 1$ nicht automatisch bedeuten, dass für den Fällungsvorgang freie Phosphationen nicht in ausreichender Menge in der Reaktionslösung verbleiben.

Für die Bildung der Polyaminknäule und vor allem für die Aggregation werden Phosphationen benötigt. Dies führt zu einem Verbrauch und damit zur Verringerung der in der Reaktionslösung verbleibenden Phosphatkonzentration. Bei einem ausreichend hohen Verhältnis P/N hat dies keine gravierende Änderung der relativen Phosphatkonzentration zur Folge. Bei einem geringen Verhältnis P/N ist der Einfluss jedoch größer. Geht man davon aus, dass die Bildung der phosphathaltigen Polyaminknäule reversibel ist, so ist bei einer Verringerung der Konzentration an freien Phosphationen in der Lösung mit einem teilweisen Auflösen der bereits gebildeten Polyaminknäule zu rechnen. Abbildung 4.25 verdeutlicht schematisch diesen Vorgang. Da die Größe der gebildeten Polyaminknäule von der (relativen) Phosphatkonzentration bestimmt wird, werden die Polyaminknäule kleiner. Damit werden auch die gebildeten Polyamin-Silica-Partikel kleiner, wodurch die gefällte Kieselsäure Kugeln unterschiedlicher Größe enthält. In dieser Arbeit sind es $\approx 1 \mu\text{m}$ und $\approx 2 \mu\text{m}$ große Kugeln.

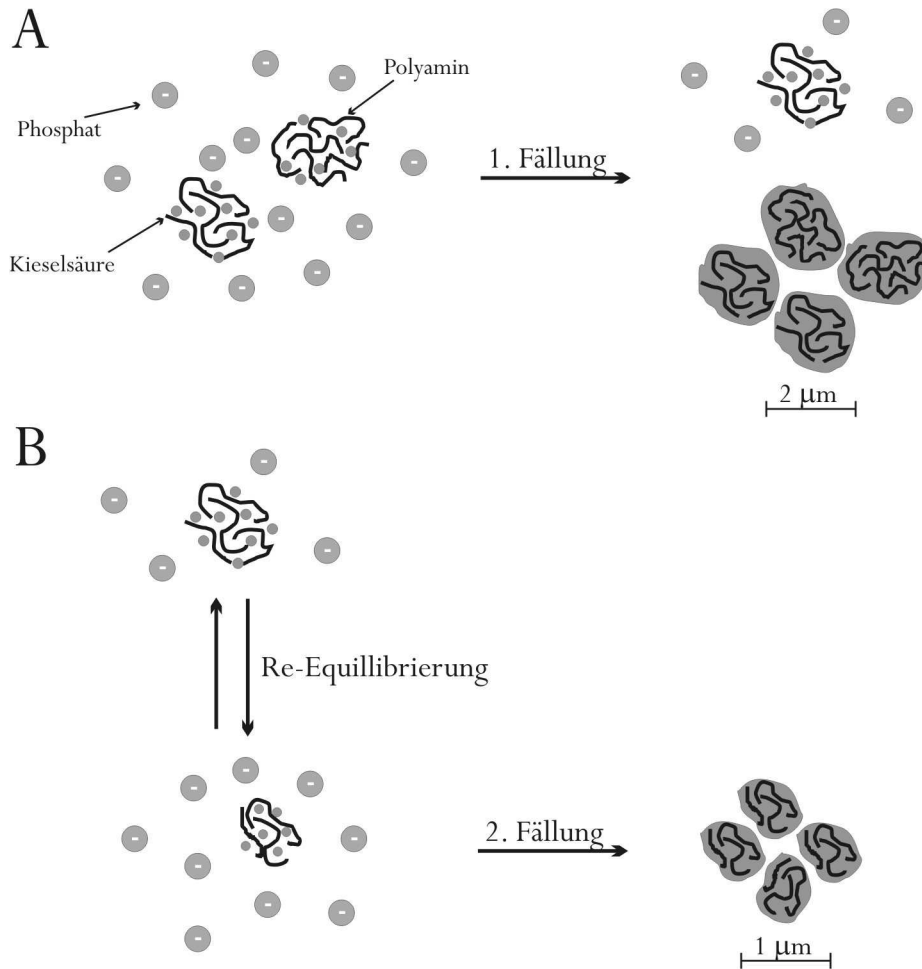


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung zum Auftreten verschieden großer Polyamin-Silica-Kugeln. A: Beim Ausfällen der gebildeten Polyamin-Silica-Partikel dienen freie Phosphationen als Fällungsreagenz. Dadurch verringert sich die Konzentration der in Lösung verbleibenden Phosphationen. B: Bei einer reversiblen Bildung der phosphathaltigen Polyaminaggregate, kommt es aufgrund der im Vergleich zum Beginn der Reaktion verringerten Phosphatkonzentration zu einem teilweisen Auflösen der Polyaminaggregate. Da das Verhältnis P/N kleiner ist als zu Beginn der Reaktion, sind die verbleibenden Polyaminaggregate kleiner. Die erneut ausfallenden Polyamin-Silica-Partikel sind daher ebenfalls kleiner.

Sumper³⁸ hat mithilfe eines Phasenseparationsmodells die Morphologie der Schale von Diatomeen, die lediglich die natürlichen linearen Polyamine als bioorganische Bestandteile enthalten, beschrieben. Die Überlegungen dieses Phasenseparationsmodells sind denen zur obigen Erklärung des Auftretens von diskreten Kugelgrößen beim Ausfällen von Kieselsäure aus phosphathaltigen Polyaminlösungen ähnlich. (siehe auch Kapitel 2.1)

Systeme, die unter ansonsten gleichen Bedingungen anstelle eines linearen PEI₄₃ das verzweigte Lupasol G20 mit einem ähnlichen Polymerisationsgrad ($P_n \approx 35$) enthalten, zeigen in Bezug auf die Größe der Polyamin-Silica-Kugeln ein entgegengesetztes Verhalten. Wie Tabelle 4.11 entnommen werden kann, treten hier bei einer Polyaminkonzentration von

≈ 1 mmol/L sowohl Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 1 \mu\text{m}$ als auch von $\approx 2 \mu\text{m}$ auf, während erst bei einer höheren Polyaminkonzentration von 3.7 mmol/L (und damit einem geringeren Verhältnis von Phosphat- zu Aminogruppen P/N) ausschließlich Kugeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ auftreten. Aufgrund der verzweigten Struktur des Lupasol G20 wird sich das Verhalten in Lösungen und besonders das der Aggregation in phosphathaltigen Lösungen von dem der linearen Polyamine sicherlich unterscheiden. Für eine detaillierte Unterscheidung des Verhaltens von linearen und verzweigten Polyaminen in phosphathaltigen Lösungen sind die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht ausreichend. Die oben beschriebenen Ergebnisse über die Größe der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln in Abhängigkeit vom Verhältnis P/N deutet jedoch darauf hin, dass sich das Verhalten von linearen und verzweigten Polyaminen unterscheidet.

Tabelle 4.11: Angabe der Kugelgröße in Abhängigkeit der relativen Phosphatkonzentration bzw. des Verhältnisses von Phosphat- zu Aminogruppen für das verzweigte Lupasol G20; bei einem höheren Verhältnis P/N treten sowohl $\approx 1 \mu\text{m}$ als auch $\approx 2 \mu\text{m}$ große Kugeln auf, während erst bei einem geringeren Verhältnis P/N = 0.2 ausschließlich Kugeln der Größe $\approx 2 \mu\text{m}$ auftreten; bei Ansätzen mit dem linearen PEI₄₃ verhält sich der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis P/N und der Kugelgröße genau entgegengesetzt.

Amin		pH-Wert	Konzentration / mmol L ⁻¹				Größe der Kugeln
			Si	Polyamin	P	P/N	
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	0.76	40.37	1.5	2 μm ; wenig 1 μm
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	1.48	40.37	0.8	2 μm ; 1 μm
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	3.72	40.37	0.3	2 μm ; wenig 1 μm
Lup G20	$P_n \approx 35$	5.5	163.05	7.47	40.37	0.2	2 μm

Neben dem Verhältnis P/N sollte der pH-Wert der Reaktion ein weiterer, die Größe der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln beeinflussender Parameter sein, da dieser Auswirkungen auf die Ladungen der Polyamine und der Kieselsäuren hat, was wiederum die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen Polyamin und Kieselsäure und die Stabilität der Sol-Partikel beeinflusst. Zur Aggregation des aus Polyamin-Silica-Partikeln bestehenden Sols und damit zum Ausfällen der Kieselsäure kommt es, wenn die Abstoßung der positiv geladenen Sol-Partikel überwunden wird. Bei einer konstanten Konzentration des Fällungsreagenzes Phosphat ist dies abhängig von der Ladung der Partikel. Wie bereits oben erwähnt, ist bei einem hohen pH-Wert die positive Ladung der Polyamine durch Protonierung gering und die negative Ladung der Kieselsäuren durch Deprotonierung hoch. Zum Erreichen einer für das Ausfällen ausreichend geringen Ladung der Polyamin-Silica-Partikel sollte bei einem hohen

pH-Wert daher weniger Kieselsäure erforderlich sein als bei einem geringeren pH-Wert, was entsprechend zu kleineren Polyamin-Silica-Kugeln im Falle des höheren pH-Wertes führen sollte. Abbildung 4.26 verdeutlicht diese Vorstellung. Tatsächlich treten bei den Untersuchungen dieser Arbeit bei einem hohen pH-Wert von 8.0 Kugeln mit einem deutlich geringeren Durchmesser auf als bei einem pH-Wert von 4.7 bzw. 5.5. Jedoch ist hier die Polyaminkonzentration mit ≈ 0.2 mmol/L bzw. mehr als ≈ 1 mmol/L deutlich verschieden. Da Polyaminkonzentration und auch Phosphatkonzentration beide die Größe der gebildeten Polyamin-Silica-Kugeln ebenfalls beeinflussen, kann die unterschiedliche Kugelgröße im vorliegenden Fall nicht ausschließlich auf die Unterschiede im pH-Wert zurückgeführt werden. Systeme mit konstanter Polyamin und Phosphatkonzentration wurden in dieser Arbeit nur bei einem pH-Wert von 4.7 und 5.5 untersucht. Um eine Beeinflussung der Kugelgröße durch den pH-Wert zu zeigen, ist der untersuchte pH-Bereich deutlich zu schmal. An anderer Stelle konnte jedoch von Kröger et al.⁴ ein solcher Zusammenhang zwischen Kugelgröße und pH-Wert der Reaktionslösung für die natürlichen, aus den Diatomeen stammenden linearen Polyamine gezeigt werden.

Veränderung der Bedingungen für die Wechselwirkungen zwischen Polyamin und Kieselsäuren im Verlauf der Kondensation

Die zunehmende Acidität der verschiedenen oligomeren und polymeren Kieselsäuren mit ihrem Kondensationsgrad liefert schließlich einen Erklärungsansatz dafür, dass eine Wechselwirkung zwischen freier niedermolekularer Kieselsäure mit Polyaminen in dieser

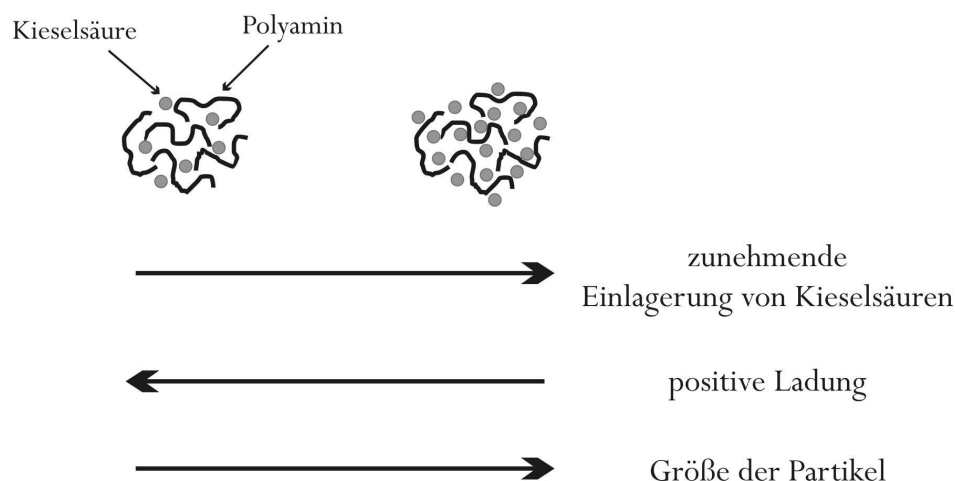


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse und der Größe der Polyamin-Silica-Partikel. Die phosphathaltigen Polyaminknäule sind positiv geladen. Durch die Einlagerung oder Adsorption von Kieselsäuren wird diese positive Ladung abgeschwächt, wobei die resultierende positive Ladung der Polyamin-Silica-Partikel mit zunehmender Adsorption von Kieselsäuren sinkt; gleichzeitig wird die Größe der Partikel bei zunehmender Adsorption steigen.

Arbeit nicht gezeigt werden konnte. Wie die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, haben die Wechselwirkung zwischen Polyaminen und oligomerer oder polymerer Kieselsäuren keine Auswirkungen auf die Kinetik des Kondensationsvorgangs der niedermolekularen Kieselsäuren. Aufgrund ihrer geringeren Acidität ist die niedermolekulare Kieselsäure weniger stark deprotoniert als die höhermolekulare. Diese Tatsache sollte Wechselwirkungen der Polyamine mit höhermolekularer Kieselsäure begünstigen bzw. solche mit niedermolekularer erschweren. Dies erklärt das Auftreten der zum Ausfällen der Kieselsäure führenden Wechselwirkungen, zusammen mit der Tatsache, dass mit der Molybdat-Methode keine veränderte Kinetik der frühen Kondensation der Kieselsäure ermittelt wurde. Es ist jedoch anzumerken, dass die Molybdatmethode nur zur Bestimmung von monomerer und dimerer Kieselsäure dient. Es ist nicht auszuschließen, dass eventuell vorhandene schwach gebundene Aggregate aus Polyamin und Kieselsäure unter den Reaktionsbedingungen der Molybdatmethode dissoziieren, so dass ihre Bildung nicht bemerkt werden kann.

Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die allgemein für die Kondensation geltenden kinetischen Zusammenhänge auch für das frühe Stadium der Kondensation in phosphathaltigen Polyaminlösungen zutreffend sind. In Bezug auf die Kondensationsgeschwindigkeit wird dies neben den kinetischen Untersuchungen durch die durchgeführten Fällungsversuche bestätigt. Der Zeitpunkt der Fällung bzw. Trübung, der durch das Erreichen eines Sols gekennzeichnet ist, wird bei höherem pH-Wert deutlich früher erreicht, die Kondensation erfolgt in diesem Fall schneller. Dennoch scheint auch die Polyaminkonzentration einen geringen Einfluss auf den Zeitpunkt der Trübung zu haben. Dieser tritt jedoch nur bei einem langsamen Reaktionsverlauf (pH 4.7) auf.

Abschließend ist festzuhalten, dass beim Ausfällen der Kieselsäure, wie es in dieser Arbeit beobachtet wurde, die Phosphationen als Fällungsreagenz dienen. Das Polyamin bildet in phosphathaltigen Lösungen Polyaminknäule aus, in denen Kieselsäuren adsorbieren und durch Kondensation der Kieselsäuren zu Sol-Partikeln verwachsen. Die Parameter, die den Fällungsvorgang und die Kugelgröße der gefällten Kieselsäure beeinflussen, sind vielfältig. Neben der Polyaminkonzentration zählen hierzu vor allem der pH-Wert der Reaktionslösung und die Phosphatkonzentration bzw. das Verhältnis von Phosphat- zu Aminogruppen P/N. Grundsätzlich spielen die Ladungsverhältnisse der beteiligten Verbindungen wie Polyamin, Kieselsäuren und Phosphationen sowie die daraus gebildeten Aggregate (phosphathaltige Polyaminknäule und Polyamin-Phosphat-Silica-Kugeln) eine wichtige Rolle.

5 Modellsysteme mit Alkylglycosiden

5.1 Charakterisierung der flüssigkristallinen Systeme Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure und Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure

Die Charakterisierung der Systeme erfolgt mithilfe der Röntgendiffraktometrie entsprechend der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise. Beide Systeme zeigen bei Raumtemperatur eine trübe, pastöse Konsistenz, die beim Erwärmen allmählich in eine klare, homogene, zähflüssige Phase übergeht. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich eine flüssigkristalline Phase erst unterhalb einer bestimmten Temperatur ausbildet. Ziel der Untersuchungen ist es, den Temperaturbereich, in dem die flüssigkristalline Phase ausgebildet wird, zu bestimmen und zusätzlich die Struktur der Phase (kubisch, lamellar, hexagonal) zu ermitteln. Für das Octyl- β -glucopyranosid ist das Verhalten wässriger Lösungen in der Literatur bereits beschrieben.⁶² Für das Decyl- β -glucopyranosid wurden bereits früher röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt,⁷ so dass für diese beiden Systeme bereits Informationen vorliegen.

Das System Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure

Abbildung 5.1 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Diffraktogramme des Systems Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure bei einer Zusammensetzung von 40/60 und 30/70 (jeweils (m/m) Tensid / 0.01 M Salzsäure). Anhand der weißen und trüben Konsistenz der Ansätze bei Raumtemperatur ist deutlich zu erkennen, dass sich noch keine flüssigkristalline Phase ausgebildet hat und dass das Decyl- β -galactopyranosid sich nicht vollständig gelöst ist. Bei deutlich erhöhter Temperatur bildet sich dagegen langsam eine homogene, klare und zähflüssige Phase aus.

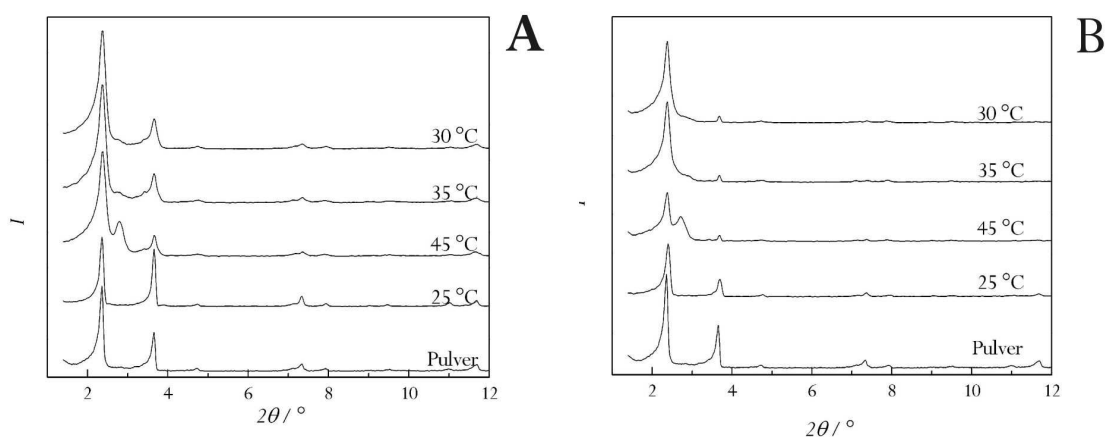


Abbildung 5.1: Ergebnisse der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure; A: Zusammensetzung des Systems 40/60 (m/m Tensid / Salzsäure), B: Zusammensetzung des Systems 30/70 (m/m Tensid / Salzsäure).

Tabelle 5.1: Heizraten und Temperierphasen während der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure.

Zusammensetzung / (m/m) Tensid / Salzsäure	Heizrate / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperierphase / min	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
40/60	5.0	30	25.0
	5.0	40	45.0
	5.0	30	35.0
	5.0	30	30.0
30/70	2.0	15	25.1
	5.0	30	45.0
	5.0	20	35.0
	5.0	20	30.1

Bei den Untersuchungen wurde die Temperatur nach einer anfänglichen Messung bei 25 $^{\circ}\text{C}$ direkt auf 45 $^{\circ}\text{C}$ erhöht und anschließend schrittweise wieder gesenkt. Bevor die diffraktometrische Messung erfolgte wurde die Temperatur jeweils nach den Heizphasen für eine bestimmte Zeit (Temperierphase) konstant gehalten. Heizrate und Temperierphasen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Die zu Beginn der Messreihen bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramme sind dem ungelösten Decyl- β -galactopyranosid zuzuordnen. Der Vergleich mit dem

Diffraktogramm des festen, pulverförmigen Decyl- β -galactopyranosids bestätigt dies (Abbildung 5.1 unten). Die bei einer Temperatur von 45 °C aufgenommenen Diffraktogramme weisen dagegen deutliche Unterschiede zu dem des festen Decyl- β -galactopyranosids auf. Dies gilt für beide untersuchten Zusammensetzungen von 40/60 und 30/70 (m/m Tensid / Salzsäure). Bei 2.8 °2 θ (Zusammensetzung von 40/60) bzw. 2.7 °2 θ (Zusammensetzung von 30/70) zeigen die Diffraktogramme einen zusätzlichen Reflex. Ferner nimmt die Intensität des zum festen Decyl- β -galactopyranosid gehörenden Reflexe bei 2.4 °2 θ ab, was gerade bei einer Zusammensetzung des Systems von 30/70 ((m/m) Tensid / Salzsäure) deutlich zu erkennen ist. Wird die Temperatur wieder auf 35 °C gesenkt, tritt erneut das zum festen Decyl- β -galactopyranosid gehörende Diffraktogramm auf. Die bei 45 °C auftretenden Reflexe bei 2.8 °2 θ bzw. 2.7 °2 θ sind bestenfalls als sehr schwache Schulter zu erahnen. Diese bei einer Temperatur zwischen 35 °C und 45 °C auftretende Veränderung der Diffraktogramme belegt die Bildung einer neuen Phase. Zusammen mit der Beobachtung, dass das System Decyl- β -galactopyranosid / Salzsäure bei erhöhter Temperatur homogen, klar und zähflüssig wird, ist diese neue Phase der flüssigkristallinen Phase zuzuordnen. Die flüssigkristalline Phase wird folglich erst deutlich oberhalb einer Temperatur von 35°C aber noch unterhalb von 45 °C gebildet.

Die Strukturierung der flüssigkristallinen Phase kann nicht aus den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bestimmt werden, da das Diffraktogramm dieser Phase lediglich einen einzigen Reflex aufweist.

Obwohl bei jeder gemessenen Temperatur direkt vor der Aufnahme des Diffraktogramms eine gewisse Zeit zum Equilibrieren des Systems abgewartet wurde, treten auch nach der Ausbildung der flüssigkristallinen Phase bei 45 °C die zum festen Decyl- β -galactopyranosid gehörenden Reflexe auf. Dies deutet zum einen auf eine sehr langsame Ausbildung der flüssigkristallinen Phase hin. Unabhängig hiervon kommt es während der langen Messzeiten trotz des abgeschlossenen Probenraums aufgrund der hohen Temperaturen zum Austrocknen der Probe. Beides führt dazu, dass neben der flüssigkristallinen Phase auch festes, ungelöstes Decyl- β -galactopyranosid vorliegt, wie die Diffraktogramme bestätigen. Diese Eigenschaften (Austrocknen, langsame Ausbildung der flüssigkristallinen Phase) erschweren auch die Charakterisierung. Aufgrund der Neigung zum Austrocknen sind kurze Messzeiten und kurze Phasen der Temperierung vor den eigentlichen Messungen von Vorteil. Die Tatsache, dass sich die flüssigkristalline Phase jedoch nur sehr langsam ausbildet, erfordert dagegen gerade lange Zeiten des Temperierens.

Das System Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure

Die Charakterisierung des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure erfolgte für die Zusammensetzungen 60/40 und 70/30 (jeweils (m/m) Tensid / 0.01 M Salzsäure) über einen Temperaturbereich von 25 °C bis 50 °C. Auch hier zeigt die trübe, pastöse Konsistenz der Ansätze bei Raumtemperatur, dass sich wie schon beim Decyl- β -galactopyranosid noch keine flüssigkristalline Phase gebildet hat.

