

Zur Erzeugung spezifischer Funktionalitäten in nanostrukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz
Universität Hannover
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Boris Ufer
geboren am 27.05.1976, in Heidelberg

2007

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro
Tag der Promotion: 06.09.2007

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit zwischen 2003 und 2007 im Arbeitskreis von Prof. Dr. PETER BEHRENS. Letzterem gilt auch mein besonderer Dank für die spannende Aufgabenstellung und die gute Betreuung dieser Arbeit. Weiterhin für fruchtbare Diskussionen, geschnorrte Zigaretten und tolle Abende im Kaffeeraum.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. JÜRGEN CARO für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanken.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei meinen Kooperationspartnern CHRISTOPHE JUNG aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. CHRISTOPH BRÄUCHLE in München und Dr. ALEXANDER ROHDE aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. WERNER URLAND in Hannover.

Ein großer Dank geht auch an meine Kollegen, Mit-Geisterjäger und Geisterjäger-Assistenten, mit denen ich eine Zeit voll Spass und tollen Erfahrungen hatte. Im besonderen sind das:

...Dr. STEFAN KLINGELHÖFER, mit dem ich ein Labor und viel schräge Musik geteilt habe

...BIRGIT BEISSE, die dafür gesorgt hat, dass ich nicht die Bodenhaftung verliere

...KAY SCHAPER, der meine Arbeit durch Pflege der Computer und mich durch regelmäßiges Radfahren unterstützt hat

...REIMAR MÜNNEKHOFF, mit dem ich immer jemanden zum Basteln und Fachsimpeln hatte

...FALK HEINROTH, der neben Fachgesprächen auch immer für Blödsinn zu haben war

...SIMON MÜNZER, der frickelige Musik und wundervolle Folien gemocht hat

...Dr. ANDREAS SCHNEIDER, der meine Arbeit mit viel rot korrigiert hat und mich unterstützt hat, wo es nur ging

...Dr. MICHAEL WIBCKE, der sich in letzter Minute mit mir einen Raum

geteilt hat und so mit in die Anfertigung der Arbeit reingezogen wurde

...außerdem: SONGUL NOYUN, NINA WITTECK, BRITTA HERING, ANDREAS SCHAATE, Dr. KATRIN BOKELMANN, Dr. FELIX BRIELER, Dr. MICHAEL JAHNS, STEPHY STEINHAUS, CHRISTIN MENNEKING, OLGA KUFELT, SVEN JARE LOHMEIER, LINN SOMMER, BENJAMIN PAPENDORF und TIMO STEINKE.

...sowie den Menschen die ebenfalls einen Teil des Weges mit mir gegangen sind: CLARISSA BAUMANIS, JANOSCH CRAVILLON, FLORIAN WALTZ, Dr. OLAF MUSOLF.

Zuletzt genannt aber immer am wichtigsten war meine Familie: Meine Eltern URSULA und DIETMAR UFER, NADJA und MALTE BORSUM sowie ALEXANDER, HELEN und JONATHAN ROHDE.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird über die Synthese hexagonal geordneter mesoporöser Materialien berichtet, welche in Form von Monolithen und Filmen erhalten werden können. Diese Materialien werden mit Röntgenbeugungsmethoden und Einzelmolekül-Spektroskopie untersucht. Es wird gezeigt, dass Monolithe und Filme durch Änderungen der Lösungsmittelmenge aus dem gleichen Synthesegel erhalten werden können. Weiterhin wurde eine neue Präparationsmethode entwickelt, mit der hexagonal hochgeordnete mesoporöse Filme hergestellt werden können. Vorteile dieser Methode sind die einfache Methodik und der geringe Verbrauch an Synthesemischung, was vor allem dann wichtig ist, wenn diese wertvolle, selbst synthetisierte Bestandteile enthält, wie hier die Azobenzol-Tenside. Darüber hinaus wird die Synthese dieser Azotenside verbessert und genutzt, um entweder ionische oder nicht-ionische Azobenzol-haltige Tenside oder Silane herzustellen.

Das Ziel dieses Teils der Arbeit war es, die Diffusionsprozesse innerhalb von porösen Materialien mit Hilfe der Azotenside zu kontrollieren. Die verwendeten Azotenside dienen dabei in der Synthese als co-strukturdirigierende Agenzien, im Produkt stellen sie die funktionellen Einheiten des Materials dar: Sie können aufgrund der durch Bestrahlung auslösbaren Isomerisierungsreaktion zwischen einer *trans*- und einer *cis*-Form als Schalter agieren. Der Schaltvorgang ließ sich mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie beobachten. Das angestrebte Ziel, die Diffusion von individuellen, fluoreszierenden Molekülen innerhalb der hexagonal geordneten Kanalstruktur des Materials durch den Einsatz von Azotensiden als Schalter zu kontrollieren, konnte nicht realisiert werden. Die verschiedenen Gründe hierfür werden diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird über die Einlagerung von Gadoliniumacetat in mesoporöse Materialien berichtet. Die mehrstufige Synthese wurde mittels Röntgenbeugung und FTIR-Spektroskopie verfolgt. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mittels der eingelagerten Gadolinium(III)-Ionen weist ein antiferromagnetisches Verhalten nach. Dieses Phänomen wurde auf der Basis eines theoretischen Modells mittels eines SQUID-Magnetometers (Messung der Temperaturabhängigkeit der Bohrschen Magnetonezahl μ_{eff}) erläutert. Der Parameter der Austauschwechselwirkung J_{ex} , der für diese Verbindung bestimmt wurde, zeigt den größten Wert, der bisher für Gd^{3+} -Dimere gefunden wurde.

Stichworte: Azobenzol, mesoporöse Materialien, Gadoliniumacetat, Magnetismus

Abstract

The first part of this work deals with the synthesis of hexagonally ordered mesoporous materials which are obtained in the form of monoliths and films. These materials were investigated using X-ray diffraction methods and single molecule spectroscopy. It is shown that monolithic and film material can be obtained by varying the amount of the solvent using the same synthesis gel. Furthermore, a new preparation method is developed which allows to obtain highly ordered hexagonal mesoporous films. The advantages of this method are on the one hand a simple procedure and on the other hand less consumption of ingredients, which is especially important if the synthesis gel contains valuable, self-synthesized components like the azobenzene bearing surfactants. In addition the synthesis of the azo-surfactants was improved and can be utilized to obtain either ionic or non-ionic azobenzene-bearing surfactants or silanes.

The aim of this part of this work was to control diffusion processes inside mesoporous materials using surfactants bearing an azobenzene group. These surfactants act as co-structure directing agents during the synthesis procedure. In the product they are the functional part of the obtained organo-silica-composite material: They are able upon irradiation to isomerize between a *trans*- and a *cis*-state, leading to a possible switch. This switching process is observable using UV-vis-spectroscopy. The desired control of the diffusion of individual fluorescent molecules inside the obtained hexagonally ordered channel structure using azobenzene units as switches could not be realized. Different reasons for this finding are discussed.

In the second part of this work the incorporation of gadolinium acetate into mesoporous material is reported. The multi-step synthesis procedure was monitored using X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy. The investigation of the magnetic behaviour using the incorporated gadolinium(III) ions shows antiferromagnetic interactions. This phenomenon is explained based on a theoretical model using a SQUID-magnetometer (measurement of the temperature-dependent BOHR magneton number μ_{eff}). The exchange parameter J_{ex} determined for this compound shows the highest interactions ever found for Gd^{3+} dimers.

Keywords: Azobenzene, hexagonally ordered mesoporous materials, film, gadolinium acetate, magnetism

Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation „Zur Erzeugung spezifischer Funktionalitäten in nanostrukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 25.06.2007
Dipl.-Chem. Boris Ufer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Allgemeine Grundlagen	5
2	Mesoporöse Silica-Materialien	7
2.1	Verhalten amphiphiler Moleküle in wässrigen Systemen . . .	8
2.1.1	Tenside	8
2.1.2	Micellen	10
2.1.3	Geometrische Gesichtspunkte	12
2.1.4	Lyotrope Phasen	15
2.2	Mesoporöse Materialien	17
2.2.1	MCM-41	20
2.2.2	SBA-15	21
2.2.3	MCM-48	22
2.2.4	MCM-50	23
2.3	Bildungsmechanismen mesoporös strukturierter Materialien	24
2.3.1	Der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus	25
2.3.2	Elektrostatische und andere Arten der Wechselwirkung	31
2.4	Detemplatisieren von mesoporösen Materialien	36
2.5	Filme aus mesoporösem Material	37
2.5.1	Der EISA-Prozess	38
3	Eigenschaften der Azobenzol-gruppe	43
3.1	Aggregate amphiphiler Azofarbstoffe	45
3.2	<i>cis-trans</i> -Isomerisierung	49
3.3	Schaltbare Azotensid-Silica-Komposite	54

3.3.1	<i>H</i> - und <i>J</i> -Aggregate	54
3.3.2	Schaltbare Kanäle	58
4	Magnetische Eigenschaften	61
4.1	Grundbegriffe	61
4.2	Magnetische Eigenschaften der Materie	63
4.2.1	Diamagnetismus	63
4.2.2	Paramagnetismus	64
4.2.3	Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus	65
4.3	Interpretation magnetischer Suszeptibilitätsmessungen	67
4.3.1	Ligandenfeldeffekte	67
4.3.2	Sättigungseffekte	68
4.4	Kooperative magnetische Effekte	69
4.4.1	Austauschwechselwirkung in polynuklearen Einheiten	70
4.4.2	Molekularfeldnäherung des HEISENBERG-Modells	73
II	Experimenteller Teil	75
5	Analytische Methoden	77
5.1	NMR-Spektroskopie	77
5.2	Röntgenanalyse	79
5.3	Festkörper-UV-vis-Spektroskopie	82
5.4	Infrarot-Spektroskopie	86
5.5	Einzelmolekül-Spektroskopie	87
5.5.1	Grundlagen	89
5.5.2	Das Mikroskop	90
5.5.3	Farbstoffmoleküle für die Einzelmolekül-Spektroskopie	92
5.5.4	Anwendung	94
5.6	Das SQUID-Magnetometer	95
5.6.1	Messaufbau	97
5.6.2	Probenvorbereitung	99
5.6.3	Justierung und Messung	99
5.6.4	Datenausgabe	100
5.7	Stickstoffphysisorptionsmessungen (BET)	100

6	Synthese der Azobenzol-haltigen nicht-ionischen Tenside	105
6.1	Synthesestrategien	106
6.2	Schrittweiser Aufbau des Azotensides	106
6.3	Synthese der Kopfgruppe für nicht-ionische Tenside	110
6.4	Kupplung des Azo-Teils mit der Kopfgruppe	112
6.5	Para-Azodiphenol-Synthese nach WILLSTÄTTER und BENZ	114
6.6	Synthese eines Azodisilans	116
7	Synthese mesoporöser Materialien	119
7.1	Typisches Synthesegel für Monolithe	120
7.2	Typisches Synthesegel für Filme	121
7.2.1	Variation der Syntheseparameter	122
7.3	Synthese von Gadolinium-haltigen Wirt-Verbindungen	125
7.3.1	Synthesen mit MCM-41	126
7.3.2	Synthesen mit Sipernat 500	131
III	Ergebnisse und Diskussion	133
8	Synthesen von mesostrukturierten Monolithen und Filmen	135
8.1	Monolithe	136
8.2	Filme	143
8.2.1	Variation der Syntheseparameter	145
8.2.2	Ergebnisse der Röntgen-Beugungsmessungen	146
8.2.3	Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	156
9	Einlagerung von Gadolinium(III) in M41S-Material	167
9.1	Mögliche IR-Schwingungen der verschiedenen Komponenten	168
9.2	Einbau von Gadolinium(III) in MCM-41	173
9.2.1	MCM-41 mit und ohne Templat	173
9.2.2	MCM-41-Ph	176
9.2.3	MCM-41-Ph-extr	178
9.2.4	MCM-41-Ph-GdOAc	181
9.2.5	Magnetische Messungen an weiteren MCM-41-Materialien	185
9.3	Versuche mit Sipernat 500 LS	186
9.3.1	Sip500LS-Ph	187

IV Zusammenfassung und Ausblick	191
10 Synthesen azotensidhaltiger Silica-Materialien	193
11 Magnetische Messungen an Gadolinium(III) in M41S-Material	197
Literaturverzeichnis	201
V Anhang	223
A Abkürzungsverzeichnis	225
B Verwendete Chemikalien	229
C Publikationsliste	231
D Lebenslauf	233

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispiele ionischer und nicht-ionischer Tenside, die in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet wurden.	10
2.2	Darstellung des Löslichkeitsverhaltens von Natriumdecansulfonat.	11
2.3	Phasendiagramm des binären Systems Cetyltrimethylammoniumbromid in Wasser.	16
2.4	Porenweiten und Porenweitenverteilungen.	19
2.5	Strukturmodell von MCM-41.	21
2.6	Strukturmodell von MCM-48.	22
2.7	Strukturmodell von MCM-50.	23
2.8	Mögliche Bildungsmechanismen für M41S-Materialien. . .	26
2.9	Zwei weitere mögliche Modelle zur Bildung der hexagonalen Phase.	28
2.10	Bildung einer silicatropen flüssigkristallinen Phase.	31
2.11	Verschiedene mögliche Syntheserouten.	35
2.12	Ein statisches Profil des Verlaufs der Schichtdicke beim Dip-Coating.	40
3.1	Beispiele für Azoverbindungen unterschiedlicher Stabilität.	44
3.2	UV-vis Spektrum eines <i>trans</i> -4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung.	46
3.3	UV-vis-Spektren eines Azotensides gelöst in Ethanol, Wasser und eingebaut in einem Komposit.	47
3.4	Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums und dem Neigungswinkel α von Azobenzol-Chromophoren	49
3.5	Darstellung des <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Isomers des Azobenzols. . .	50

3.6	UV-vis-Spektrum des <i>trans</i> - bzw. <i>cis</i> -Isomers eines <i>trans</i> -4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung.	51
3.7	Mechanismus der <i>cis</i> - <i>trans</i> -Isomerisierung.	52
3.8	<i>H</i> - und <i>J</i> -Aggregat des Azotensides in lamellar strukturierten Silica-Materialien.	56
3.9	Röntgenpulverdiffraktogramme eines <i>H</i> - bzw. <i>J</i> -Aggregates.	57
3.10	Abhängigkeit des Aggregationszustandes vom Dampfdruck des Pentanols.	59
3.11	Schematische Skizze des Schaltvorganges.	60
5.1	Aufbau eines Weitfeld-Mikroskops.	91
5.2	Aufbau eines konfokalen Mikroskops.	92
5.3	Terrylendiimid TDI.	93
5.4	Wasserlösliche Derivate des Terrylendiimids.	94
5.5	Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors.	97
5.6	Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen und Sensoren im SQUID.	98
5.7	Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC.	104
6.1	Stufen 1 und 2 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.	106
6.2	Stufen 3 und 4 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.	107
6.3	Stufen 5 und 6 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.	109
6.4	Modifizierung der nicht-ionischen Kopfgruppe.	111
6.5	Anbindung der nicht-ionischen Kopfgruppe.	113
6.6	Synthese von <i>para</i> -Hydroxyazobenzol.	114
6.7	1. Stufe der Synthese des Azodisilan.	116
6.8	2. Stufe der Synthese des Azodisilans.	117
7.1	Übersicht über die durchgeführten Syntheseschritte zur Einbringung von Gadoliniumacetat in mesoporöses Material.	127
8.1	Verschiedene Monolithe.	137
8.2	UV-vis-Spektrum eines Azotensid-haltigen Monolithen vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht.	138
8.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines Monolithen.	139

8.4	Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines hexagonal strukturierten Monolithen.	140
8.5	Röntgen-Diffraktogramm eines Monolithen.	141
8.6	Röntgen-Pulverdiffraktogramme eines Monolithen vor und nach der Calcination.	142
8.7	Intensitätsänderung des intensivsten Reflexes bei der Drehung um den Winkel φ	143
8.8	$\theta - \theta$ -Diffraktogramm eines Films.	147
8.9	Lage der Poren mit Blick entlang der c -Achse.	149
8.10	Hexagonal strukturiertes Material auf einem Substrat mit einem 2D-Detektor gesehen.	150
8.11	Intensitätsänderung des 100-Reflexes bei der Drehung eines Films um den Winkel φ	152
8.12	$\theta - \theta$ -Diffraktogramm eines Films vor und nach der Calcination.	153
8.13	Pulverdiffraktogramm eines Films nach der Calcination.	154
8.14	Pulverdiffraktogramm eines abgekratzten Films.	155
8.15	UV-vis-Spektrum eines Azotensid-haltigen Films vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht.	156
8.16	Transmission als Funktion der Zeit.	158
8.17	Zusammenhang zwischen der aufgenommenen Bildserie und dem resultierenden Trajektor.	163
8.18	Der aus einer Bildserie resultierende Trajektor für die Diffusion eines einzelnen Moleküls.	164
8.19	UV-vis-Spektrum zweier Azotensid-haltiger Filme mit verschiedenen Konzentrationen an Azotensid.	165
9.1	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41-assyn, MCM-41-calc und MCM-41-extr.	174
9.2	Stickstoffadsorptionisotherme von MCM-41-extr und MCM-41-calc.	175
9.3	FTIR-Spektren von MCM-41-assyn, MCM-41-calc und MCM-41-extr.	177
9.4	FTIR-Spektren von verschiedenen Proben von MCM-41-Ph.	178
9.5	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MCM-41-Ph.	179
9.6	Stickstoffadsorptionisotherme von MCM-41-Ph-extr.	180

9.7	FTIR-Spektrum von MCM-41-Ph-extr.	181
9.8	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MCM-41-Ph-GdOAc. . .	182
9.9	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Gadoliniumacetat. . .	183
9.10	FTIR-Spektrum von MCM-41-Ph-GdOAc im Vergleich zu Gadoliniumacetat.	184
9.11	Vergleich der beobachteten und berechneten BOHR-Magnet- onenzahl für MCM-41-Ph-GdOAc.	186
9.12	FTIR-Spektrum von Sipernat 500 LS im Vergleich zu Siper- nat 500 LS funktionalisiert mit Phenylsilan.	188

Tabellenverzeichnis

4.1	Magnetische Größen mit ihren CGS-Einheiten.	62
7.1	Übersicht über die Konzentrationen der verwendeten Fluoreszenz-Farbstoffe.	123
7.2	Übersicht über eingestellte Konzentrationen des Azotensids C_3AzoEO_4 in $C_{12}EO_4$ -Tensid.	124
9.1	IR-Banden die von Silica-Gerüstschwingungen und Wassermolekülen hervorgerufen werden.	169
9.2	IR-Banden die vom SDA hervorgerufen werden.	170
9.3	IR-Banden die durch das Phenyltriethoxysilan hervorgerufen werden.	171
9.4	Charakteristische IR-Banden des Gadoliniumacetats.	172
9.5	Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffadsorptionsisotherme und Röntgen-Beugungsanalysen verschiedener Materialien.	176
9.6	Übersicht über die möglichen Austauschwechselwirkungen in verschiedenen Materialien.	189

1 Einleitung

Auf dem Weg zu immer kleineren Strukturen spielt die Miniaturisierung von verschiedensten Bauteilen eine immer größere Rolle. Es gibt verschiedene Ansätze, um diese Miniaturisierung zu erhalten. Ein Weg, der häufig von Physikern und Ingenieuren begangen wird, ist die Verkleinerung von Bauteilen mit Hilfe etablierter, aber ständig weiter entwickelter Techniken. Dabei nähert man sich mit makroskopischen Techniken der Nanostrukturierung. Dies wird als *top-down*-Ansatz bezeichnet. Ein Beispiel hierfür sind Lithografie- und Ätztechniken als Methoden der Oberflächenstrukturierung. Ein anderer Zugang wird als *bottom-up*-Ansatz bezeichnet. Dieser nähert sich von der atomaren oder molekularen Ebene der Strukturierung im Nanometer-Maßstab. Eine wichtige Methode ist dabei die Selbstorganisation von verschiedenen Komponenten durch anisotrope nichtkovalente Wechselwirkungen. Die dabei gebildeten Strukturen erhalten ihre Funktion oft erst durch den Selbstorganisationsprozess.

Ein bekanntes Beispiel für die Strukturierung von Materialien durch Selbstorganisation ist die Klasse der mesoporösen M41S-Materialien. Diese hat seit ihrer Entdeckung im Jahre 1992 durch Mitarbeiter der Mobil Research and Development Corporation [1, 2] ein großes Interesse nicht nur in der Forschung, sondern auch in der Anwendung solcher Materialien hervorgerufen. BECK et al. nutzten bei der Synthese der M41S-Materialien die

Selbstorganisation von Tensiden und deren Wechselwirkungen mit anorganischen Komponenten. Die Produkte sind mesostrukturierte Komposite aus Tensid und anorganischem Material. Synthese und Anwendung dieser Materialien haben bereits Eingang in die einschlägigen Lehrbücher gefunden und das Interesse an ihnen ist weiterhin sehr groß [3].

Ein großes Interesse besteht dabei in der Funktionalisierung mesoporöser Materialien. Die so erhaltenen Funktions- oder Hybridmaterialien bestehen aus einer anorganischen Gerüststruktur (Wirt) und in den Hohlräumen eingelagerten, organischen oder anorganischen Verbindungen (Gast). Die so erhaltenen Funktionalisierungen können dabei sehr unterschiedlich sein. So gibt es Farbstoffmodifizierte mesoporöse Materialien die als Speichermedium dienen können [4], Redox-aktive Materialien die als Sensor eingesetzt werden können [5], selektive Membranen auf Basis mesoporöser Filme [6] oder mit Farbstoff funktionalisierte mesoporöse Silica als Laser Materialien [7], um nur einige Beispiele zu nennen. Die Wirtsmatrix hat dabei unterschiedliche Funktionen, sie kann stabilisierend wirken oder eine eingeschränkte Geometrie zur Verfügung stellen.