Ähnlich wie bei den Untersuchungen des Decyl- β -galactopyranosids wurde bei diesen Untersuchungen die Temperatur zunächst schrittweise erhöht und dann ebenfalls schrittweise wieder auf Raumtemperatur gesenkt. Heizrate und Temperierphasen können Tabelle 5.2 entnommen werden. Abbildung 5.2 A zeigt die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Diffraktogramme bei einer Zusammensetzung des Systems von 60/40. Unterhalb einer Temperatur von 30 °C zeigt das Diffraktogramm einen deutlichen Reflex bei 3 °2 θ . Der zusätzliche schwache Reflex bei 6 °2 θ lässt auf eine lamellare Struktur schließen. Jedoch passt der weitere schwache Reflex bei 7.7 °2 θ nicht zu dieser Annahme, sodass eine Aussage über die Struktur schwierig ist. Bei einer Temperatur von 30 °C zeigt das Diffraktogramm einen zusätzlichen Reflex bei 2.4 °2 θ . Dieser neue Reflex gewinnt bei 35 °C deutlich an Intensität, während der für die nahe Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramme typische Reflex bei 3 °2 θ vollständig zurückgeht. Stattdessen tritt ab einer Temperatur von 35 °C ein weiterer Reflex bei 2.1 °2 θ auf. Im weiteren Verlauf der Messreihe gewinnt dieser Reflex an Intensität, während der bei 2.4 °2 θ zurückgeht.

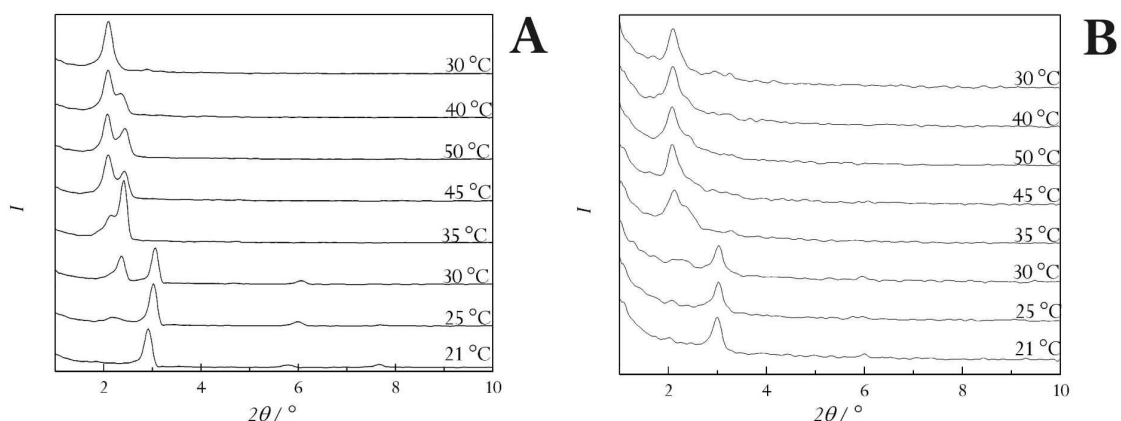


Abbildung 5.2: Ergebnisse der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure; A: Zusammensetzung des Systems 60/40 (m/m Tensid / Salzsäure), B: Zusammensetzung des Systems 70/30 (m/m Tensid / Salzsäure).

Tabelle 5.2: Heizraten und Temperierphasen während der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure.

Zusammensetzung / (m/m) Tensid / Salzsäure	Heizrate / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperierphase / min	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
60/40	5.0	15	21.0
	5.0	15	25.0
	5.0	15	30.0
	5.0	15	35.0
	5.0	15	45.0
	5.0	15	50.0
	5.0	15	40.0
	5.0	15	30.0
70/30	5.0	15	21.0
	5.0	15	25.0
	5.0	15	30.1
	5.0	15	35.0
	5.0	15	45.0
	5.0	15	50.0
	5.0	15	40.0
	5.0	15	30.0

Wie schon beim System mit Decyl- β -galactopyranosid ist die Veränderung der Diffraktogramme bei 30 $^{\circ}\text{C}$ auf die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase zurückzuführen. Charakteristisch für diese Phase ist der Reflex bei 2.4 $^{\circ}2\theta$. Da die bei niedriger Temperatur auftretenden Reflexe bei 35 $^{\circ}\text{C}$ nicht mehr auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass sich die flüssigkristalline Phase vollständig ausgebildet hat. Gleichzeitig tritt jedoch der Reflex bei 2.1 $^{\circ}2\theta$ auf und gewinnt im Verlauf der Messreihe an Intensität, während der die flüssigkristalline Phase charakterisierende Reflex bei 2.4 $^{\circ}2\theta$ zurückgeht. Hier ist anzunehmen, dass das System aufgrund der fortgeschrittenen Messzeit und der hohen Temperatur auszutrocknen beginnt, wodurch eine neue Phase entsteht.

Bei einer Zusammensetzung des Systems von 70/30 (m/m Tensid / Salzsäure) wird ein entsprechendes Verhalten beobachtet, wie Abbildung 5.2 B zeigt. Das Signal-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme ist hier deutlich schlechter, sodass die nahe Raumtemperatur

aufgenommenen Diffraktogramme nur einen Reflex bei $3.0 \text{ }^\circ 2\theta$ aufweisen und der bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$ auftretende Reflex bei $2.4 \text{ }^\circ 2\theta$, der charakteristisch für die flüssigkristalline Phase ist, nur als Schulter beobachtet wird. Auch bei dieser Zusammensetzung des Systems wird im weiteren Verlauf der Messreihe ein Reflex bei $2.1 \text{ }^\circ 2\theta$ beobachtet, der auf das Austrocknen der Probe zurückzuführen ist. Das Verhalten des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure ist also bei beiden Zusammensetzungen gleich. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis deutet an, dass das flüssigkristalline System mit der höheren Tensidkonzentration schlechter bzw. schwerer ausgebildet wird.

Wie schon beim Decyl- β -galactopyranosid zeigen die Diffraktogramme der flüssigkristallinen Phase nur einen einzelnen Reflex, sodass die Bestimmung der Struktur auch hier nicht möglich ist.

Sowohl beim Decyl- β -galactopyranosid als auch beim Tetradecyl- β -glucopyranosid wird die flüssigkristalline Phase erst bei einer erhöhten Temperatur gebildet. Für das Decyl- β -galactopyranosid liegt diese Temperatur zwischen $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und $45 \text{ }^\circ\text{C}$, während sie für das Tetradecyl- β -glucopyranosid zwischen $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Dabei liegt die Tensidkonzentration beim System mit Decyl- β -galactopyranosid mit 30/70 und 40/60 unterhalb der des Systems mit Tetradecyl- β -glucopyranosid, die bei 60/40 und 70/30 liegt. Untersuchungen des Systems mit Decyl- β -galactopyranosid bei entsprechend hoher Tensidkonzentration gestalten sich jedoch deutlich schwieriger, da hier die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase noch langsamer verläuft. So musste bei den Untersuchungen des Systems mit Decyl- β -galactopyranosid bereits 30 bis 40 Minuten vor jeder Messung temperiert werden, während beim System mit Tetradecyl- β -glucopyranosid 15 Minuten ausreichend waren. Die Untersuchungen lassen ebenfalls erkennen, dass die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase auch mit zunehmender Tensidkonzentration schwieriger wird. So ist die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Tensidkonzentration von 70/30 (m/m Tensid / Salzsäure) deutlich unvollständiger als bei einer Tensidkonzentration von 60/40.

An anderer Stelle erfolgte Untersuchungen des Systems Decyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure haben gezeigt, dass die flüssigkristalline Phase bereits bei Raumtemperatur ausgebildet wird.^{6,7} Die Diffraktogramme dieser flüssigkristallinen Phasen zeigen Reflexe bei $1.5 \text{ }^\circ 2\theta$ und $3.0 \text{ }^\circ 2\theta$, was eindeutig auf eine lamellare Struktur mit einem Schichtabstand von 30 \AA hindeutet. Auch hier kommt es im Verlauf der Messreihe zum Austrocknen der Proben,

wodurch Reflexe bei $1.3^\circ 2\theta$ und $2.6^\circ 2\theta$ auftreten. Verglichen mit Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid ist die Tendenz zum Austrocknen jedoch wesentlich geringer.

Die Untersuchungen des Systems mit Decyl- β -glucopyranosid belegen also, dass sich im hier untersuchten Konzentrationsbereich von 40/60 bis 70/30 (m/m Tensid / 0.01 M Salzsäure) eine lamellare flüssigkristalline Phase bildet. Die Tatsache, dass bei den Systemen mit Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid die Diffraktogramme der flüssigkristallinen Phasen lediglich einen Reflex aufweisen, zeigt, dass die Struktur dieser flüssigkristallinen Phasen von einer geringeren Ordnung oder Regelmäßigkeit ist. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der drei Tenside Decyl- β -glucopyranosid, Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid liegt es nahe, auch hier eine lamellare Struktur der flüssigkristallinen Phase anzunehmen. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Phasen unter den gewählten Bedingungen von deutlich geringerer Ordnung aufweisen, so dass es schwierig ist, eine Struktur festzulegen oder auszuschließen. Geht man von einer stark ungeordneten lamellaren Struktur aus, so ist dem System mit Decyl- β -galactopyranosid aufgrund des Diffraktogramms ein Schichtabstand von 37 \AA und dem System mit Tetradecyl- β -glucopyranosid ein Schichtabstand von 30 \AA zuzuordnen.

Trotz der geringen strukturellen Unterschiede zwischen den drei untersuchten Alkylglycosiden wird die flüssigkristalline Phase im Fall des Decyl- β -galactopyranosid und des Tetradecyl- β -glucopyranosids wesentlich schlechter, d. h. langsamer und erst bei erhöhter Temperatur, ausgebildet.

Es ist abschließend festzuhalten, dass neben dem Decyl- β -glucopyranosid auch Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid flüssigkristalline Phasen ausbilden. Diese bilden sich jedoch mit Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid deutlich schwerer aus, was sich durch die erforderliche erhöhte Temperatur und durch die geringe Ordnung der Phase bemerkbar macht. Eine hohe Tensidkonzentration erschwert die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase zusätzlich. Im Fall des Decyl- β -galactopyranosid führt dies so weit, dass für die Beobachtung einer flüssigkristallinen Phase die Tensidkonzentration von 60/40 bzw. 70/30 auf 40/60 (jeweils m/m Tensid / Salzsäure) gesenkt werden muss.

5.2 Entfernung der organischen Bestandteile aus den Kompositmaterialien

Die Entfernung der organischen Bestandteile aus den biomimetisch synthetisierten Kompositmaterialien wird aus verschiedenen Gründen erforderlich. So erfordern bestimmte analytische Methoden wie beispielsweise die Rasterelektronenmikroskopie Proben, die frei von der organischen Komponente sind, denn wie frühere Untersuchungen gezeigt haben,⁶ wird die Morphologie der Probe im Rasterelektronenmikroskop durch die enthaltenen organischen Bestandteile verdeckt. Für eine Einstufung der Porosität der Proben mithilfe der Stickstoffsorption sind ebenfalls Proben notwendig, die keine porenfüllenden organischen Bestandteile enthalten. Neben diesen technisch notwendigen Gründen machen mögliche Anwendungsbereiche wie die Sorption das Entfernen der organischen Bestandteile interessant. Während der biomimetischen Synthese auftretende Wechselwirkungen zwischen dem Alkylglycosid und der kondensierenden Kieselsäure haben sicherlich Auswirkungen auf die Struktur und Eigenschaften der Proben. Um diese Eigenschaften zu erhalten, ist es wichtig eine möglichst milde Methode zum Entfernen der organischen Bestandteile zu finden, die dennoch die organischen Bestandteile vollständig beseitigt.

Grundsätzlich ist es wichtig, die Auswirkungen der Aufarbeitungsmethode auf die Eigenschaften des Materials zu kennen. Daher werden in dieser Arbeit verschiedene Aufarbeitungsmethoden mit dem Ziel untersucht, die organischen Bestandteile auf möglichst schonende und milde Weise vollständig zu entfernen. Diese Untersuchungen erfolgen beispielhaft am System mit Decylglucopyranosid.

Die organischen Bestandteile werden durch Calcination, Behandlung mit Fentons Reagenz und Extraktion mit Methanol entfernt (siehe Kapitel 3.2). Der Erfolg der jeweiligen Methode in Bezug auf die vollständige Entfernung der organischen Bestandteile wird mittels Infrarot-Spektroskopie überprüft. Abbildung 5.3 vergleicht die Infrarot-Spektren unterschiedlich aufgearbeiteter Proben. Das Spektrum der getrockneten Probe zeigt sehr deutliche Banden, die dem eingesetzten organischen Tensid zu zuordnen sind. Hierzu gehören vor allem die C–H-Valenzschwingungen unterhalb 3000 cm^{-1} . Die zur OH-Valenzschwingung gehörende breite Bande um 3500 cm^{-1} kann sowohl dem organischen Tensid als auch der kondensierten Kieselsäure zugeordnet werden. Im fingerprint-Bereich des Spektrums werden die für die Kieselsäure spezifischen Banden durch die Organischen Bestandteile überdeckt, was auch der Vergleich mit den Infrarot-Spektren der aufgearbeiteten Proben zeigt.

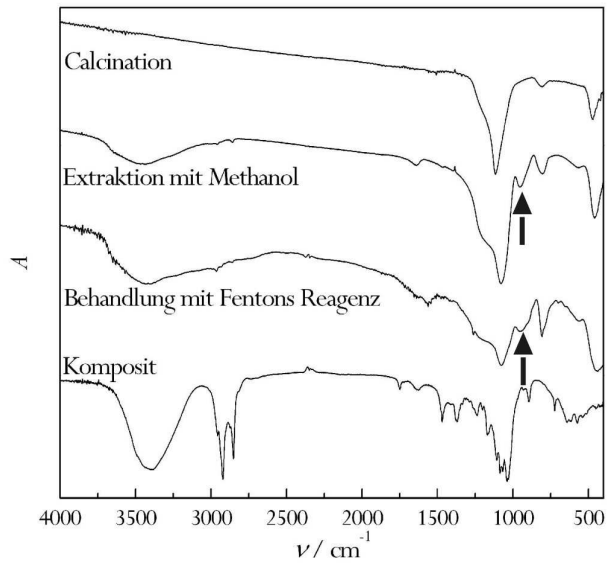


Abbildung 5.3: IR-Spektren unterschiedlich aufgearbeiteter Proben; die Si–OH-Bande ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Tabelle 5.3: Zuordnung der Infrarot-Banden aus den Spektren der aufgearbeiteten Proben; als Vergleich werden Literaturdaten für Silica-Materialien⁸⁵ herangezogen.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	zugehörige Schwingung	Literaturdaten ⁸⁵
≈ 3500	–OH-Valenzschwingung	3000 - 3750
1215	unsymmetrische Si–OSi-Valenzschwingung	1200
1090		1100
950	Si–OH-Valenzschwingung	963
810	symmetrische Si–OSi-Valenzschwingung	790
	Si–OH-Deformationsschwingung	800
460	Si–OSi-Deformationsschwingung	≈ 470

Die Spektren der aufgearbeiteten Proben in Abbildung 5.3 weisen keine Banden bei 3000 cm^{-1} auf. Hieraus ist ersichtlich, dass alle Aufarbeitungsmethoden zu einer vollständigen Entfernung der Organischen Bestandteile führen. Ferner sind im fingerprint-Bereich lediglich Banden zu finden, die der Kieselsäure zuzuordnen sind. Die Zuordnung dieser Banden kann Tabelle 5.3 entnommen werden.

Unter den aufgearbeiteten Proben ähneln sich die Infrarot-Spektren der mit Fentons Reagenz behandelten und der mit Methanol extrahierten Proben, während das Spektrum der calcinierten Probe deutliche Abweichungen aufweist (Abbildung 5.3). Ein sehr deutlicher Unterschied ist das Fehlen der breiten Bande bei 3500 cm^{-1} bei den calcinierten Proben, aber auch bei 950 cm^{-1} tritt hier keine Bande auf. Auch wenn die der breiten Bande zuzuordnende

OH-Valenzschwingung sowohl von gebundenem Wasser als auch von Silanolgruppen herrühren kann, ist diese Veränderung der Spektren aussagekräftig. Sie zeigt nicht nur, dass die calcinierten Proben kein Wasser enthalten sondern auch das grundsätzliche Fehlen von Silanolgruppen. Die fehlende Bande bei 950 cm^{-1} (Si–OH-Valenzschwingung) bestätigt das Fehlen der Silanolgruppen. Die Bande bei 810 cm^{-1} ist somit der Si–OSi-Valenzschwingung zuzuordnen (siehe Tabelle 5.3).

Die calcinierten Proben unterscheiden sich somit deutlich von den mit Fentons Reagenz behandelten und mit Methanol extrahierten Proben, wobei der Unterschied im Kondensationsgrad besteht. Dieser führt bei den calcinierten Proben durch die hohe Temperatur von 600°C dazu, dass das Material praktisch keine Silanolgruppen mehr enthält. Demgemäß sollten sich die calcinierten Proben in ihren Eigenschaften von den anderen Proben abheben. Es ist möglich, dass spezifische strukturelle Charakteristika wie beispielsweise eine chirale Prägung durch das verwendete Alkylglycosid im Rahmen der Synthese auf das Material übertragen werden können. Bei den calcinierten Proben sind aufgrund der erheblichen strukturellen Umlagerungen diese Charakteristika sicherlich nicht mehr zu erwarten. Hier ist die Behandlung mit Fentons Reagenz oder die Extraktion mit Methanol vorzuziehen. Diese Proben weisen viele Silanolgruppen auf, und haben damit durch die Aufarbeitung bzw. Entfernung der organischen Bestandteile keine so starke Veränderung erfahren wie die calcinierten Proben. Im Gegensatz zur Calcination können die Behandlung mit Fentons Reagenz und die Extraktion mit Methanol daher als milde Aufarbeitungsmethoden bezeichnet werden.

Eine Unterscheidung zwischen den Produkten dieser beiden milden Aufarbeitungsmethoden ist mittels Infrarot-Spektroskopie nicht möglich. Abbildung 5.4 zeigt daher die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Proben, die entweder mit Fentons Reagenz behandelt oder mit Methanol extrahiert wurden. Bei der ersten Probe (Abbildung 5.4 A) zeigt das Spektrum nach der Extraktion mit Methanol ein Signal bei -110 ppm mit einer Schulter bei -101 ppm , nach der Behandlung mit Fentons Reagenz zeigt das Spektrum ein breites Signal bei -100 ppm . Im Fall der zweiten Probe (Abbildung 5.4 B) weist das Spektrum nach der Extraktion mit Methanol ein breites Signal bei -100 ppm auf und nach der Behandlung mit Fentons Reagenz zwei Signal bei -111 ppm und -101 ppm . (siehe auch Tabelle 5.4)

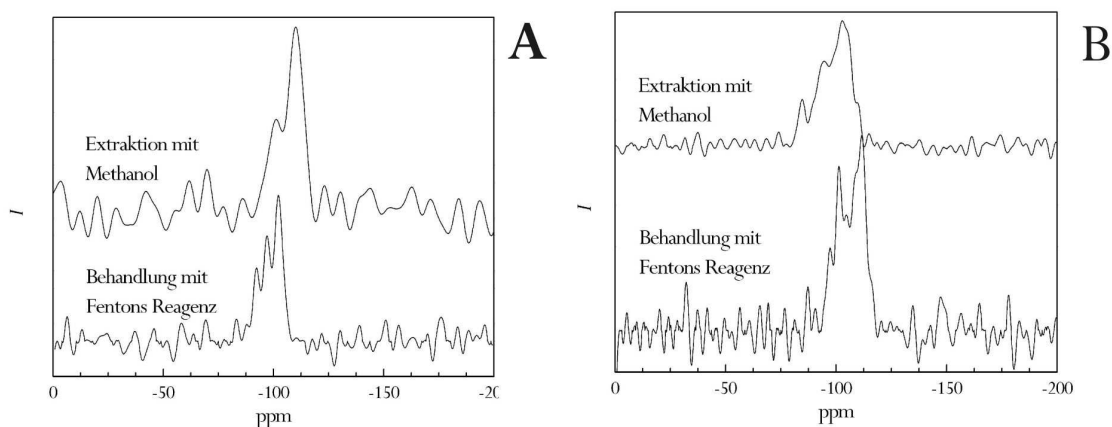


Abbildung 5.4: Si NMR Spektren von zwei verschiedenen Proben nach der milden Aufarbeitung; A: nach der Extraktion mit Methanol treten zwei Signale bei -101 ppm und -110 ppm und nach der Behandlung mit Fentons Reagenz ein Signal bei -100 ppm auf; B: nach der Extraktion mit Methanol tritt ein Signal bei -100 ppm und nach der Behandlung mit Fentons Reagenz zwei Signale bei -101 ppm und -111 ppm auf.

Tabelle 5.4: Vergleich und Zuordnung der Signale der NMR-Spektren; bei beiden Proben weisen die Spektren der unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden verschiedene Signale auf.

Probe	Behandlung	Signale / ppm	
		Q ⁴	Q ³
I	Extraktion mit Methanol	-110	-101
I	Behandlung mit Fentons Reagenz		-100
II	Extraktion mit Methanol		-100
II	Behandlung mit Fentons Reagenz	-111	-101

Bei beiden Proben weisen die NMR-Spektren der beiden Aufarbeitungsmethoden also Unterschiede auf. Während bei der einen Probe der Anteil an Q⁴-Gruppen nach der Behandlung mit Fentons Reagenz höher ist als nach der Extraktion mit Methanol, verhält es sich bei der zweiten Probe genau entgegengesetzt. Eine systematische Veränderung zwischen den beiden milden Aufarbeitungsmethoden ist somit nicht feststellbar. Bereits früher durchgeführte kinetische Untersuchungen mittels der NMR-Spektroskopie haben gezeigt, dass schon die getrockneten Proben unterschiedliche Verhältnisse von Q²-, Q³- und Q⁴-Signalen zeigen.⁷ Der durch das unterschiedliche Verhältnis dieser Signale deutlich werdende unterschiedliche Kondensationsgrad der aufgearbeiteten Proben scheint daher nicht nur von der Aufarbeitungsmethode, sondern vielmehr auch von anderen Faktoren abzuhängen. So liefern die NMR-Spektren keine zusätzlichen Informationen über die milden

Aufarbeitungsmethoden. Sie bestätigen aber ein wichtiges Ergebnis der Infrarot-Spektroskopie, nämlich dass bei den milden Aufarbeitungsmethoden Silanolgruppen im Material erhalten bleiben.

Die in Gegenwart von Decyl-glucopyranosid synthetisierten Silicamaterialien weisen eine interessante Morphologie auf. Dies wurde bisher für getrocknete und calcinierte Proben gezeigt.^{6,7} Abbildung 5.5 vergleicht nun die Morphologie der Proben nach den verschiedenen Aufarbeitungsmethoden. Abbildung 5.5 A, C und F zeigen jeweils eine calcinierte Probe, während die Abbildungen 5.5 B, D sowie E und G die jeweiligen Proben nach der Extraktion mit Methanol bzw. der Behandlung mit Fentons Reagenz zeigen. Gerade anhand der ersten (Abbildung 5.5 A und B) und der letzten Probe (Abbildung 5.5 F und G) wird deutlich, dass morphologische Charakteristika der calcinierten Proben auch nach der Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden wiederzufinden sein können. Bei der zweiten Probe

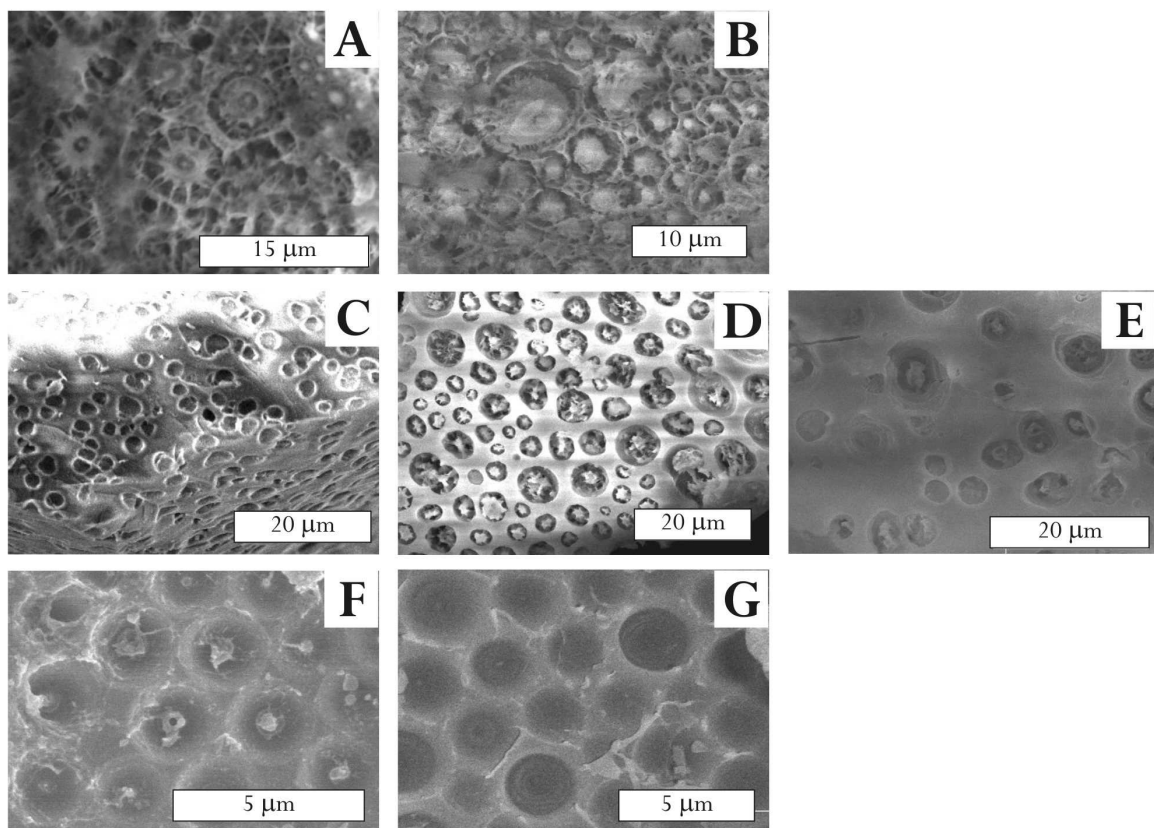


Abbildung 5.5: Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Ansätzen, die unterschiedlich aufgearbeitet wurden; Reaktionstemperatur 37 °C, Tensidkonzentration (60/40); A: netzartige Morphologie einer calcinierten Probe; B: die gleiche Probe nach der Extraktion mit Methanol; C: typische Poren einer calcinierten Probe; D: die Probe aus C nach der Extraktion mit Methanol; E: die Probe aus C nach der Behandlung mit Fentons Reagenz; F: regelmäßige Vertiefungen einer calcinierten Probe; G: die Probe aus F nach der Behandlung mit Fentons Reagenz.