Ein Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es, molekulare Schalter, dargestellt durch Azobenzol-haltige Tensidmoleküle, in hexagonal strukturierte mesoporöse Silica-Monolithe und -Filme einzubauen. Grundlagen für diesen Ansatz finden sich in Lit. [8–10]. Hier konnte gezeigt werden, dass Azobenzol-haltige Tensidmoleküle innerhalb einer mesoporösen Matrix, durch verschiedene Einflüsse (UV-Licht, Alkoholdampf) nicht nur in ihrer Konformation, sondern auch in der Art ihrer Aggregation, geschaltet werden können. Arbeiten von BRINKER und Mitarbeitern [11–13] haben gezeigt, dass sich mit Hilfe Azobenzol-haltiger Moleküle der diffusionskontrollierte Massetransport beeinflussen lässt. In dieser Arbeit soll die Diffusion von eingebrachten Fluoreszenzfarbstoffen innerhalb des mesoporö-

sen Silica-Materials mit Hilfe der Einzelmolekül-Spektroskopie beobachtet werden und ihre Diffusion durch die Verwendung von Azobenzol-haltigen Tensiden als Schalter kontrolliert werden. Es soll so eine Art "molecular-traffic-controll" erreicht werden, der es ermöglicht die Diffusion einzelner Moleküle innerhalb der Matrix gezielt zu kontrollieren. Dazu ist es notwendig ein strukturiertes, möglichst hexagonal orientiertes Porensystem zu erhalten. Als Morphologien werden neben einfach zu handhabendem monolithischem Material auch dünne Filme angestrebt. Die Einzelmolekül-Spektroskopie, die durchgeführt wird, erlaubt dann die Beobachtung des Diffusionsverhaltens einzelner Moleküle in den Poren.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem Einbau von Gadoliniumacetat in mesoporöses Material.

Carboxylate von Lanthaniden wurden bereits kurz nach der Entdeckung des jeweiligen Lanthanids synthetisiert [14]. Das erste Acetat der Lanthanide wurde schon im Jahre 1860 von GZUDNOWICZ dargestellt [15]. Carboxylate sind insofern von Interesse, als dass sie in Komplexen nicht nur chelatartig, sondern auch verbrückend wirken können [16]: es bilden sich neben Dimeren [17] auch Tetramere [18] oder kettenförmige Strukturen [17]. Neben der überaus interessanten Strukturchemie zeigen diese Verbindungen auch besondere magnetische Eigenschaften. Dabei werden für magnetische Messungen häufig Verbindungen verwendet, die Gadolinium(III)-Ionen (Gd^{3+}) enthalten, da in diesen Fällen Wechselwirkungen mit dem Ligandenfeld bei der Berechnung der magnetischen Suszeptibilität ausgeschlossen werden können [19]. Grundsätzlich lassen sich dabei zwei Fälle beobachten: zum einen gibt es Gadoliniumcarboxylate, die antiferromagnetische Eigenschaften zeigen [20–30], zum anderen aber auch solche, die ferromagnetische Kopplung aufweisen [19, 31–36]. Die Erklärung für diese unterschiedlichen Eigenschaften wird in der Art und Struktur der

Verbrückung zwischen den Gadoliniumatomen vermutet [37, 38]. Für die Vorhersage von ferro- bzw. antiferromagnetischen Wechselwirkungen bei Gd^{3+} -Carboxylaten werden zur Vereinfachung häufig nur die dimeren Verbindungen betrachtet. In dieser Arbeit wird als Gadoliniumkomplex Gadoliniumacetat eingesetzt, da dieses gut in Wasser löslich ist und somit einfach in die Struktur der M41S-Materialien integriert werden kann. Des Weiteren ist dieser Komplex leicht im IR-Spektrum zu identifizieren und seine Struktur ist seit langem bekannt [39].

Ein Ansatz, um einer Erklärung für diesen Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den Gadoliniumatomen näher zu kommen, besteht darin, die entsprechenden Komplexe in eine Umgebung zu bringen, die die Gadoliniumatome innerhalb des Komplexes zu einer Annäherung zwingt. Problematisch ist die Wahl einer geeigneten Wirt-Verbindung. Aufgrund der maximalen Ausdehnung des Komplexes von ungefähr 13 Å scheiden Zeolithe aufgrund ihrer kleinen Poren aus. Die Porengröße mesoporöser Materialien hingegen sind deutlich größer als der Gadoliniumacetat-Komplex. Dennoch stellen diese Materialien geeignete Wirte dar: Es ist bekannt, dass auch andere Moleküle vergleichbarer Größenordnung, die in M41S-Materialien eingeschlossen werden, Effekte zeigen, die auf das verringerte Raumangebot zurückzuführen sind [40–43]. In dieser Arbeit wird MCM-41 verwendet, welches ein gut zugängliches hexagonales Porensystem aufweist.

Teil I

Allgemeine Grundlagen

2 Mesoporöse Silica-Materialien

In den folgenden Abschnitten wird die Klasse der mesoporösen Silica¹-Materialien vorgestellt. Diese stellen einen wichtigen Teil der in dieser Arbeit synthetisierten Produkte dar und werden daher ausführlich besprochen. Zunächst wird das Verhalten amphiphiler Moleküle in Lösung genauer betrachtet, dabei wird bei der Vorstellung wichtiger Vertreter dieser Amphiphile besonders auf die in dieser Arbeit verwendeten und synthetisierten Moleküle eingegangen. Anschließend werden charakteristische Eigenschaften dieser Materialien und deren typische Vertreter vorgestellt. Mit den Kenntnissen über Materialien können dann die möglichen Bildungsmechanismen diskutiert werden. Bevor dann auf die Besonderheiten von Filmen auf der Basis von Silica-Materialien eingegangen wird, wird die Entfernung des Templates aus diesen Materialien genauer erläutert.

¹Der englische Begriff Silica beschreibt besser als der Term Siliciumdioxid, dass es sich um eine nicht-stöchiometrische, amorphe Phase der Zusammensetzung $\text{SiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ handelt.

2.1 Verhalten amphiphiler Moleküle in wässrigen Systemen

Amphiphile Moleküle bestehen aus einem polaren hydrophilen Teil, der als Kopfgruppe bezeichnet wird, und einem hydrophoben, unpolaren Rest. Diese zwei verschiedenen Baueinheiten – die auch mehrfach auftreten können [44–46]² – versetzen das Molekül in die Lage, grenzflächenaktiv zu wirken. Eine daraus resultierende Eigenschaft besteht in der Fähigkeit, in Lösung supramolekulare Aggregate (Micellen) zu bilden. Diese folgt aus dem Bestreben, die hydrophoben Tensidreste von der umgebenden – meist wässrigen – Lösung abzuschirmen. Es gibt aber auch den umgekehrten Fall, bei dem die unpolaren Reste die Kopfgruppe und eingeschlossenes Wasser gegen ein umgebendes unpolares Lösungsmittel abschirmen (inverse Micellen) [47].

In den folgenden Abschnitten werden einige Tenside und die in deren Lösungen auftretenden Phänomene sowie die dazugehörigen Erklärungen vorgestellt. Ausführliche Informationen finden sich z. B. in Lit. [48,49].

2.1.1 Tenside

Bevor die Micell-Bildung und der Einfluss der beteiligten Amphiphile dargestellt wird, werden hier neben einigen Amphiphilen von allgemeiner Bedeutung auch solche vorgestellt, die in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet wurden.

²Z. B. besitzen Gemini-Tenside zwei Alkylreste und Blockcopolymerer zwei Kopfgruppen.

Ein einfaches Amphiphil besteht – wie schon erwähnt – aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest. Die Abkürzungen orientieren sich daher auch an diesen Bausteinen. So wird ein Alkylrest (auch "Alkylschwanz") mit der Zahl n seiner Kohlenstoffatome C_n abgekürzt. Ebenso ergeben sich die Abkürzungen für die Kopfgruppen aus ihren Bezeichnungen. Abbildung 2.1a zeigt Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C_{16} TMABr) welches auch als Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) bezeichnet wird. Da gerade die zweite Abkürzung in der Literatur häufig vorkommt, wird sie hier abweichend von den Bezeichnungen der übrigen Amphiphile ebenso häufig verwendet.

Als Beispiel für ein nicht-ionisches Tensid sei hier Tetraethylglykolmonododecylether genannt. Dessen Alkylrest wird ebenfalls mit der Kettenlänge n als C_n bezeichnet. Die Ethylenoxid-Kopfgruppe wird mit der Zahl der Ethylenoxid-Blöcke x als EO_x abgekürzt. So wird der in Abbildung 2.1b gezeigte Tetraethylglykolmonododecylether als $C_{12}EO_4$ bezeichnet.

Abbildung 2.1c zeigt ein Tensid, bei dem eine Azobenzol-Einheit im Alkylrest integriert ist. Der Alkoxyrest auf der einen Seite der Azobenzol-Einheit wird gemäß seiner Kettenlänge n als C_n , die Azobenzol-Einheit als Azo abgekürzt. Die dann folgende Alkylkette zwischen Azobenzol-Einheit und Kopfgruppe – der Spacer – wird mit seiner Kettenlänge m als C_m bezeichnet. Die Bezeichnung der Kopfgruppe ergibt sich wie oben als Ableitung des Namens. Das Azotensid in Abbildung 2.1c wird daher als C_8AzoC_6 TMABr bezeichnet. Das letzte Beispiel aus Abbildung 2.1d zeigt ein mit einer Azobenzol-Einheit funktionalisiertes nicht-ionisches Tensid, das analog zu der Namensvergabe oben als C_5AzoEO_4 bezeichnet wird.

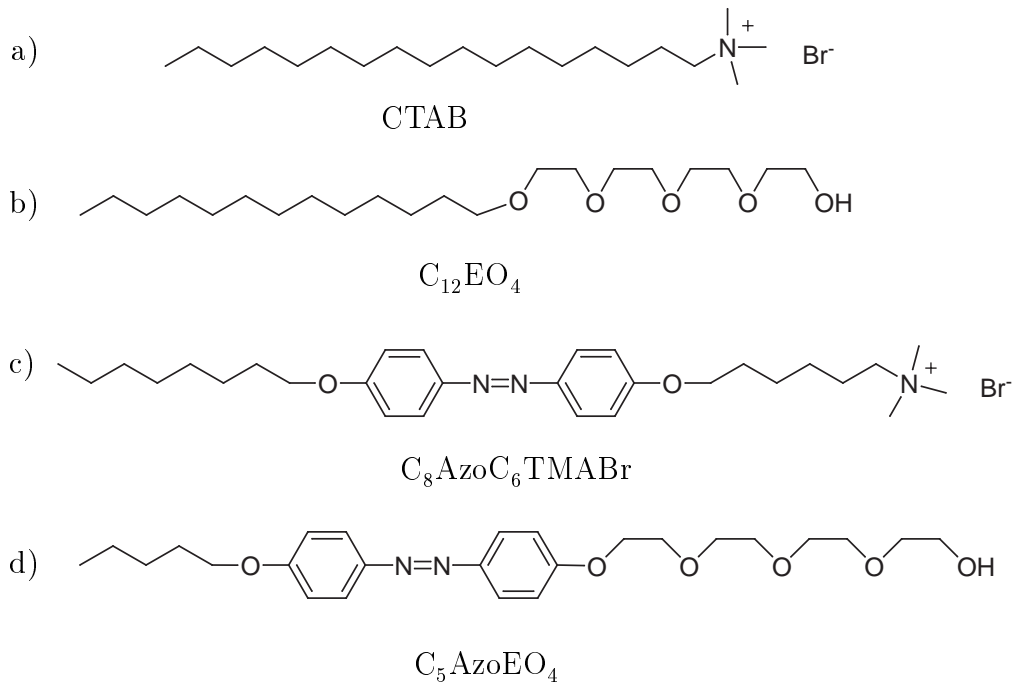


Abbildung 2.1: Verschiedene Beispiele ionischer und nicht-ionischer Tenside, die in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet wurden. a) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB oder $C_{16}TMABr$), b) Tetraethylglykolmonododecylether ($C_{12}EO_4$), c) ionisches Azotensid (C_8AzoC_6TMABr), d) nicht-ionisches Azotensid (C_5AzoEO_4).

2.1.2 Micellen

Tenside bilden in wässrigen Systemen Micellen, die verschiedene Strukturen aufweisen können. So gibt es sphärische, stäbchenförmige und schichtförmige Micellen. Die Bildung dieser Micellen ist von der Konzentration des Tensides abhängig. Bei sehr geringen Konzentration bilden sich keine Micellen aus. Erst wenn die sogenannte kritische Micellenkonzentration (*cmc*, engl. **critical micelle concentration**) erreicht ist, können Micellen entstehen. Des Weiteren ist die Löslichkeit im Gegensatz zur eigentlichen

Micellbildung stark temperaturabhängig. So steigt die Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen zunächst nur wenig. Ab einer bestimmten – für jedes Amphiphil charakteristischen – Temperatur steigt die Löslichkeit jedoch sprunghaft (siehe Abbildung 2.2). Dieser Punkt wird als KRAFFT-Punkt

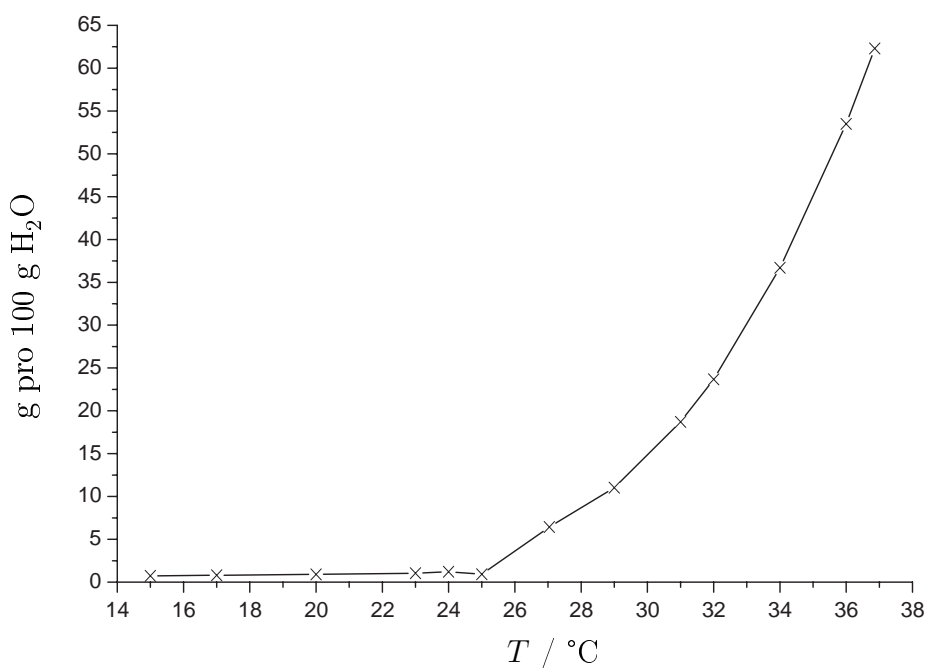


Abbildung 2.2: Darstellung des Löslichkeitsverhaltens von Natriumdecylsulfonat (nach TARTAR und WRIGHT) [50].

bezeichnet. Somit ist die Bildung von Micellen – beschrieben durch die cmc – und die Zahl der Monomere in der Micelle, über die Löslichkeit des Tensides temperaturabhängig [51, 52]. Neben der Konzentration und der Temperatur gibt es weitere thermodynamische Gesichtspunkte, die die Bildung von Micellen in Lösung beschreiben. Diese sind aber für diese Ar-

beit weniger von Bedeutung. Eine Übersicht und Einführung findet man in [8, 48].

Der Einfluss der Struktur und des chemischen Aufbaus des Amphiphils auf die Micellbildung und die durch Aggregation von Micellen entstehenden lyotropen Phasen sind wichtig für die auf dieser Basis entstehenden Silica-Phasen und damit auch auf die gebildeten Materialien. Sie werden daher in den folgenden zwei Abschnitten näher beleuchtet.

2.1.3 Geometrische Gesichtspunkte

Kugel- und stäbchenförmige Micellen haben einen Kern mit einem Radius, der etwa der Länge des hydrophoben Anteils eines Amphiphil-Monomers entspricht. Auf der Oberfläche dieses Kerns befinden sich die – meist geladenen – hydrophilen Gruppen. Diese Kopfgruppen bilden gemeinsam mit einem Teil der Gegenionen die sogenannte STERN-Schicht, die eine Schichtdicke von ca. 0.3 bis 0.6 nm aufweist. Den äußeren Bereich der Micelle bildet die GOUY-CHAPMAN-Doppelschicht, welche sich aus den hydratisierten Gegenionen zusammensetzt und eine Dicke von 10 bis 100 nm besitzt.

Micellen bilden sich aufgrund des Entropiegewinnes durch das Verkleinern der Kontaktfläche zwischen Wasser und dem hydrophoben Rest. Dabei werden die hydrophoben Reste im Inneren des Aggregates durch VANDER-WAALS-Kräfte zusammengehalten. Die Kopfgruppen dagegen haben durch elektrostatische Abstoßung einen gewissen Raumanpruch. Um dieses Verhältnis auszugleichen, bilden sich gekrümmte Oberflächen. Diese Krümmung lässt sich auch geometrisch betrachten [48]. Danach ist der Packungsparameter p durch die Länge l , die effektiv eingenommene Fläche a

der polaren Kopfgruppe und das Volumen v des hydrophoben Restes nach Gleichung (2.1) gegeben:

$$p = \frac{v}{a \cdot l} \quad (2.1)$$

Mit der Aggregationszahl N , der Zahl der Moleküle in der Micelle, können dann das Volumen V und die Oberfläche O einer Micelle mit $V = N \cdot v$ und $O = N \cdot a$ beschrieben werden. Durch Kenntnis des Kugelvolumens $V_{\text{Kugel}} = Nv = \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot R^3$ und der Kugeloberfläche $A_{\text{Kugel}} = Na = 4 \cdot \pi \cdot R^2$ kann ein Zusammenhang zwischen dem Packungsparameter p und der Struktur der Micellen erhalten werden. Für $p \leq \frac{1}{3}$ bilden sich sphärische, für $\frac{1}{3} \leq p \leq \frac{1}{2}$ stäbchenförmige und für $\frac{1}{2} \leq p \leq 1$ lamellare Micellen [53–55]. Wird der Packungsparameter größer als 1, ändert die Krümmung ihre Richtung und es entstehen inverse Micellen.

Die Micelle ist dabei kein statisches Gebilde, vielmehr findet ein schneller Austausch der Monomeren innerhalb und außerhalb der Micelle statt. Die Verweilzeit eines Monomeren hängt dabei hauptsächlich von der Größe des hydrophoben Restes ab und beträgt für ein Tensid mit einem Alkylrest aus 16 Kohlenstoffatomen ca. 1 ms, während sie für ein Tensid mit 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette bei ungefähr 0.1 ms liegt.

Der Einfluss der Molekülgestalt des Tensides auf die Form und Größe der Micellen und damit auf die Bildung der lyotropen Phase ist sehr unterschiedlich. So gibt es nach KUNITAKE et al. [56] fünf wichtige Strukturmerkmale von Tensiden, die einen Einfluss auf die Micellen haben (vgl. auch Abschnitt 2.1.1):

- der Alkylrest
- ein eventuell vorhandenes starres Mittelstück

- ein beweglicher Teil zwischen Alkylrest und Kopfgruppe (der sogenannte Spacer)
- die Kopfgruppe
- eine eventuell zusätzlich vorhandene Gruppe.

Diese letzte Gruppe kann Interaktion zu anderen Molekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Wechselwirkungen oder ähnliche Mechanismen vermitteln.

Bei der Verwendung von azobenzolhaltigen Amphiphilen bilden sich häufig lamellare Phasen. Für die Bildung dieser Phasen ist der Einfluss des Alkylschwanzes nicht so bedeutend wie der des Spacers. Allerdings ist die Gesamtkettenlänge ein wichtiger Faktor für die Gestalt der Micellen. So bildet sich bei einer Kettenlänge von $< C_{14}$ eine micellare Lösung, bei gleichen Bedingungen, aber einer längeren Gesamtkettenlänge von $> C_{16}$ jedoch eine lamellare Phase [57]. Die Länge des Alkylschwanzes verändert zusätzlich auch die Löslichkeit, so dass sich nach dem Lösen durch Erwärmen und anschließendem Abkühlen mit der Zeit kolloidale Teilchen oder sogar sichtbare Niederschläge bilden können [57].

Neben der Molekülgestalt wirken sich Additive [58, 59] auf die Micellen in den Lösungen aus. Gegenionen, die sich dicht an der Oberfläche der Micellen befinden haben einen erheblichen Einfluss [60, 61]. So sind zum Beispiel bei der Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid als Tensid nur 14 Prozent der Bromid-Ionen von der Oberfläche abdissoziiert. Ein Zusatz von Kaliumbromid führt zu einem Wachstum der Micellen und damit auch zu einer Änderung der Viskosität. Auch die Zugabe von Alkohol (z. B. Methanol) [62] oder die Erhöhung der Konzentration einer Silica-Quelle [55] führen zu einem Micellenwachstum und damit zu einer Veränderung der Grenzflächenkrümmung.