(Abbildung 5.5 C bis E) weisen die Morphologien nach Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden aber geringe Veränderungen auf: Während die Poren nach der Calcination leer sind, befinden sich nach den milden Aufarbeitungsmethoden sternartige Gebilde in den Poren. Grundsätzlich bleibt die Morphologie mit den Poren aber erhalten. Nach Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden ist die Morphologie jedoch detaillierter als nach der Calcination. Es ist denkbar, dass die Poren während der Calcination aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen „frei brennen“, während bei den milden Aufarbeitungsmethoden dagegen die sternartigen Gebilde und somit die feineren Details der Morphologie erhalten bleiben. Dies bestätigt die Annahme, dass die Calcination die Probe weitaus stärker verändert als die milden Aufarbeitungsmethoden.

Abbildung 5.6 A zeigt die Ergebnisse der Sorptionsmessungen an unterschiedlich aufgearbeiteten Proben. Der Verlauf der Isothermen und die Aufspaltung in Adsorptions- und Desorptionszweig im Fall der calcinierten Proben deuten auf eine mesoporöse Substanz hin. Die Isothermen der Probe nach Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden zeigen mit einem deutlichen Anstieg bei sehr niedrigen Relativdrücken einen Verlauf, der auf mikroporöse Substanzen schließen lässt. Die Porenweitenverteilungen bestätigen dieses Ergebnis. Abbildung 5.6 B zeigt die nach der BJH-Methode ermittelten Porenweitenverteilungen. Für die calcinierten Proben ist ein scharfes Maximum bei 36 \AA festzustellen. Die mit den milden Methoden aufgearbeiteten Proben weisen dagegen ein solches scharfes Maximum nicht auf.

Abschließend ist festzustellen, dass alle drei Aufarbeitungsmethoden die Organischen

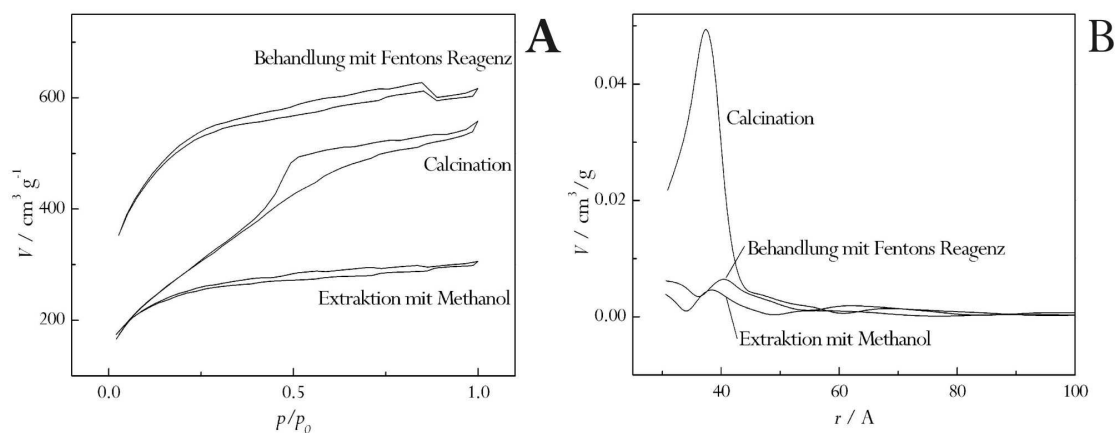


Abbildung 5.6: A: typische Isothermen einer Probe nach Anwendung der verschiedenen Aufarbeitungsmethoden; B: die aus dem Desorptionszweig der Isothermen berechneten Porenweitenverteilungen.

Bestandteile vollständig entfernen. Zudem wird die Morphologie der Proben im μm -Bereich nicht stark verändert. Dies bestätigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die Sorptionsisothermen sowie die Porenweitenverteilungen zeigen dagegen unterschiedliche Einflüsse der Calcination und der milden Aufarbeitsverfahren. Wie die Sorptionsmessungen gezeigt haben, treten nach der Calcination Mesoporen auf. Da die Materialien nach der Anwendung der milden Aufarbeitsmethoden nicht mesoporös sondern mikroporös sind, liegt die Annahme nahe, dass sich die Mesoporen erst durch die während der Calcination möglichen strukturellen Umlagerungen bilden. Auch die Infrarotspektren verdeutlichen diesen Unterschied zwischen Calcination und milden Aufarbeitsmethoden. Sie zeigen, dass die Calcination den Kondensationsgrad der Probe drastisch erhöht, sodass anders als nach den milden Aufarbeitsmethoden keine Silanolgruppen mehr vorhanden sind.

Somit ist deutlich geworden, dass die Calcination die Probe stärker verändert als die milden Aufarbeitsmethoden. Zudem ist der Verbleib von Silanolgruppen im Material für mögliche Anwendungen wichtig (vgl. Kapitel 5.4). Auch wenn kein Unterschied zwischen der Behandlung mit Fentons Reagenz und der Extraktion mit Methanol festzustellen ist, weist die Extraktion einen wesentlichen Vorteil auf: Sie arbeitet als einzige verwendete Aufarbeitsmethode zerstörungsfrei. Das eingesetzte Alkylglycosid kann nach der Extraktion zurückgewonnen werden.

5.3 Betrachtung der Morphologie

Frühere Arbeiten zum Einfluss von Alkylglycosiden auf die Kondensation der Kieselsäure haben gezeigt, dass diese Systeme strukturdirigierende Eigenschaften aufweisen, sodass Silicamaterialien mit regelmäßigen Morphologien und einem hierarchischen Aufbau entstehen.⁶ Hier wurde mit Decyl- β -glucopyranosid aber auch mit Octyl- β -glucopyranosid, Dodecyl- β -glucopyranosid oder Decyl-maltosid gearbeitet. Von Hüsing et al.⁸⁶ liegen zusätzlich Untersuchungen mit dem Decyl- β -glucopyranosid vor.

Ziel dieser Arbeit ist es, die verschiedenen, die Morphologie bestimmenden Faktoren weiter einzugrenzen und zu untersuchen. Hierfür wurde das bisher in der biomimetischen Synthese vorzugsweise verwendete Decyl- β -glucopyranosid verändert. So wurde das Decyl-glucopyranosid mit unterschiedlichem Verhältnis der β und α -Isomeren eingesetzt. Ferner wurde die Kopfgruppe geringfügig verändert (Decyl- β -galactopyranosid) und die Alkylkette des Tensids weiter verlängert (Tetradecyl- β -glucopyranosid) (Abbildung 5.7). Die genaue Vorgehensweise der biomimetischen Synthese wurde ausführlich in Kapitel 3.2 beschrieben. Hier sollen nun die gebildeten Morphologien und die Auswirkungen der verschiedenen Parameter auf solche beschrieben und erläutert werden. Die Tensidkonzentration liegt bei diesen Untersuchungen zwischen 50/50 und 70/30 (jeweils m/m Tensid / Salzsäure). Es hat sich gezeigt, dass in diesem Konzentrationsbereich keine nennenswerte Beeinflussung der Morphologie der Proben eintritt. Aus diesem Grund wird im Folgenden die

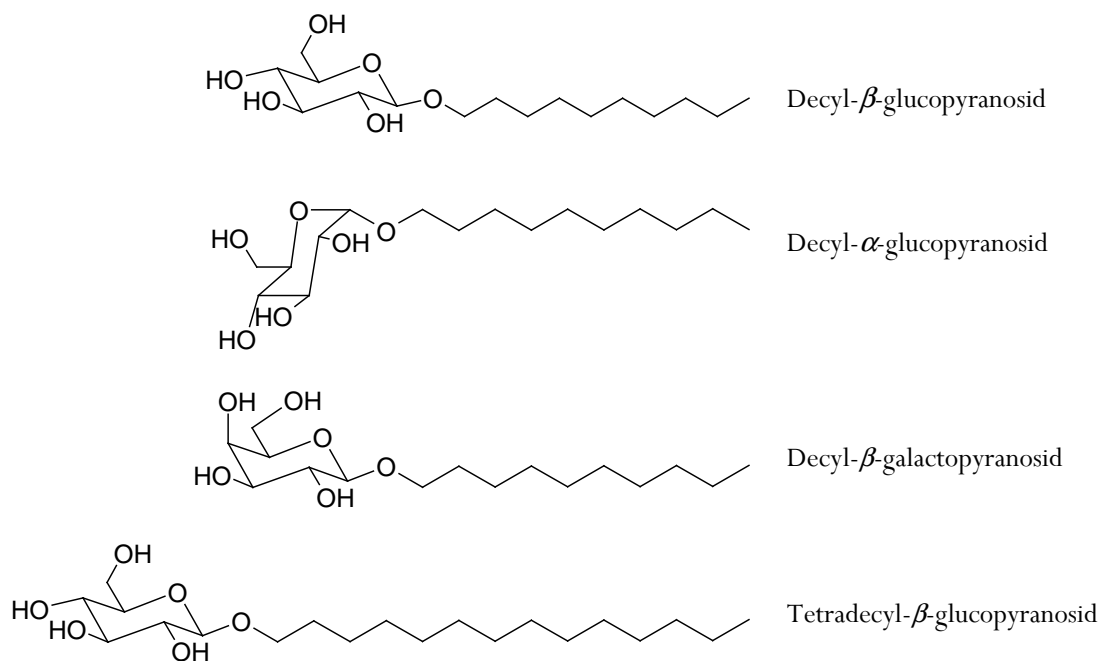


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der verschiedenen Alkylglycoside.

Tensidkonzentration lediglich in den Abbildungen angegeben und in der Diskussion nicht separat berücksichtigt.

5.3.1 Einfluss von Stereochemie, Kopfgruppe und Alkylkettenlänge des Tensids auf die Morphologie

Einfluss der Stereochemie des Tensids

Abbildung 5.8 zeigt die Morphologie von Proben, die mit Decyl-glucoopyranosid bei einer Temperatur von 37 °C synthetisiert wurden. Das Tensid wurde nicht isomerenrein in der β -Form eingesetzt, sondern als Isomerengemisch, wobei dieses zu 29 % das β -Isomer und zu 71 % das α -Isomer enthielt. Neben eher unregelmäßig angeordneten Knotenpunkten, die über Arme miteinander verbunden sind (Abbildung 5.8 A und B), treten auch sehr regelmäßige Netzwerke auf (Abbildung 5.8 C bis E). Hier sind nicht nur die Abstände der Knotenpunkte konstant sondern auch die Anzahl der benachbarten Knotenpunkte. Dies führt zu sehr regelmäßigen Strukturen. In den Zwischenräumen dieser regelmäßigen Netzwerke befinden sich weitere Knotenpunkte. Im Fall des quadratischen Netzwerkes, welches in Abbildung 5.8 D und E gezeigt ist, weisen die Knotenpunkte in den Zwischenräumen die gleiche Koordination auf wie das übrige Netzwerk und fügen sich so perfekt in das regelmäßige Netzwerk der anderen Knotenpunkte ein.

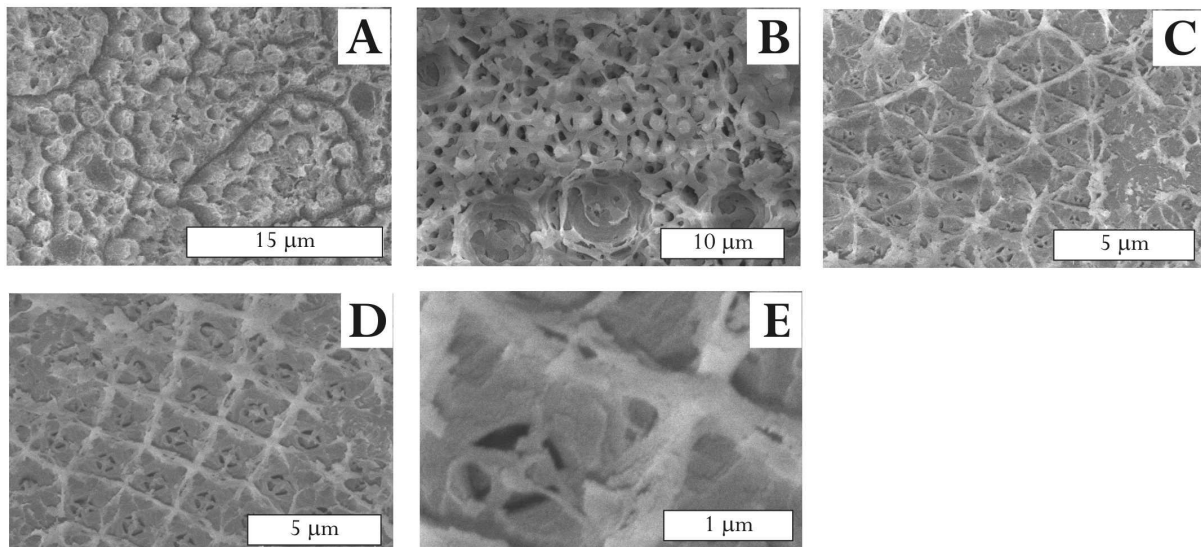


Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der netzartigen Morphologie von Proben, die mit einem Isomerengemisch des Decylglucoopyranosids von $\beta/\alpha = 29/71$ bei 37 °C synthetisiert wurden; Tensidkonzentration A: (60/40), B – E: (65/35) (jeweils Tensid/HCl); A + B: Netzwerke mit relativ unregelmäßiger Anordnung der Knotenpunkte, C: regelmäßiges Netzwerk mit der Koordination sechs, D: sehr regelmäßiges Netzwerk mit der Koordination vier, E: Vergrößerung aus D.

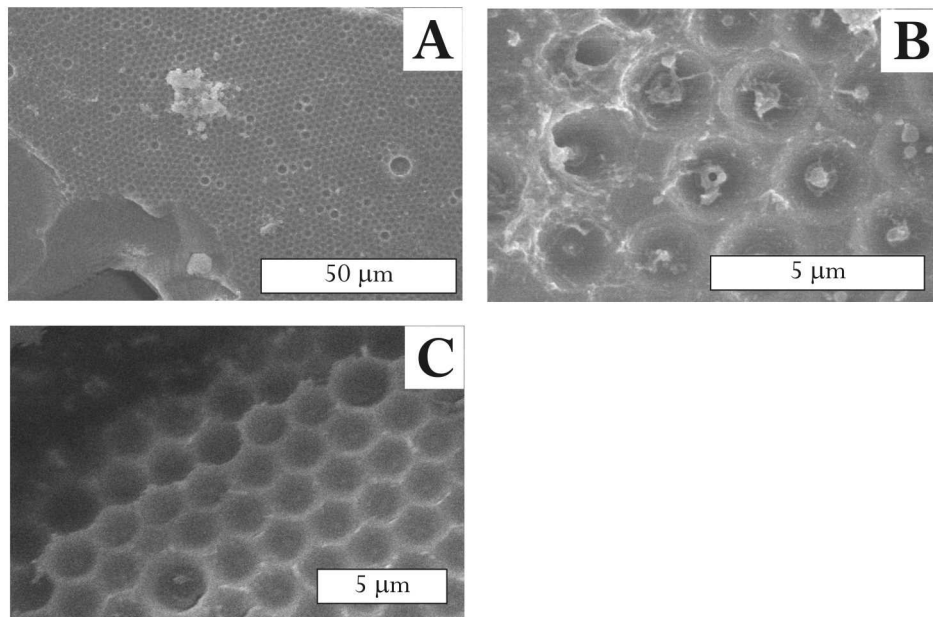


Abbildung 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Poren von Proben, die mit einem Isomerengemisch des Decylglucopyranosids bei 37 °C synthetisiert wurden, Tensidkonzentration (60/40) (Tensid/HCl); A: die Morphologie der Poren erstreckt sich über weite Gebiete; B + C: Poren in einheitlicher Größe führen zu einem hexagonalen Muster.

Neben dieser netzartigen Morphologie treten auch Strukturierungen mit Poren auf. Abbildung 5.9 zeigt diese zweite Morphologie, die sich über weite Bereiche der Probe erstreckt. Auch hier ist eine sehr regelmäßige Anordnung zu verzeichnen. Bei konstanter Größe der Poren kommt es zudem durch dichteste Anordnung zu einem regelmäßigen, hexagonalen Muster (Abbildung 5.9 C).

Neben den beiden eben beschriebenen Morphologien, treten außerdem große Poren auf, die ihrerseits eine aufwändige Strukturierung aufweisen. Abbildung 5.10 zeigt diese Morphologie. Hier fällt besonders die sich über große Bereiche erstreckende, „rosettenartige“ Strukturierung der Oberfläche auf, die sich selbst in den Poren fortsetzt (Abbildung 5.10 B und C). Diese Rosetten sind ähnlich wie die oben beschriebenen regelmäßig angeordneten Poren von einheitlicher Größe.

Wie bereits früher gezeigt werden konnte, treten bei der biomimetischen Synthese mit isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid ebenfalls netzartige Morphologien sowie Poren auf. Wie Abbildung 5.11 A entnommen werden kann, ist die Anordnung der Poren im Fall des reinen Decyl- β -glucopyranosids im allgemeinen weniger regelmäßig. Zusätzlich befinden sich nach der Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden in den Poren sternartige Gebilde (Abbildung 5.11 B und C). Die mit dem Isomerengemisch des Decylglucopyranosids synthetisierten Proben weisen mit der sehr regelmäßigen Anordnung der Poren eine

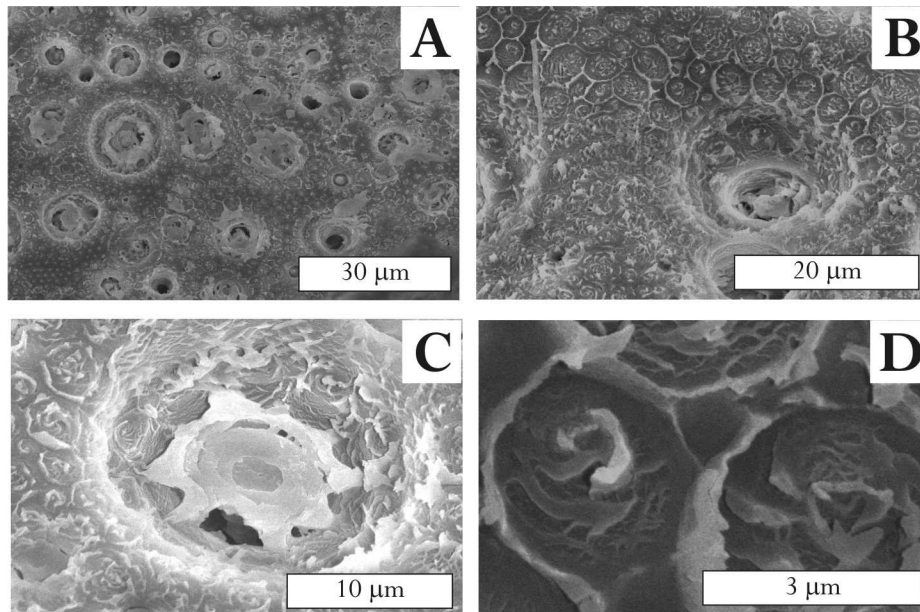


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der großen Poren von Proben, die mit einem Isomerengemisch von $\beta/\alpha = 29/71$ des Decylglucopyranosids bei 37°C synthetisiert wurden, Tensidkonzentration (65/35) (Tensid/HCl); A: die Morphologie erstreckt sich über einen weiten Bereich, B + C: Vergrößerung der Poren mit rosettenartiger Strukturierung aus A, D: Vergrößerung der rosettenartigen Strukturierung.

Morphologie auf, die den eher unregelmäßig angeordneten Poren der mit reinem Decyl- β -glucopyranosid ähnlich ist. Ein Unterschied dieser beiden Morphologien besteht jedoch darin, dass im Fall der mit dem Isomerengemisch synthetisierten Proben keine sternartigen Gebilde in den Öffnungen der sehr regelmäßig angeordneten Poren zu finden sind.

Die Netzwerke der mit reinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben bestehen aus kleinen und großen Knotenpunkten (Abbildung 5.11 D bis H). Im Vergleich zu den mit dem Isomerengemisch synthetisierten Proben, ist die Anordnung dieser Knotenpunkte aber weniger regelmäßig. Es gibt jedoch auch bei den mit reinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben Regionen, in denen die kleinen Knotenpunkte regelmäßige Netzwerke ausbilden (Abbildung 5.11 H und I). Diese Netzwerke entsprechen denen der mit dem Isomerengemisch synthetisierten Proben. Ihre Ausdehnung ist jedoch geringer.

Verschiedene Strukturelemente wie die sternförmigen Gebilde und großen Knotenpunkte oder die Netzwerke sind sowohl im Fall der mit reinem Decyl- β -glucopyranosid als auch mit dem Isomerengemisch synthetisierten Proben zu finden. Die rosettenartige Strukturierung tritt dagegen nur im Fall des Isomerengemisches auf. Dies gilt auch für die sehr regelmäßige Anordnung der Poren. Das sternförmige Strukturelement in den Poren tritt dagegen in beiden Proben auf (Abbildung 5.11 B und C und Abbildung 5.11 C). Diese sternförmigen Gebilde

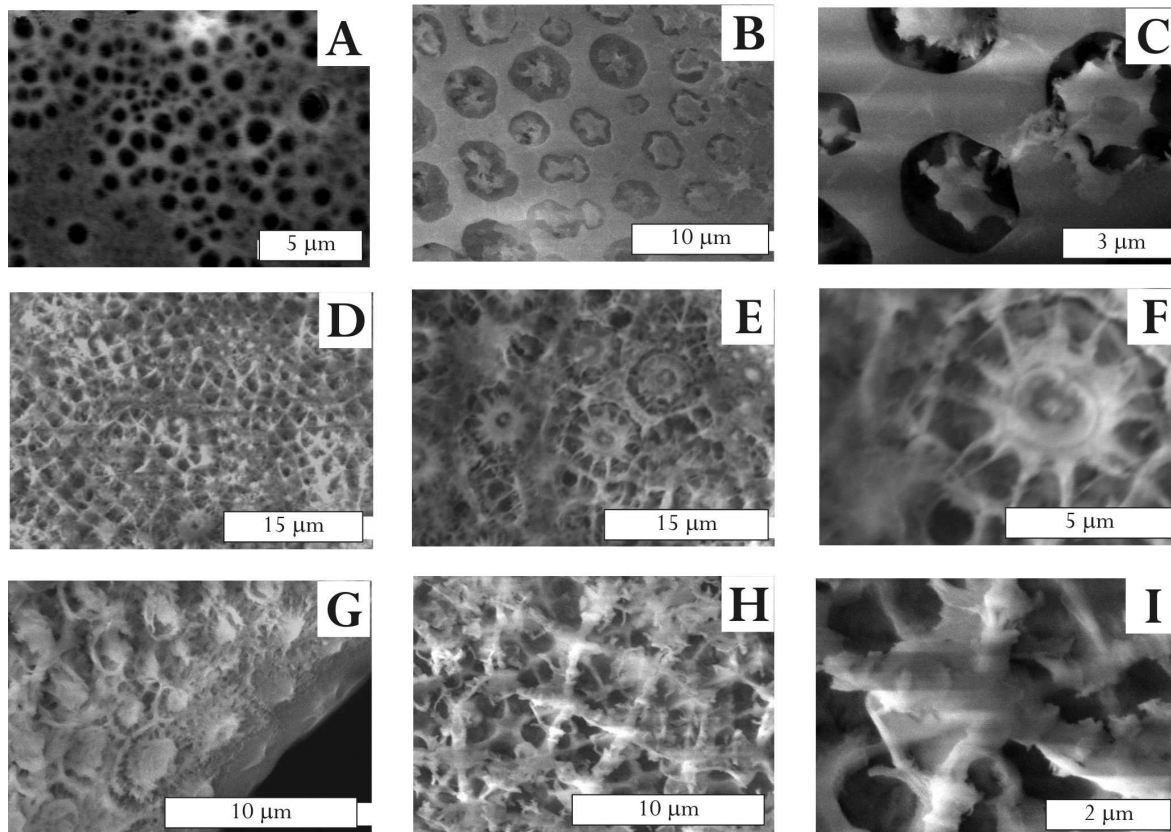


Abbildung 5.11: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decyl- β -glucopyranosid bei 37 °C synthetisiert wurden; Tensidkonzentration (60/40) (Tensid/HCl); A: Poren der calcinierten Probe, B: mit Sternen versetzte Poren der mit Fentons Reagenz behandelten Probe, C: mit Sternen versetzte Poren der mit Methanol extrahierten Probe, D: netzartige Morphologie mit kleinen Knotenpunkten der calcinierten Probe, E: netzartige Morphologie mit großen Knotenpunkten der calcinierten Probe, F: Vergrößerung aus E, G: netzartige Morphologie der mit Methanol extrahierten Probe, H: regelmäßige Vernetzung der mit Methanol extrahierten Probe, I: Vergrößerung aus H;

ähneln ferner den großen Knotenpunkten, wie sie in mit isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben (Abbildung 5.11 C und F) zu finden sind. Die bei der Synthese mit Decyl- β -glucopyranosid und dem Isomerengemisch erhaltenen Morphologien unterscheiden sich somit nur geringfügig. Ein wesentlicher Unterschied scheint dabei in ihrer Regelmäßigkeit zu liegen.

Sorptionsmessungen an verschiedenen Proben, die sowohl mit dem Isomerengemisch als auch mit reinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisiert wurden, zeigen keine Unterschiede. Abbildung 5.12 gibt je ein typisches Beispiel einer mit reinem Decyl- β -glucopyranosid und mit dem Isomerengemisch synthetisierten Proben. In beiden Fällen ist der Verlauf der Isothermen übereinstimmend. Im Fall der beiden calcinierten Proben lassen der Verlauf der Isothermen und die Form der Hysterese auf einen lamellaren Aufbau oder schlitzförmige Poren schließen.⁸⁵ Die mithilfe der BJH-Methode bestimmten Porenweiten liegen bei 37 Å.

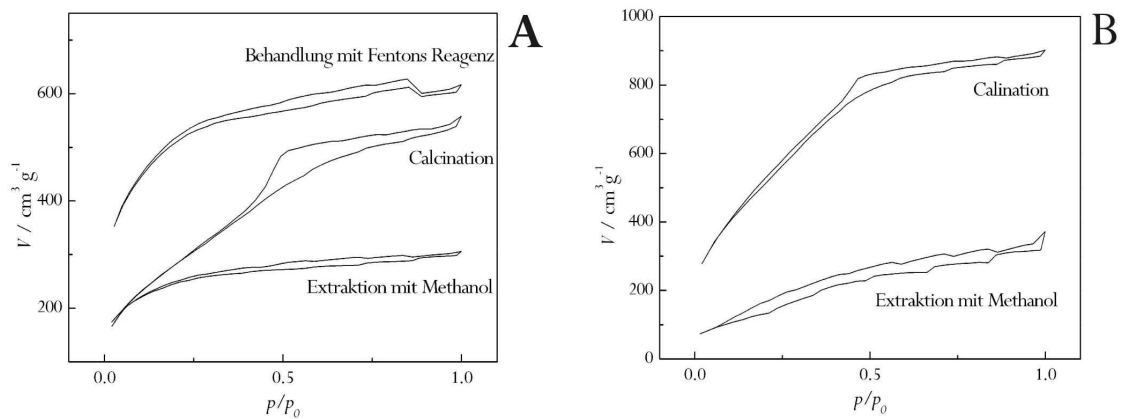


Abbildung 5.12: Typische Sorptionsisothermen; Reaktionstemperatur 37 °C, Tensidkonzentration (60/40) (Tensid/HCl); A: mit Decylglucopyranosid als Isomerengemisch ($\alpha/\beta = 29/71$) synthetisierte Probe; B: mit isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisierte Probe.

Nach der Anwendung der milden Aufarbeitungsmethoden zeigen die Proben einheitlich einen mikroporösen Charakter.

Eine weitere Reihe von Proben, die mit Decylglucopyranosid (sowohl isomerenrein als auch als Isomerengemisch) synthetisiert wurden (Reihe B), zeigen die bisher beschriebenen, typischen Morphologien nicht. Aufgrund der Abweichung der hier vorzufindenden Morphologien zu den bisher beschriebenen werden diese Proben als „Reihe B“ zusammengefasst. Die Proben mit den regelmäßigen Morphologien, wie sie oben beschrieben wurden, werden im folgenden als „Reihe A“ bezeichnet.

Wie Abbildung 5.13 zeigt, treten im Fall der Proben der „Reihe B“ unter den bisherigen Reaktionsbedingungen Morphologien auf, die sich aus kleinen, rundlichen Partikeln zusammensetzen. Hierbei fügen sich die Partikel teilweise zu Ringen zusammen wie Abbildung 5.13 A bis E sowie G und H für verschiedene Proben zeigen. Neben den ringförmigen Anordnung kommt es auch zur Bildung von Strängen oder Girlanden (Abbildung 5.13 F und I). Diese Morphologien treten sowohl bei Proben auf, die mit verschiedenen Isomerengemischen des Decyl-glucopyranosids als auch mit käuflich erworbenem isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisiert wurden. Das Ausmaß dieser speziellen Morphologie an der gesamten Probe ist jedoch gering. Ein Großteil einer jeden Probe der „Reihe B“ zeigt eine für Silicamaterialien typische unspezifische Morphologie (siehe Abbildung 5.13 J). Die regelmäßigen Morphologien der Proben aus „Reihe A“ erstrecken sich dagegen über weite Bereiche der Proben.

Diese interessanten Strukturen der Proben aus „Reihe B“ unterscheiden sich deutlich von denen aus „Reihe A“, wobei der strukturelle Unterschied der Proben auch anhand des Sorptionsverhaltens deutlich wird. Abbildung 5.14 zeigt eine typische BET-Isotherme der zur „Reihe B“ gehörenden Proben. Aufgrund der über einen weiten Bereich des Relativdrucks nahezu parallel zur x-Achse verlaufenden Isothermen ist von einem unporösen Material auszugehen. Die Sorptionsuntersuchungen der Proben aus „Reihe A“ zeigen deutlich mesoporösen bzw. mikroporösen Charakter.

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie und der Sorptionsmessungen zeigen folglich grundsätzliche Unterschiede zwischen den Ansätzen mit Decylglucopyranosid der „Reihe A“ und der „Reihe B“ auf. Die Proben der „Reihe B“ weisen keine regelmäßige

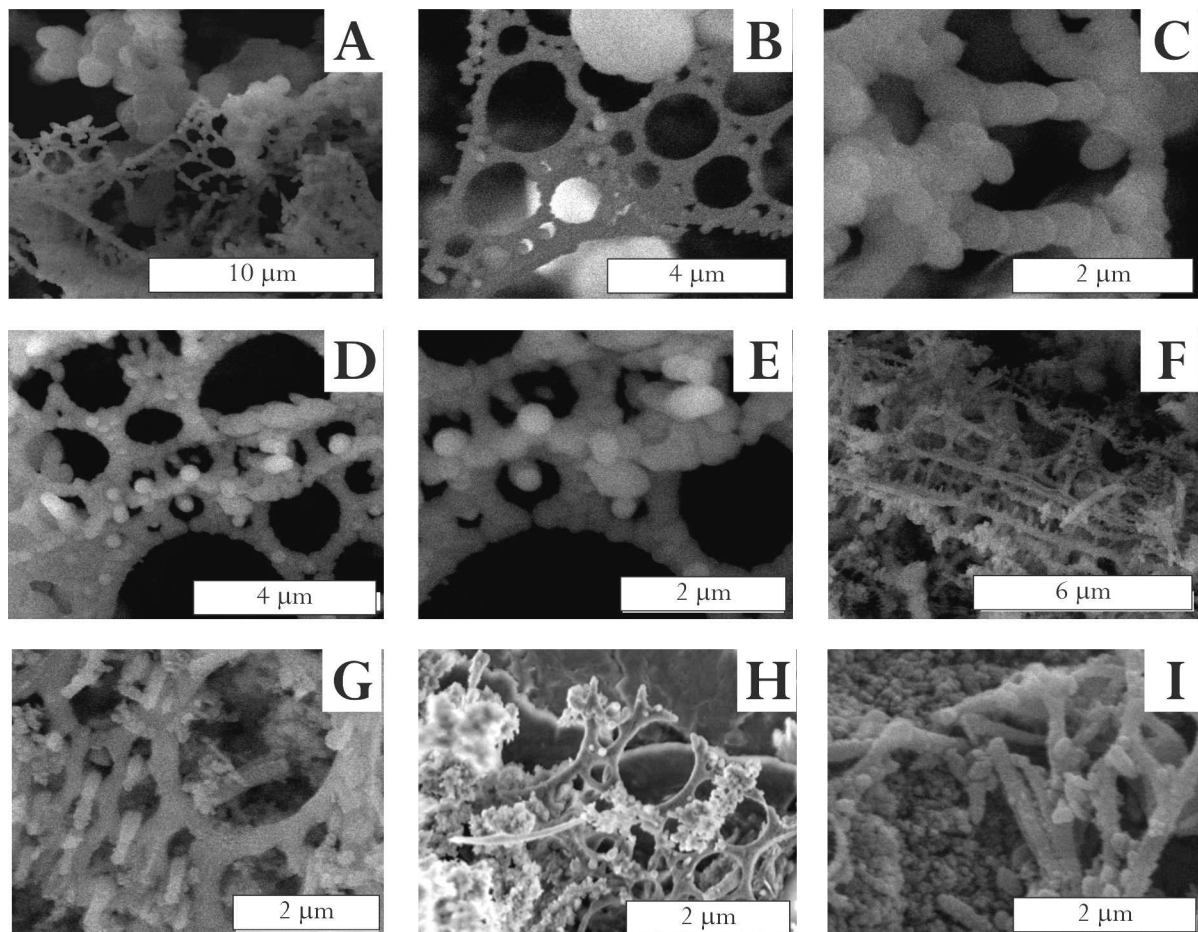


Abbildung 5.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decylglucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 37 °C synthetisiert wurden; A - C: mit einem Isomerengemisch von $\alpha/\beta = 60/40$ synthetisierte Probe nach der Calcination, Tensidkonzentration 60/40 (Tensid/HCl), D + E: mit einem Isomerengemisch von $\alpha/\beta = 84/16$ synthetisierte Probe nach der Calcination, Tensidkonzentration 70/30, F - H: mit einem Isomerengemisch von $\alpha/\beta = 87/13$ synthetisierte Probe nach der Extraktion mit Methanol, Tensidkonzentration 70/30 (Tensid/HCl), I: mit reinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisierte Probe nach der Calcination, Tensidkonzentration 60/40 (Tensid/HCl).

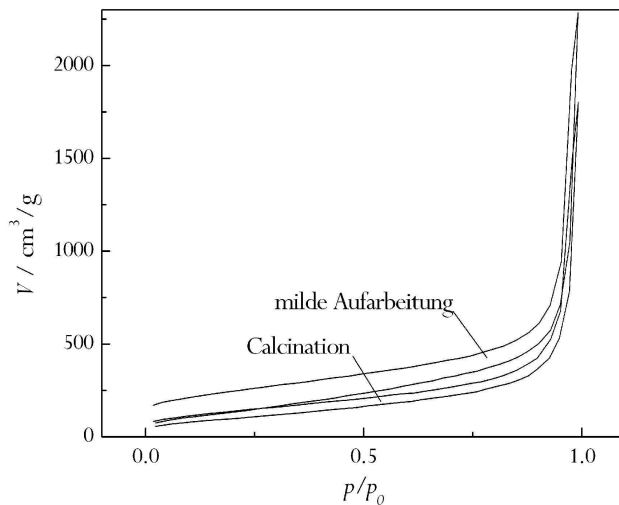


Abbildung 5.14: Typische Sorptionsisothermen der Proben aus „Reihe B“.

Morphologie auf. Sie sind zudem unporös und setzen sich aus kleinen Partikeln zusammen. Die Proben der „Reihe A“ dagegen sind porös und zeigen regelmäßige, netzwerkartige Morphologien, die sich über weite Bereiche der Probe erstrecken. Die für die Bildung der regelmäßig aufgebauten, mesoporösen bzw. mikroporösen Strukturen der Proben aus „Reihe A“ erforderlichen Reaktionsbedingungen sind offensichtlich bei den Ansätzen, die zu den unporösen Proben der „Reihe B“ geführt haben, nicht erreicht worden. Die Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Tensidkonzentration sind bei Ansätzen der „Reihe A“ und „Reihe B“ jedoch unverändert, ebenso wie die Reaktionsführung. „Reihe B“ umfasst Proben, die mit verschiedenen Isomerenverhältnissen synthetisiert wurden. Das Isomerenverhältnis deckt dabei einen Bereich von $\beta/\alpha = 66/34$ bis $\beta/\alpha = 87/13$ ab. Das Isomerenverhältnis im Fall der Proben aus „Reihe A“ liegt mit $\beta/\alpha = 71/29$ innerhalb des mit „Reihe B“ abgedeckten Bereichs. Ferner zeigen auch Proben der „Reihe B“, die mit isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid synthetisiert wurden, die für diese Reihe typische Morphologie. Somit scheint auch das Isomerenverhältnis des Decylglucopyranosids für die in „Reihe B“ und „Reihe A“ ausgebildeten unterschiedlichen Morphologien nicht ausschlaggebend zu sein.

Die Tatsache, dass sich die Ausbildung der unterschiedlichen Morphologien aus „Reihe A“ und „Reihe B“ nicht auf einfach zugängliche Reaktionsparameter wie Temperatur, Tensidkonzentration oder Isomerenverhältnis zurückführen lassen, bedeutet, dass neben diesen Parametern weitere Faktoren bei der Ausbildung der Morphologien eine wichtige Rolle spielen.

Das in „Reihe B“ verwendete isomerenreine Decyl- β -glucopyranosid wurde käuflich erworben, alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Alkylglycopyranoside wurden synthetisiert. Das im Rahmen dieser Arbeit selbst synthetisierte Decylglucopyranosid wurde zur Reinigung des Rohproduktes säulenchromatographisch aufgearbeitet (siehe Kapitel 3.2). Um eine hohe Reinheit des Produktes zu gewährleisten, wurde ausschließlich mit analytisch reinen Lösungsmitteln gearbeitet. Für die Aufreinigung der in „Reihe B“ verwendeten, synthetischen Decylglucopyranoside wurde auch der in der säulenchromatographischen Reinigung verwendete Ionentauscher in analytischer Reinheit verwendet. Die in „Reihe A“ und in früheren Arbeiten verwendeten Decylglucopyranoside wurden mit einem Ionentauscher in technischer Qualität aufgearbeitet. Dies wirft die Frage auf, ob zwischen dem käuflich erworbenen und den synthetisierten Decylglucopyranosiden bzw. zwischen den verschiedenen synthetisierten Decylglucopyranosiden Unterschiede (beispielsweise in der Reinheit) festzustellen sind. Abbildung 5.15 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der verschiedenen, eingesetzten Decylglucopyranoside. Alle Spektren zeigen deutlich die Protonen der Alkylkette im Bereich bis 2 ppm und die Protonen der glycosidischen Kopfgruppe oberhalb 3 ppm. Das Signal bei 4.3 ppm ist dem β -verknüpften und das Signal bei 4.8 ppm dem α -verknüpften Tensid zuzuordnen. Die exakte Zuordnung der Signale kann Kapitel 3.2 entnommen werden. Abbildung 5.15 A zeigt die ^1H -NMR-Spektren der in „Reihe A“ eingesetzten Tenside. Dies sind folglich gerade die synthetisierten Tenside, deren biomimetischen Ansätze die regelmäßigen Morphologien (Netzwerke und Poren) aufweisen und die mit einem Ionentauscher in technischer Qualität aufgereinigt wurden. Das synthetisierte, isomerenreine Decyl- β -glucopyranosid zeigt zusätzliche breite Signale bei 2.5 ppm, 4.5 ppm und 5 ppm. Diese lassen sich nicht eindeutig dem Decylglucopyranosid zuordnen und deuten daher eine Verunreinigung an. Gerade breite Signale sind jedoch typisch für Hydroxylgruppen. Es ist daher auch denkbar, dass diese Signale den glycosidischen Hydroxylgruppen zuzuordnen sind. Das Spektrum des isomerenreinen Decyl- β -glucopyranosids zeigt keine Signale, die nicht eindeutig dem Tensid zugeordnet werden können. Abbildung 5.15 B zeigt demgegenüber die in „Reihe B“ eingesetzten Tenside. Auch hier zeigen die Spektren der synthetisierten Decylglucopyranoside zusätzliche Signale bei 2.5 ppm, 4.5 ppm und 5 ppm, die sich nicht eindeutig dem Tensid zuordnen lassen. Das käuflich erworbene isomerenreine Decyl- β -glucopyranosid zeigt diese breiten Signale dagegen nicht. Dies legt Verunreinigungen als Ursprung dieser Signale nahe. Da die Signale der Hydroxylgruppen durch Protonenaustausch mit dem deuterierten Lösungsmittel häufig nicht gemessen werden, ist diese Zuordnung der breiten Signale dennoch nicht abschließend

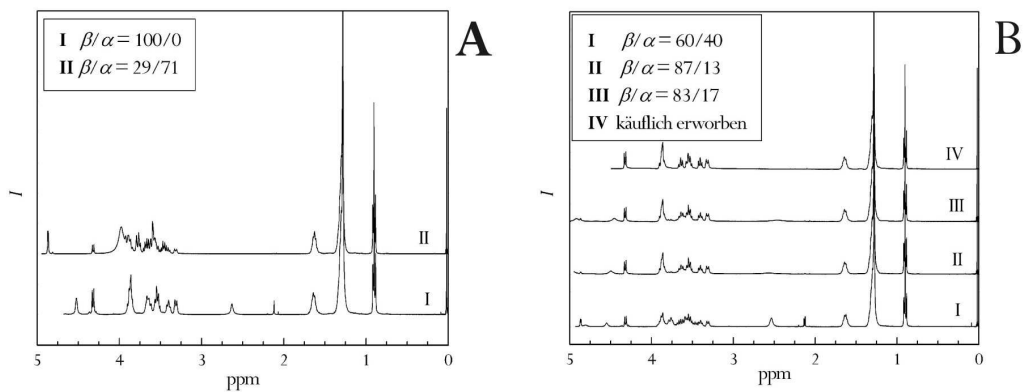


Abbildung 5.15: ¹H-NMR-Spektren der in dieser Arbeit verwendeten Decylglucopyranoside; A: die in „Reihe A“ eingesetzten Decylglucopyranoside mit Angabe des Isomerenverhältnisses; B: die in „Reihe B“ eingesetzten Decylglucopyranoside mit Angabe des Isomerenverhältnisses, im Fall des käuflich erworbenen Tensids handelt es sich um isomerenreines Decyl- β -glucopyranosid.

auszuschließen. Auch wenn die NMR-Daten darauf hin deuten, dass die synthetisierten Decylglucopyranoside teilweise Verunreinigungen aufweisen, kann dies nicht als Erklärung für die verschiedenen Morphologien der Proben aus „Reihe A“ und „Reihe B“ erklären. Tenside, deren NMR-Spektren die breiten, nicht eindeutig zuordbaren Signale aufweisen, wurden sowohl in „Reihe A“ als auch in „Reihe B“ eingesetzt. Ein Einfluss dieser „Verunreinigungen“ der Tenside auf die ausgebildete Morphologie der mit dem Tensid synthetisierten Proben ist daher nicht feststellbar.

Einfluss der Alkylkettenlänge des Tensids

Bei der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart des Tetradecyl- β -glucopyranosids ist zu beachten, dass das flüssigkristalline System erst oberhalb einer Temperatur von 30 °C ausgebildet wird (siehe Kapitel 5.1). Es wurden daher Ansätze bei verschiedenen Temperaturen zwischen 30 °C und 50 °C durchgeführt. Die experimentelle Vorgehensweise ist in Kapitel 3.2 eingehend beschrieben.

Grundsätzlich zeigen die bei der Kondensation mit Tetradecyl- β -glucopyranosid erhaltenen Proben keine so regelmäßigen Morphologien wie im Fall des Decylglucopyranosids. Es wird vornehmlich eine unregelmäßige, wolkenartige Morphologie ausgebildet. Abbildung 5.16 zeigt die typische Morphologie von Proben, die bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C synthetisiert wurden. Neben der wolkenartigen Morphologie (Abbildung 5.16 A, C und E) treten auch runde Öffnungen oder Poren auf. In Abbildung 5.16 B sind Schichten mit ansatzweise runden Öffnungen zu erkennen. Ähnliches

zeigen die Abbildungen 5.16 D und E. Besonders in Abbildung 5.16 D sind die runden Öffnungen oder Poren deutlich zu erkennen. Bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C ist eine faserige Morphologie zu beobachten, wie sie Abbildung 5.17 zeigt. Die Fasern bilden Stränge, die teilweise verschlungen sind und so unregelmäßige Öffnungen oder Poren bilden (Abbildung 5.17 B). Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C entspricht die ausgebildete Morphologie im wesentlichen der bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C gefundenen. (Abbildung 5.18). Neben der wolkenartigen Morphologie treten auch hier runde Öffnungen oder Poren auf (Abbildung 5.18 B und C). Bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C tritt dagegen keine Morphologie auf, die Öffnungen oder Poren aufweist. Hier liegen kleine Blättchen vor, wie Abbildung 5.19 entnommen werden kann. Die Reaktionstemperatur von 30 °C liegt zudem unterhalb des Temperaturbereiches, in dem das flüssigkristalline System mit Tetradecyl- β -glucopyranosid ausgebildet wird.