2.1.4 Lyotrope Phasen

Als Mesophasen werden Systeme bezeichnet, deren Ordnungszustand zwischen dem eines kristallinen Feststoffes und dem einer isotropen Lösung liegt. Die Moleküle haben zwar eine Vorzugsorientierung, aber eine geringere Ordnung im Vergleich zum Kristall. Man unterscheidet zwei Arten von Mesophasen: Zum einen gibt es thermotrope Phasen, die von nicht-amphiphilen Molekülen (auch Mesogene genannt) in Abhängigkeit von der Temperatur gebildet werden. Sie sind von der Strukturierung her mit einem Zustand zwischen Kristall und Schmelze vergleichbar (orientierte oder anisotrope Schmelze). Zum anderen bilden amphiphile Moleküle in Lösungen lyotrope Phasen, deren Ausbildung von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängt.

In Abbildung 2.3 ist das Phasendiagramm für Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Wasser als ein Beispiel für ein Phasendiagramm eines Tensides gezeigt [63, 64]. Unterhalb der kritischen Micellenkonzentration (cmc) liegen alle Tensidmoleküle monodispers gelöst vor. Wird die Tensidkonzentration erhöht und die kritische Micellenkonzentration erreicht ($cmc1$ in Abbildung 2.3), aggregieren die Tensidmoleküle und es bilden sich sphärische Micellen. Wird die Tensidkonzentration weiter erhöht und damit die als zweite kritische Micellenkonzentration bezeichnete Grenzkonzentration ($cmc2$ in Abbildung 2.3) überschritten, erfolgt ein Übergang von sphärischen zu zylinder- oder röhrenförmigen Micellen. Grund dafür ist die durch die neu eingebrachten Tenside erhöhte Ionenstärke des Systems. Dies führt zu einer Verlängerung der sphärischen Micellen, wodurch der Packungsparameter steigt (vergleiche Gleichung 2.1 auf Seite 13). Oberhalb dieser zweiten Grenzkonzentration liegen die Micellen unabhängig voneinander isotrop dispergiert vor. Diese Phase wird auch als

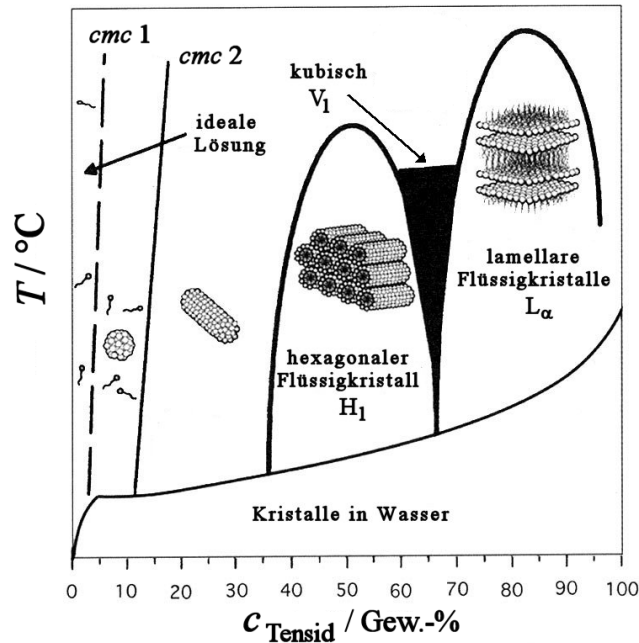


Abbildung 2.3: Phasendiagramm des binären Systems Cetyltrimethylammoniumbromid in Wasser [63, 65].

L_1 -Phase beschrieben. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wird die Bildung einer lyotropen Phase erreicht. Als Mechanismus kommen zwei Modelle in Frage. Durch die Steigerung der Tensidkonzentration steigt die Dichte und die Aggregationszahl der Micellen. Die geladenen Micellenoberflächen stoßen sich dabei gegenseitig ab. Durch eine gleichmäßige Packung der Micellen werden diese repulsiven Wechselwirkungen minimiert. Außerdem wird Wasser aus der Umgebung der Micellen freigesetzt. Dieser als Hydrophober-Effekt bezeichnete Vorgang erhöht die Entropie und wirkt sich damit positiv auf die Bildung einer lyotropen Phase aus. Die lyotrope Phase sollte dann das gesamte Volumen der Lösung ausfüllen. In einigen Fällen kann aber eine Trennung der Lösung in eine tensidreiche lyotrope

Phase und eine tensidarme isotrope Phase beobachtet werden. Dieser Effekt wird attraktiven Wechselwirkungen zugeschrieben. Dieses Verhalten wird häufig bei kationischen Tensiden und hohem Salzgehalt beobachtet. Hier sorgt möglicherweise eine gute Abschirmung der COULOMB-Kräfte für ein Überwiegen der attraktiven Wechselwirkungen. Eine genaue Erklärung dieses Phänomens steht allerdings noch aus.

Die Abfolge der in der Abbildung 2.3 vorgestellten lyotropen Phasen ergibt sich ähnlich wie im Falle der Micellen aus energetischen Vorgaben für die Grenzflächenkrümmung. Daneben spielt auch die Moleküldichte, also die Zahl der Amphiphile, die pro Volumen der Mesophase eingebaut werden, eine Rolle. Mit steigendem Tensidgehalt bildet sich dann die folgende Sequenz der lyotropen Phasen: H_1 - V_1 - L_α . Diese Symbole entsprechen dem von TIDDY [66] verwendeten System³. Die Grenzflächenkrümmung nimmt also von der H_1 -Phase (hexagonale Packung zylindrischer Micellen) über die V_1 -Phase (kubische Raumnetzstruktur aus verzweigten zylindrischen Micellen) zur L_α -Phase (lamellare Struktur) hin ab.

2.2 Mesoporöse Materialien

Die klassischen Syntheseverfahren der Festkörperchemie unterliegen thermodynamischer Kontrolle. Der Grund dafür liegt in den Synthesebedingungen, die durch hohe Temperaturen und/oder hohe Drücke charakterisiert sind. Beispiele dafür sind die Hydrothermalsynthese von Quarz oder die Herstellung von Keramiken. Durch diese Bedingungen entstehen dann

³Dabei steht L_1 für liquid, H_1 für hexagonal, V_1 für viscous isotropic (kubisch) und L_α für lamellar. Der Index 1 bezeichnet Öl-in-Wasser-Phasen, inverse Phasen werden mit dem Index 2 beschriftet.

dichte Phasen, deren Struktur sich durch dicht gepackte Atome oder Baueinheiten auszeichnen. Im Gegensatz dazu könnte eine kinetische Kontrolle der Synthese ein weniger dichtes oder sogar poröses Material zugänglich machen.

Zur Herstellung von Forschern der Mobil Research and Development Corporation 1992 synthetisierten Materialklasse der M41S-Materialien, werden amphiphile Moleküle zur Strukturierung von Silica [2, 67] verwendet. Die so erhaltenen Materialien sind Komposite aus Tensid und anorganischem Material. Es handelt sich dabei nicht um dichte Phasen, sondern um amorphes, anorganisches Material – den sogenannten Wirt – der eine Porenstrukturen umschließt. In dieser befinden sich Moleküle – die sogenannte Gästen.

Der Zugang zu diesen porösen Materialien wird im Allgemeinen durch eine kinetische Reaktionskontrolle erreicht. Dies geschieht durch das Absenken der Reaktionstemperatur auf typischerweise 25 °C bis 200 °C. Die Hohlräume werden durch den Einbau von Molekülen oder Molekülaggregaten erzeugt, die während der Synthese in das Material eingebaut werden. Da diese auch in gewissem Maße die ausgebildete Porenstruktur beeinflussen, bezeichnet man sie auch als Template bzw. als strukturdirigierende Agentien (SDAs).

Poröse Feststoffe werden nach IUPAC⁴ anhand ihrer Porendurchmesser in drei Gruppen unterteilt [68]:

- Porenweiten $> 500 \text{ \AA}$ makroporöse Systeme
- Porenweiten 20 - 500 \AA mesoporöse Systeme
- Porenweiten $< 20 \text{ \AA}$ mikroporöse Systeme

⁴International Union of Pure and Applied Chemistry

Neben den – in dieser Arbeit behandelten – mesoporösen Silica-Materialien seien hier als bekanntesten Vertreter der mikroporösen Aluminosilicate die Klasse der Molekularsiebe bzw. Zeolithe sowie als Vertreter der makroporösen Silica-Materialien die porösen Gläser genannt. Sie alle unterscheiden sich sowohl in der Porengröße als auch in der Porengrößenverteilung. Letztere kann sehr scharf sein (im Fall der Zeolithe) aber auch eine breite Verteilung aufweisen (im Fall der porösen Gläser). Eine Übersicht über die Porenweitenverteilung und die Porengröße verschiedener Silica-Materialien zeigt Abbildung 2.4.

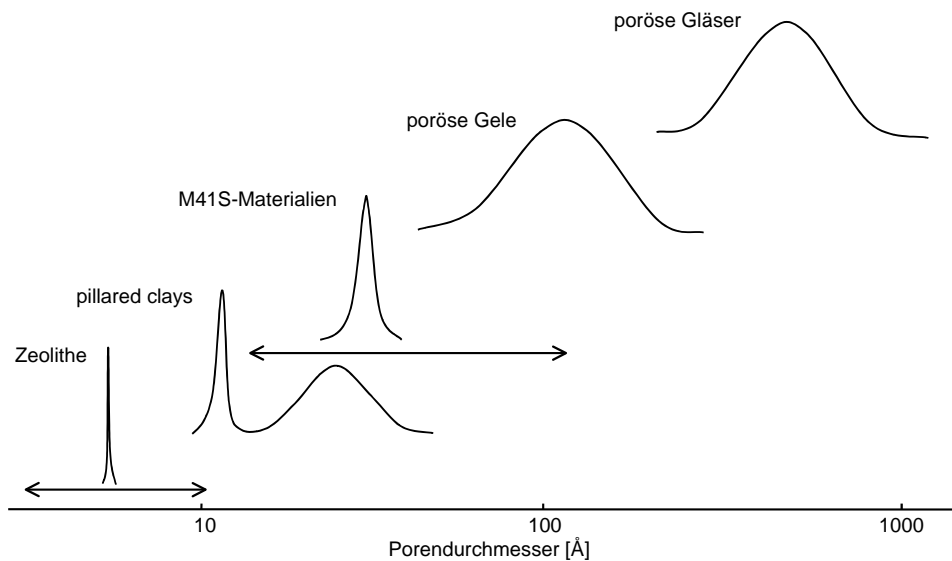


Abbildung 2.4: Porenweiten und Porenweitenverteilungen poröser Silica-Materialien; nach [69].

Die Porengrößen der M41S-Materialien lassen sich über einen weiten Bereich einstellen. So ist es möglich, Porengrößen zwischen 20 und 300 Å zu er-

halten. Auch die Zusammensetzung des Gerüsts ist sehr variabel. So wurde Silicium durch verschiedene andere Elemente ersetzt [70].

- Aluminium in MCM-41 und MCM-48 [71]
- Titan in MCM-41, MCM-48 sowie SBA-15 [72, 73]
- Vanadium in MCM-41 und MCM-48 [74, 75]
- Bor in MCM-41 [76, 77]
- Eisen in MCM-41 [78]
- Mangan in MCM-41 und MCM-48 [79]

Neben der Variation der Gerüstzusammensetzung wurden auch viele Versuche unternommen, die Morphologie des Materials zu variieren. Wurden zu Anfang nur pulverförmige Produkte erhalten, sind heute verschiedene Morphologien zugänglich [80]. Genannt seien hier exemplarisch Fasern [81, 82], Nanopartikel [83], Stäbchen [84], schwamm-ähnliche Membranen [85], Kugeln [86] und Filme [83, 87].

2.2.1 MCM-41

Das von der Mobil Oil Company zuerst dargestellte MCM-41 (MCM engl. **M**obil **C**omposition of **M**ater) [2, 67] besteht aus eindimensionalen Kanälen, die hexagonal angeordnet sind [88]. Dies kann durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) sichtbar gemacht werden [88, 89]. MCM-41 gehört daher im Idealfall zur Ebenengruppe $p6mm$.

Die Porengröße im MCM-41 variiert von 20 bis 100 Å, wobei die Ordnung des Materials bei größeren Poren abnimmt. Porendurchmesser von

60 Å in hoch geordnetem Material konnten aber von HUO et al. synthetisiert werden [53]. Die Dicke der amorphen Silicawände beträgt hier 8 Å.

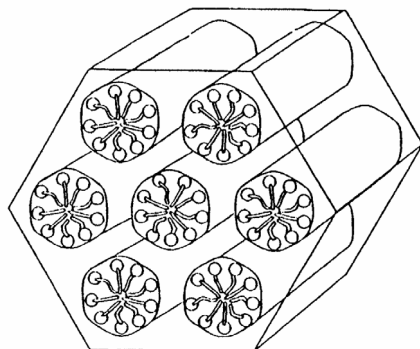


Abbildung 2.5: Strukturmodell von MCM-41.

2.2.2 SBA-15

Beim Einsatz von nicht-ioniischen Tensiden oder Blockcopolymeren an Stelle ionischer Alkyltrimethylammonium-Tenside als SDA entstehen mesoporöse Strukturen der SBA-Reihe (SBA: University of California at **S**anta **B**arbara).

Das von der Struktur her mit dem MCM-41 vergleichbare SBA-15 zeigt ebenfalls hexagonal angeordnete Poren. Die Wanddicke ist mit 31 bis 64 Å [90,91] deutlich dicker als die des MCM-41. Damit einhergehend ist die thermische Stabilität des Materials deutlich höher. Die Porendurchmesser können zwischen 48 und 300 Å variieren. Auch beim SBA-15 sind die Wände amorph. Sie enthalten zusätzlich aber auch Mikroporen [92–94], die

durch geschickte Wahl der Bedingungen bei der Calcination bzw. Detemplatisierung nacheinander zugänglich gemacht werden können [95].

2.2.3 MCM-48

MCM-48 (Abbildung 2.6) lässt sich als kubische Phase in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ indizieren. Diese Phase ist von ihrer Strukturierung mit einer lyotropen kubischen Phase vergleichbar. Es liegen hier zwei Kanalsysteme vor, die sich gegenseitig durchdringen, aber nicht miteinander verbunden sind. Mathematisch kann die Struktur durch eine dreidimensionale periodische Minimalfläche beschrieben werden, die die Grenzfläche zwischen Silica-Material und Tensid beschreibt. Die Dicke der amorphen Wände beträgt hier ebenso wie im MCM-41 ca. 8 Å.

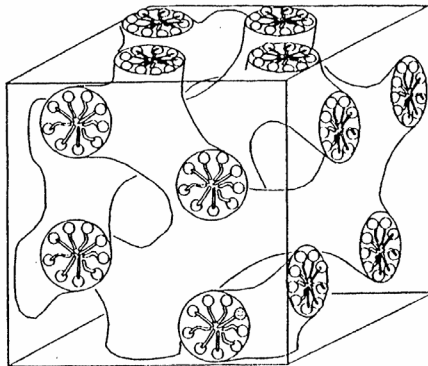


Abbildung 2.6: Strukturmodell von MCM-48.

Die Strukturierung der M41S-Materialien resultiert aus der Ordnung, die durch das entsprechende Porensystem zustande kommt. Überraschender-

weise ist es KIM et al. gelungen MCM-48 in Form von "Einkristallen"⁵ zu synthetisieren [96].

2.2.4 MCM-50

Ein weitere wichtige Phase der mesoporösen Materialien ist die lamellare Phase (Abbildung 2.7) die als MCM-50 bezeichnet wurde. Sie lässt sich als Schichtverbindung mit alternierenden organischen und silicatischen Schichten auffassen. Diese Phase lässt sich ebenfalls von der entsprechenden lyotropen Phase ableiten. Da die Silica-Schichten nur durch SDA-Schichten getrennt sind, bricht diese Phase bei der Calcination zusammen. Schichtförmig aufgebaute Silica-Materialien, die calcinationsstabil sind, haben Verbrückungen zwischen den Schichten, die durch Röntgendiffraktometrie – aufgrund ihrer Unregelmäßigkeit – nicht beobachtet werden können. Sie haben dann eine Struktur, die eher den pillared-clays ähnelt.

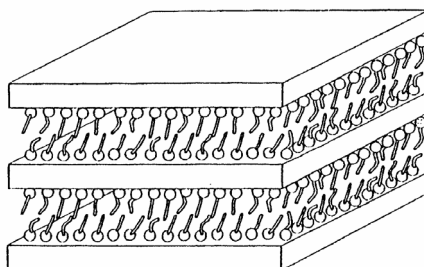


Abbildung 2.7: Strukturmodell von MCM-50.

⁵Es handelt sich nicht um richtige Einkristalle, da das Material selbst nicht kristallin ist. Die Morphologie der erhaltenen Produkte zeigt aber, wie Einkristalle, glatte, symmetrisch angeordnete Flächen, die der Symmetrie der Strukturierung des Materials angepasst sind.

2.3 Bildungsmechanismen mesoporös strukturierter Materialien

Um die Entstehung mesoporöser Materialien zu erklären und ihre Synthese zu kontrollieren, ist es notwendig, den Bildungsmechanismus dieser Materialien zu verstehen. Dabei werden hier im folgenden nur die Synthesewege und Bildungsmechanismen besprochen, die für die Bildung der Mesophase von der Verwendung von Amphiphilen und ihren Aggregaten als strukturdirigierende Agenzien (SDAs, engl. **structure directing agents**) ausgehen (z. B. [89, 97, 98]). Neben diesen auch als Endotemplatverfahren⁶ [99] bezeichneten Synthesewegen gibt es auch die Exotemplatverfahren (Grafting), die z. B. mesoporöse Festkörper oder kolloidale Kristalle verwenden [100, 101], um daraus mesoporöses Silica herzustellen⁷. Darüber hinaus gibt es Synthesewege, die von den eben beschriebenen Mechanismen abweichen [102, 103]. Solch eine Synthese wurde 1990 von YANAGISAWA et al. beschrieben. Dabei wurde Kanemit mit Alkyltrimethylammoniumchlorid aufgequollen und anschließend calciniert. Es wurde ein Material mit einer Oberfläche von $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Porengrößen von 2 – 4 nm erhalten. Diese Synthese war die erste, mit der mesoporöse Materialien hergestellt wurden [103]. Obwohl dabei ein Amphiphil zum Einsatz kam, handelt es sich – im engeren Sinne – nicht um ein Templatverfahren, da die bei der Synthese verwendeten Amphiphile nicht die Form vorgeben, sondern die schon vorhandenen Schichtstrukturen voneinander getrennt haben. Ob das Material nach der Calcination seine Schichtstruktur verloren hat – dann hätte das Tensid als Templat gewirkt – scheint nicht ganz ge-

⁶Der Begriff Templat suggeriert, dass das Porensystem eine genaue Nachbildung des Templats ist. Dies ist jedoch nicht immer der Fall.

⁷In diesem Fall ist der Begriff Templat bzw. Nanocasting gerechtfertigt, da es sich tatsächlich um einen Abdruck der vorher vorhandenen Struktur handelt [99].

klärt [104].

Für den Templatmechanismus wurden im Laufe der Zeit mehrere Modelle vorgeschlagen (siehe Übersichtsartikel z.B. Lit. [65, 105–107]). Sie alle gehen davon aus, dass in Gegenwart von Amphiphilen und anorganischen Vorstufen (Precursoren) aus einer Lösung anorganische Mesostrukturen gebildet werden können. Grundlage dafür ist die Tatsache, dass Tenside in der Lage sind, in Lösungen (unter bestimmten Bedingungen) supramolekulare Aggregate mit strukturierten Grenzflächen zu bilden (vgl. Abschnitt 2.1). Die Wirkung der Amphiphile und Aggregate auf den Bildungsmechanismus wurde vielfältig untersucht und interpretiert. Im folgenden werden verschiedene Ansätze und Modelle vorgestellt und diskutiert.

2.3.1 Der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus

In der klassischen Synthese von M41S-Materialien (vgl. Abschnitt 2.2) wird eine Silicaquelle zusammen mit einem Alkyltrimethylammoniumhalogenid und einer Base bei erhöhter Temperatur für mehrere Stunden im Autoklaven umgesetzt [1, 2]. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert und nach dem Waschen im Luftstrom calciniert, um das Tensid zu entfernen. Das so erhaltene Produkt ähnelt in seiner Struktur den schon lange bekannten flüssigkristallinen Tensidaggregaten [108]. Es wurde daher für die Synthese von MCM-41 der Flüssigkristalltemplat-Mechanismus vorgeschlagen. Dabei gab es in den ersten Arbeiten [1, 2] zwei mechanistische Ansätze, um die Bildung zu erklären (siehe Abbildung 2.8).

Weg 1: Die anorganische Vorstufe (hier Silicat-Ionen) immigriert in eine vorliegende hexagonal lyotrope Phase und kondensiert dort im wäss-

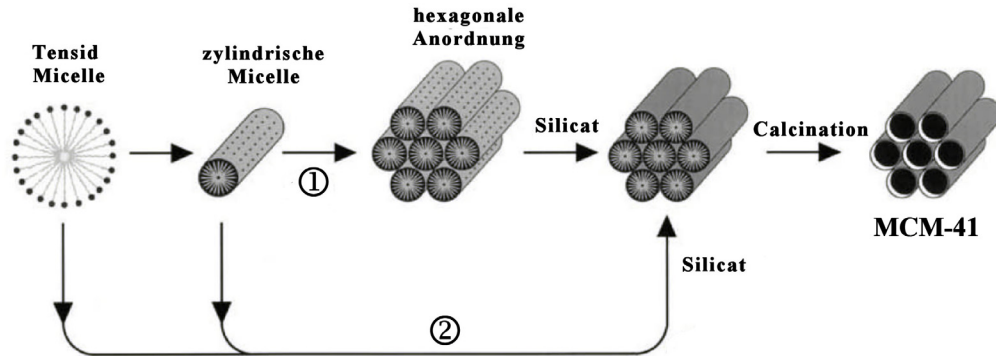


Abbildung 2.8: Mögliche Bildungsmechanismen für M41S-Materialien. Entnommen aus [67].

rigen Teil auf den Außenflächen der Micellen (Weg 1 in Abbildung 2.8).

Weg 2: Nach der Zugabe des anorganischen Precursors arrangiert sich diese gemeinsam mit den Tensiden in einem kooperativen Prozess zu der entsprechenden Mesophase (Weg 2 in Abbildung 2.8).

In beiden Fällen wechselwirken die – entsprechend der gewählten Bedingungen – negativ geladenen Silicavorstufen mit den positiv geladenen Ammonium-Kopfgruppen des Tensids.

Der als Weg 1 vorgeschlagene Mechanismus kann allerdings bei der Original-Synthese von M41S-Materialien – mit der damals vorgeschlagenen Hydrothermalsynthese – nicht stattfinden, da die Tensidkonzentration deutlich unter der *cmc* liegt [109]. Dies wurde auch von BECK et al. in [104] korrigiert. Allerdings kann unter anderen Bedingungen dieser als TLCT (engl. **true liquid crystal template**) vorgeschlagene Mechanismus durchaus auftreten. So konnten ATTARD et al. [110] zeigen, dass sich aus der

flüssigkristallinen Phase einer Polyethylenoxidtensidlösung eine hexagonale Mesophase als Monolith synthetisieren lässt. Somit ist der als TLCT-Mechanismus bezeichnete Weg in bestimmten Fällen durchaus richtig.

Es konnte aber auch beobachtet werden, dass mesostrukturierte Materialien selbst bei Tensidkonzentrationen ausgebildet werden, die so niedrig sind, dass in einer Lösung nur Micellen oder gar nur isolierte Moleküle vorliegen konnten [98, 111]. Die Ausbildung langreichweitiger geordneter Aggregate erfolgt dann erst nach Zugabe der Silica-Quelle (Weg 2 in Abbildung 2.8). Offensichtlich verschiebt die Anwesenheit von Silica-Precursoren die für die Bildung einer flüssigkristallinen Phase notwendige Tensidkonzentration zu niedrigeren Konzentrationen. So hat sich gezeigt, dass die Variation der Konzentration der Silica-Quelle bei gleicher Tensidkonzentration zu unterschiedlichen Phasen führen kann [54].

Dieser zweite Mechanismus zeichnet sich also durch eine kooperative Selbstorganisation von Tensid und Silicaspezies unterhalb der *cmc* aus. Für diesen kooperativen Mechanismus gibt es verschiedene Vorstellungen über die notwendigen Bildungsschritte. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um die Modelle der Silica-ummantelten Tensidstäbchen, der Kondensation von Schichten, des Ladungsausgleichs, der silicatropen Flüssigkristalle und der Cluster von Silicastaßchen.

Silica-ummantelte Tensidstäbchen. Im ersten Ansatz wird davon ausgegangen, dass die Bildung von MCM-41 damit beginnt, dass sich die Silicavorstufen in zwei bis drei Monolagen auf zylindrischen Micellen abscheiden. Diese ordnen sich und bilden dabei eine hexagonale Packung (Abbildung 2.9, Weg 2). Diese wird dann in den folgenden Heiz- und Alterungsschritten durch Kondensation zur MCM-41-Phase [112]. Dieses Konzept wurde auch auf die Bildung von MCM-48 ausgeweitet [113].

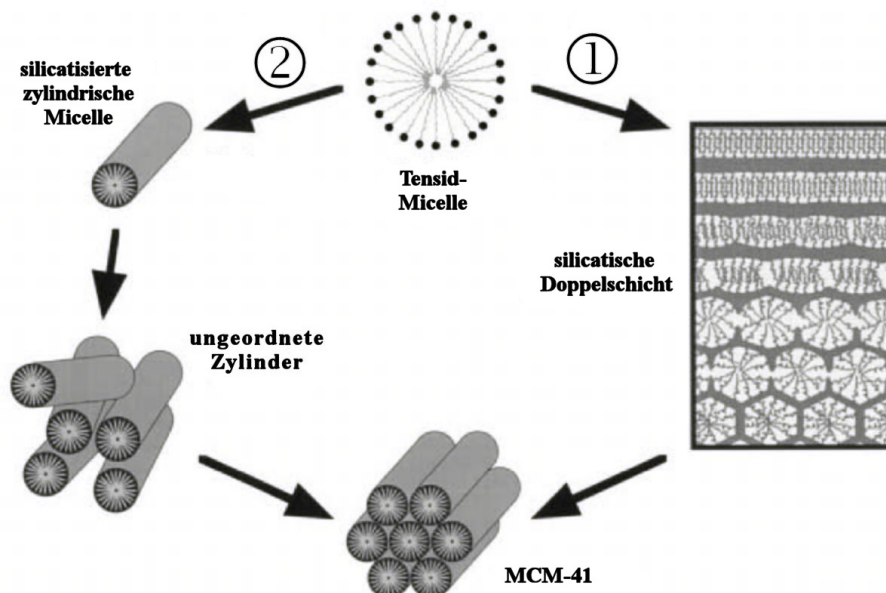


Abbildung 2.9: Zwei weitere mögliche Modelle zur Bildung der hexagonalen Phase. Entnommen aus [67].

Kondensation von Schichten. Anstelle der Silica-ummantelten Tensidstäbchen postulierten STEEL et al. [114] auf der Basis von ^{14}N -NMR-Spektroskopie die Bildung von Schichten aus Silica, zwischen denen die zylindrischen Micellen liegen. Die Silicaschichten können sich dann im Laufe der Reaktion (15 min) falten und bilden so die tensidhaltige hexagonale Phase MCM-41 (Abbildung 2.9, Weg 1). Ist die Tensidkonzentration niedriger, werden die Silicaschichten dicker und eine Faltung wird erschwert. Auf diese Weise wird dann eine lamellare Phase erhalten.

Auch in [88] wird anhand von TEM-Aufnahmen für den Reaktionsmechanismus ein Übergang von einer lamellaren in eine hexagonale Phase angenommen. Dieser kooperative Mechanismus, der über kondensierte Schichten verläuft, ist nicht unumstritten. So wurde er in [89] in Frage gestellt.

Hier wird davon ausgegangen, dass eine ungünstige Aufsicht im TEM auf die Kanäle den Eindruck einer lamellaren Phase erweckt.

Ladungsausgleich. MONNIER et al. [115] und STUCKY et al. [98] gingen von einem Modell aus, bei dem der Ladungsdichteausgleich die treibende Kraft für die Bildung von M41S-Materialien ist. Dabei bildet sich im ersten Schritt durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den anionischen Silica-Spezies und den kationischen Kopfgruppen des Amphiphils eine lamellare Struktur, die auch mittels XRD beobachtet werden konnte. Wenn bei der folgenden Kondensation die Ladungsdichte reduziert wird, führt dies zu einer Krümmung der Schichten, damit die Balance zwischen der Ladungsdichte und den Kopfgruppen erhalten bleibt. Durch diesen Prozess bildet sich dann die hexagonale Mesostruktur (vgl. Abbildung 2.9, Weg 1). Diese Annahme wurde zwar auch mehrfach bestätigt [111, 116], allerdings widerspricht die Arbeit von LINDEN et al. [117] diesen Ergebnissen. Die Arbeitsgruppe konnte in einem Rohrreaktor mit Hilfe einer *in-situ*-XRD-Messung keine lamellare Phase beobachten. Vielmehr wurde schon nach drei Minuten direkt eine hexagonale Phase beobachtet. Auch in [118] konnte die sehr schnelle Einstellung der Mesophase beobachtet werden. Sie fand hier im Bereich von Millisekunden statt.

Silicatrope Flüssigkristalle. Bei Synthesebedingungen, die eine Kondensation der Silica-Spezies verhindern ($\text{pH} \approx 14$), kann ein echter kooperativer Selbstanordnungsprozess stattfinden. FIROUZI et al. [111] konnten mit Hilfe von *in-situ*- ^1H - und ^{29}Si -NMR Spektroskopie sowie Neutronenbeugung zeigen, dass eine ungeordnete micellare Lösung von CTAB sich bei der Zugabe der Silicaquelle in eine hexagonale Phase umwandelt. Dieses Ergebnis ist konsistent zu den Effekten, die bei der Zugabe von Elektrolyten zu micellaren Phasen beobachtet werden [61]. Dabei scheint es nicht notwendig, dass die Silicavorstufen auch kondensieren. Wenn anorga-

nische, nicht-kondensierbare Spezies benutzt werden, bilden sich salzartige Mesophasen [111]. Die Silica-Anionen wechselwirken dabei in Form eines Ionentausches mit den Halogeniden, den Gegenionen der Amphiphile, und formen so eine silicatropen flüssigkristalline Phase (SLC engl. silicatropic liquid crystal), die aus mit Silica überzogenen zylindrischen Micellen besteht (Abbildung 2.10). Diese Phase ähnelt sehr einer typischen lyotropen Phase (vgl. Abbildung 2.9), aber anders als in diesen ist hier die Konzentration des Tensides deutlich geringer und die Silica-Gegenionen sind reaktiv [119]. Ein Erhitzen dieser Phase führt dann durch Kondensation des Silica zu MCM-41.

FIROUZI und Mitarbeiter [111, 119] haben ebenfalls zeigen können, dass neben dem Ladungsausgleich auch die Affinität der Ammoniumkopfgruppe zu hochgeladenen D4R (Doppel-Viererringe $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$) unter den, bei typischen Synthesebedingungen herrschenden, hohen pH-Werten einen wichtigen Einfluss hat. Das geht so weit, dass eine Alkyltrimethylammonium-Tensid-Lösung eine Silica-Lösung, die keine D4R-Anionen enthält, dazu zwingen kann zu reequilibrieren und diese zu bilden. Es wird angenommen, dass dies durch die Ähnlichkeit der berechneten Flächen des D4R-Anions und der Ammoniumkopfgruppe (0.098 nm^2 gegenüber 0.094 nm^2) und der guten Verteilung der Ladungen auf diesen Oberflächen zustande kommt.

Cluster von Silicastäbchen. Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Bildung von MCM-41 durch eine Serie von Vorgängen in homogener Lösung stattfindet. Arbeiten von REGEV [120] zeigen, dass intermediäre Cluster von zylindrischen Micellen auftreten, die mit einer Schicht Silica umgeben sind. Diese Cluster von elongierten Micellen treten auf, bevor es zur Präzipitation kommt. Es wird daher angenommen, dass die Silica-Spezies auf die Oberflächen der Micellen im Cluster diffundieren und

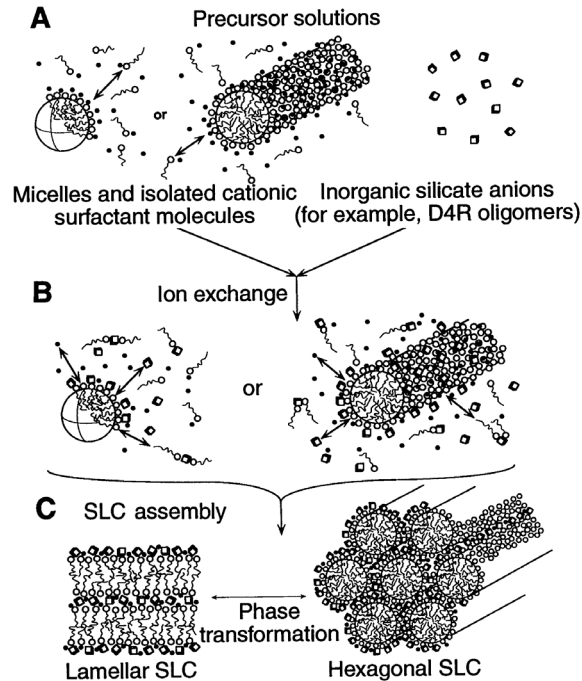


Abbildung 2.10: Bildung einer silicatropen flüssigkristallinen Phase. Entnommen aus [111].

sich dort anlagern. So werden aus diesen elongierten Micell-Clustern von Silica beschichtete Micellen. Die Micell-Cluster dienen also als Keimbildungszentren für die Silicakondensation.

2.3.2 Elektrostatische und andere Arten der Wechselwirkung

Für die verallgemeinerte Beschreibung des Mechanismus, in der eine flüssigkristalline Phase als Templat fungiert, werden elektrostatische Wech-

selwirkungen als wesentlich angesehen. Dieser von HUO und Mitarbeitern [116, 121] entwickelte Mechanismus basiert auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Vorstufe I (engl. inorganic precursor) und der Kopfgruppe des Tensides S (engl. surfactant). Der in Abbildung 2.8 gezeigte Weg 2 – in welchem kationische quartäre Ammoniumtenside und anionische Silica-Spezies wechselwirken – wird mit S^+I^- bezeichnet. Dieses Konzept lässt sich auch auf den Fall ausweiten, bei dem unterhalb des isoelektrischen Punktes von Kieselsäure ($\text{pH} \approx 2$) – also unter sauren Bedingungen – gearbeitet wird. Dabei sind sowohl die Silicatspezies (I^+) als auch die Ammoniumtenside kationisch (S^+). In diesem Fall sind aber die Halogenionen (X^-) an dem Mechanismus beteiligt. Sie dienen dann als Brücken und schwächen die Abstoßung durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen ab.

Die im sauren Medium hergestellten Mesophasen haben aufgrund der unterschiedlichen Fällungsbedingungen und des anders verlaufenden Ladungsausgleiches dickere Porenwände und eine andere Gerüstladung als die im Basischen gebildeten Phasen. Daher können das Amphiphil und das Gegenion bei den im Sauren hergestellten Materialien durch Erhitzen in Ethanol unter Rückfluss entfernt werden. Bei den klassischen Synthesen im basischen Milieu (z. B. MCM-41) ist dies nur möglich, wenn die Extraktion mit saurem Ethanol durchgeführt wird (vgl. Abschnitt 2.4).

Packungsparameter

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Art und Weise, wie sich die Tenside im Material anordnen. HUO et al. [53, 98, 122] verwendeten dafür das Konzept des effektiven Packungsparameters, das schon früher von ISRAELACHVILI für lyotrope Flüssigkristallphasen eingeführt wurde [48] (vgl. Ab-

schnitt 2.1.3). Dieser Packungsparameter wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Die Größe und Konformation der Kopfgruppe [123, 124] sowie die Länge der Alkylketten spielen die wichtigste Rolle. So können die Alkylkette und/oder die Kopfgruppe (bei nicht-ionischen Tensiden) durch veränderte Salzkonzentrationen und Wasserstoffbrücken verknäulen. Diese Kontraktion vermindert – im Falle der nicht-ionischen Amphiphile (s. u.) – den Kontakt und somit die Wechselwirkungen der Ethoxy-Gruppen mit den Silanolgruppen der Wände [125]. Auch eine Kontraktion des Alkylrestes kann die sich bildende Phase verändern. So wurde in [97] gezeigt, dass Kettenlängen von ≤ 6 nicht zu mesoporösen Materialien führen, die Produkte aber umso besser strukturiert werden, je länger der Alkylrest wird. Daneben spielt auch die Anordnung der Ketten auf der Oberfläche des Silica-Materials eine Rolle [126]. Die Betrachtung des Packungsparameters kann dazu benutzt werden, die sich bildenden Phasen und die auftretenden Porendurchmesser vorherzusagen [127, 128].

Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen (s. o.) führen nicht nur zu einer Abschwächung der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen geladenem Tensid (S^+) und der gleichsinnig geladenen Silicaspezies (I^+), sondern sie sind auch in der Lage, Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Amphiphilen I^0 (wie z. B. primären Aminen [129] oder nichtionischen Tensiden) und ungeladenen Silica-Spezies I^0 zu vermitteln, die durch die Hydrolyse des Tetraethylorthosilicas (TEOS) gebildet werden. Diese Materialien erreichen allerdings nicht die hohe langreichweitige Ordnung der Poren, wie die Materialien, die auf dem ionischen Weg synthetisiert werden. Dies liegt an der fehlenden Kontrolle der Packung der Micellen durch die nicht vorhande-

nen langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen. Die erhaltenen Materialien haben aber dickere Wände und damit verbunden eine höhere thermische Stabilität [130].

Die durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Wechselwirkungen erlauben es auch, Tenside mit Polyethylenkopfguppen in der Synthese einzusetzen [131]. Da bei diesen nicht nur die Länge des Alkylrestes, sondern auch die Länge der Kopfgruppe beliebig verändert werden kann, ist es möglich, ohne den Einsatz von Schwellungsagenzien Poren mit Durchmessern bis zu 58 Å zu synthetisieren. Der Weg über die nichtionische Polyethylenoxidkopfguppe (N^0I^0) scheint dabei zu einer besseren Ordnung der Poren zu führen als der neutrale Syntheseweg (S^0I^0); dennoch wird keine langreichweitige Ordnung der hexagonalen Packung erreicht.

Mit der neutralen Syntheseroute können auch mesoporöse Metalloxide hergestellt werden. HUO et al. haben dies durch Anpassung des Ladungsdichtenausgleichs über verschiedene Synthesewege gezeigt [116, 121]. TANEV, PINNAVAIA [129] und BAGSHAW [131] haben auch mesoporöse Metalloxide über die neutralen Routen S^0I^0 oder N^0I^0 synthetisiert; sie haben diese Vorgänge aber mit dem Modell der elektrostatischen Wechselwirkungen beschreiben können.

In allen oben genannten Fällen zeigt es sich, dass das Modell der elektrostatischen Wechselwirkungen zwanglos um Packungsparameter und Wasserstoffbrückenbindungen erweitert werden kann. Es wird deswegen in [105] auch als eine verallgemeinerte Form des LCT-Mechanismus angesehen und erklärt die verschiedenen möglichen Syntheserouten. Daher werden diese nochmal zusammengefasst und in Abbildung 2.11 gezeigt.

Der klassische Fall ist die Wechselwirkung zwischen anionischen Silica-Spezies I^- und kationischen quartären Ammonium-Tensiden S^+ . Dies wird

2.3 Bildungsmechanismen mesoporös strukturierter Materialien

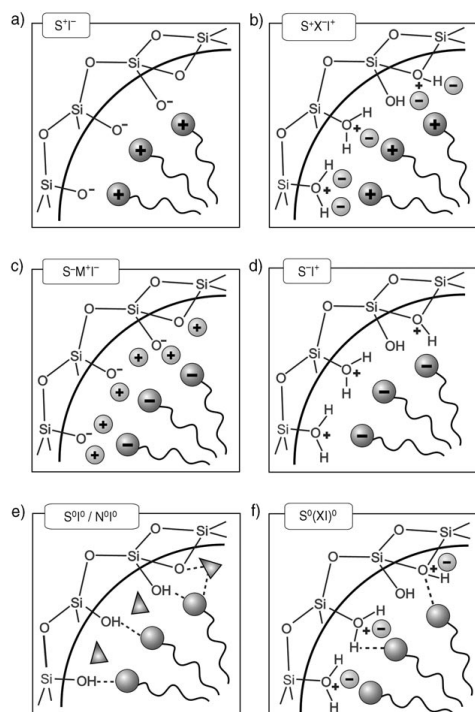


Abbildung 2.11: Die verschiedenen möglichen Syntheserouten mit Tensiden und anorganischen Spezies. Entnommen aus [106].

als S^+I^- -Pfad (Abbildung 2.11a) bezeichnet. Unterhalb des isoelektrischen Punktes, bei dem die Silicaspezies positiv geladen ist, ist es notwendig, für die Wechselwirkung mit den kationischen Tensiden ein Vermittlerion X^- (meist ein Halogenid) zuzugeben. Dieser Weg wird dann als $S^+X^-I^+$ -Pfad (Abbildung 2.11b) bezeichnet. Für den umgekehrten Fall, in dem negativ geladene Amphiphile (z. B. langkettige Alkylphosphate) als SDA zum Einsatz kommen, besteht die Möglichkeit, in basischen Medien zu arbeiten, wobei dann wiederum ein Vermittlerion M^+ zugesetzt werden muss, um die konstruktiven Wechselwirkung mit den ebenfalls negativ geladenen Silicaspezies zu gewährleisten. Dies wird als $S^-M^+I^-$ -Pfad (Abbil-

dung 2.11c) bezeichnet. Im sauren Milieu kommt man ohne Vermittlerion aus ($S^{-}I^{+}$ -Pfad, Abbildung 2.11d). Bei den Pfaden (a-d) sind die dominierenden Wechselwirkungen also elektrostatischer Natur. Die angesprochenen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken (s. o.) kommen beim Einsatz nicht-ionischer Tenside zum Tragen, die entweder mit S^0 (z.B. für ein langkettiges Amin) oder N^0 (z. B. für Polyethylenoxid) abgekürzt werden, wobei die Silicaspezies ungeladen (S^0I^0 -Pfad, Abbildung 2.11e) oder in Form von Ionenpaaren vorliegen kann ($S^0(XI)^0$ -Pfad, Abbildung 2.11f). Dieses Modell ist sehr nützlich, da auch andere Typen von organisch-anorganischen Wechselwirkungen beschrieben werden können.