Die Morphologie der mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben unterscheidet sich deutlich von jener der Proben, die mit Decylglucopyranosid synthetisiert wurden. Regelmäßige, ausgedehnte Netzwerke werden hier gar nicht ausgebildet. Der für die mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben gefundene lamellare Aufbau findet sich dagegen auch teilweise bei den mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben wieder (Abbildung 5.16 B). Die ansatzweise auftretenden runden Öffnungen können zudem

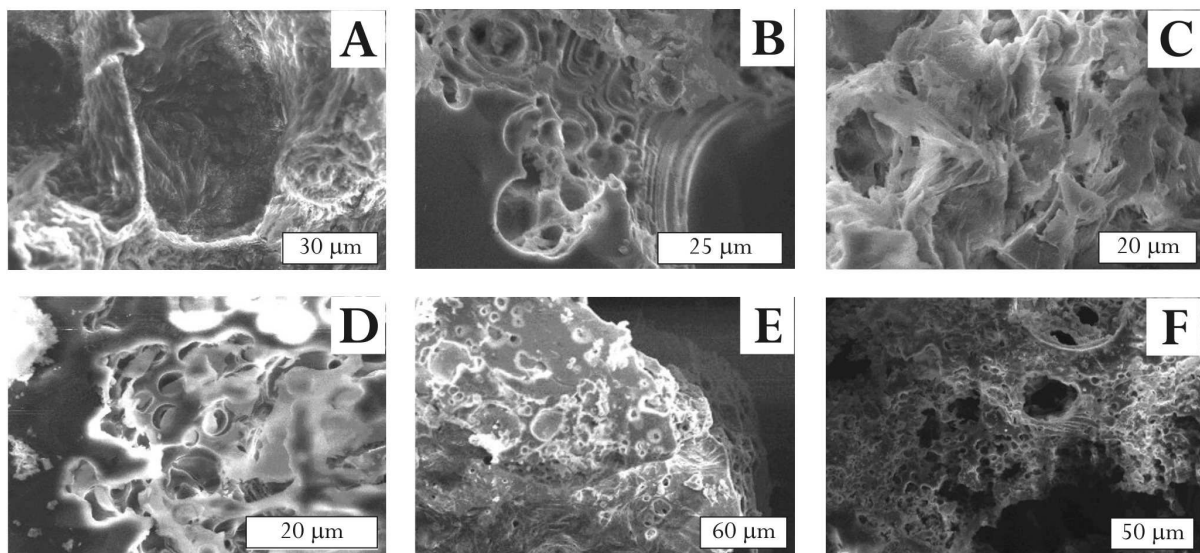


Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C synthetisiert wurden; A: wolkenartige, unregelmäßige Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 60/40 (Tensid/HCl), B: Schichten mit unregelmäßigen Löchern bei einer Tensidkonzentration von 60/40 (Tensid/HCl), C: unregelmäßige Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 65/35 (Tensid/HCl), D: Schichten und Löcher bei einer Tensidkonzentration von 65/35 (Tensid/HCl), E + F: unregelmäßige Morphologie mit Öffnungen bei einer Tensidkonzentration von 70/30 (Tensid/HCl).

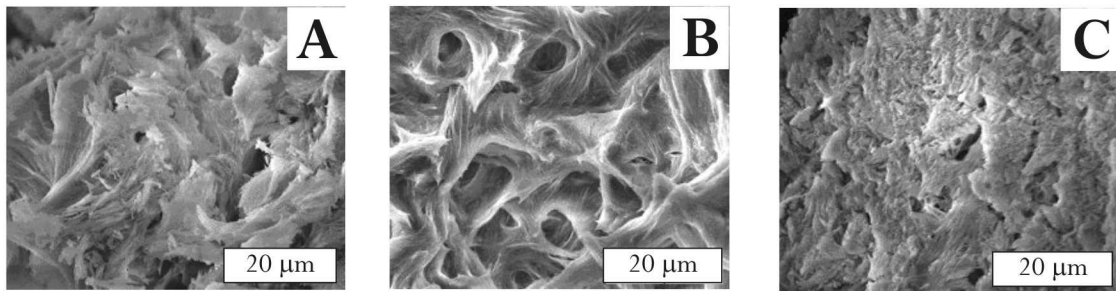


Abbildung 5.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C synthetisiert wurden; A: phaserige Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 60/40 (Tensid/HCl), B: phaserige Morphologie mit Öffnungen bei einer Tensidkonzentration von 60/40 (Tensid/HCl), C: unregelmäßige, phaserige Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 70/30 (Tensid/HCl).

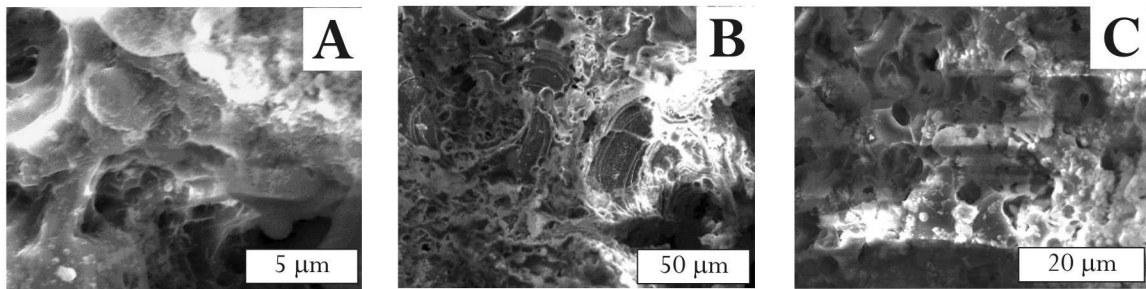


Abbildung 5.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C synthetisiert wurden; A: unregelmäßige Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 60/40 (Tensid/HCl), B: Schichten und Löcher bei einer Tensidkonzentration von 65/35 (Tensid/HCl), C: unregelmäßige Öffnungen bei einer Tensidkonzentration von 65/35 (Tensid/HCl).

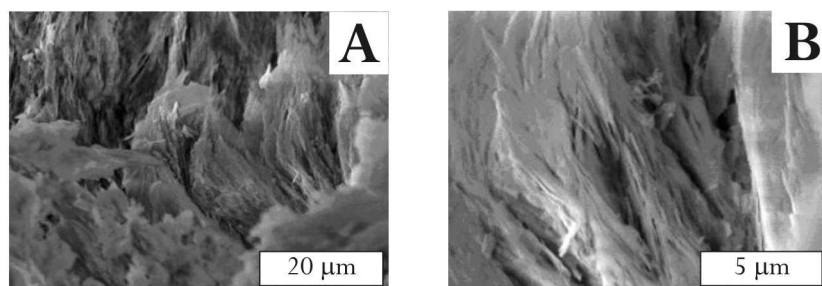


Abbildung 5.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C synthetisiert wurden; A: aus Blättchen bestehende Morphologie bei einer Tensidkonzentration von 65/35 (Tensid/HCl), B: Vergrößerung aus A.

als Gegenstück zu den Poren der mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben gesehen werden. Somit gibt es Strukturelemente, die bei Proben aus beiden Systemen – Decylglucopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid – auftreten. Dennoch ist die Morphologie des letzteren Systems weitestgehend ungeordnet und in ihrem Aufbau wesentlich einfacher.

Während die Ansätze mit Decylglucopyranosid stets in einem Temperaturbereich erfolgten, in dem die flüssigkristalline Phase ausgebildet wird, wurden beim Tetradecyl- β -glucopyranosid auch Ansätze bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C, also gerade unterhalb dieses Temperaturbereichs, durchgeführt. Auch hier ist die ausgebildete Morphologie unregelmäßig. Runde, kanalähnliche Öffnungen, wie sie bei der Ausbildung des flüssigkristallinen Systems auftreten, werden zudem nicht gefunden. Ein deutlicher Unterschied wie beispielsweise in der Regelmäßigkeit der Morphologie liegt dagegen nicht vor. Jedoch ist selbst im Temperaturbereich, in dem das flüssigkristalline System mit Tetradecyl- β -glucopyranosid ausgebildet wird, keine regelmäßige Morphologie der Proben zu beobachten.

Auch die BET-Isothermen der mit Decylglucopyranosid synthetisierten calcinierten Proben unterscheiden sich von den mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten. Abbildung 5.20 zeigt eine typische Isotherme für mit Tetradecyl- β -glucopyranosid oberhalb 30 °C synthetisierte Proben. Der Verlauf entspricht dem für mesoporöse Substanzen verbreiteten Typ IV-Isothermen. Die anhand des Desorptionszweiges der Isothermen mit der BJH-Methode ermittelte Porenweitenverteilung zeigt mit 35 Å ein deutliches Maximum im Bereich der Mesoporen. Diese Porenweite stimmt mit der im Fall des Decylglucopyranosids

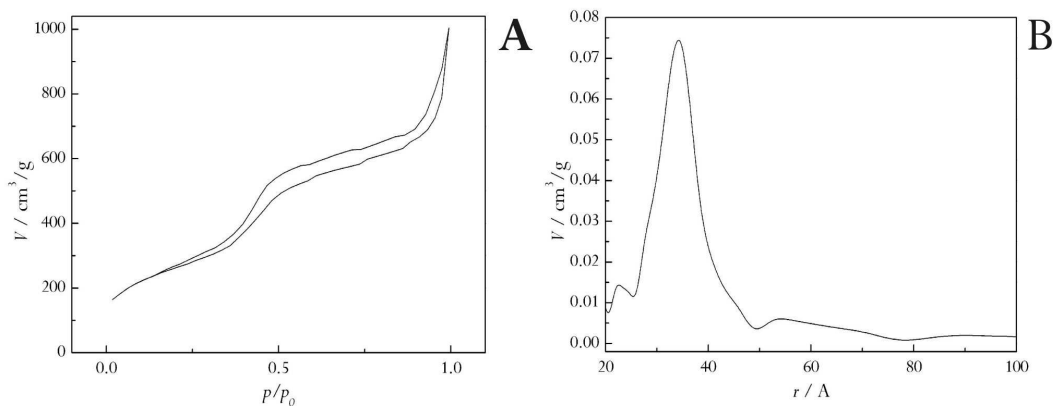


Abbildung 5.20: Typisches Ergebnis der Sorptionsmessungen von mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben; A: BET-Isotherme, B: Porenweitenverteilung, berechnet nach der BJH-Methode aus dem Desorptionszweig der Isothermen.

gefundenen überein. Dennoch zeigt der unterschiedliche Verlauf der Isothermen, dass ein struktureller Unterschied zwischen den mit Decylglucopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben besteht.

Einfluss der Tensid-Kopfgruppe

Ansätze mit Decyl- β -galactopyranosid wurden, wie im Fall des Decylglucopyranosids, bei 37 °C durchgeführt. Das Gemisch aus Tensid und verdünnter Salzsäure ist bei dieser Temperatur bereits klar, zähflüssig und homogen, was die Ausbildung des flüssigkristallinen Systems anzeigt.

Die so erhaltenen, calcinierten Proben zeigen ähnlich wie im Fall des Tetradecyl- β -glucopyranosids keine regelmäßige Morphologie. Abbildung 5.21 gibt einen Überblick über die auftretenden Morphologien. Auch hier werden lange Nadeln oder Fasern gebildet, die verschlungen kanalähnliche Öffnungen bilden. Bei einigen Ansätzen wurde trotz der Reaktionstemperatur das flüssigkristalline System nicht ausgebildet, was durch die weiße, trübe Konsistenz des Gemisches aus Tensid und verdünnter Salzsäure deutlich wurde. Hier zeigen die calcinierten Proben mit kleinen runden Partikeln eine deutlich veränderte Morphologie (Abbildung 4.20 F).

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen somit einen deutlichen Unterschied zu den porösen, regelmäßig strukturierten, mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben. Sorptionsmessungen der mit Decyl- β -galactopyranosid synthetisierten Proben zeigen zudem, dass diese nicht porös sind.

Die Untersuchungen zeigen also auch im Fall des Decyl- β -galactopyranosids keine regelmäßige Strukturierung der Proben und deutliche Unterschiede zu den mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben. Wie im Fall der mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben werden hier Fasern gebildet. Die Sorptionsuntersuchungen legen zudem nicht poröse Substanzen nahe, während im Fall des Tetradecyl- β -glucopyranosids noch von porösen Proben auszugehen ist.

Die Untersuchungen zum Einfluss von Stereochemie, Alkylkettenlänge und Kopfgruppe des eingesetzten Tensids zeigen unterschiedlich deutliche Einflüsse auf die verschiedenen Bereiche der Strukturierung der Proben. Alle Proben sind amorph. Die mit Decylglucopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben sind porös, während die mit Decyl- β -galactopyranosid synthetisierten Proben nicht porös sind. Zudem unterschieden sich die im mm-Bereich ausgebildeten Morphologien. Die Zusammensetzung des Isomerengemisches zeigt hierbei den geringsten Einfluss. In beiden Fällen – mit

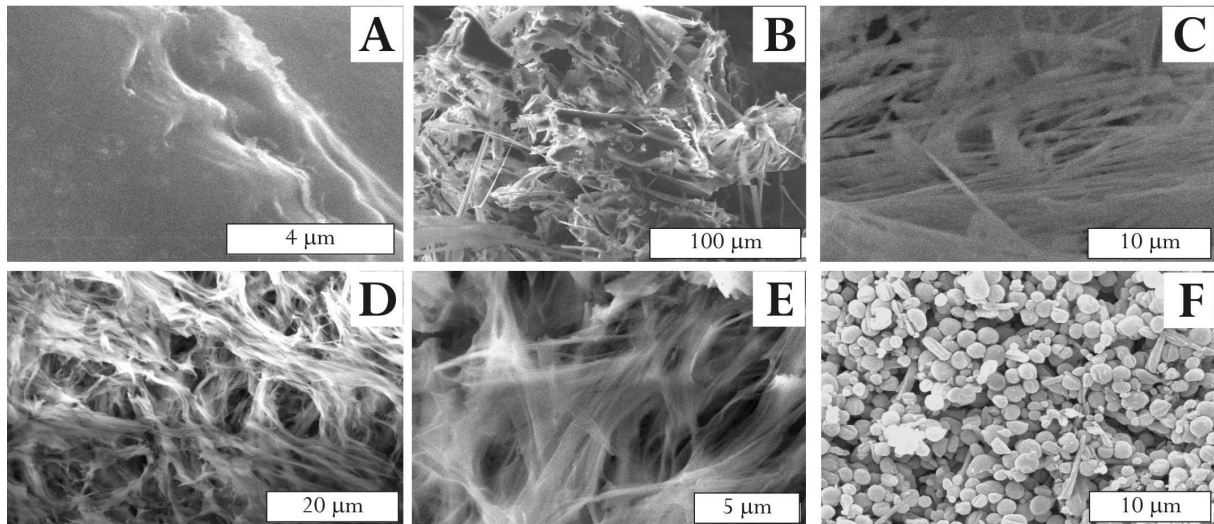


Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decyl- β -galactopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 37 °C synthetisiert wurden, gezeigt sind die calcinierten Proben; A: keinerlei Strukturierung, Tensidkonzentration 60/40 (Tensid/HCl), B: lange Nadeln oder Fasern, Tensidkonzentration 60/40 (Tensid/HCl), C: lange Nadeln oder Fasern, Tensidkonzentration 50/50 (Tensid/HCl), D: verschlungene Fasern, Tensidkonzentration 50/50 (Tensid/HCl), E: Vergrößerung aus D, F: rundliche Partikel, Tensidkonzentration 30/70 (Tensid/HCl), keine Ausbildung der flüssigkristallinen Phase bei diesem Ansatz.

isomerenreinem Decyl- β -glucopyranosid und mit Decylglucopyranosid als Isomerengemisch – können poröse, regelmäßig strukturierte Materialien erhalten werden. Obwohl die regelmäßigen Morphologien der „Reihe A“ im μm -Bereich Unterschiede aufweisen, sind die wesentlichen Strukturelemente übereinstimmend. Im Fall des Tensids mit verlängerter Alkylkette (Tetradecyl- β -glucopyranosid) tritt eine deutlich einfachere und unstrukturierte Morphologie auf. Dennoch sind auch diese Proben den porösen Materialien zuzuordnen. Der Einfluss der Kopfgruppe schließlich scheint am stärksten zu sein. Die hier erhaltenen Proben zeigen nicht nur eine unregelmäßige Morphologie sondern sind zudem nicht porös. Die Charakterisierung der flüssigkristallinen Systeme (Kapitel 2.4) hat gezeigt, dass Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid ähnlich dem Decyl- β -glucopyranosid flüssigkristalline Systeme ausbilden. Die flüssigkristallinen Phasen mit Decyl- β -galactopyranosid und Tetradecyl- β -glucopyranosid sind jedoch deutlich unregelmäßiger. Es ist daher verständlich, wenn auch die mit diesen Tensiden synthetisierten Silicamaterialien deutlich weniger regelmäßig und strukturiert aufgebaut sind. Geht man zudem davon aus, dass die Wechselwirkungen zwischen kondensierender Kieselsäure und Alkylglycosid hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, so ist der starke Einfluss der Kopfgruppe nicht unerwartet.

Hüsing et al.⁸⁶ berichten über strukturdirigierende Eigenschaften von Alkylglycosiden während der Synthese dünner Silicafilme und stellen ebenfalls einen Einfluss der glycosidischen Kopfgruppe fest, der von einer lamellaren, thermisch instabilen Morphologie im Fall des Glucosids Octyl- β -glucopyranosid zu einer gekrümmten, thermisch stabilen Morphologie im Fall der Maltoside Decyl- β -maltosid und Dodecyl- β -maltosid führt. In beiden Fällen werden poröse Materialien erhalten. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit führen jedoch nur im Fall der Glucoside Decylglucopyranosid und Dodecyl- β -glucopyranosid zu porösen Materialien, wobei auch hier ein lamellarer Aufbau der Proben anzunehmen ist. Im Fall des Glucosids werden dagegen nicht poröse Proben erhalten. Der strukturelle Unterschied zwischen Glucosid und Maltosid ist jedoch deutlich größer als der zwischen Glucosid und Galactosid. Hierauf aufbauend würde man dem Maltosid eine stärkere Beeinflussung zusprechen als dem Galactosid. Ein Vergleich der Ergebnisse von Hüsing et al.⁸⁶ mit denen der vorliegenden Arbeit legen jedoch die Vermutung nahe, dass hier das Galactosid einen stärkeren Einfluss zeigt. Die in dieser Arbeit auftretenden typischen, regelmäßigen Morphologien, auf die sich der Einfluss der Tensidkopfgruppe bezieht, wird in den Arbeiten von Hüsing et al. jedoch nicht beschrieben. Ein direkter Vergleich ist daher schwierig. So bleibt aber festzuhalten, dass die Kopfgruppe der Tenside für die Ausbildung der Morphologien wichtig ist.

Untersuchungen von Schechner arbeiten – anders als Hüsing et al.⁸⁶ – mit Reaktionsbedingungen wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Auch dort konnten Proben mit den typischen, regelmäßigen Morphologien erhalten werden. Neben Decyl- β -glucopyranosid wurden auch Octyl- β -glucopyranosid und Dodecyl- β -maltosid verwendet. Der Einfluss der Tensidkopfgruppe auf die Morphologie hat sich auch dort gezeigt, wobei das Glucosid zu deutlich regelmäßigeren Morphologien führt. Die Länge der Alkylkette zeigt in den Arbeiten von Schechner ebenfalls eine Beeinflussung der ausgebildeten Morphologie.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass Struktur und Aufbau der Proben neben der Beeinflussung durch die Struktur des verwendeten Zuckertensids auch noch von weiteren Faktoren abzuhängen scheint. Dies haben die Ansätze mit Decylglucopyranosid aus „Reihe A“ und „Reih B“ gezeigt. Da hier die Reaktionsbedingungen nicht wesentlich verändert wurden, wird deutlich, dass neben leicht zu bestimmenden Faktoren wie der Struktur des Tensids oder der Reaktionstemperatur zusätzlich weitere Faktoren die Strukturierung und Eigenschaften der Proben wesentlich mit beeinflussen. Ebenso deutet die

Tatsache, dass die in dieser Arbeit auftretenden regelmäßigen, ausgedehnten Morphologien in den Arbeiten von Hüsing et al.⁸⁶ nicht beschrieben werden, darauf hin, dass bestimmte Randbedingungen die Ausbildung dieser Morphologien weitestgehend mit bestimmen. Hierzu könnten Konzentrationsgradienten oder Inhomogenitäten, die beispielsweise durch das leichte Austrocknen während der Kondensation entstehen können, gehören. Gleichzeitig verdeutlicht dies die Empfindlichkeit dieser Reaktionssysteme.

5.3.2 Strukturelle Verwandtschaft der auftretenden Morphologien beim Einsatz von Decylglucopyranosid und ihre Bedeutung für die Strukturbildung

Die auch in anderen Arbeiten^{6,7} beschriebenen regelmäßigen Morphologien bei der Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Decylglucopyranosid konnten in dieser Arbeit bestätigt werden. Die Untersuchungen zum Einfluss der Tensidstruktur auf die Ausbildung regelmäßiger Morphologien haben gezeigt, dass das Decylglucopyranosid unter den in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen hierfür am besten geeignet ist, was auch schon in anderen Arbeiten festgestellt wurde.⁶ Die Untersuchungen zeigen ebenfalls einen Einfluss der Stereochemie (Alkylierung in α - oder β -Stellung) des Decylglucopyranosids. Dieser Einfluss zeigt sich in der Morphologie im μm -Bereich, wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen. Trotz ihrer deutlichen Unterschiede sind sich die gebildeten Morphologien in ihrer Art (Poren, regelmäßige Vertiefungen und Netzwerke) dennoch ähnlich.

So kann die Tatsache, dass die auftretenden Poren, wie sie Abbildung 5.22 nochmals zeigt, teilweise mit sternförmigen Gebilden besetzt sind, auf die Aufarbeitungsmethode zurückgeführt werden. Poren mit den sternförmigen Gebilden treten bei den milden Aufarbeitungsmethoden auf, während nach der Calcination freie Poren zu finden sind. Dies legt die Annahme nahe, dass die sternförmigen Gebilde bei der Calcination zerstört werden. Auf der anderen Seite ist es ebenso denkbar, dass diese Gebilde erst während der milden Aufarbeitungsmethoden gebildet werden.

Die sternförmigen Gebilde in den Porenöffnungen weisen große Ähnlichkeit zu den großen Knotenpunkten auf, die in den verschiedensten Ansätzen immer wieder auftreten. Abbildung 5.22 A und B stellt beide Elemente vergleichend gegenüber. In beiden Fällen lässt sich die Struktur durch in einem Punkt radial zusammenlaufender Fäden oder Arme beschreiben. Diese Beschreibung trifft auch auf die kleinen Knotenpunkte zu, die schließlich

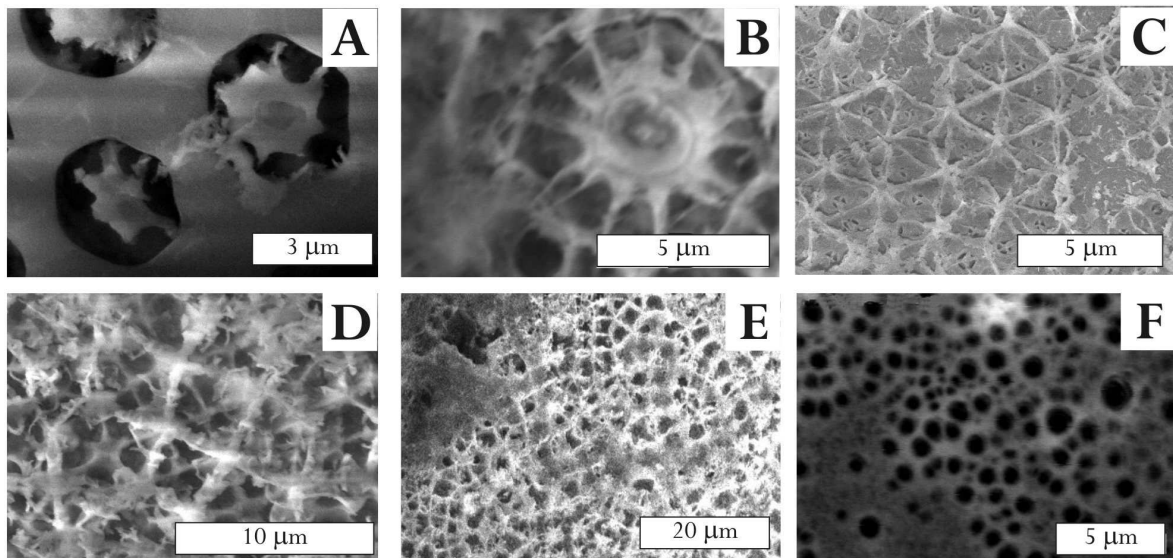


Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die mit Decylglucopyranosid synthetisiert wurden; Reaktionstemperatur 37 °C; Tensidkonzentration A + B, D – F: 60/40 C: 65/35 (jeweils Tensid/HCl); A: Poren mit sternförmigen Gebilden einer mit Methanol extrahierten Probe, B: großer Knotenpunkt einer calcinierten Probe, C: Netzwerk aus kleinen Knotenpunkten einer calcinierten Probe, D: Netzwerk aus kleinen Knotenpunkten einer mit Methanol extrahierten Probe, E: Übergang zwischen Netzwerk und Porenstruktur einer mit Methanol extrahierten Probe, F: Poren einer calcinierten Probe.

die teils sehr regelmäßigen Netzwerke ausbilden. Ein Unterschied zwischen großen und kleinen Knotenpunkten besteht somit in der Zahl der im Knotenpunkt zusammenlaufenden Arme oder Fäden (siehe Abbildung 5.22 C und D). Diese strukturelle Ähnlichkeit zwischen sternförmigen Gebilden, großen Knotenpunkten sowie kleinen Knotenpunkten und somit auch den daraus resultierenden regelmäßigen Netzwerken legt die Vermutung nahe, dass auch die zu diesen Morphologien führenden Randbedingungen ähnlich sind. Schon eine geringfügige Veränderung dieser Bedingungen könnte somit den Ausschlag für die Bildung einer dieser verschiedenen Morphologien geben. An anderer Stelle wurde bereits die Annahme gemacht, dass die Poren aus den Netzwerken hervorgehen.^{6,7} Dabei wird davon ausgegangen, dass durch weitere Kondensation der Netzwerke schließlich die Zwischenräume in Form der Poren verbleiben. Somit stünden auch die Poren selbst in einer strukturellen Verwandtschaft zu den Knotenpunkten und Netzwerken.