2.4 Detemplatisieren von mesoporösen Materialien

Mesoporöses Silica-Material enthält nach der Synthese in den Poren die Moleküle des SDA. Um diese zu entfernen, können verschiedene Methoden zum Einsatz kommen. Die Calcination [132,133] ist hierbei die am weitesten verbreitete Methode. Dabei wird das Templat an Luft verbrannt. Diese Methode ist dabei nicht selektiv und verändert auch das Material deutlich: Der Porenradius wird deutlich kleiner und die Silanolgruppen-Dichte auf der Oberfläche nimmt durch Kondensation stark ab. Des weiteren kann es durch Calcinierung zu hohen lokalen Temperaturen sowie zur Wasserbildung kommen. Dies kann die Entstehung von nicht am Gerüst beteiligten Spezies fördern. So wurden beispielsweise nach der Calcinierung in einigen Alumosilicaten nicht zum Gerüst gehörende Aluminiumspezies nachgewiesen [134].

Andere Methoden der Detemplatisierung sind die superkritische Fluid-Extraktion [135] oder die Behandlung mit Ozon [136, 137]. In beiden Fällen bleibt der Porenradius erhalten und das SDA kann vollständig entfernt werden. Eine Methode, um das SDA selektiver zu entfernen, ist die Behandlung von SBA-15 mit Schwefelsäure. Hier ist es möglich den Teil des SDA zu entfernen, der sich in den Mesoporen befindet [95], wobei die Silanolgruppen-Dichte erhalten bleibt. Dies kann durch thermogravimetrische Verfahren nachgewiesen werden [136]. Allerdings sind diese Methoden im Regelfall nicht selektiv und würden somit auch Funktionalisierungen aus organischen Gruppen entfernen.

Eine selektive Methode, mit der nur das Templat aus den Poren entfernt und kovalent gebundene funktionalisierende Gruppen erhalten bleiben, ist die Extraktion mit Lösungsmitteln. Diese ist bei Materialien, die über den $S^+X^-I^+$ bzw. S^0I^0 Mechanismus hergestellt werden, schon mit Ethanol möglich [116, 130]; werden dem Extraktionsmittel kationische Donor-Ionen beigelegt, gelingt die Extraktion auch in anderen Fällen [40, 138]. In den in dieser Arbeit durchgeführten Ansätzen wurde als Donor-Ion das Proton aus zugesetzter Salzsäure angeboten.

2.5 Filme aus mesoporösem Material

Wie schon erwähnt, können mesoporöse Materialien in verschiedenen Morphologien synthetisiert werden. Dünne Filme sind dabei besonders interessant, da ihre Herstellung durch verschiedene Messmethoden *in-situ* beobachtbar ist und sie aufgrund ihrer Struktur eine hohe Integrierbarkeit zeigen. So erlauben dünne Filme mit Dicken im Bereich zwischen 100 - 500 nm

als Sensormaterial einen schnelle Zugang der Analyten zum Material, sie ermöglichen die großflächige Bereitstellung eines Katalysator-Trägers oder auch, im Falle von drug-delivery Systemen, die schnelle Freisetzung von Medikamenten. Des weiteren erlaubt die Synthese von Filmen auch die Stapelung verschiedener Filme mit unterschiedlichen Charakteristika zu Mehrschicht-Systemen.

Im folgenden Abschnitt werden Synthese und Bildungsmechanismus von dünnen Filmen erläutert.

2.5.1 Der EISA-Prozess

Die Herstellung von Filmen kann auf unterschiedliche Art erfolgen:

- Filme können an Grenzflächen zwischen Wasser und Öl [80] oder Wasser und Luft [139, 140] synthetisiert und anschließend auf geeignete Trägermaterialien übertragen werden.
- Filme können aus hydrothermalen Synthesemischungen auf Substraten abgeschieden werden, indem das Trägermaterial als eine Art "Kristallisationskeim" mit in die Reaktionslösung gegeben wird [139, 141].
- Filme können durch Beschichtungen des Trägermaterials mit Synthesegel und anschließendem Verdampfen eines Lösungsmittel hergestellt werden [63].

Die letzt genannte Methode von BRINKER et al. [63] ermöglicht eine sehr schnelle und dennoch kontrollierbare Herstellung von dünnen Filmen. Diese als Evaporation Induced Self-Assembly (EISA) Methode beschriebene Synthese basiert – wie oben erwähnt – auf dem Verdampfen eines flüchtigen Lösungsmittels wie z. B. Ethanol. Sie ist anders als die Präzipitations-

methoden, zu denen die beiden ersten Methoden gezählt werden können, deutlich flexibler.

Das Verdampfen von Alkohol wird dabei in verschiedenen Prozessen ausgenutzt, bei denen nicht nur Filme entstehen können. Beispiele dafür sind: Spin-coating [142–144] und Dip-coating [87, 145–147] von Filmen, Ink-Jet-Printing von Mustern [147] oder die Abscheidung von Partikeln aus einem Aerosol [83]. Am einfachsten kann der EISA-Prozess jedoch anhand des Dip-coatings beschrieben werden, da hier der Reaktionsverlauf mit dem Herausziehen des Trägermaterials aus der Reaktionslösung korreliert werden kann (Abbildung 2.12) [63, 148]. Ein Trägermaterial wird in eine Reaktionslösung getaucht und dann mit kontrollierter Geschwindigkeit herausgezogen. Für die folgende Erklärung wird der Punkt, an dem der Träger die Lösung verlässt, als statisch betrachtet. Die Schichtdicke nimmt dabei von oben (fertiger Film) nach unten (Träger in der Lösung) zu. Das Synthesegel enthält das flüchtige Lösungsmittel (Ethanol), Wasser und Templat (hier CTAB) in einer Konzentration unterhalb der *cmc* sowie den Silica-Precursor. Wird der Träger aus der Lösung gezogen, läuft ein Teil des Synthesegels von ihm ab. Im nächsten Schritt verdunstet das Lösungsmittel aus dem anhaftenden Synthesegel und die Schichtdicke nimmt weiter ab. Dadurch erhöht sich die Konzentration des Templats in der verbleibenden Lösung auf dem Film. Lag die Konzentration des Templats am Anfang noch weit unterhalb der *cmc*, so steigt sie im Laufe der Reaktion bzw. des Herausziehens des Trägers erst über die *cmc* und im folgenden auch über die Grenze, bei der sich dann lyotrope Phasen bilden. Der EISA-Prozess ist daher vergleichbar mit dem TLCT-Mechanismus, wie er von ATTARD et al. [110] beschrieben wurde (vgl. Abschnitt 2.3.1 auf Seite 25). Anschaulich kann der Prozess als eine Reaktionskoordinate innerhalb eines Phasendiagramms betrachtet werden. In Abbildung 2.3 auf Seite 16 entspricht der

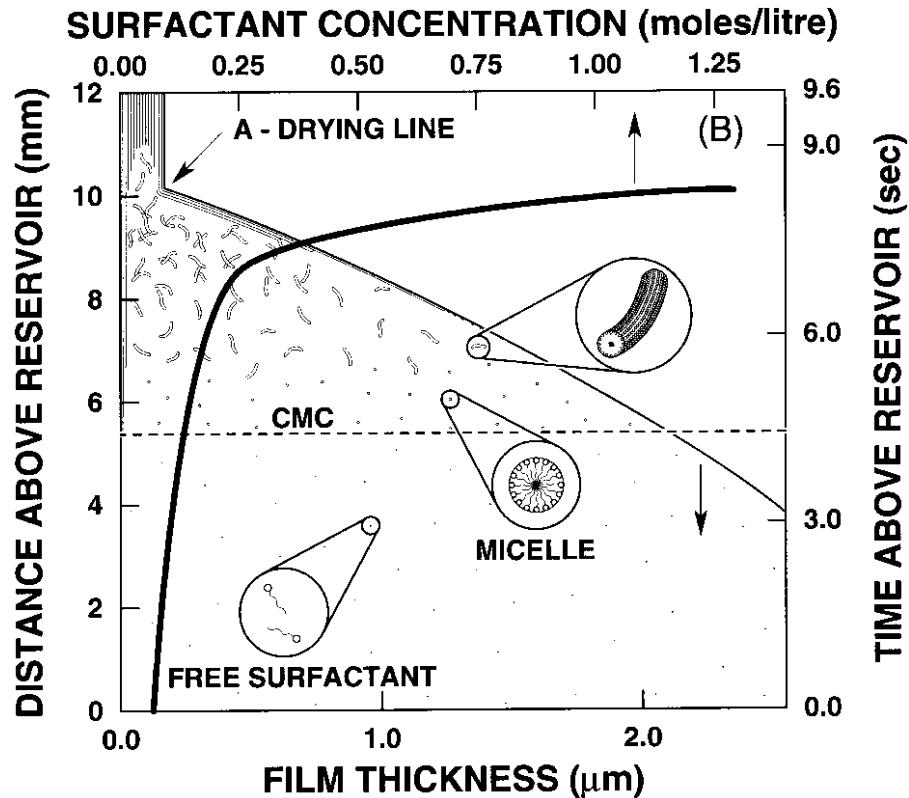


Abbildung 2.12: Ein statisches Profil des Verlaufs der Schichtdicke beim Dip-Coating. Nach [145], entnommen aus [63].

Verlauf des EISA-Prozesses einem Verlauf auf einer horizontalen Linie von links nach rechts.

Die durch den EISA-Prozess erhaltenen Filme sind, abhängig von der Ziehgeschwindigkeit, mit der der Träger aus dem Synthesegel gezogen wird, sehr dünn (etwa 1 μm). Dies hat den Vorteil, dass die Ordnung der erhaltenen Poren und das Porensystem selbst sehr homogen sind, da die Dicke der Filme erheblich diese Ordnung beeinflusst [142,149]. Der Grund dafür ist,

dass der Trocknungsprozess zusammen mit der Kondensation der anorganischen Spezies einen entscheidenden Effekt auf den Selbstanordnungsprozess hat. Das Verdampfen des Lösungsmittel führt (s. o.) zu einer Erhöhung der Konzentrationen der Precursoren und des Templates. Wenn der Lösungsmitteltransport nicht gleichmäßig in der Probe erfolgt, dann kann es zu Konzentrationsgradienten kommen. Dies führt innerhalb des Films zu Bereichen mit erhöhter oder gesenkter Reaktivität und einer Ungleichverteilung des Templats. Der Transport von Lösungsmittel, z. B. Ethanol, ist in dünnen Filmen schnell. Daher ist die Zeit, die der Alkohol braucht, um durch den Film zu diffundieren, kürzer als die durchschnittliche Zeit, die die Kondensation zu einem Gel braucht. Ist der Film aber deutlich dicker (z. B. 1 mm), dann steigt die Zeit, die der Alkohol für die Diffusion benötigt und erreicht die Zeit, die auch für die Kondensation benötigt wird. Im Fall eines dicken Films kann es also passieren, dass die Kondensation schneller als die Diffusion wird. Der Film trocknet und das Lösungsmittel wird im Film eingeschlossen. Dies führt dann zu Konzentrationsgradienten und unterschiedlichen Mesophasen innerhalb des Films.

3 Eigenschaften der Azobenzol-gruppe

Das charakteristische Strukturelement der Azoverbindungen ist die sogenannte Azogruppe ($R-N=N-R'$). Bekannt sind Azoverbindungen als Farbstoffe, wobei nicht alle Azoverbindungen farbig sind. So ist Azomethan als aliphatische Azoverbindung im Gegensatz zu Azobenzol farblos. Der Grund liegt darin, dass die Farbigeit erst durch Konjugation mit Doppelbindungen wie im Azobenzol ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$, **1** Abbildung 3.1), erreicht wird. Eine weitere Funktion der Substituenten an der Azogruppe ist die Stabilisierung. Da elementarer Stickstoff N_2 mit seiner Dreifachbindung energetisch um 528 kJ/mol günstiger ist als die $R-N=N-R'$ -Bindung, bestimmt die Bindungsstärke zwischen der Azogruppe und den Resten die Stabilität der Verbindung. Azobenzol **1** (Siedetemperatur 297 °C) wird durch ein π -System mit seinen mesomeren Wechselwirkungen stabilisiert. Aber auch induktive Wechselwirkungen wie ein $-I$ -Effekt können, wie im Fall des ebenfalls sehr stabilen Difluor-Diazin **2**, die Azogruppe stabilisieren [150]. Diese Effekte gelten nicht für die explosive unterdisalpetrige Säure **3**, das oberhalb von 0 °C instabile Dikalium-azo-bissulfat **4** oder das nur bei tiefen Temperaturen stabile Diimid **5**.

Zur Zeit werden viele unterschiedliche Anwendungen von Azoverbindungen

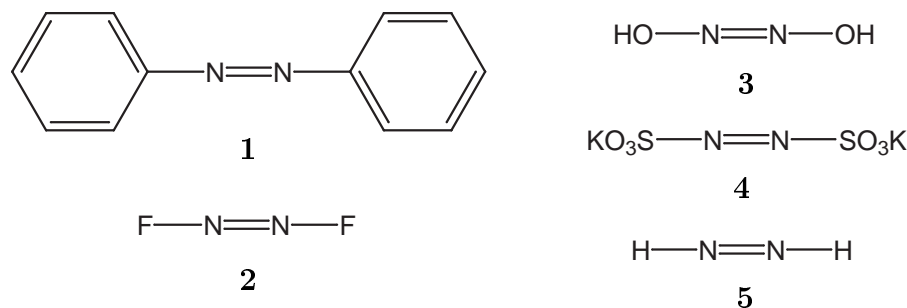


Abbildung 3.1: Beispiele für Azoverbindungen unterschiedlicher Stabilität.

– insbesondere von Azobenzol – intensiv erforscht. Beispiele sind die Herstellung von periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) [106, 151, 152], das Tuning von Flüssigkristallen [153–155] oder der Einsatz als molekularer Schalter für kontrollierten Massetransport [11, 12, 156, 157]. Die Ursache für dieses Interesse liegt in den verschiedenen Möglichkeiten der Interaktion begründet, die die Azogruppe auf molekularer Ebene eingehen kann. Neben der Farbigkeit der Azoverbindungen, die sich durch die Größe des konjugierten π -Elektronensystems einstellen lassen, ist dies insbesondere die Möglichkeit, Aggregate über elektronische Wechselwirkungen der π -Elektronen zu bilden, sogenanntes $\pi - \pi$ -stacking [158]; weiterhin besteht die Möglichkeit, die Struktur des Moleküls über die Konformation der Azogruppe (*cis* \longleftrightarrow *trans*) zu ändern. Dieser Mechanismus findet sich vergleichbar in der Natur bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Retinal. Hier findet allerdings keine Isomerisierung einer Azo-Gruppe, sondern die einer C–C-Doppelbindung statt. Dabei wird eine lichtinduzierte Konformationsänderung des assoziierten Proteins initiiert. Die Strukturänderung löst dann eine Kaskade enzymatischer Prozesse aus, die schließlich zu einem neuronalen Signal führt [159, 160].

Diese beiden möglichen Prozesse, die *cis-trans*-Isomerisierung und die Bildung von Aggregaten, führen zu verschiedenen Effekten, die sich leicht durch UV-vis-Spektroskopie beobachten lassen. Im folgenden Abschnitt sollen diese Effekte und ihre Grundlagen kurz erläutert werden.

In UV-vis-Spektren von Azobenzolen finden sich drei verschiedene Banden (Abbildung 3.2). Die intensivste Bande im Spektrum wird von einem $\pi - \pi^*$ -Übergang verursacht. Da an diesem Übergang die π -Elektronen des Phenylrings beteiligt sind, wird die Lage des Übergangs stark vom Charakter der Substituenten an den Ringen beeinflusst; so liegt dieser Übergang bei 316 nm für das unsubstituierte Azobenzol, im Fall von *trans*-4,4'-Dialkoxyazobenzolen liegt er bei 358 nm.

Bei 435 – 455 nm liegt der symmetrieverbotene $n - \pi^*$ -Übergang, der für die Farbigkeit verantwortlich ist. Die Lage dieser Bande wird durch die aromatischen Reste an der Azobindung bestimmt, der Einfluss der Substituenten an den Aromaten ist dagegen vernachlässigbar. Die dritte Bande, die im Spektrum bei kurzen Wellenlängen zu finden ist (bei etwa 240 nm), kann einem Übergang von π -Elektronen in den Phenylringen zugeordnet werden. Um ihn von dem intensiveren $\pi - \pi^*$ -Übergang zu unterscheiden, wird er als $\phi - \phi^*$ -Übergang bezeichnet [161].

3.1 Aggregate amphiphiler Azofarbstoffe

Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften von amphiphilen Azofarbstoffen in dünnen LANGMUIR-BLODGETT-Filmen (LB-Filme) und Lösungen [56, 162–165], sowie in verschiedenen Silica-Materialien [8, 166–168]

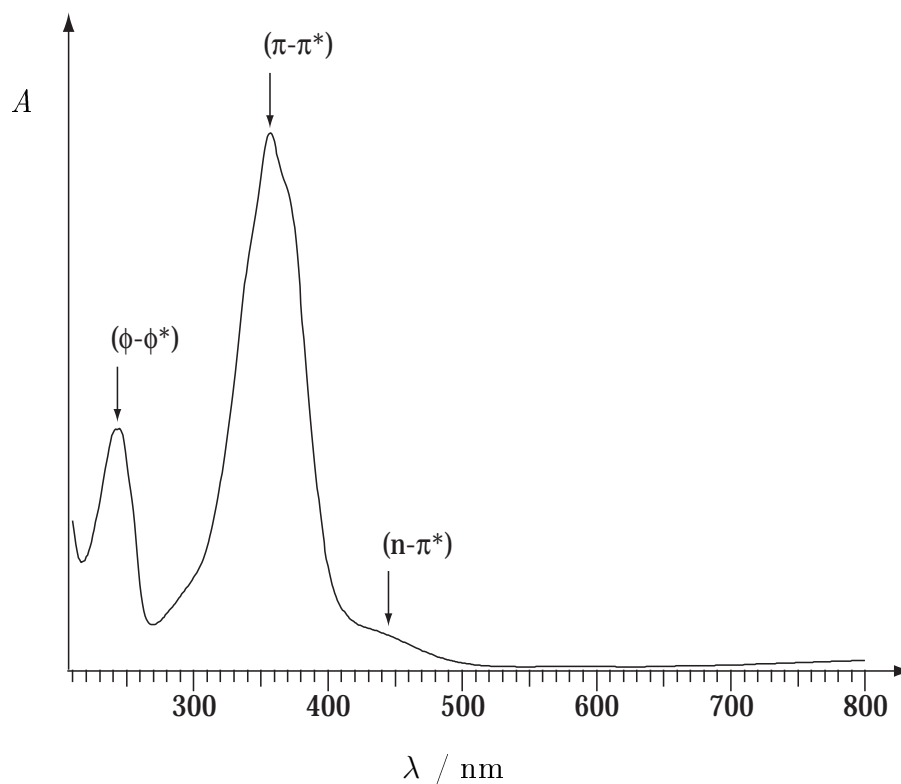


Abbildung 3.2: UV-vis Spektrum eines *trans*-4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung. Entnommen aus [8].

haben gezeigt, dass die Absorptionsspektren von der Aggregation der Farbstoffmoleküle beeinflusst werden.

In verdünnten ethanolischen Lösungen liegen die Azotenside aufgrund ihres fehlenden permanenten Dipolmomentes isoliert vor. Vergleicht man das Absorptionsverhalten dieser Lösung (Abbildung 3.3) mit dem einer wässrigen Lösung oder eines Azotensid-Silica-Komposites, so zeigen sich deutliche Veränderungen, die auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden können.

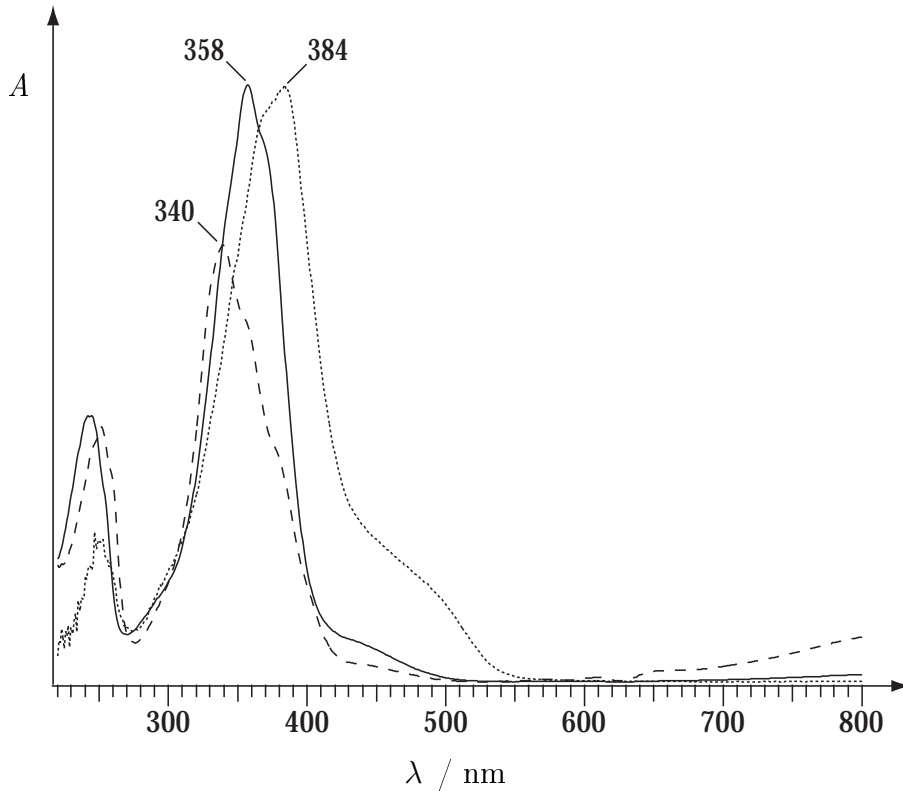


Abbildung 3.3: UV-vis-Spektren eines Azotensides gelöst in Ethanol (durchgezogene Linie), in Wasser (gestrichelte Linie) und in einem Silica-Komposit (gepunktete Linie). Entnommen aus [8].

Der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf spektroskopische Eigenschaften wurde von FRENKEL untersucht [169]. Das daraus resultierende Modell der FRENKEL-Excitonen wurde von DAVYDOV auf organische Moleküle ausgeweitet [170]. Eine Vereinfachung dieser Theorie von KASHA und MCRAE [171–173] macht es möglich, eine Reihe von spektroskopischen Beobachtungen an Aggregaten von Farbstoffmolekülen mit Hilfe der Molekül-Excitonen-Theorie zu deuten. Im folgenden wird auf die Herleitung dieses Konzeptes verzichtet. Übersichten finden sich in [8,

10].

Die Anwendung dieses Konzeptes auf die in Abbildung 3.3 gezeigten Verschiebungen des π - π^* -Übergangs werden im folgenden erklärt. Dabei wird angenommen, dass die Tensidmoleküle innerhalb von Lösungen oder Kompositen geordnet vorliegen. Dabei können sich Doppel- bzw. Monoschichten der Tensidmoleküle (Abbildung 3.8) ausbilden. Unter diesen Umständen kann auf die folgende Gleichung 3.1 (aus [8, 10]) zur Erklärung zurückgegriffen werden.

$$\Delta E_{\text{Aggregat}} \approx \Delta E_{\text{Monomer}} + 2 \cdot \frac{N-1}{N} \cdot \frac{\mu^2}{DR^3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \alpha). \quad (3.1)$$

Dabei ist α der Neigungswinkel (vgl. Abbildung 3.8) und N die Zahl der Tensidmoleküle. Diese Zahl wird als sehr groß angenommen, so dass $(N-1)/N = 1$ gilt. Für das Übergangsdipolmoment μ kann ein Wert von 6.0 Debye angenommen werden, wie er von GLAUE für verschiedene Azotenside bestimmt wurde [10]. D ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums – für diese kann die des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot (\text{Vm})^{-1}$) eingesetzt werden. R entspricht dem Abstand der Punktdipole, also dem der Chromophorenzentren. Dieser Abstand ergibt sich durch $R = d/\sin \alpha$ aus dem Packungsabstand d der Moleküle. Das entspricht dem VAN-DER-WAALS-Abstand von 3.6 Å, der aus Kristallstrukturanalysen bestimmt werden kann [174].

Aus der Gleichung mit der beschriebenen Näherung resultiert ein einfacher Zusammenhang zwischen der Anordnung der Farbstoffmoleküle und der Verschiebung der Absorptionsbande. Die so berechnete Abhängigkeit der Bandenverschiebung vom Neigungswinkel ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Im Fall einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums ist die Gleichung nicht eindeutig, meist kann dies allerdings durch komplementäre Methoden

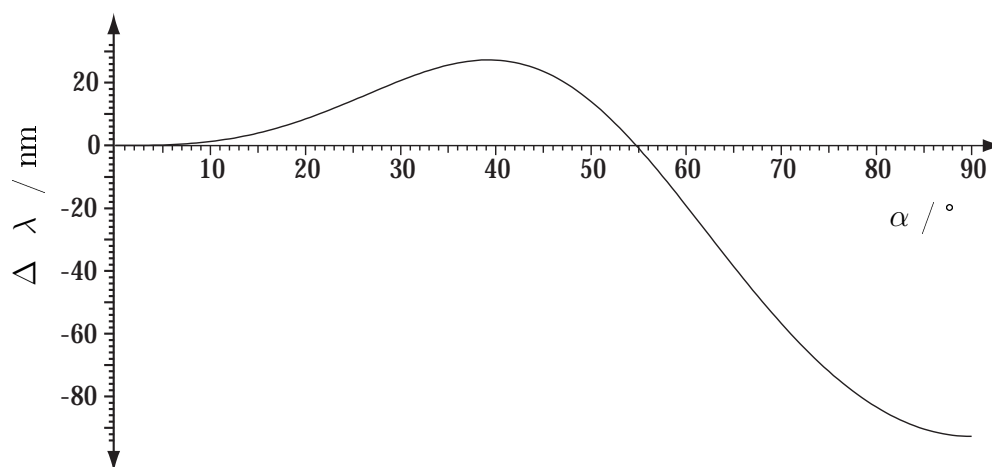


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums und dem Neigungswinkel α von Azobenzol-Chromophoren. Entnommen aus [8].

(z. B. Röntgenanalysen) geometrisch gelöst werden.

3.2 *cis-trans*-Isomerisierung

Eine weitere, spektroskopisch beobachtbare Veränderung, ist die Strukturänderung des Azobenzolmoleküls durch die *cis-trans*-Isomerisierung. Die beiden Isomere unterscheiden sich dabei in vielerlei Hinsicht: Der augenscheinlichste Unterschied ist die veränderte Struktur. Beträgt der Abstand zwischen den *para*-ständigen Kohlenstoffatomen C4 und C4' im *trans*-Azobenzol 9.0 Å [174, 175], ist er im *cis*-Isomer nur noch 5.5 Å lang [175, 176] (Abbildung 3.5). Damit einhergehend ändert sich auch die Intensität und die Lage der im UV-vis-Spektrum zu beobachtenden Banden. Durch die veränderte lokale Symmetrie der Azobenzoleinheit von C_{2h} in der *trans*-Form zu C_{2v} in der *cis*-Form ist der $n - \pi^*$ -Übergang in

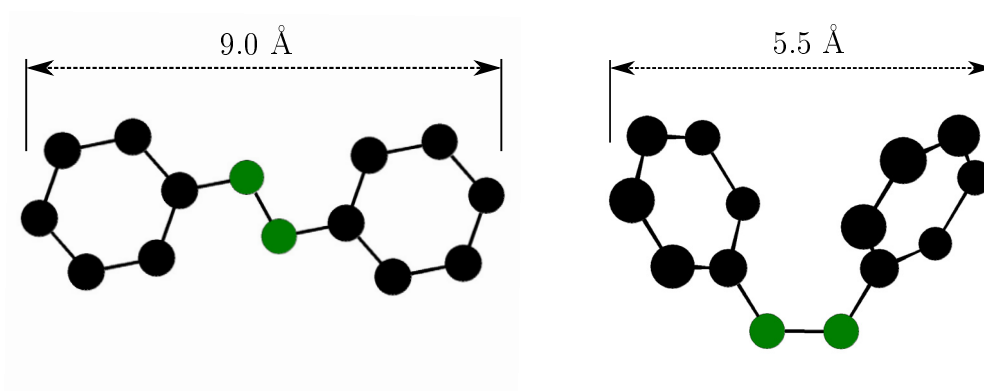


Abbildung 3.5: Darstellung des *trans*- und *cis*-Isomers des Azobenzols.

der *cis*-Form nicht mehr symmetrieverboten und die $n - \pi^*$ -Bande wird deutlich intensiver. Gleichzeitig wird eine Abschwächung und Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen der $\pi - \pi^*$ -Bande beobachtet (Abbildung 3.6).

Die photochemische Isomerisierung von der thermisch stabileren *trans*-Form in die photochemisch stabilere *cis*-Form erfolgt durch die Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge des $\pi - \pi^*$ -Übergangs. Der Übergang selbst braucht in Lösung nur Picosekunden und resultiert, bei anhaltender Bestrahlung, in einem photostationären Zustand, der ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren enthält [177,178]. Die entsprechende Rückreaktion erfolgt entweder durch Einstrahlung mit längerwelligem Licht in den $n - \pi^*$ -Übergang oder thermisch durch die als Dunkelreaktion bezeichnete Variante. Diese folgt dabei einer Kinetik 1. Ordnung und ist bei Raumtemperatur langsam, wird jedoch durch Wärme deutlich beschleunigt.

Für den Mechanismus der *cis-trans*-Isomerisierung gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten: Inversion [179,180] oder Rotation [181,182] (Abbildung 3.7). Beim Inversionsprozess dreht sich der Phenylring innerhalb der Molekül-

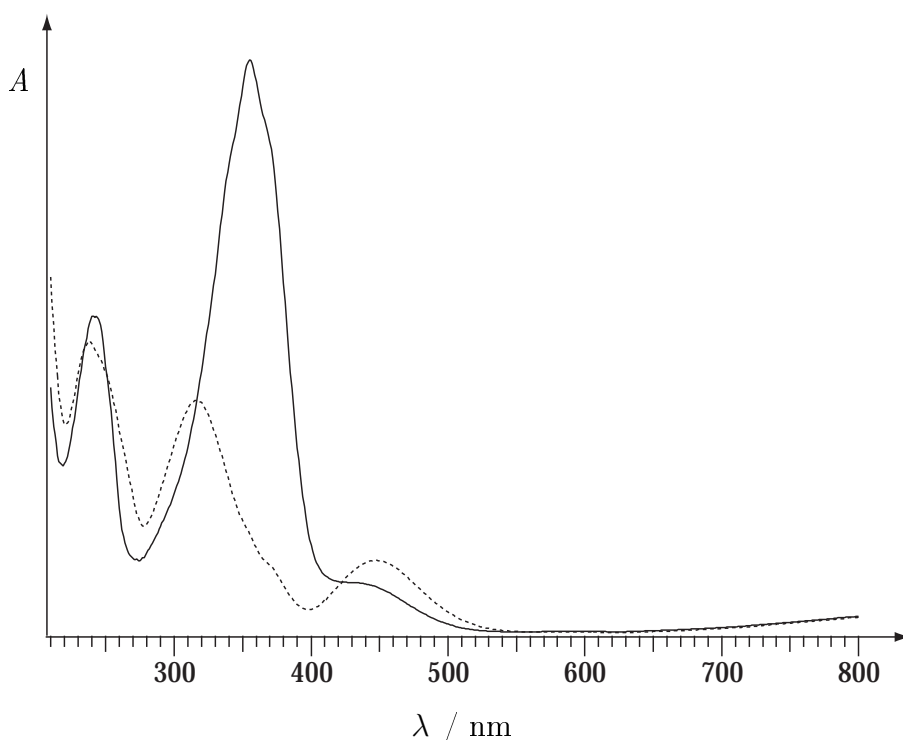


Abbildung 3.6: UV-vis-Spektrum des *trans*- (durchgezogene Linie) bzw. *cis*-Isomers (gestrichelte Linie) eines *trans*-4,4'-Dialkoxyazobenzols in ethanolischer Lösung. Entnommen aus [8].

ebene um etwa 120° um das Stickstoffatom. Dadurch wird an dem Stickstoffatom ein semilinearer Übergangszustand durchlaufen. In diesem ist das Stickstoffatom formal *sp*-hybridisiert. Die Azogruppe bleibt während des ganzen Vorganges planar. Beim Rotationsprozess dreht sich der Phenylring um 180° um die N=N-Doppelbindung, dabei durchläuft die Azogruppe einen nicht planaren Übergangszustand; aber auch hier ist das Stickstoffatom in einem semilinearen Übergangszustand. Diese Rotation ist allerdings nur möglich, wenn die Doppelbindung geschwächt und damit frei drehbar ist. Durch das Einstrahlen von UV-Licht wird ein Elek-

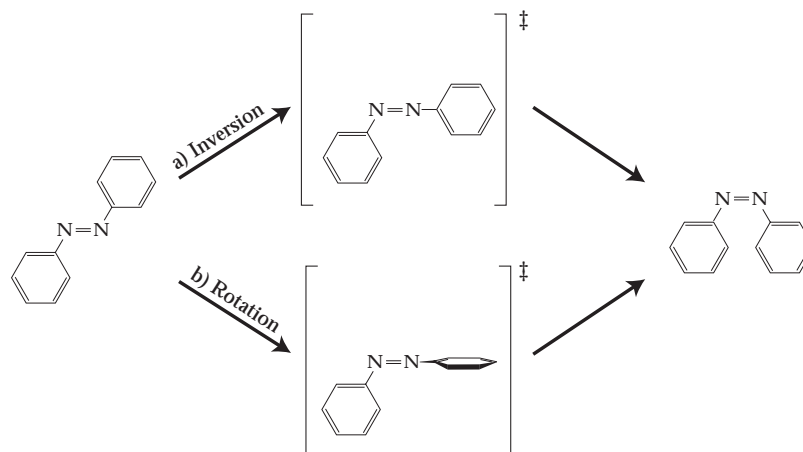


Abbildung 3.7: Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung. a) der Inversions- und b) der Rotationsmechanismus. Entnommen aus [8].

tron in einen antibindenden π^* -Zustand anregt. Theoretisch könnten auch beide Phenylringe an der Isomerisierung beteiligt sein, sie müssten dann beide *sp*-hybridisiert sein. *Ab-initio*-Rechnungen postulieren für einen solchen Übergangszustand sehr hohe Aktivierungsenergien [183, 184], daher kann dieser Mechanismus ausgeschlossen werden. Nach welchem Mechanismus die Isomerisierung tatsächlich abläuft, wird immer noch kontrovers diskutiert. Da bei den Ethylenanaloga – den Stilbenen – der Rotationsmechanismus als gesichert gilt, wurde der Inversionsmechanismus für Azobenzole lange in Frage gestellt. RAU und Mitarbeiter [185, 186] zeigten aber durch die photochemische Isomerisierung von cyclischen Azobenzolderivaten, die aufgrund sterischer Hinderung keine Rotation durchführen können, dass ein Inversionsmechanismus stattfindet. Rechnungen von MONTI et al. [187], die die potentielle Energie der zwei möglichen Reaktionswege betrachteten, zeigten, dass die Inversion der bevorzugte Weg ist. Daraus entwickelte sich ein Konzept, das für unterschiedlich angeregte Zustände des Azobenzols unterschiedliche Mechanismen für die Isomerisierung vor-

sieht. Der Mechanismus ist danach von der verwendeten Wellenlänge abhängig und sieht einen Inversionsprozess bei Anregung aus dem $^1[n - \pi^*]$ -Zustand (Abbildung 3.7 a) und einen Rotationsprozess bei Anregung aus dem $^1[\pi - \pi^*]$ -Zustand (Abbildung 3.7 b) vor [185–187]. Neuere Rechnungen widersprechen diesen Ergebnissen [188–192]. Sie besagen, dass nur der Rotationsmechanismus abläuft und Inversion nur bei konformativ fixierten Systemen als Reaktionsmechanismus in Frage kommt [193]. Eine weitere Untersuchung von RAU und Mitarbeitern [194] kommt zu dem Schluss, dass der $^1[\pi - \pi^*]$ -Zustand abgebaut wird zu einem $^1[n - \pi^*]$ -Zustand und dass aus diesem dann die Isomerisierung über den Rotationsmechanismus stattfindet.

Die Kinetik der *cis-trans*-Isomerisierung folgt – wie schon erwähnt – einer Kinetik 1. Ordnung. Dabei ist die Quantenausbeute sehr hoch und es gibt keine konkurrierenden Reaktionen [195, 196]. Allerdings hat die Umgebung bzw. die Matrix, in der sich das Azobenzol befindet, einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik [197–199]. So beobachteten UEDA et al., dass die Isomerisierung in einem durch Sol-Gel-Technik hergestellten Film aus porösem Glas am Anfang schneller abläuft und mit der Zeit langsamer wird [200]. Als Grund dafür werden *cis*-Isomere gesehen, die aufgrund räumlicher Enge nicht vollständig isomerisieren können und daher unter Spannung stehen [201, 202]. Sie reagieren daher schneller, um diese Restspannung abbauen zu können. Andere *cis*-Isomere werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Azobenzol und den Silanolgruppen der Wände oder anderen elektrostatischen Wechselwirkungen an der Isomerisierung gehindert [199, 200]. Dadurch kann die spätere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen oder elektronischen Wechselwirkungen führen dabei auch zu einer Blauverschiebung der $n - \pi^*$ -Bande [203, 204]. Neben der Hinderung der Rückre-

aktion und der Restspannung kann aber auch beobachtet werden, dass der Anteil an *cis*-Isomer im photostationären Zustand in manchen Materialien geringer ist [205]. Dies wird auf den Raumbedarf für die Isomerisierung zurückgeführt [200]. So braucht nach Lit. [206] Azobenzol dafür ein freies Volumen von 127 \AA^3 . Wird Azobenzol an Oberflächen adsorbiert, kann man beobachten, dass der verbotene $n - \pi^*$ -Übergang intensiver wird. Dies kann durch die Störung der Geometrie des Moleküls erklärt werden [204]. Diese Störung führt zu einer Mischung der verbotenen n -Orbitale mit den erlaubten π^* -Orbitalen; daher kann das Verhältnis der Intensitäten der beiden Banden ($n - \pi^*$ und $\pi - \pi^*$) dazu verwendet werden, die Störung im System zu beschreiben [204].

3.3 Schaltbare Azotensid-Silica-Komposite

Im folgenden Abschnitt werden die meoporösen Verbindungen behandelt, in denen Azobenzol-haltige Moleküle die Funktion eines Schalters übernehmen.

3.3.1 *H*- und *J*-Aggregate

Werden in der Synthese von mesostrukturierten Materialien SDAs verwendet, die eine Azobenzol-Einheit enthalten, treten als Produkte bevorzugt lamellare Strukturen auf [8–10]. Diese ähneln nicht nur den lyotropen [57], sondern auch den kristallinen Phasen der verwendeten Amphiphile [207]. Die Anordnung dieser speziellen Tenside in den erhaltenen Materialien weist einige Besonderheiten auf.

Durch den Einbau der Azobenzolgruppe in den unpolaren Rest der Alkylammoniumverbindungen wird der Packungsparameter (siehe auch Abschnitt 2.1.3) des Tensides vergrößert. Bedingt durch die Verringerung der Grenzflächenkrümmung werden lamellare Strukturen bevorzugt. Darüber hinaus spielen aber auch die Wechselwirkungen der Azobenzoleinheiten untereinander eine wichtige Rolle (siehe auch Abschnitt 3.1), die ebenfalls zur Bildung eines lamellar strukturierten Materials führt. Diese Komposite zeigen die Möglichkeit, die Anordnung der Azotenside innerhalb des Materials zu schalten bzw. zu verändern. OGAWA et al. haben Azotenside, die den in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen vergleichbar sind, in Magadiit intercalliert [208]. Sie konnten dabei beobachten, dass sich der Abstand der Schichten durch Bestrahlung mit UV-Licht verändern lässt. Dieser Effekt ist auf die unterschiedliche Länge der Moleküle zwischen ihrer *trans*- und ihrer *cis*-Form zurückzuführen. GLAUE und MUSOLF konnten zeigen, dass unterschiedlichen Aggregationsformen von Azotenside über den Aufbau dieser und über den Dampfdruck von verschiedenen Alkoholen eingestellt werden können [8, 10].

Für die Anordnung der Amphiphile in den Schichten gibt es zwei Möglichkeiten:

- Doppelschicht oder *J*-Aggregat (Abbildung 3.8a). In diesem Aggregat sind die Azotenside in zwei Schichten angeordnet. Diese weisen dann einen kleinen Winkel α auf.
- Monoschicht oder *H*-Aggregat (Abbildung 3.8b). In der Monoschicht sind die Azotenside interdigital (sich durchdringend) angeordnet. Sie weisen dabei einen größeren Winkel α auf.

Beide Aggregationsformen bieten den Azobenzol-Einheiten Möglichkeiten zu $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen. Sie können durch röntgenographische und

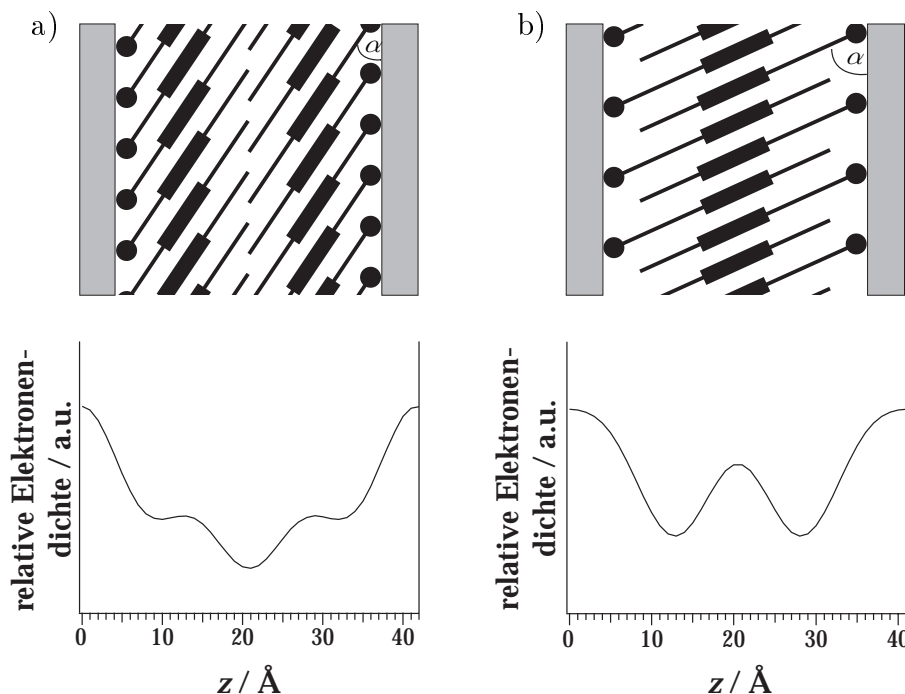


Abbildung 3.8: Die zwei möglichen Aggregationsformen des Azotensides in lamellar strukturierten Silica-Materialien. a) ein *J*-Aggregat b) ein *H*-Aggregat. Darunter sind die daraus resultierenden Elektronendichteverteilungen senkrecht zu den Schichten gezeigt wie sie aus Intensitäten der $00l$ -Reflexe berechnet wurden. Entnommen aus [8].

spektroskopische Untersuchungen voneinander unterschieden werden. In Röntgenbeugungsmessungen kann, aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichteverläufe senkrecht zu den Schichten (Abbildung 3.8) eine unterschiedliche Intensitätsverteilung der Reflexe (Abbildung 3.9) detektiert werden. Darüber hinaus führt der veränderte Schichtabstand zu deutlichen Unterschieden in der Lage der Reflexe im Beugungsdiagramm.