Die weiteren auftretenden Morphologien wie die sehr regelmäßige Anordnung von Vertiefungen oder die großen Poren mit der rosettenartigen Strukturierung lassen keine so große strukturelle Ähnlichkeit deutlich werden. Dennoch weisen auch die großen Poren sternförmige Gebilde auf und die rosettenartige Strukturierung konnte schon früher an anderer Stelle festgestellt werden.⁶ In der Natur sind ähnlich aufgebaute Strukturen zu finden. Die Entstehung dieser Tensegritäts-Strukturen wird auf das Zusammenwirken von Spannungen

oder Drücken und festen Elementen zurückgeführt. Für die Bildung der in dieser Arbeit auftretenden regelmäßigen Morphologien sind ähnliche Prinzipien anzunehmen.⁶ Die verschiedenen, sich ähnelnden Morphologien werden aufgrund abweichender Parameter bei den verschiedenen Ansätzen oder innerhalb eines Ansatzes (Inhomogenitäten) ausgebildet.

Deutlich anders ist die aus kleinen Partikeln aufgebaute Morphologie, die ebenfalls im Fall mit Decylglucopyranosid synthetisierter Proben gefunden wird. Anders als die oben beschriebenen, als Netzwerke zu bezeichnenden Morphologien, müssen andere Bedingungen zur Bildung der letzteren Morphologien führen. Da Reaktionstemperatur und Tensidkonzentration unverändert sind, müssen neben einfach zu kontrollierenden Parametern wie der Tensidstruktur, der Reaktionstemperatur oder der Tensidkonzentration noch weitere Faktoren bei der Ausbildung der Morphologien eine wichtige Rolle spielen. So haben beispielsweise Untersuchungen von Hüsing et al.⁸⁶ gezeigt, dass eine hohe Feuchtigkeit die Ausbildung regelmäßiger Strukturen begünstigen kann. Somit stellt das mögliche Austrocknen eines Ansatzes und damit die Luftfeuchtigkeit während der Reaktion einen wichtigen Parameter dar. Zusätzlich können gerade im Hinblick auf das Prinzip der Tensegriät auch örtlich begrenzte Inhomogenitäten der Probe und damit verbundene Konzentrationsgradienten oder hydrodynamische Flüsse für die Bildung der Morphologien mit verantwortlich sein. Hierbei handelt es sich um Parameter, die nur schwer fassbar sind, da sie nicht nur von der Art und Konzentration des eingesetzten Tensids abhängen. Hier spielen vielmehr auch die Durchmischung der Probe oder eventuelle Entmischungserscheinungen während der Reaktion eine wichtige Rolle.

Die Tatsache, dass Ansätze mit teilweise unterschiedlichen Morphologien erhalten werden, unterstützt die Annahme, dass Gradienten oder Inhomogenitäten entsprechend des Tensegriät-Prinzips bei der Ausbildung dieser Morphologien eine wichtige Rolle spielen. Zusätzlich hat die strukturelle Ähnlichkeit der Netzwerke und Poren zur Folge, dass geringe Veränderungen dieser Parameter darüber entscheiden, welche Morphologie ausgebildet wird.

5.4 Untersuchungen zur stereoselektiven Adsorption

Die vorangehenden Kapitel zeigen, dass Alkylglycoside als strukturdirigierende Agenzien fungieren können. Die so erhaltenen Materialien zeigen regelmäßige Strukturen und weisen einen hierarchischen Aufbau auf, wobei die dazu führenden Wechselwirkungen zwischen Alkylglycosid und kondensierender Kieselsäure sicherlich hauptsächlich über die Zuckerkopfgruppe erfolgen. Es ist daher denkbar, dass zumindest ein Teil der chiralen Eigenschaften dieser Kopfgruppe während der Synthese auf das Komposit übertragen werden kann („molecular imprinting“) bzw. dass die Anordnung dieser Kopfgruppen auf größeren Längenskalen in den lyotropen Phasen ebenfalls chiralen Charakter hat, der auf das Silicagerüst transferiert werden kann („supramolecular imprinting“). Um festzustellen, ob diese Übertragung stattfindet, bietet sich die stereoselektive Adsorption an. Zeigt das Material eine chirale (Oberflächen-) Struktur, so sollte am Enantiomergemisch eines der Stereoisomeren bevorzugt adsorbiert werden, wodurch das andere Isomer im Adsorbatgemisch angereichert wird (siehe Kapitel 2.5). Für diese Untersuchungen muss die Probe frei von Tensid sein. Damit die möglichen chiralen Eigenschaften nicht zerstört werden, sollte die Struktur des anorganischen Teil der Probe zudem möglichst wenig verändert werden, sodass hier für die Entfernung der Organik nur die milden Aufarbeitungsmethoden in Frage kommen. Als Adsorbat werden (+)- und (-)-Glucose verwendet, also die Enantiomeren der Glucose. Es wird mit dem racemischen Gemisch (50/50) gearbeitet, da dann der optische Drehwert der Lösung 0° beträgt. Bei einer bevorzugten Adsorption eines der Stereoisomeren verändert sich das Isomerenverhältnis in der Lösung und damit auch der optische Drehwert der Lösung. Bei einer gleichmäßigen

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit einem Racemat von (+)- und (-)-Glucose; der optische Drehwert wird bei einer Wellenlänge von 589 nm gemessen; er beträgt für die Lösung ohne Silicamaterial $0.007^\circ \pm 0.002^\circ$; angegeben sind das in der biomimetischen Synthese verwendete Tensid mit dem Verhältnis der Stereoisomeren, die Aufarbeitung der Probe zur Entfernung der Organik sowie der optische Drehwert der Glucoselösung nach der Adsorption; als Vergleichsmessung wird die Adsorption an Kieselgel KS 60 herangezogen.

verwendetes Tensid	Isomerenverhältnis β/α	opt. Drehwert nach der Adsorption
Decly-glucoopyranosid	100/0	0.009 ± 0.002
Decly-glucoopyranosid	100/0	0.009 ± 0.002
Decly-glucoopyranosid	83/17	0.007 ± 0.002
Kieselgel KS 60		0.009 ± 0.002

Adsorption beider Isomere verändert sich dagegen nur die gesammte Konzentration und das Isomerenverhältnis bleibt gleich, weshalb der optische Drehwert unverändert 0° betragen sollte.

Tabelle 5.5 fasst die Ergebnisse der Adsorptionsversuche zusammen. Der optische Drehwert der Glucoselösung vor den Adsorptionsversuchen beträgt $0.007^\circ \pm 0.002^\circ$. Unabhängig vom untersuchten Silicamaterial liegt der nach dem Adsorptionsversuch gemessene optische Drehwert der Glucoselösung bei demselben Wert unter Berücksichtigung der Standardabweichung. Bei den untersuchten Proben findet folglich keine stereoselektive Adsorption statt. Es ist zu beachten, dass es sich bei den hier untersuchten Proben um solche handelt, die aufgrund der Stickstoffsorption als mikroporös einzustufen sind und die keine regelmäßigen Morphologien im μm -Bereich aufweisen. Diesen Proben fehlt folglich die für die biomimetischen Materialien typische regelmäßige Strukturierung und der hierarchische Aufbau. Die Tatsache, dass bei diesen Proben keine stereoselektive Adsorption festzustellen ist, ist daher nicht als repräsentatives Ergebnis für Proben mit der für biomimetische Materialien typischen Strukturierung zu werten. Für eine abschließende Beurteilung über ein mögliches „chiral imprinting“ muss die Adsorption an Proben mit den typischen strukturellen Merkmalen erfolgen. Hierfür muss geeignetes Material in ausreichender Menge vorhanden sein.

6 Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis der Biomineralisation insbesondere in Diatomeen

In Abschnitt 5 wurde ausführlich die biomimetische Synthese mit Alkylglycosiden diskutiert. Auch wenn sich diese Systeme als sehr empfindlich erwiesen haben, ist dennoch deutlich geworden, dass die strukturdirigierende Wirkung der Alkylglycoside zu interessanten Materialien führen kann, die eine große Ähnlichkeit mit verschiedenen Biomineralen zeigen. Abbildung 6.1 stellt typische biomimetische Strukturen dieser Arbeit den natürlichen Biomineralen gegenüber. Die stark ausgeprägten netzartigen Morphologien der biomimetischen Proben weisen beispielsweise eine hohe Ähnlichkeit zu den silicatischen Strukturen des Glasschwammes *Aulocysis spec.* auf, wie Abbildung 6.1 A zeigt. Auch Acantharien (Abbildung 6.1 B), die als Untergruppe der Radiolarien eine eigene Klasse bilden, spannen filigrane Gebilde auf, die sich in den biomimetischen Proben wiederfinden. Neben diesen regelmäßigen und filigranen Strukturen der Biominerale sind auch eher unregelmäßige Netzwerke wie im Fall der Radiolarien zu finden. Auch hier zeigt die Morphologie der biomimetischen Proben eine große Ähnlichkeit. Schließlich weist die sehr regelmäßige Anordnung der Poren, wie sie bei biomimetischen Proben gefunden wurde, große Ähnlichkeit zu der in der Diatomee *Coscinodiscus* gefundenen Morphologie auf, wie Abbildung 6.1 D entnommen werden kann.

Neben den morphologischen Entsprechungen zwischen den biomimetischen Proben dieser Arbeit und verschiedenen natürlichen Biomineralen gibt es weitere strukturelle Übereinstimmungen. Wie bereits früher gezeigt werden konnte,^{6,7} zeigen die mit Alkylglucopyranosid synthetisierten, biomimetischen Materialien einen hierarchischen Aufbau. Im Bereich atomarer Größenordnungen ist das Material zunächst ungeordnet und somit amorph. Im nm-Bereich dagegen liegen abhängig von der angewendeten Aufarbeitungsmethode Mikroporen oder Mesoporen einheitlicher Größe vor, wie anhand von

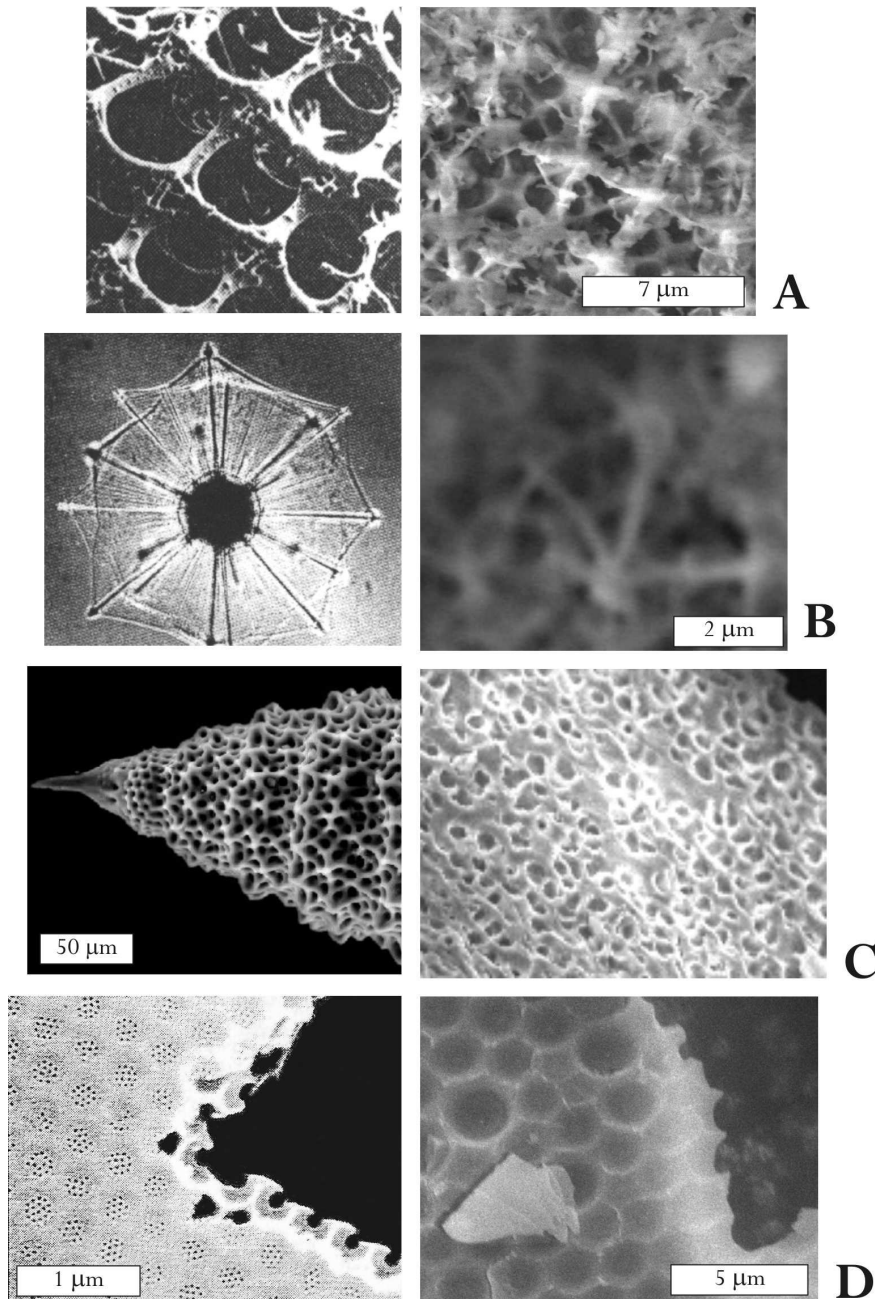


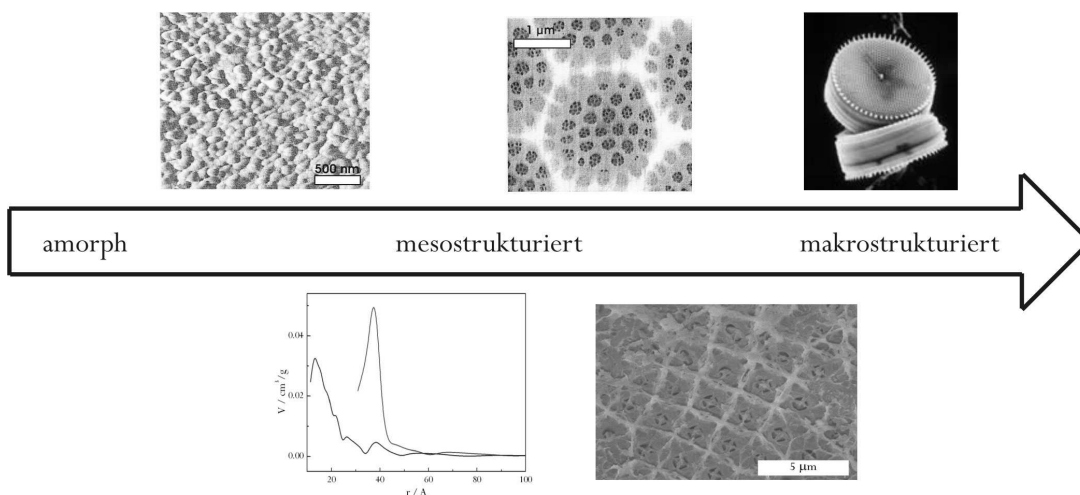
Abbildung 6.1: Gegenüberstellung der natürlichen silicatischen Biomineralen (links) und der biomimetischen Morphologien (rechts)^{33, 87}; A: Tragwerk des Glasschwamms *Aulocystis spec.* und synthetisches, regelmäßiges Netzwerk; B: filigrane Struktur der *Acantharia* und ähnlich aufgespanntes synthetisches Netzwerk; C: eher unregelmäßige aufgebauter Schaum einer Radiolarie und unregelmäßiges synthetisches Netzwerk; D: regelmäßig angeordnete Poren der Diatomee *Coscinodiscus* und regelmäßig angeordnete Poren einer biomimetischen Probe.

Sorptionsuntersuchungen gezeigt werden konnte. Im μm -Bereich werden schließlich auffällige und regelmäßige Morphologien ausgebildet. Abbildung 6.2 verdeutlicht nochmals diesen strukturellen Aufbau der biomimetischen Materialien und vergleicht ihn mit dem der Biominerale. Auch hier findet sich ein hierarchischer Aufbau. So sind biogene Kieselsäuren amorph, weisen in den darauf folgenden Längenskalen aber ebenfalls regelmäßige

Strukturierungen auf. So besteht die amorphe Kieselsäure der Diatomeen aus wenige Nanometer großen Partikeln, die sich letztlich zu der beobachtbaren, mehr oder weniger aufwändigen Strukturierung zusammenfügen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Alkylglycoside verbinden als Modellsubstanzen den amphoteren Charakter von Proteinen und Lipiden mit den Hydroxylgruppen der in verschiedenen Biomineralen gefundenen Glycoproteine. Zusätzlich wurde in der Literatur bereits von flüssigkristallinen Phasen in verschiedenen Organismen und Zellen berichtet.⁶⁸ Die Alkylglycoside können daher als gutes Modell für die organische Komponente herangezogen werden, ebenso wie ihre flüssigkristalline Ordnung. Dies bekräftigt die Ähnlichkeit der Morphologien und Strukturierung von biomimetischen Proben und silicatischen Biomineralen. Die Empfindlichkeit der Alkylglycosid-Kieselsäure-Systeme und damit zusammenhängend die mögliche Beeinflussung durch Inhomogenitäten, Gradienten oder darauf beruhenden Diffusionsprozessen kann daher auch für die Biomineralisation der Kieselsäure angenommen werden. Auch wenn die Strukturierung der Biominerale in der Regel speziesspezifisch ist, so treten trotzdem auch innerhalb einer Spezies Variationen auf. Diese werden auf den Einfluss physikalisch-chemischer Randbedingungen zurückgeführt.²³ Somit nehmen diese Randbedingungen, die auch Diffusion oder ähnliche Prozesse bedingen können, Einfluss auf die Biomineralisation. Die Tatsache, dass die biomimetischen Systeme aus Alkylglycosid und Kieselsäure empfindlich auf verschiedene Veränderungen reagieren,

Biomminerale



Produkte der biomimetischen Synthese

Abbildung 6.2: Darstellung des hierarchischen Aufbaus der biomimetischen Proben (oben) und der biogenen Kieselsäure der Diatomeen (unten)³¹; oben: neben dem amorphen, ungeordneten Charakter auf atomarer Längenskala führen Mesoporen und regelmäßige Morphologien im mm-Bereich zu einer Strukturierung des Materials; unten: das auf atomarer Längenskala amorphe Material bildet nm-große Kugeln, regelmäßige Morphologien im mm-Bereich sowie ausgeprägte Strukturen im µm-Bereich.

ist bei ihrer Betrachtung als Modellsystem für die Biomineralisation nicht zwingend von Nachteil. Es zeigt vielmehr, in welche vielfältigen Richtungen sich diese Systeme entwickeln können und liefert so einen ersten Einblick in die Vielfältigkeit der Biominerale. Die Empfindlichkeit der Systeme mit Alkylglycosiden erschwert dennoch die Kontrolle dieser Systeme und damit die Möglichkeit, aus fundierten und reproduzierbaren Ergebnissen detaillierte Rückschlüsse auf die Morphologieausbildung bei der Biomineralisation zu schließen.

Gerade die feinen, filigranen Strukturen der silikatischen Biominerale lassen deutlich werden, dass sich die Bildung solcher, filigraner Strukturen nicht allein durch die dichte Anordnung von Elementen oder Partikeln erklären lässt. Entsprechendes ist auch für die Ausbildung der biomimetischen Morphologien dieser Arbeit anzunehmen. Schon in Kapitel 5.3 wurde darauf hingewiesen, dass neben der Tensidkonzentration oder der Reaktionstemperatur auch weitere schwerer kontrollierbare Parameter wichtig für die Ausbildung der Morphologie sind. Coombs et al.⁶⁷ beschreiben beispielsweise die Synthese von Materialien mit „natürlichen Formen“ mithilfe flüssigkristalliner Systeme. Sie gehen dabei davon aus, dass während der Polymerisation Diffusionsprozesse auftreten, die über Krümmungen und unterschiedlich große, gerichtete Wachstumsgeschwindigkeiten die Form der synthetisierten Materialien beeinflussen. Die Ergebnisse der biomimetischen Synthese mit Alkylglycosiden, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden zusammen mit der Variation der Strukturierung der Biominerale innerhalb einer Spezies, legen nahe, dass ähnliche Prozesse bei der Ausbildung der natürlichen Morphologien mit verantwortlich sein können.

Sumper³⁸ hat mit seinem Phasenseparationsmodell einen Mechanismus vorgestellt, der in der Lage ist, die einfache aber sehr regelmäßige Strukturierung der Silicaschale einiger Diatomeenarten zu erklären. Die regelmäßigen hexagonalen oder quadratischen Netzwerke der mit Decylglucopyranosid synthetisierten biomimetischen Proben weisen gewisse Ähnlichkeiten zur Strukturierung der einfachen Diatomeenschale auf. Bei den biomimetischen Netzwerken befinden sich in den Zwischenräumen der Knotenpunkte weitere Knotenpunkte, welche die Öffnungen regelmäßig in kleinere Öffnungen unterteilt (Abbildung 6.3). Dies ist der durch Phasenseparation erfolgten Strukturierung ähnlich, sodass auch hier eine Phasenseparation oder ähnliche Prozesse bei der Morphologieausbildung denkbar sind. Die Tatsache, dass die biomimetischen Netzwerke keine regelmäßige hexagonale Anordnung aufweisen, bedeutet, dass hier eine zusätzliche Beeinflussung zur Störung dieser dichtesten Anordnung geführt haben muss.

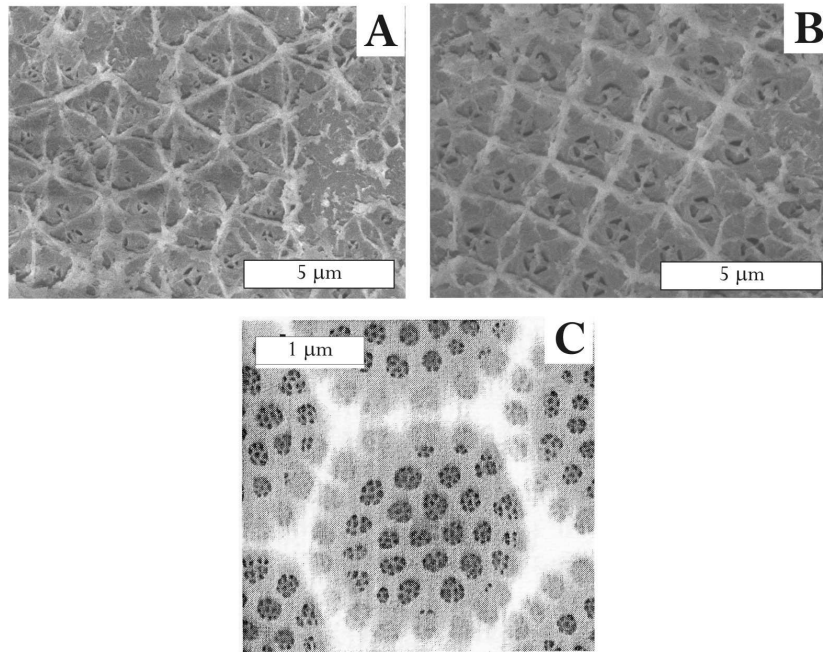


Abbildung 6.3: Vergleich der netzartigen Morphologie der mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben mit dem Aufbau der Schale der Diatomee *Coscinodiscus*; A und B: netzartige Morphologie; C: Schale der Diatomee *Coscinodiscus*³¹.