Die Bildung eines *H*- oder *J*-Aggregates lässt sich schon während der Synthese über die Struktur des ionischen Azotensides steuern. So bilden Azo-

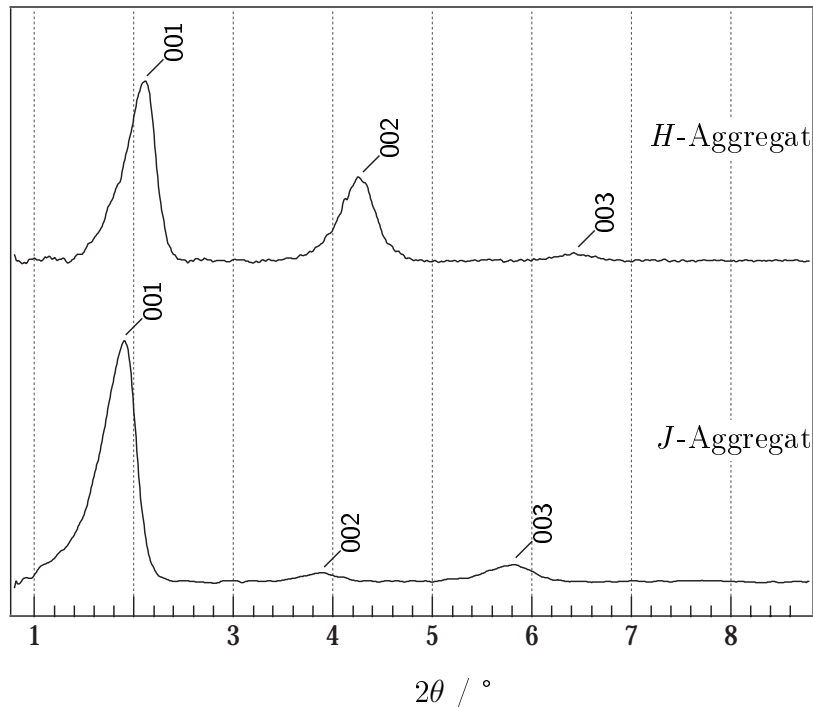


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramme eines lamellaren Silica-Komposit-Materials mit den Azotensidmolekülen in einem *H*-Aggregat (oben) bzw. in einem *J*-Aggregat (unten). Entnommen aus [8].

tenside der Form $C_x\text{Azo}C_y\text{TMABr}$ dann *J*-Aggregate, wenn $x \geq y$ und *H*-Aggregate, wenn $x < y$ [10, 209]. Somit ist nicht nur die Länge des einzelnen Tensides für den Schichtabstand verantwortlich, sondern auch dessen Aufbau.

Die Möglichkeit zur *cis-trans*-Isomerisierung der Azotensidmoleküle hängt von der Aggregationsform ab: *H*-Aggregate zeigen nach Bestrahlung mit UV-Licht bei Raumtemperatur im photostationären Zustand nur einen *cis*-Anteil von maximal 30 %, wohingegen in einem *J*-Aggregat ein *cis*-Anteil von ungefähr 50 % erreicht werden kann. [10, 209]. In beiden Fällen ist

ein vollständige Isomerisierung nicht möglich. Der Grund dafür findet sich in den dichten Packungen der Tenside. Hier haben die einzelnen Moleküle für die Isomerisierung nicht den nötigen Platz (vgl. Abschnitt 3.2). Besonders im *H*-Aggregat ist die *cis-trans*-Isomerisierung durch den geringen Freiraum behindert. Dies ist auch für andere azobenzolhaltige-Moleküle in *H*-Aggregaten beobachtet worden [210].

Neben der Verwendung verschiedener Azotenside bei der Synthese gibt es auch die Möglichkeit, die Aggregation nachträglich zu verändern, sie zu 'schalten'. So lässt sich der Abstand der Silica-Schichten d durch den Einsatz von Alkoholdampf von 49 Å in einem *J*-Aggregat auf 43 Å in einem *H*-Aggregat reduzieren und umgekehrt durch Wasserdampf auch reversibel wieder erhöhen [8]. Dieser Effekt ist dabei nicht nur von der Art des verwendeten Alkohols, sondern auch vom eingestellten Partialdruck p abhängig. Abbildung 3.10 zeigt dies am Beispiel von Pentanol an einem C_8AzoC_6TMABr -Silica-Komposit. Somit ist es möglich, den Abstand der Silica-Schichten reversibel zu schalten. Ein anderes Beispiel aus der Literatur verwendet ebenfalls Azobenzol-haltige Moleküle innerhalb eines mesoporösen Materials. Dieses soll im Folgenden dargestellt werden.

3.3.2 Schaltbare Kanäle

BRINKER und Mitarbeiter zeigten 2003 erstmals den Einsatz eines Azobenzol-haltigen Moleküls als Schalter in einem M41S-Material [11–13]. Dazu wurden Filme mit Hilfe des EISA-Prozesses (engl. *evaporation induced self-assembly*; vgl. Abschnitt 2.5.1) aus nicht-ionischem Tensid (Brij 56), TEOS als Silica-Quelle und einem Azobenzol-haltigen Trialkoxysilan hergestellt. Diese Filme haben, wie sich durch Röntgen- und TEM-Analyse zei-

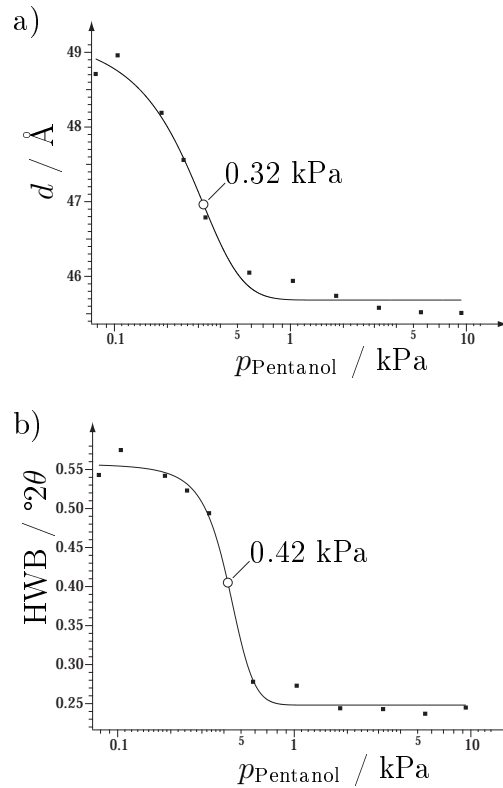


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des Aggregationszustandes einer Azotensid-Schicht in einem lamellaren $\text{C}_8\text{AzoC}_6\text{TMABr}$ -Silica-Komposit vom Dampfdruck des Pentanols. Änderung des a) Schichtabstandes d und der b) Halbwertsbreite HWB des 001 -Reflexes; Wendepunkte der Fit-Funktionen sind markiert. Entnommen aus [8].

gen lässt, die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ und eine Gitterkonstante von $a_0 = 57 \text{ \AA}$. Sie sind also kubisch strukturiert – auch wenn manche der gezeigten Abbildungen zylindrische Poren suggerieren [11–13]. Das Azobenzol-haltige Trialkoxysilan ist nach der Synthese auf der Innenseite der Poren verankert und kann dort durch *cis-trans*-Isomerisierung die lichte Weite der Poren verändern (Abbildung 3.11).

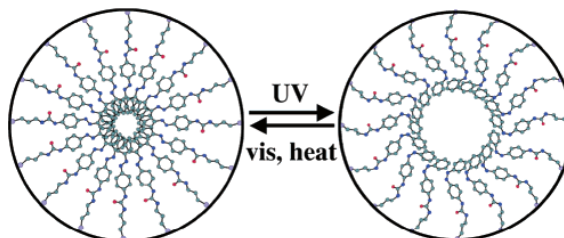


Abbildung 3.11: Schematische Skizze des Schaltvorganges. Entnommen aus [12].

Die so erhaltenen Filme wurden in eine elektrochemische Zelle gebracht und die Diffusion eines Sondenmoleküls durch dessen Redox-reaktion detektiert. BRINKER und Mitarbeiter konnten so deutlich zeigen, dass es möglich ist die Diffusion von Molekülen durch den Einsatz von Azobenzol-haltigen Molekülen zu kontrollieren. Sie stellen damit, neben den Arbeiten von GLAUE und MUSOLF, ein weiteres Komposit-Material dar bei dem Azobenzol-Gruppen als Schalter fungieren können.

4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes stellen ein direktes Abbild seines elektronischen Grundzustandes dar. Das magnetische Verhalten des Stoffes wird dabei durch die magnetische Suszeptibilität charakterisiert. Zur Klärung chemischer Strukturfragen [211,212], z. B. bei der Bestimmung der Valenz von Elementen in gemischtvalenten Verbindungen [213] sowie bei der Interpretation von Phasenübergängen in Festkörpern [214], erlangen magnetische Suszeptibilitätsmessungen und deren Interpretation zunehmend an Bedeutung.

4.1 Grundbegriffe

Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen werden unter Verwendung des nichtrationalen CGS-emu-Systems (franz. centimètre gramme seconde; electromagnetic unit) beschrieben [215]. Tabelle 4.1 gibt die wichtigsten magnetischen Größen und deren Einheiten wieder.

Wenn eine Probe einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{H}^{(ir)}$ ausgesetzt wird, so ergibt sich die magnetische Induktion \mathbf{B} in der Probe aus $\mathbf{H}^{(ir)}$ und einem Beitrag

Tabelle 4.1: Magnetische Größen mit ihren CGS-Einheiten.

Größe	Symbol	CGS-Einheit
Magnetische Feldstärke	$\mathbf{H}^{(ir)}$	Oe (Oersted)
Magnetische Flussdichte	\mathbf{B}	G (Gauß)
Magnetisierung	\mathbf{M}	G
molare Magnetisierung	M_m	G·cm ³ ·mol ⁻¹
magnetisches Dipolmoment	\mathbf{m}	G·cm ³
Volumenssuszeptibilität	$\chi^{(ir)}$	dimensionslos
Molsuszeptibilität	$\chi_m^{(ir)}$	cm ³ ·mol ⁻¹
effektive BOHR-Magnetonzahl	μ_{eff}	dimensionslos

$4\pi\mathbf{M}$, der von der Probe selbst herrührt:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}^{(ir)} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (4.1)$$

\mathbf{M} stellt hierbei die Magnetisierung dar.

Über das Verhältnis von magnetischer Flussdichte und Feldstärke (magnetische Permeabilität) wird die magnetische Volumenssuszeptibilität $\chi^{(ir)}$ betragsmäßig folgendermaßen definiert:

$$\frac{|\mathbf{B}|}{|\mathbf{H}^{(ir)}|} = 1 + 4\pi \left(\frac{|\mathbf{M}|}{|\mathbf{H}^{(ir)}|} \right) = 1 + 4\pi\chi^{(ir)} \quad (4.2)$$

Die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes wird in der Regel nicht bezüglich seines Volumens, sondern seiner molekularen Masse angegeben. Die so genannte Molsuszeptibilität ist dann wie folgt definiert:

$$\chi_m^{(ir)} = \frac{\chi^{(ir)} \cdot M}{\rho} \quad (4.3)$$

M entspricht der molekularen Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] und ρ der Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] der betreffenden Verbindung. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einem SQUID-Magnetometer [216] durchgeführt.

4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die magnetischen Eigenschaften der Materie lassen sich aufgrund der Temperatur- und Magnetfeldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi^{(ir)}$ in verschiedene Gruppen einteilen.

4.2.1 Diamagnetismus

Bei diamagnetischen Proben ist $\chi^{(ir)}$ weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke abhängig. Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Er tritt bei allen Stoffen in Erscheinung, bei denen sich die magnetischen Felder der permanenten atomaren Kreisströme innerhalb jedes Atoms gegenseitig aufheben (Elektronenpaarung). Zusätzliche atomare Ringströme werden durch Induktion beim Einschalten des Magnetfeldes hervorgerufen. Die Richtung des induzierten Magnetfeldes ist der Stromrichtung in der Spule entgegengesetzt (LENZsche Regel), der Wert für $\chi^{(ir)}$ ist daher negativ ($\chi^{(ir)} < 0$). In inhomogenen Magnetfeldern erfahren diamagnetische Stoffe Kräfte in Richtung abnehmender Feldstärke.

4.2.2 Paramagnetismus

$\chi^{(ir)}$ ist temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der Magnetfeldstärke. Die permanenten magnetischen Momente erfahren im Magnetfeld eine derartige Ausrichtung, dass ihre Richtung mit der des felderzeugenden Spulenstroms übereinstimmt. Diese Ausrichtung erzeugt eine zusätzliche magnetische Induktion parallel zum angelegten Magnetfeld; der Wert für die Suszeptibilität $\chi^{(ir)}$ ist daher positiv ($\chi^{(ir)} > 0$). Paramagnetische Stoffe erfahren in inhomogenen Magnetfeldern Kräfte in Richtung wachsender Feldstärke. Häufig kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch das CURIE-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi^{(ir)} = \frac{C}{T} \quad (4.4)$$

C = CURIE-Konstante

T = absolute Temperatur

Paramagnetisches Verhalten kann auf ungepaarte Elektronen zurückgeführt werden. Bei den Lanthanidverbindungen kann oftmals die Anzahl der ungepaarten 4f-Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität über das im folgenden beschriebene Verfahren ermittelt werden.

Experimentell wird die so genannte effektive BOHR-Magnetonenzahl μ_{eff} bestimmt:

$$\mu_{\text{eff, exp}} = 2.828 \sqrt{\chi_m^{(ir)} T} \quad (4.5)$$

Ist der RUSSEL-SAUNDERS-Term $^{2S+1}L_J$ für den Grundzustand des entsprechenden Lanthanidions bekannt, so kann μ_{eff} unter Verwendung der

Quantenzahlen S , L und J mit der HUNDSchen Formel

$$\mu_{\text{eff, theo}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (4.6)$$

bei bekanntem LANDÉ-Faktor g_J

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.7)$$

berechnet werden.

4.2.3 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus

$\chi^{(ir)}$ ist **temperatur- und feldstärkeabhängig**. Dies ist immer der Fall, wenn hinreichend starke Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten auftreten. Diese Wechselwirkung hat unterhalb einer Ordnungstemperatur eine spontane Ausrichtung aller Momente entweder parallel (Ferromagnetismus) oder antiparallel zueinander (Ferri- und Antiferromagnetismus) zur Folge. Komplizierte und frustrierte Spinstrukturen seien hier nicht weiter behandelt.

Ferromagnetismus

Unterhalb einer bestimmten Temperatur T_C , der ferromagnetischen CURIE-Temperatur, sind alle permanenten magnetischen Momente weitgehend parallel ausgerichtet. Oberhalb von T_C folgt die Suszeptibilität der Beziehung

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_C} \quad (4.8)$$

Θ_C = paramagnetische CURIE-Temperatur

und zeigt paramagnetisches Verhalten an. Eisen, Cobalt und Nickel sind klassische Beispiele für ferromagnetische Stoffe.

Ferrimagnetismus

Die permanenten magnetischen Momente sind paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von verschiedener Größe. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Einige Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite (MFe_2O_4 , $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}$, etc.), Lanthanid-Eisen-Granate ($Ln_3Fe_5O_{12}$) sowie Lanthanid-Perowskite ($LnMO_3$, $M =$ dreiwertige Metallkationen). Die starke Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit ähnelt der des Ferromagnetismus.

Antiferromagnetismus

Die permanenten magnetischen Momente unterliegen unterhalb einer bestimmten Temperatur T_N , der antiferromagnetischen NÉEL-Temperatur, einer antiparallelen Ausrichtung. MnO und MnF_2 sind Beispiele für antiferromagnetische Stoffe. Oberhalb von T_N gehorcht die Suszeptibilität der folgenden Beziehung:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_N} \quad (4.9)$$

Θ_N = paramagnetische NÉEL-Temperatur

Sie zeigt paramagnetisches Verhalten an. Unterhalb von T_N sinkt der Wert für $\chi^{(ir)}$ mit fallender Temperatur.

4.3 Interpretation magnetischer Suszeptibilitätsmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität lässt sich im einfachsten Falle durch das CURIE-Gesetz (vgl. Gleichung (4.4)) beschreiben. Wäre dieses Gesetz streng gültig, so müsste die effektive BOHR-Magnetonzahl μ_{eff} temperaturunabhängig sein. Im allgemeinen Fall ist μ_{eff} aber temperaturabhängig, d. h. das CURIEsche Gesetz ist nur eine Näherung für das temperaturabhängige magnetische Verhalten von paramagnetischen Stoffen. Es gibt mehrere physikalische Phänomene, die eine Abweichung von dem CURIEschen Gesetz begründen können. Diese werden im Folgenden kurz angesprochen.

4.3.1 Ligandenfeldeffekte

Die Liganden eines Komplexes beeinflussen den energetischen Grundzustand des Zentralions. Die Symmetrie des Ligandenfeldes führt dabei zu einer Energieaufspaltung, deren Größe durch Art und Anzahl der Liganden, dem Abstand von Liganden zum Zentralteilchen und der Art des Zentralteilchens bestimmt wird. Während der Symmetrieaspekt durch die Kristallfeldtheorie von BETHE [217] vollständig verstanden ist, stellt die Vorhersage der durch das Ligandenfeld bewirkten Energieaufspaltung bei Vorgabe eines bestimmten Metall-Ligand-Systems auch heute noch ein großes Problem dar [218]. In der vorliegenden Arbeit brauchen Einflüsse des Ligandenfeldes nicht berücksichtigt zu werden, da das untersuchte Metallkation Gd^{3+} einen kugelsymmetrischen S -Grundzustand hat. Neben Gd^{3+} haben z. B. auch Eu^{2+} , Fe^{3+} und Mn^{2+} einen elektronischen S -Grundzustand. Im

Fälle der Lanthanide mit reinem Spinparamagnetismus wird Gleichung 4.5 (vgl. Abschnitt 4.2.2) zu:

$$\mu_{\text{eff, theo}} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (4.10)$$

mit $g = 2$.

4.3.2 Sättigungseffekte

Wenn bei Messungen im Tieftemperaturbereich die Stärke des äußeren Magnetfeldes in der Größenordnung der thermischen Energie liegt, stellt man fest, dass die Suszeptibilitätswerte mit steigendem Feld kleiner werden. In dem einfachen Fall, dass das magnetische Verhalten allein durch das Grundmultiplett bestimmt wird, lässt sich der Verlauf der Magnetisierung durch die BRILLOUIN-Funktion [219] beschreiben:

$$M_m = M_m^\infty \cdot B_J(\alpha) \quad (4.11)$$

M_m = Molmagnetisierung

M_m^∞ = maximal mögliche Molmagnetisierung

mit

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \alpha \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \quad (4.12)$$

wobei

$$\alpha = \frac{Jg_J B \mu_B}{k_B T}, \quad \mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad \text{und} \quad M_m^\infty = N_A J g_J \mu_B \quad \text{sind.}$$

N_A	=	AVOGADRO-Konstante
k_B	=	BOLTZMANN-Konstante
J	=	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
μ_B	=	BOHRsches Magneton
e	=	Elementarladung
m_e	=	Elektronenmasse
h	=	PLANCKsches Wirkungsquantum

Um Sättigungseffekte auszuschließen, müssen die magnetischen Messungen bei möglichst niedrigen Feldstärken vorgenommen werden. Dabei darf keine Feldstärkeabhängigkeit beobachtet werden.

4.4 Kooperative magnetische Effekte

Die Wechselwirkungen zwischen zwei paramagnetischen Zentren beruhen sowohl auf magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (MDD) [220] als auch auf Austauschwechselwirkungen [221] elektronischer Natur. Die MDD-Wechselwirkung wird durch das auf einen Dipol wirkende Magnetfeld eines anderen paramagnetischen Zentrums hervorgerufen. Die Austauschwechselwirkung ist vergleichbar mit der Wechselwirkung zwischen Elektronen in einem Atom (vergleichbar mit der RUSSELL-SAUNDERS-Aufspaltung). Die Austauschwechselwirkung ist im Allgemeinen stärker als die MDD-Wechselwirkung. Beide Wechselwirkungen sind aber von dem Abstand der interagierenden Zentren abhängig, wobei die Austauschwechselwirkung mit zunehmenden Abstand vergleichsweise stärker abnimmt. Da zur Parame-

trisierung der kooperativen magnetischen Effekte keine einheitliche Theorie existiert, ist man auf Modellvorstellungen angewiesen, die in der Regel nur auf spezielle Situationen anwendbar sind. Nachfolgend werden die in der vorliegenden Arbeit verwandten Modelle der Austauschwechselwirkung (Spin-Spin-Austauschkopplung) vorgestellt.