Die Systeme mit Alkylglycosiden stellen somit ein Modell dar, das gerade die physikalisch-chemischen Aspekte der Biomineralisation von Silica abbildet. Hierzu gehört beispielsweise auch der amphotere Charakter der in dieser Arbeit eingesetzten Tenside. Das in dieser Arbeit ebenfalls untersuchte System Polyamin-Kieselsäure orientiert sich dagegen an den chemischen Vorgaben der Biomineralisation.

Die strenge Ausrichtung des in dieser Arbeit untersuchten Systems Polyamin-Kieselsäure an den natürlichen Vorgaben durch die Diatomeen lässt direkte Rückschlüsse der hier produzierten Ergebnisse auf die Biomineralisation der Kieselsäure in Diatomeen zu. Daher ist davon auszugehen, dass der in der Einstellung des pH-Wertes liegende Einfluss der Polyamine auf die Kondensation der Kieselsäure auch für die Diatomeen zutreffend ist. Eine früher vermutete katalytische Wirkung liegt dagegen offensichtlich nicht vor. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass es in Gegenwart von Polyaminen und Phosphationen anders als beim klassischen Sol-Gel-Prozess zum Ausfällen der Kieselsäure kommt. Dieses Verhalten konnte von Sumper et al.^{13, 20} und Kröger et al.³⁵ auch für die natürlichen Silaffine und Polyamine der Diatomeen gezeigt werden. Für die Biomineralisation in den Diatomeen wird daher angenommen, dass die für das Fällen der Kieselsäure notwendigen Polyaminketten und Phosphatgruppen in Form der Silaffine in den SDV zusammen gebracht werden.

Das in dieser Arbeit beobachtete Ausfällen der Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen und Phosphationen und das daraus abgeleitete Modell mit der Bildung von Polyamin-Silicapartikeln weist Übereinstimmungen zu dem von Vrieling et al.⁸⁶ aufgestellten Modell der Biomineralisation in Diatomeen auf. In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass durch Wechselwirkungen zwischen der Organik und der kondensierenden Kieselsäure Partikel gebildet werden. Im Fall der Diatomeen soll es induziert durch die Organik zur Aggregation dieser Partikel kommen. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen somit diese Modellvorstellung von Vrieling et al. Das oben erwähnte Phasenseparationsmodell von Sumper beruht dagegen auf der Phasenseparation und ist für die Beschreibung der aufwändigen Morphologien der Diatomeenschalen unzureichend. Grundsätzlich schließen sich beide Modelle nicht aus, so dass auch die Ergebnisse und daraus abgeleiteten mechanistischen Vorstellungen zur Fällung der Kieselsäure in Gegenwart von Phosphat und Polyaminen dieser Arbeit nicht im Widerspruch zu den in der Literatur befindlichen Aussagen über die Biomineralisation stehen.

Die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit am System Polyamin-Kieselsäure beschränken sich auf ein frühes Stadium der Kondensation. Über mögliche Wechselwirkungen zwischen Polyaminen und bereits kondensierter Spezies der Kieselsäure geben sie dagegen keine Auskunft. Es ist weiterhin denkbar, dass Wechselwirkungen zwischen Polyaminen und kondensierten Silicapartikeln auftreten. Hierfür spricht schon das in dieser Arbeit beobachtete Fällungsverhalten. Abbildung 6.4 skizziert das System Polyamin-Kieselsäure mit den verschiedenen Parametern, die dieses System beeinflussen können. Auf der einen Seite stehen die Polyamine, deren Protonierungsgrad abhängig vom pH-Wert der Lösung ist. Zusätzlich weisen die verschiedenen Protonierungsstufen unterschiedliche pK_B -Werte (Maß für die Basizität) auf. Auf der anderen Seite steht die Kieselsäure. Auch hier ist die Protonierung bzw. Deprotonierung abhängig vom pH-Wert. Zusätzlich unterliegt die Kieselsäure der Kondensation. Die dabei gebildeten oligomeren und polymeren Kieselsäuren weisen unterschiedliche pK_S -Werte (Maß für die Acidität) auf. In beiden Fällen spielt der pH-Wert somit eine wichtige Rolle. Dabei ist festzuhalten, dass dieser durch das Zusammenspiel von Kieselsäuren und Polyaminen sowie ihrer Basizität bestimmt wird. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass Wechselwirkungen zwischen der kondensierenden Kieselsäure und den Polyaminen im Verlauf der Kondensation auftreten. Hierbei sind sowohl komplexbildende Wechselwirkungen als auch eine Adsorption der Polyamine an den bereits gebildeten Silicapartikeln denkbar.

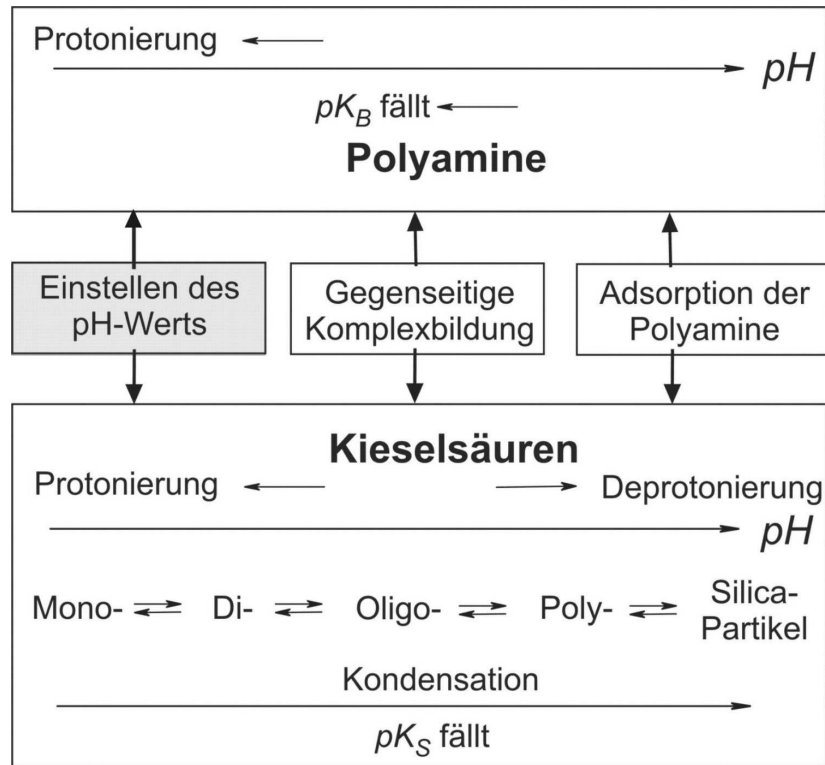


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Systems Polyamin-Kieselsäure; neben der Abhängigkeit der Protonierung oder Basizität bzw. Acidität von Polyaminen und Kieselsäuren sind auch Wechselwirkungen zwischen beiden möglich; hierzu gehören neben der Beeinflussung des pH-Wertes durch die Polyamine auch die gegenseitige Wechselwirkung durch Komplexbildung oder Adsorption.

Auch wenn die Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt haben, dass sich die Rolle der Polyamine zu Beginn der Kondensation der Kieselsäure auf der Einstellung des pH-Wertes beschränkt, bieten sich im weiteren Verlauf der Kondensation weitere Möglichkeiten der Einflussnahme. Das beobachtete Fällungsverhalten ist nur eine Möglichkeit. Das System Polyamin-Kieselsäure zeigt zudem eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert. Damit zusammenhängend haben auch die Polyamine einen deutlichen Einfluss, der anfangs zu der Annahme einer katalytischen Wirkung führte.³³ Es ist somit davon auszugehen, dass sich die Rolle der Polyamine in der Biomineralisation der Kieselsäure in Diatomeen nicht auf das Einstellen des pH-Wertes beschränkt. Schon die Resultate der Fällungsversuche und die Ergebnisse der von Sumper und Kröger durchgeführten Untersuchungen legen offen, dass weitere Beeinflussungen möglich sind. Dabei könnte der amphiphile Charakter der natürlichen Silaffine die Morphologie der biogenen Kieselsäure ähnlich beeinflussen wie dies die ebenfalls amphiphilen Alkylglycoside in dieser Arbeit im Fall der biomimetischen Proben gezeigt haben.

7 Ausblick

Da sich die Systeme mit Alkylglycosiden als empfindliche Systeme darstellen, ist hier die genaue Kontrolle der Reaktionsparameter ein wichtiger Aspekt. Die bessere Beherrschung dieser Systeme würde nicht nur zu reproduzierbaren Ergebnissen sondern auch zu (detaillierten) Rückschlüssen auf die Morphologieausbildung während der Biomineralisation führen. Auch für eine endgültige Beurteilung der Übertragung chiraler Informationen während der Synthese („chiral imprinting“) ist die Beherrschung des Systems erforderlich, da für die Untersuchung geeignetes Probenmaterial mit einer typischen hierarchischen Strukturierung in ausreichender Menge erforderlich ist.

Um die Auswirkungen von möglichen Verunreinigungen des synthetisierten Decylglucopyranosids auf die Ausbildung der verschiedenen Morphologien ausschließen zu können bzw. ihre Wirkung (sofern sie vorhanden ist) zu ermitteln, ist eine genaue Analyse des synthetisierten Tensids notwendig. Aufgrund des Syntheseweges können beispielsweise 1-Decanol oder Essigsäureethylester als Verunreinigung in Frage kommen, wobei der Ester aufgrund seines hohen Dampfdruckes sicherlich leicht aus dem Produkt entfernt wird. Eine Überprüfung ihrer Wirkung auf die Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Decylglucopyranosid kann durch die einfache Zugabe dieser Substanzen zur Reaktionsgemisch in geringer Menge erfolgen. Auch die Behandlung des kommerziell erhältlichen Decyl- β -glucopyranosids mit 1-Decanol oder Essigsäureethylester bzw. die Behandlung mit dem in der Synthese eingesetzten Ionentauscher ist eine mögliche Herangehensweise.

Da sich diese Arbeit mit den kinetischen Untersuchungen des Systems Polyamin-Kieselsäure lediglich auf den Beginn der Kondensation bezieht, bieten sich hier Untersuchungen im weiteren Verlauf der Kondensation an. Die Untersuchung zur Aggregation von Polyamin-Silicapartikeln in der Reaktionslösung ist hierbei ein weiterer

Aspekt zur Aufklärung des Zusammenwirkens von Polyaminen, Phosphat und Kieselsäure. Hier bietet sich die Lichtstreuung an. In Anlehnung an den amphiphilen Charakter der Silaffine und anderer Peptide ist auch die Untersuchung amphiphiler Polyamine interessant. Gerade synthetische Copolymere mit Polyaminseitenketten bieten sich als Modell für die Silaffine an. Hier besteht zudem die Möglichkeit, durch die Wahl der Monomere die funktionellen Gruppen des Polymerrückgrates zu bestimmen. Die für die Synthese solcher Polymere notwendigen Reaktionsparameter wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Menzel an der TU Braunschweig bereits ermittelt.

8 Zusammenfassung

Im Fall der biomimetischen Synthese mit Alkylglycosiden hat sich gezeigt, dass das Decyl-glucoopyranosid die am stärksten ausgeprägte strukturdirigierende Wirkung auf die Kondensation der Kieselsäure zeigt. Mit ihrem hierarchischen Aufbau und aufwändigen Morphologie zeigen die so erhaltenen biomimetischen Proben zum Teil starke Ähnlichkeiten zu silicatischen Biomineralen. Zusammen mit der Tatsache, dass Glycoproteine in Zusammenhang mit Biomineralen isoliert wurden, belegen die strukturellen Übereinstimmungen der biomimetischen Proben dieser Arbeit, dass die Alkylglycoside geeignete Modellsubstanzen für die Biomineralisation der Kieselsäure darstellen. Die empfindliche Reaktion dieser Systeme auf verschiedene Parameter erschwert jedoch ihre Kontrolle. Es ist anzunehmen, dass Gradienten, Spannungen oder Diffusionsprozesse bei der Morphologieausbildung eine wichtige Rolle spielen. Diese Parameter sind im Experiment jedoch schwer kontrollierbar. So können keine detaillierten Schlüsse über die bei der Biomineralisation ablaufenden Prozesse und vorliegenden Randbedingungen aus den Untersuchungen zur Kondensation mit Alkylglycosiden gezogen werden.

Im Fall des Systems Polyamin-Kieselsäure konnten die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die Beeinflussung der Polyamine auf die Kondensation zunächst auf ihrer Einstellung des pH-Wertes beruht. Eine früher angenommene katalytische Wirkung liegt dagegen nicht vor. Da der pH-Wert selbst ein wichtiger Parameter für die Kondensation der Kieselsäure darstellt, nehmen die Polyamine über den pH-Wert Einfluss auf die Kondensation. Im weiteren Verlauf der Kondensation eröffnet das System Polyamin-Kieselsäure weitere Wechselwirkungsmöglichkeiten und damit auch weitere Möglichkeiten der Einflussnahme durch die Polyamine. Des weiteren haben die Untersuchungen zum Fällungsverhalten gezeigt, dass in Gegenwart von Polyaminen und Phosphationen nicht der klassische Sol-Gel-Prozess abläuft. Stattdessen kommt es zum Ausfällen der Kieselsäure. Die

Größe der gebildeten Polyamin-Silicakugeln und der Zeitpunkt der Fällung ist hierbei vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängig. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Polyaminen und kondensierter Kieselsäure ist davon auszugehen, dass im Fall der in dieser Arbeit gemachten Fällungsversuche zunächst gebildete Polyamin-Silicapartikel durch mehrfach geladene Phosphationen aggregieren, wodurch es zum Ausfällen der Kieselsäure kommt. Für die Biomineralisation in Diatomeen kann daher davon ausgegangen werden, dass das Silaffin die für die Fällung erforderlichen Phosphatgruppen und Polyaminketten in den SDV zusammenbringt. Zusätzlich kann der pH-Wert durch die Polyamine beeinflusst werden. Mögliche im weiteren Verlauf der Kondensation auftretende Wechselwirkungen zwischen Polyaminen und Kieselsäure können mit den in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen nicht ermittelt werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zum hierarchischen Aufbau biogener Kieselsäure.	14
Abbildung 2.2: Einige typische Biominerale.	15
Abbildung 2.3: Beispiele für Diatomeen mit unterschiedlicher Symmetrie.	18
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Diatomee.	18
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus der neuen Silicaschale bei Diatomeen.	19
Abbildung 2.6: Modell zum Transport der Kieselsäure nach Hildebrand. ²⁶	20
Abbildung 2.7: Molekulare Struktur des mithilfe von Flusssäure isolierten Silaffin-1A ₁ (Sil-1A ₁) und des mithilfe von Ammoniumfluorid isolierten Silaffin-1A ₁ (natSil-1A ₁) der Diatomee <i>Cylindrotheca fusiformis</i> sowie der linearen Polyamine der Diatomeen (Polyamine).	21
Abbildung 2.8: Das von Sumper aufgestellte Phasenseparationsmodell zur Strukturierung der Silicaschale der Diatomee <i>Cosciodiscus</i>	23
Abbildung 2.9: Die Acidität bzw. Basizität von unterschiedlich substituierten Siliciumverbindungen.	25
Abbildung 2.10: Von Brinker et al. vorgeschlagene Mechanismen zur Hydrolyse von Alkoxysilanen.	26
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Kondensationsgeschwindigkeit und pH-Wert der Reaktion.	28
Abbildung 2.12: Schematischer Verlauf der Kondensation von Kieselsäure.	29
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Aggregation unter Gelbildung.	30

Abbildung 2.14: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure mithilfe von Salzen.	31
Abbildung 2.15: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure mithilfe von Polymeren.....	31
Abbildung 2.16: Vorschlag eines möglichen katalytischen Mechanismus.....	34
Abbildung 2.17: Die Mo-O-Oktaeder der Kegginstruktur sind so verknüpft, dass in der Mitte der Struktur eine Tetraederlücke resultiert, in welche beispielsweise Phosphat oder Orthokieselsäure eingelagert werden kann.....	37
Abbildung 2.18: Bei der Bildung des Dodecamoylbdats, den Kondensationsschritten der Kieselsäure und der Bildung des Molybdosilicats handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die alle ineinander greifen.	38
Abbildung 2.19: Tyischer Kurvenverlauf der mit der Molybdat-Methode verfolgten Kondensation der Kieselsäure.	40
Abbildung 2.20: Schematische Darstellung des Verhaltens einer Tensidlösung bei steigender Tensidkonzentration.....	43
Abbildung 2.21: Phasendiagramm des Systems Decyl- β -glucopyranosid / Wasser nach Johansson.	44
Abbildung 2.22: Gegenüberstellung der molekularen Struktur von Decyl- β -glucopyranosid und Decyl- α -glucopyranosid.....	45
Abbildung 3.1: Reaktionsweg der Synthese der linearen Polyethlenimine, Polypropylenimine sowie die methylierten Analogon.	51
Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf der kinetischen Untersuchungen.....	52
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Reaktionsweges.....	55
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Molybdat-Methode.	55
Abbildung 3.5: Synthese der Alkylglycoside.....	57
Abbildung 3.6: Reaktionsschema der biomimetischen Synthese.	61
Abbildung 4.1: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart linearer sowie hochmolekularer verzweigter Polyamine.....	67

Abbildung 4.2: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart des linearen Polypropylenimins mit $P_n \approx 12-13$ in unterschiedlichen Konzentrationen.....	68
Abbildung 4.3: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von linearen Polyethyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad.	68
Abbildung 4.4: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von linearen Polypropyleniminen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad.....	69
Abbildung 4.5: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart nicht methylierter und methylierter linearer Polyamine.	70
Abbildung 4.6: Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart von Propylenimin und dessen methylierten Derivaten.	70
Abbildung 4.7: Kondensationsverlauf der Kieselsäure bei unterschiedlichen Säuregehalten der Reaktionslösung sowie die zugehörigen Halbwertszeiten.	71
Abbildung 4.8: Gegenüberstellung von Halbwertszeit der Kieselsäurekondensation und pH-Wert der Reaktionslösung.....	72
Abbildung 4.9: Gegenüberstellung von Polyaminkonzentration und pH-Wert der Reaktion.	73
Abbildung 4.10: Kondensationsverlauf mit Zusatz von Phosphationen bei unterschiedlichen pH-Werten der Reaktionslösung.	74
Abbildung 4.11: Kondensationsverlauf mit Zusatz von Phosphationen bei Verwendung eines Acetatpuffers.....	75
Abbildung 4.12: Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von langsam verlaufenden Reaktionen.....	82
Abbildung 4.13: Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von Reaktionen mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeiten.....	83
Abbildung 4.14: Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnungen von schnell verlaufenden Reaktionen.....	84
Abbildung 4.15: Reaktionsverlauf beim Ausfällen der Kieselsäure aus phosphathaltigen Polyaminlösungen.	91

Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Niederschlagsmenge der gefällten Kieselsäure von der Polyaminkonzentration.	93
Abbildung 4.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit Zusatz von Polyaminen.	95
Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit einer geringen Konzentration an PEI _{8,9} von 0.17 mmol/L bei einem hohen pH-Wert der Reaktion von 8.0.	96
Abbildung 4.19: Rasterelektronische Aufnahmen von Ansätzen mit Lupasol G20 ($P_n \approx 35$, verzweigt) in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 5.5 und einer Phosphatkonzentration von 40.37 mmol/L.	97
Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit PEI ₄₃ in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 5.5 und einer Phosphatkonzentration von 40.37 mmol/L.	98
Abbildung 4.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen mit PEI ₄₃ in verschiedenen Konzentrationen bei einem pH-Wert der Reaktion von 4.7 und einer Phosphatkonzentration von 40.45 mmol/L.	98
Abbildung 4.22: Schematische Darstellung zum Ausfällen von Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen und Phosphat.	102
Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse während des Fällungsvorganges von Kieselsäure in Gegenwart von Polyaminen und Phosphat.	103
Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse von Polyamin, Kieselsäuren und Polyamin-Silica-Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung.	105
Abbildung 4.25: Schematische Darstellung zum Auftreten verschieden großer Polyamin-Silica-Kugeln.	109
Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse und der Größe der Polyamin-Silica-Partikel.	111
Abbildung 5.1: Ergebnisse der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure.	114

Abbildung 5.2: Ergebnisse der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure.	116
Abbildung 5.3: IR-Spektren unterschiedlich aufgearbeiteter Proben.	121
Abbildung 5.4: Si NMR Spektren von zwei verschiedenen Proben nach der milden Aufarbeitung.....	123
Abbildung 5.5: Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Ansätzen, die unterschiedlich aufgearbeitet wurden.....	124
Abbildung 5.6: A: typische Isothermen einer Probe nach Anwendung der verschiedenen Aufarbeitungsmethoden; B: die aus dem Desorptionszweig der Isothermen berechneten Porenweitenverteilungen.....	125
Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der verschiedenen Alkylglycoside.....	127
Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der netzartigen Morphologie von Proben, die mit einem Isomerengemisch des Decylglucopyranosids von $\beta/\alpha = 29/71$ bei 37 °C synthetisiert wurden.	128
Abbildung 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Poren von Proben, die mit einem Isomerengemisch des Decylglucopyranosids bei 37 °C synthetisiert wurden.....	129
Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der großen Poren von Proben, die mit einem Isomerengemisch von $\beta/\alpha = 29/71$ des Decylglucopyranosids bei 37 °C synthetisiert wurden.	130
Abbildung 5.11: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decyl- β -glucopyranosid bei 37 °C synthetisiert wurden.	131
Abbildung 5.12: Typische Sorptionsisothermen.....	132
Abbildung 5.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decylglucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 37 °C synthetisiert wurden.....	131
Abbildung 5.14: Typische Sorptionsisothermen der Proben aus „Reihe B“.	134

Abbildung 5.15: ^1H -NMR-Spektren der in dieser Arbeit verwendeten Decylglucopyranoside.	136
Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C synthetisiert wurden.	137
Abbildung 5.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C synthetisiert wurden.	138
Abbildung 5.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C synthetisiert wurden.	138
Abbildung 5.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von calcinierten Proben, die mit Tetradecyl- β -glucopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C synthetisiert wurden.	138
Abbildung 5.20: Typisches Ergebnis der Sorptionsmessungen von mit Tetradecyl- β -glucopyranosid synthetisierten Proben.....	139
Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ansätzen, die mit Decyl- β -galactopyranosid bei einer Reaktionstemperatur von 37 °C synthetisiert wurden.	141
Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die mit Decylglucopyranosid synthetisiert wurden.	144
Abbildung 6.1: Gegenüberstellung der natürlichen silicatischen Biomineralen (links) und der biomimetischen Morphologien (rechts).	149
Abbildung 6.2: Darstellung des hierarchischen Aufbaus der biomimetischen Proben (oben) und der biogenen Kieselsäure der Diatomeen (unten).....	150
Abbildung 6.3: Vergleich der netzartigen Morphologie der mit Decylglucopyranosid synthetisierten Proben mit dem Aufbau der Schale der Diatomee <i>Coscinodiscus</i>	152
Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Systems Polyamin-Kieselsäure.	154

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Zuordnung der auf die Abnahme an freier Kieselsäure bezogenen Reaktionsordnungen zu den Teilschritten der Kondensation.....	33
Tabelle 3.1: Auflistung der durch ringöffnende kationische Polymerisation synthetisierten linearen Polyamine.....	52
Tabelle 3.2: Übersicht über die durchgeführten kinetischen Messreihen ohne Phosphatzusatz	53
Tabelle 3.3: Übersicht über die durchgeführten kinetischen Messreihen mit Phosphatzusatz	54
Tabelle 3.4: Übersicht der untersuchten Reaktionsparameter.	54
Tabelle 3.5: Die zur Kalibration herangezogenen Messwerte.	56
Tabelle 3.6: Übersicht der untersuchten Systeme bestehend aus tensidhaltigem Flüssigkristall und Tetramethoxysilan.	62
Tabelle 3.7: In den Adsorptionveersuchen eingesetzte Probenmengen.	65
Tabelle 4.1: pK_B -Werte ausgewählter organischer Amine.....	77
Tabelle 4.2: pK_n -Werte kurzkettiger, linearer Polyamine nach Borkovec et al. ⁷⁷	78
Tabelle 4.3: Ergebnisse der Linearregression zur Bestimmung der Reaktionsordnung sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten.....	86
Tabelle 4.4: Gegenüberstellung des Gelpunktes und des pH-Werts der Reaktion.....	90
Tabelle 4.5: Verhalten von Ansätzen mit einer geringen Polyaminkonzentration bis 0.32 mmol/L.	92
Tabelle 4.6: Verhalten von Ansätzen mit einer hohen Polyaminkonzentration ab ≈ 1 mmol/L.....	93

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung des pH-Werts der Reaktion mit der Zeit bis zum Einsetzen der Trübung.	94
Tabelle 4.8: Gegenüberstellung der Polyaminkonzentration und der Zeit bis zum Einsetzen der Trübung.	95
Tabelle 4.9: Gegenüberstellung der Kugelgröße mit dem pH-Wert der Reaktion, der Polyaminkonzentration, dem Polymerisationsgrad des Polyamins sowie dem Verhältnis P/N.	99
Tabelle 4.10: Angabe der Kugelgröße in Abhängigkeit der relativen Phosphatkonzentration bzw. des Verhältnisses von Phosphat- zu Aminogruppen für zwei lineare Polyethylenimine.	107
Tabelle 4.11: Angabe der Kugelgröße in Abhängigkeit der relativen Phosphatkonzentration bzw. des Verhältnisses von Phosphat- zu Aminogruppen für das verzweigte Lupasol G20.	110
Tabelle 5.1: Heizraten und Temperierphasen während der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Decyl- β -galactopyranosid / 0.01 M Salzsäure.	114
Tabelle 5.2: Heizraten und Temperierphasen während der diffraktometrischen Untersuchungen des Systems Tetradecyl- β -glucopyranosid / 0.01 M Salzsäure.	117
Tabelle 5.3: Zuordnung der Infrarot-Banden aus den Spektren der aufgearbeiteten Proben.	121
Tabelle 5.4: Vergleich und Zuordnung der Signale der NMR-Spektren.	123
Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit einem Racemat von (+)- und (-)-Glucose.	146

Literaturverzeichnis

- 1 Kröger, Deutzmann, Sumper, *Science* **286** (1999) 1129-1132.
- 2 Morse, *Silicon Biotechnology: Proteins, Genes, Molecular Mechanisms controlling Biosilica*, (2000) Wiley-VCH, Weinheim.
- 3 Perry, Keeling-Tucker, *Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from Equisetum telmateia*, (2002) Springer-Verlag, 1-23.
- 4 Kröger, Deutzmann, Bergsdorf, Sumper, *Biochemistry* **97** (2000) 14133-14138.
- 5 Attard, Glyde, Göttner, *Nature* **378** (1995) 366-368.
- 6 Schechner, *Über die festkörperchemischen Eigenschaften biomineralisierter Kieselsäuren und über die biomimetische Synthese mesostrukturierter Alkylsaccharid-Kieselsäure-Komposite*, (2000) Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- 7 Bärnreuther, *Biomimetische Synthese von Siliciumdioxid mit Alkylsacchariden*, (2001) Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- 8 Wong, Mann, *Current Opinion Coll. Inter. Scinece* **3** (1998) 63-68.
- 9 Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, (2001) Oxford University Press, Oxford, New York.
- 10 Bäuerlein, *Biomineralization: Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, (2004) Wiley-VCH, Weinheim.
- 11 Weiner, Addadi, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 689-702.
- 12 Bäuerlein, *Angew. Chem.* **6** (2003) 636-664.
- 13 Sumper, Kröger, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 2059-2065.
- 14 Kirschvink, Hagadorn, *A Grand Unified theory of Biomineralization*, (2000) Hrsg. Bäuerlein, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, S 139-149.
- 15 Mann, Perry, Williams et al., *Chem. Comm.* (1983) 168-170.
- 16 Mann, Perry, *Structural aspects of biogenic silica*, (1986) Ciba Foundation Symposium 121, Wiley, Chichester, S. 40-58.
- 17 Perry, Keeling-Tucker, *J. Biol. InoRg. Chem.* **5** (2000) 537-550.
- 18 Perry, Wilcock, *A Chemist`s Approach to Biomineralisation*, (1988) Hrsg. Sikes, Wheeler University of South Alabama Publication Services, Alabama, S. 39-47.
- 19 Kröger, Deutzmann, Sumper, *J. Biol. Chem.* **276** (2001) 26066-26070.

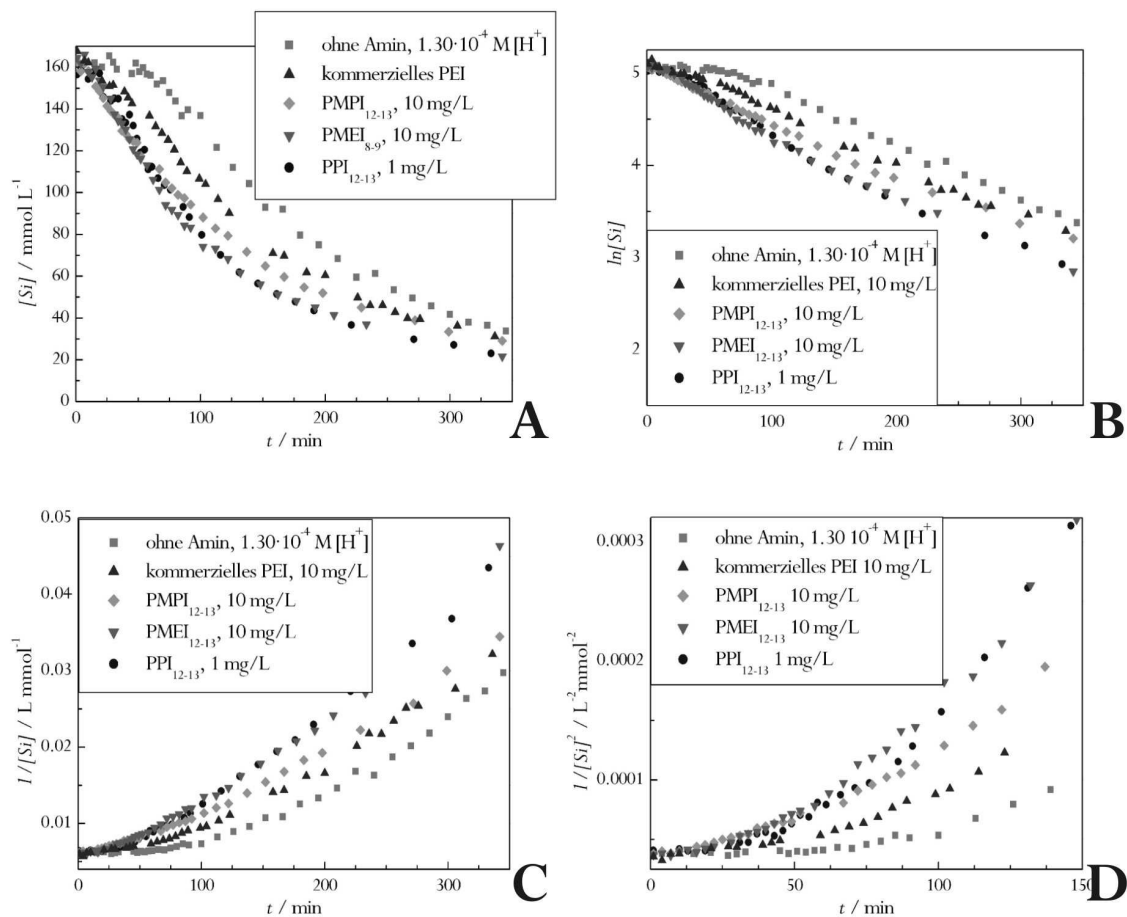
- 20 Sumper, Lorenz, Brunner, *Angew. Chem* **115** (2003) 5350-5353.
- 21 Volkmer, *Chem. Zeit.* **1** (1999) 6-19.
- 22 Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 3953-3961.
- 23 Mann, *Angew. Chem.* **112** (2000) 3533-3548.
- 24 Bermann, Addadi, Kwick, Leiserowitz, *Science* **250** (1990) 663-667.
- 25 Wetherbee, *Science* **298** (2002) 547.
- 26 Hildebrand, *Silicic Transport and its Control During Cell Wall Silicification in Diatoms*, (2005) Hrsg. Bäuerlein, Wiley, Weinheim, 159-176.
- 27 Lewin, *Silicification*, (1962) Hrsg. Lewin, Academic Press, New York, S. 445-455.
- 28 Swift, Wheeler A. P., *J. Phycol.* **28** (1992) 202-209.
- 29 Gordon, Drum, *Int. Rev. Cytol.* **150** (1994) 243-372.
- 30 Wetherbee, Crawford, Mulvaney, *The Nanostructure and Development of Diatom Biosilica*, (2005) Hrsg. Bäuerlein, Wiley, Weinheim, S. 177-190.
- 31 Kröger, Sumper, *The Molecular Basis of Diatom Biosilica Formation* (2005) Hrsg. Bäuerlein, Wiley, Weinheim, S. 137-158.
- 32 Hildebrand, Volcani, Gassmann, Schröder, *Nature* **358** (1997) 688-689.
- 33 Kröger, Sumper, *The Biochemistry of Silica Formation in Diatoms*, (2000) Hrsg. Bäuerlein, Wiley, Weinheim, S. 151-170.
- 34 Kröger, Wetherbee, *Protist* **151** (2000) 263-273.
- 35 Kröger, Lorenz, Sumper, *Science* **298** (2002) 584-486.
- 36 Poulsen, Sumper, Kröger, *Biochemistry* **100** (2003) 12075-12080.
- 37 Noll, Sumper, Hampp, *Nano Letters* **2** (2002) 91-95.
- 38 Sumper, *Science* **295**, (2002) 2430-2433.
- 39 Chang, Fogler, *Langmuir* **13**, (1997) 3295-3307.
- 40 Schacht, Huo, Voigt-Martin et al., *Science* **273** (1996) 768-771.
- 41 Vrieling; Beelen; Santen; Gieskes, *J. Biotech.* **70** (1999) S. 39-51.
- 42 Harrison, Loton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 4287-4297.
- 43 Iler, *J. Colloid. Inter. Science* **75** (1980) 138-148.
- 44 Bishop, Bear, *Therm. Acta* **3** (1972) 399-409.
- 45 Tarutani, *Analytic Science* **5** (1989) 245-252.
- 46 Iler, *Chemistry of Silica*, (1975) Wiley, New York.
- 47 Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31-50.
- 48 Belton, Paine, Patwadhan, Perry, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 2231-2241.
- 49 Lindquist, Stratton, *J. Colloid Inter. Science* **55** (1976) 45-59.

- 50 Mizutani, Nagase, Fujiwara, Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2017-2022.
- 51 Zhou, Shimizu, Cha et al., *Angew. Chem.* **111** (1999) 826-828.
- 52 Patwardhan, Clarson, Perry, *Chem. Comm.* (2005) 1113-1121.
- 53 Patwardhan, Mukherjee, Clarson, *Silicon Chem.* **1** (2002) 37-55.
- 54 Naik, Brott, Clarson, Stone, *J. Nanoscience Nanotech.* **2** (2002) 95-100.
- 55 Naik, Whitlock, Rodriguez et al., *Chem. Comm.* (2003) 238-239
- 56 Coradin, Livage, *On the effect of amino acids and peptides on silica polymerization*, (2001) Silica 2001.
- 57 Coradin, Duruthy, Livage, *Langmuir* **18** (2002) 23331-2336.
- 58 Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953) 5655-5657.
- 59 Alexander, Heston, Iler, *J. Phys. Chme.* **58** (1954) 453-455.
- 60 Alexander, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 1563-1564.
- 61 Bahr, Dorf Müller, Haberland et al., *Vielteilchen-Systeme*, (1992) Hrsg. Raith, Walter de Gruyter, Berlin, Nex York, S 389.
- 62 Sjöblom, Stenius, Danielsson, *Phase Equilibria of Nonionic Surfactants and the Formation of Microemulsions*, (1987) Hrsg. Schick, Fowkes, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, S. 369-434.
- 63 Meguro, Ueno, Esumi, *Micelle Formation in Aqueous Media*, (1987) Hrsg. Schick, Fowkes, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, S. 109-184.
- 64 von Rybinski, Hill, *Angwe. Chem.* **110** (1998) 1395-1412.
- 65 Nilsson, Södermann, *Langmuir* **12** (1996) 902-908.
- 66 Bugshaaw, Prouzet, Pinnavaia, *Scinece* **269** (1995) 1242-1244.
- 67 Coombs, Khushalani, Oliver et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 3941-3952.
- 68 Stewart, *Ordered Fluids and Liquid Crystals*, (1967) Hrsg. Porte, American Chemical Society, New York, S. 141-157.
- 69 Alvaro, Benitez, Das et al., *Chem. Mater.* **16** (2004) 2222-2228.
- 70 Parmpi, Kofinas, *Biomaterials* **25** (2004) 1969-1973.
- 71 Kühn, *Entwicklung neuer Verfahren der strukturdirigierenden Synthese: das Prinzip der Symmetrieübertragung bei der Synthese von Zincophosphaten*, (2004) Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- 72 Bergeron, Neims, McManis et al., *J. Med. Chem.* **31** (1988) 1183-1190.
- 73 Dietrich, Hosseini, Lehn, Sessions, *Helv. Chim. Acta* **66**, (1983) 1262-1278.
- 74 Rosevear, VanAken, Baxter, Ferguson-Miller, *biochemistry* **19** (1988) 4108-4115.
- 76 Hart, Craine, Hart, *Organische Chemie*, (2002) Wiley-VCH, Weinheim.

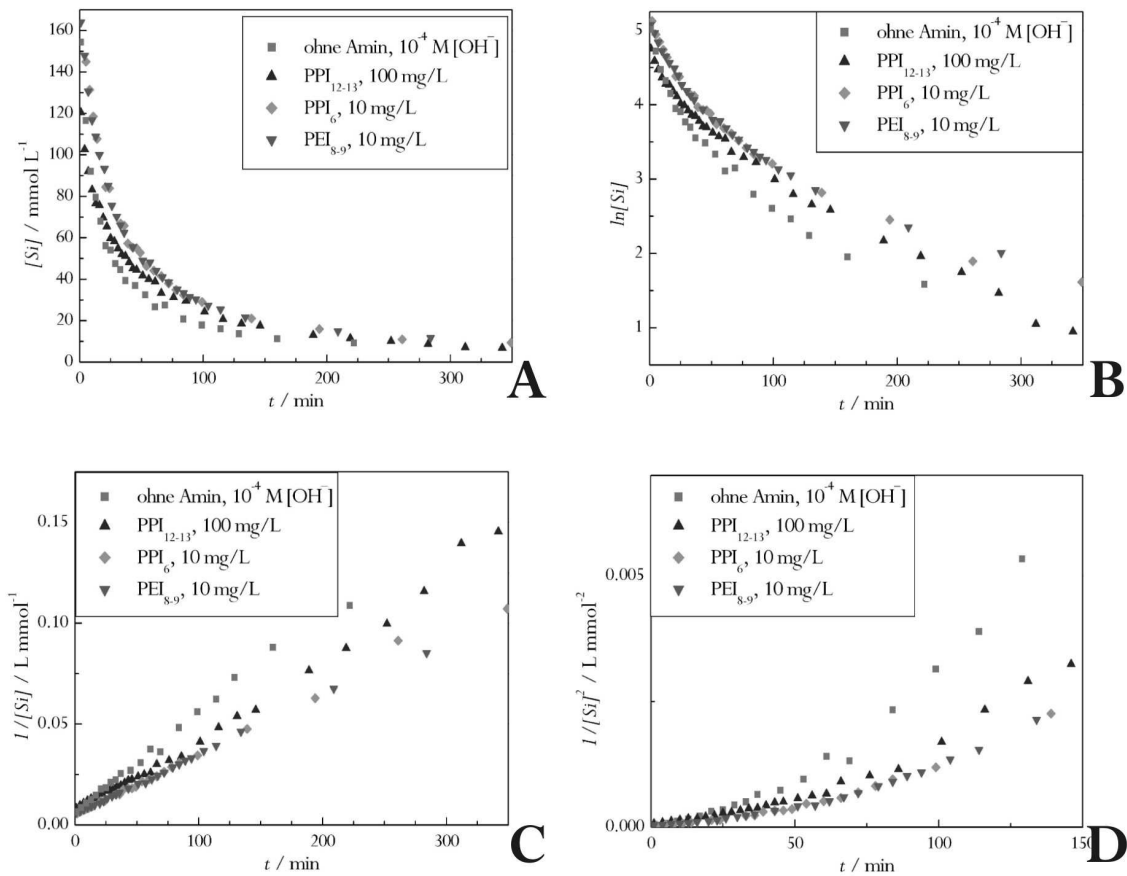
-
- 77 Borkovec, Koper, *Chem. Phys. Chem.* **98** (1994) 6038-6045.
- 78 Borkovec, Koper, *Macromolecules* **30** (1997) 2151-2158.
- 79 Koper, van Duijvenbode, Stam et al., *Macromolecules* **36** (2003) 2500-2507.
- 80 Smits, Koper, Mandel, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5745-57551.
- 81 Menges, Haberstroh, Michaeli, Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, (2002) Carl Hanser Verlag, München Wien.
- 82 Jahns, *Studien zur Wechselwirkung zwischen Polyaminen und Kieselsäure in wäßriger Lösung*, (2003) Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- 83 Bärnreuther, Jahns, Krueger, Behrens, Horstmann, Menzel *Kinetic investigations on polyamine-silica system with relevance to biomineralization* erscheint in *Organosilicon VI*, Hrsg.: N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH, Weinheim.
- 84 Tripathy, Kumar, Nalawa, *Polyelectrolytes, Their Characterization and Polyelectrolyte Solution*, (2002) American Scientific Publishers, LosAngeles.
- 85 Burneau, Gallas, *The Surface Properties of Silicas*, (1998) Hrsg. Legrand, John Wiley & Sons, New York, S. 147-233.
- 86 Hüsing, *Silicon Chem.* **2** (2003) 157-165.
- 87 Nachtigall, *Bionik - Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, (1998) Springer, Berlin Heidelberg New York.
- 86 Vrieling, Beelen, van Santen, Gieskes, *Angew. Chem.* **114** (2002) 1613-1616.

Anhang

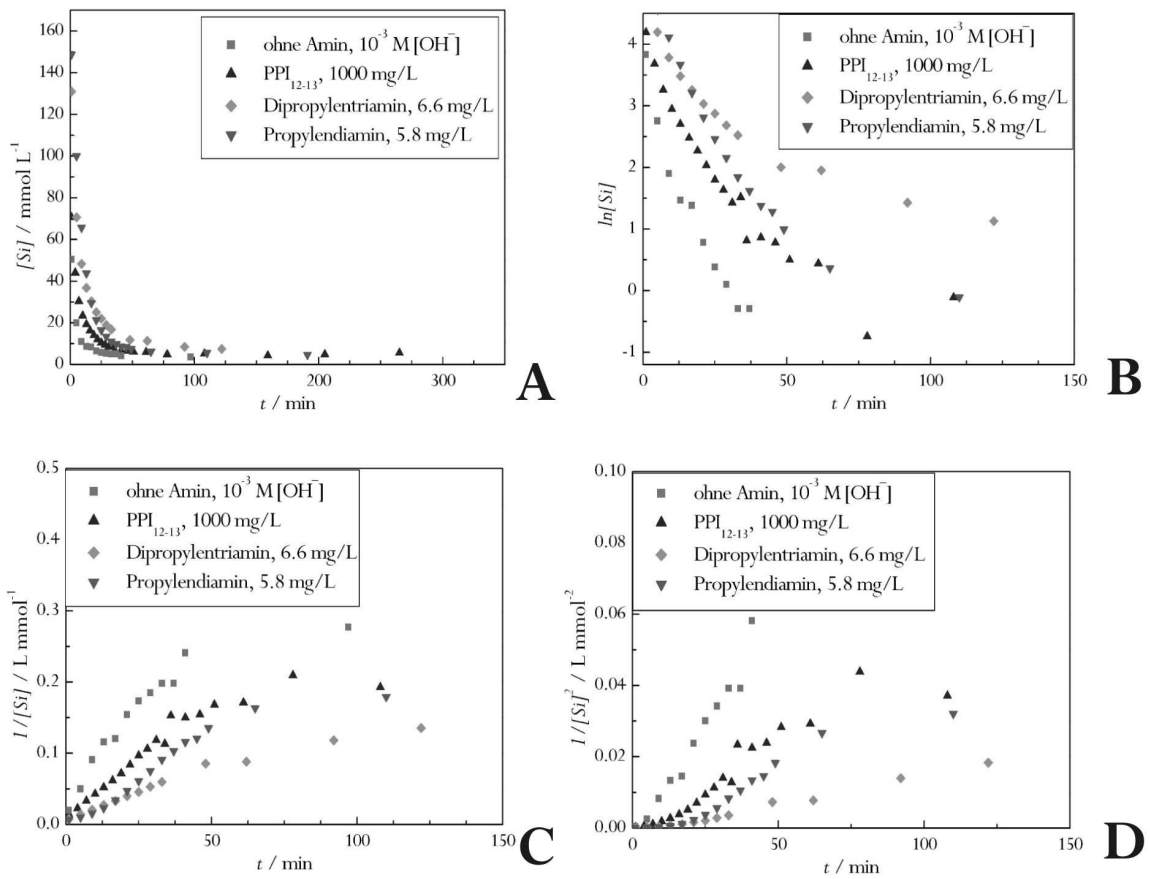
Kinetische Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung für die Kondensation der Kieselsäure in Gegenwart verschiedener Polyamine.



Langsam verlaufende Reaktionen; A: Abnahme der freien Kieselsäure infolge der Kondensation; B: Auftragung $\ln[Si] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung; C: Auftragung $1/[Si] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 2. Ordnung; D: Auftragung $1/[Si]^2 \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 3. Ordnung.



Kondensation mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit; A: Abnahme der freien Kieselsäure infolge der Kondensation; B: Auftragung $\ln[\text{Si}] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung; C: Auftragung $1/[\text{Si}] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 2. Ordnung; D: Auftragung $1/[\text{Si}]^2 \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 3. Ordnung.



Kondensation mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit; A: Abnahme der freien Kieselsäure infolge der Kondensation; B: Auftragung $\ln[\text{Si}] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung; C: Auftragung $1/[\text{Si}] \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 2. Ordnung; D: Auftragung $1/[\text{Si}]^2 \rightarrow t$ entsprechend einer Reaktion 3. Ordnung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Cordes, geb. Bärnreuther
Vorname	Petra
Adresse	Schneiderberg 22, 30167 Hannover
Geburtsdatum	30.09.1975
Geburtsort	Hannover
Familienstand	verheiratet

Berufserfahrung

wissenschaftliche Mitarbeiterin 2001 bis 2005	Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
studentische Hilfskraft 2000	Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
1998 bis 1999	Institut für Medizinische Chemie, Medizinische Hochschule Hannover

Ausbildung

Promotion 2001 bis 2006	Arbeitskreis für Festkörper und Materialchemie, Prof. Behrens Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover Titel der Promotion: <i>Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid auf der Basis von Polyaminen oder Alkylglycosiden</i>
Auslandssemester 1999 bis 2000	Department of Chemistry, Dr. Jones University of Cambridge, England
Studium 1995 bis 2001	Chemie, Universität Hannover Titel der Diplomarbeit: <i>Biomimetische Synthese von Siliciumdioxid mit Alkylsacchariden</i>
Gymnasium 1988 bis 1995	Hölty-Gymnasium Wunstorf Abschluss: Abitur

Liste der Publikationen

Poster

- Bärnreuther, Behrens, Further investigation on biomimetically synthesised silica, Soft Solution Processing, Schloss Ringberg (2002)
- Bärnreuther, Behrens, Horstmann, Jahns, Krueger, Menzel, Streng Biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid: Untersuchungen zu Polyamin-Kieselsäure-Systemen, Berichtskolloquium zum Schwerpunktsprogramm 1117 "Prinzipien der Biomineralisation" der DFG, Bonn (2003)
- Bärnreuther, Behrens, Horstmann, Jahns, Krueger, Behrens, Kinetic investigation on the system polyamine-silica with relevance to biomineralisation, European Organosilicon Days, München (2003)
- Horstmann, Menzel, Bärnreuther, Jahns, Krueger, Behrens, Biomimetic Model Systems for the Biomineralisation of Silica: Synthesis of Linear Polyamines, Bayreuth Polymer Symposium / 41. Biennial Meeting of the German Colloid Society, Bayreuth (2003)

Artikel

- Menzel, Horstmann, Behrens, Bärnreuther, Jahns, Krueger Chem. Comm. 24 (2003) S. 2994-2995
- Bärnreuther, Jahns, Krueger, Behrens, Horstmann, Menzel Kinetic investigations on polyamine-silica Systems with relevance to biomineralisation, erscheint in Organosilicon VI, Hrsg. N. Auner, J. Weiss, Wiley-VCH