4.4.1 Austauschwechselwirkung in polynuklearen Einheiten

Ausgangspunkt stellt hierbei zumeist das HEISENBERG-Modell [222–224] dar, das sich direkt vom HEITLER-LONDON-Modell [225] des H_2 -Moleküls ableitet. Die Behandlung des betrachteten Problems erfolgt analog: Zunächst wird die Differenz zwischen der Gesamtenergie des Systems und der Energie zweier isolierter H-Atome im Grundzustand definiert. Unter Voraussetzung isotroper Wechselwirkung und der Beschreibung der Elektronenfunktionen als $1s$ -Funktionen ergeben sich für das Molekül zwei Eigenfunktionen, die sich bezüglich der Vertauschungssymmetrie der Elektronen voneinander unterscheiden. Die Zweielektronenlösungen lassen sich als Produkt von Spinkoordinaten und Bahnkonfigurationen beschreiben, wobei aus der symmetrischen Eigenfunktion ein Singulett ($S = 0$), aus den antisymmetrischen Eigenfunktionen ein Triplett-Zustand ($S = 1$) resultiert. Diese Korrelation von Orbitalsymmetrie und Spinausrichtung ist im HEISENBERG-Modell äquivalent zu einer effektiven Spin-Spin-Kopplung der Orbitale der beiden paramagnetischen Zentren. Die effektive Spin-Spin-Austauschkopplung wird durch den Term $-2J_{\text{ex},12}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$ repräsentiert. $J_{\text{ex},12}$ steht hierbei für den Austauschparameter zwischen den Teilchen 1 und 2, die der Hälfte der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand entspricht.

Der Austauschoperator (HEISENBERG-Operator) \hat{H}_{ex} nimmt in seiner allgemeinen Form folgende Gestalt an:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j} J_{\text{ex},ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (4.13)$$

wobei $\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}$ gilt und vorausgesetzt wird, dass alle Elektronen dasselbe Wechselwirkungspotential erfahren. Gleichung 4.13 vereinfacht sich zu Gleichung 4.14, wenn alle magnetisch aktiven Zentren äquivalent sind und nur die Wechselwirkung zwischen einer Sorte von Nachbarn berücksichtigt wird:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (4.14)$$

Im allgemeinen Fall einer polynuklearen Einheit aus n äquivalenten Zentren ergibt sich für die Molsuszeptibilität [219]:

$$\chi_m^{(ir)} = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T} \cdot \frac{g^2}{n} \cdot \frac{\sum_{S'} S'(S'+1)(2S'+1)\Omega(S')e^{-\frac{E(S')}{k_B T}}}{\sum_{S'} (2S'+1)\Omega(S')e^{-\frac{E(S')}{k_B T}}} \quad (4.15)$$

mit

$$E(S') = -\frac{zJ_{\text{ex}}}{n-1} [S'(S'+1) - nS(S+1)] \quad \text{und} \quad \Omega(S') = \omega(S') - \omega(S'+1)$$

- S' = Spinquantenzahl der gekoppelten Zustände
 n = Anzahl der in Wechselwirkung stehenden Zentren
 z = Zahl der nächsten Nachbarn eines Zentrums
 J_{ex} = Austauschparameter (Hälfte der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand)
 $\Omega(S')$ = Häufigkeit, mit der ein Zustand S' vorkommt
 $\omega(S')$ = Koeffizient von $X^{S'}$ in der Entwicklung $(x^S + x^{S-1} + \dots + x^{-S})^n$

Dinukleare Einheit

Die magnetische Suszeptibilität einer dinuklearen Gd^{3+} -Einheit mit $S_1 = S_2 = 7/2$ lässt sich nach Gleichung 4.15 wie folgt beschreiben:

$$\chi_m^{(ir)} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \cdot \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad (4.16)$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex}}}{k_B T}.$$

Der HEISENBERG-Operator lautet für diesen Fall:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (4.17)$$

Das Vorzeichen von J_{ex} gibt hierbei die Art der Wechselwirkung an. Bei $J_{\text{ex}} > 0$ handelt es sich um eine ferromagnetische, bei $J_{\text{ex}} < 0$ um eine antiferromagnetische Wechselwirkung.

Tetranukleare Einheit (Tetraeder)

Es wird ein Tetraeder aus vier Gd^{3+} -Ionen betrachtet. Da jedes Gadoliniumion mit jedem in Wechselwirkung steht, lautet der HEISENBERG-Operator (vgl. Gleichung 4.14):

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \left(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 \right) \quad (4.18)$$

Aus Gleichung 4.15 ergibt sich für diesen Tetraederfall mit $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 7/2$ für die Molsuszeptibilität:

$$\chi_m^{(ir)} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \cdot \frac{21e^{2x} + 155e^{6x} + 532e^{12x} + 1260e^{20x} + 2365e^{30x}}{16 + 126e^{2x} + 310e^{6x} + 532e^{12x} + 756e^{20x} + 946e^{30x}} \cdot \frac{+3731e^{42x} + 5040e^{56x} + 5712e^{72x} + 5985e^{90x} + 5775e^{110x}}{+1066e^{42x} + 1080e^{56x} + 952e^{72x} + 798e^{90x} + 630e^{110x}} \cdot \frac{+5060e^{132x} + 3900e^{156x} + 2457e^{182x} + 1015e^{210x}}{+460e^{132x} + 300e^{156x} + 162e^{182x} + 58e^{210x}} \quad (4.19)$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex}}}{k_B T}.$$

4.4.2 Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells

Bei Verbindungen, bei denen zwischen polynuklearen Einheiten Austauschwechselwirkungen auftreten, muss man sich eines Modelles behelfen, bei

dem diese Wechselwirkungen berücksichtigt werden können. Man unterscheidet zwischen einer intramolekularen Wechselwirkung in den polynuklearen Einheiten ($J_{\text{ex,intra}}$) und einer intermolekularen zwischen den polynuklearen Einheiten ($J_{\text{ex,inter}}$). Die intramolekulare Wechselwirkung wird nach Abschnitt 4.4.1 gemäß Gleichung 4.13 beschrieben, die intermolekulare nach der Molekularfeldnäherung [226] theoretisch behandelt. Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich dabei nach Gleichung 4.20:

$$\left(\chi_m^{(ir)}\right)^{-1} = \left(\chi_m'^{(ir)}\right)^{-1} - \lambda \quad (4.20)$$

mit der Molekularfeldkonstanten:

$$\lambda = \frac{2zJ_{\text{ex,inter}}}{N_A g^2 \mu_B^2} \quad (4.21)$$

wobei z die Anzahl der Nachbarn und $J_{\text{ex,inter}}$ der intermolekulare Austauschparameter ist.

Im Falle einer intramolekularen Wechselwirkung in einer dimeren Gd^{3+} - Gd^{3+} -Einheit, die von einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen dimeren Einheiten überlagert wird, ist die Suszeptibilität $\chi_m'^{(ir)}$ in Gleichung 4.20 aufgrund des HEISENBERG-Operators $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex,intra}}\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ durch Gleichung 4.22 gegeben:

$$\chi_m'^{(ir)} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad (4.22)$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex,intra}}}{k_B T}.$$

Hierbei ist $J_{\text{ex,intra}}$ der intramolekulare Austauschparameter.

Teil II

Experimenteller Teil

5 Analytische Methoden

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten verwendeten analytischen Verfahren dargestellt. Standardverfahren wie z.B. die Stickstoffadsorptionsisotherme werden dabei nur kurz behandelt.

5.1 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR, engl. **n**uclear **m**agnetic resonance) ist eine der wichtigsten spektroskopischen Methoden in der Chemie. Dabei werden Atomkerne als Sonden benutzt, um Informationen über ihre magnetischen Eigenschaften "abzufragen". Die "Frage" ist ein Hochfrequenz-Impuls, als "Antwort" wird ein Hochfrequenz-Signal im von Mega- bis Gigahertzbereich erhalten. Die Informationen, die dabei in Erfahrung gebracht werden, sind in erster Linie von der chemischen Umgebung abhängig. Diese wird durch die benachbarten Kerne, aber auch durch Lösungsmittelleffekte bestimmt.

Atomkerne, die eine ungerade Anzahl Protonen oder Neutronen haben, besitzen einen Kernspin. Kerne, die keinen Spin besitzen, können mit der NMR-Spektroskopie nicht gemessen werden. In einem äußeren Magnetfeld

und der daraus resultierenden Kraftflussdichte¹ können sich die magnetischen Kernmomente unterschiedlich orientieren und besitzen eine unterschiedliche Energie. Dies wird als ZEEMAN-Effekt bezeichnet. Die Energiedifferenz der unterschiedlichen Niveaus lässt sich über die LARMOR-Frequenz beschreiben:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = h\nu_L \quad (5.1)$$

Wird Energie in Form von Radiofrequenzimpulsen mit gleicher Frequenz wie die LARMOR-Frequenz in das System eingestrahlt (Resonanzbedingung), so wird eine Kopplung der Kernspins beobachtet, und es kommt zu einer Gesamtmagnetisierung. Diese zerfällt mit der Zeit (Spin-Gitter-Relaxation) und verursacht eine Wechsellspannung, die durch eine Spule gemessen werden kann. Sie wird als freier Induktionszerfall (FID, engl. **f**ree **i**nduction **d**ecay) bezeichnet. Der FID enthält Information über die chemische Umgebung der Kerne, da die LARMOR-Frequenz für die einzelnen Kerne in unterschiedlichen chemischen Umgebungen unterschiedlich groß ist. Damit ist auch die Resonanzbedingung bei unterschiedlichen Frequenzen erfüllt.

Um die so bei der Messung erhaltenen Signale auszuwerten, bedient man sich der Technik der Fourier-Transformation. Dabei handelt es sich um eine mathematische Methode, die die Darstellung eines Datensatzes von Paaren physikalischer Variablen – wie z.B. der Zeit t und der Frequenz ν – ineinander umrechnet. Auf diese Weise werden die bekannten NMR-Spektren erhalten.

Die Spektren enthalten als wichtigste Angabe die sogenannte chemische Verschiebung eines Kerns. Sie ist als Unterschied zwischen der gefunde-

¹Die Begriffe und Größen werden in der Literatur häufig synonym verwandt.

nen Resonanzfrequenz und der eines Vergleichskerns definiert. Für Protonen wird als Vergleich häufig Tetramethylsilan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) verwendet. Die chemische Verschiebung wird auf der sogenannten δ -Skala angegeben.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^{-6} \quad (5.2)$$

Hier ist ν_0 die Resonanzfrequenz der Vergleichssubstanz. Die δ -Skala hat den Vorteil, unabhängig von der verwendeten Feldstärke zu sein. Die Frequenz selbst hängt jedoch vom eingesetzten Feld ab.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen ^1H -NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover auf einem 400-MHz-Spektrometer der Firma Bruker gemessen.

5.2 Röntgenanalyse

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von mikro- und mesostrukturierten Materialien ist die Röntgen-Pulverdiffraktometrie [227–229]. Sie wird häufig dazu verwendet, bekannte Strukturen zu identifizieren und deren Gitterkonstanten zu bestimmen. Die Daten, die aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie erhalten werden können, kann man allerdings auch benutzen, um Strukturmodelle unbekannter Verbindungen zu ermitteln [230] oder mit der RIETVELD-Methode bekannte Modelle zu verfeinern [231, 232].

Die Röntgendiffraktometrie benutzt das Phänomen der Beugung eines Röntgenstrahls an periodischen Elektronendichtekontrasten. Im Fall einer kristallinen Probe werden diese Variationen in der Elektronendichte durch die Lage der Atome – und damit verbunden, der Lage der Elektronen – im

Kristallgitter verursacht. Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so lässt sich die Beugung als Reflektion des Strahls an Netzebenen auffassen. Da nun in einem Kristall viele verschiedene solcher Netzebenenscharen vorhanden sind, die jeweils einen festen Netzebenenabstand d voneinander haben, kommt es zu Überlagerungen und Interferenzen der gebeugten Strahlen. Dies führt zur BRAGGSchen-Gleichung:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5.3)$$

Dabei ist d der Netzebenenabstand, θ der Beugungswinkel, λ die Wellenlänge des Röntgenlichtes und n eine ganze Zahl. Demgemäß hängt der Beugungswinkel θ nur von den d -Werten der verschiedenen beugenden Netzebenenscharen ab, die wiederum direkt mit der Geometrie der Elementarzelle, bzw. der des Gitters, zusammenhängen.

Mesostrukturierte Komposite zeigen – im Gegensatz zu Kristallen – zwar eine Fernordnung, aber keine langreichweitige Ordnung. Die Atome und Moleküle im amorphen Material liegen nicht auf definierten Positionen. Hingegen besitzen die Poren in diesem Material eine regelmäßige Abfolge. Dies führt ebenfalls zu periodischen Elektronendichtekontrasten, aus denen die an solchen Materialien beobachteten Beugungsreflexe resultieren. Da diese jedoch die Fernordnung der Poren betreffen, die durch große Abstandswerte, also große d -Werte, beschrieben werden, treten Beugungserscheinungen nur bei kleinen Winkeln 2θ auf.

In beiden Fällen lässt sich aus der BRAGGSchen Gleichung 5.3 ein Zusammenhang zwischen den Netzebenenscharen, die durch die MILLERSchen Indices (hkl) beschrieben werden, den Winkeln des gebeugten Röntgenstrahls und den Gitterkonstanten herstellen. Dabei gilt z. B. für Strukturen

mit kubischer Symmetrie:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5.4)$$

und für solche, die im hexagonalen Kristallsystem kristallisieren:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} \cdot \left[\frac{3}{4} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c} \right)^2 \cdot l^2 \right] \quad (5.5)$$

Weist eine Struktur nur in einer Richtung eine kristallographische Periodizität auf, bei schichtförmig aufgebauten Verbindungen z. B. in c -Richtung, so gilt:

$$c = l \cdot d_{00l} \quad (5.6)$$

In dieser Arbeit sind verschiedene Röntgeneräte eingesetzt worden, die sich vor allem durch ihre Geometrie unterscheiden. Für pulverförmige Proben ist dabei ein STOE StadiP-Diffraktometer, bei dem in Transmission gemessen wird, zum Einsatz gekommen. Als Röntgenquelle wurde eine Kupferanode mit einer Wellenlänge der $K\alpha_1$ Strahlung von 1.540598 Å eingesetzt. Der Monochromator war ein gebogener Germanium-(111)-Kristall, der Detektor ein linearer PSD (engl. **p**osition **s**ensitiv **d**etector). Das zweite Gerät, welches zur röntgenographischen Analyse der Monolithe und Filme eingesetzt wurde, war ein STOE Diffraktometer mit einem $\theta - \theta$ -Goniometer in BRAGG-BRENTANO-Geometrie. Bei diesem wurde nicht in Transmission, sondern in Reflexion, mit variabler Divergenzblende und einem Graphit-Sekundärmonochromator gemessen. Das Messsignal wurde an diesem Gerät mit einem Szintillationszähler aufgenommen.

Aufgrund der Tatsache, dass Filme aus mesoporösem Material einen anisotropen Aufbau haben können, besonders wenn es sich, wie hier angestrebt,

um ein hexagonales Porensystem mit einer Vorzugsrichtung handelt, können die Diffraktogramme nicht mit den klassischen Analyseverfahren der Pulverdiffraktometrie vollständig beschrieben werden. Es liegt bei solchen Filmen aber andererseits auch nicht eine Strukturierung vor, die mit einem Einkristall vergleichbar wäre, da es sich um ein amorphes Material mit einer texturierten Domänenstruktur auf einem Träger handelt. Aus messtechnischer Sicht sind hier Verfahren wie GISAXS (engl. **g**razing **i**ncidence **s**mall **a**ngle **X**-ray scattering), SANS (engl. **s**mall **a**ngle **n**eutron scattering) oder XRR (**X**-ray reflectometry) im Vorteil, wobei mit dem letztgenannten Verfahren lediglich die Schichtdicke und eventuelle Schichtabfolgen ermittelt werden können. Diese Methoden sind aber nur mit immensem Aufwand zu realisieren; daher sollte hier versucht werden, mit den zur Verfügung stehenden Geräten und eingehenden Analysen der Beugungsgeometrie ähnliche Charakterisierungen durchzuführen.

5.3 Festkörper-UV-vis-Spektroskopie

Die Verwendung von amphiphilen Chromophoren als SDA in der Kompositsynthese ermöglicht es, die UV-vis-Spektroskopie als weitere wichtige Analysemethode zu nutzen. Die Messung erfolgte dabei in diffuser Reflexion (Remissionspektroskopie).

Bei Transmissionsmessungen von Lösungen gibt das logarithmische Verhältnis aus der Intensität des in die Probe einfallenden Lichtes I_0 und der Intensität des die Probe verlassenden Lichtes I über das LAMBERT-

BEERSCHE-Gesetz die Absorption A an:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5.7)$$

Bei Messungen in Reflektion lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Liegen ideale, ebene Oberflächen vor, so kommt es zur regulären Reflektion (Spiegelreflektion). Ideale, matte Oberflächen dagegen führen zu diffuser Reflektion. Diese diffuse Reflektion lässt sich wie folgt erklären: Bei der zu untersuchenden Substanz handele es sich um ein Pulver oder um eine Dispersion. Ist der Teilchendurchmesser der Einzelpartikel größer als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, so kann an allen Flächen der Teilchen eine reguläre Reflektion erfolgen. Die einzelnen Flächen wirken quasi als Elementarspiegel, an denen es aufgrund der statistischen Verteilung ihrer Orientierungen unter allen möglichen Winkeln zur Reflektion kommt. Daraus resultieren im Inneren des Materials Mehrfachreflektionen, Beugung und Brechung des Lichtes, so dass es nur diffus vom Material re-emittiert wird. Ist der Teilchendurchmesser der Einzelpartikel dagegen kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, so tritt Streuung auf. Dieser Effekt wird noch weiter verstärkt, wenn Partikelabstände in den Größenordnungen der Teilchengröße vorliegen. Dies führt zu Mehrfachstreuung und zu Interferenz der Streustrahlung, woraus letztlich eine isotrope Streustrahlung resultiert. In der Praxis jedoch treten alle denkbaren Zwischenstufen zwischen regulärer und diffuser Reflektion auf.

Eine Möglichkeit zur Beschreibung dieses Problems bietet die KUBELKA-MUNK-Theorie. Diese wurde 1931 von P.KUBELKA und F. MUNK entwickelt und basiert auf der Erstellung und Lösung einer Gesamtgleichung der Flüsse aller auftretenden Strahlungen. Dabei wird von einer unendlich dicken Probe ausgegangen. Die KUBELKA-MUNK-Funktion ergibt sich dann

zu:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (5.8)$$

Bei R_∞ handelt es sich um die absolute Reflektivität, also um die Gesamtreflektivität einer unendlich dicken Probenschicht.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren kann der Streukoeffizient S als wellenlängenunabhängig angenommen werden, so dass $F(R_\infty)$ proportional zu der Absorption A ist. Unter Einhaltung bestimmter Voraussetzungen kann demnach die durch die KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R_\infty)$ erhaltene "Farbkurve" gleichgesetzt werden mit einem in Transmission gemessenen Absorptionsspektrum. Diese Voraussetzungen sollen im folgenden aufgeführt werden.

Zum einen muss eine diffuse Einstrahlung erfolgen. Dies wird erreicht, wenn die Absorption der Probe schwach im Verhältnis zu ihrer Streuung ist. Aus diesem Grund wird die Probensubstanz mit einem Weiß-Standard verdünnt (hier BaSO_4). So wird die Strahlung gleich beim Eindringen in die Probe diffus, noch bevor sie absorbiert wird.

Zur Erhaltung der KUBELKA-MUNK-Funktion wurde über eine unendliche Schichtdicke integriert. Dies ist praktisch natürlich nicht realisierbar. Es zeigt sich jedoch, dass bei Verwendung von stark streuenden Proben, zum Beispiel Pulvern, eine Schichtdicke von wenigen Millimeter ausreicht.

Des Weiteren darf an der Grenzschicht zwischen Luft und Probe keine übermäßige, reguläre Reflektion auftreten. Dies ist wichtig, da die KUBELKA-MUNK-Theorie davon ausgeht, dass der Anteil diffuser Reflektion deutlich größer ist als der der regulären Reflektion. Bei der Probenpräparation ist deshalb darauf zu achten, dass die Probenoberfläche zwar glatt ist,

aber nicht glänzt. Bei gerichteter Einstrahlung nimmt der Anteil an regulärer Reflektion ebenfalls zu. Diese Fehlerquelle sollte jedoch aufgrund des bei den Messungen verwendeten Probenaufsatzes weitestgehend ausgeschlossen sein. Je größer die Partikel und je höher die Absorption der Probe, desto stärker ist der Anteil an regulärer Reflektion. Auch diese Beeinträchtigung wird durch Verdünnung mit einem Weiß-Standard minimiert.

Ebenfalls muss die Probe homogen sein und darf nicht fluoreszieren. Da die KUBELKA-MUNK-Theorie absolute Reflektionswerte erfordert, das verwendete Spektrometer jedoch eventuell nicht die gesamte diffuse Reflektion erfasst, ist es unvermeidlich, einen Weiß-Standard als Referenzprobe zu verwenden, dessen absolute Reflektivität gleich eins gesetzt wird. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten BaSO_4 sind MgO und PTFE (Spectralon) häufig zu diesem Zweck eingesetzte Materialien.

Das eingesetzte UV-vis-Spektrometer war ein Cary 5E der Firma VARIAN. Es hatte als Zusatzeinrichtung einen sogenannten "Praying Mantis"-Aufsatz. Dieser besteht aus zwei rotationsellipsoiden Spiegeln. Die Probe befindet sich im Brennpunkt des ersten Ellipsoidspiegels, während der zweite das von der Probe diffus gestreute Licht bündelt und in Richtung Detektor leitet. Die Proben wurden mit etwa 90% Weiß-Standard (BaSO_4) gemischt und bei Raumtemperatur gemessen. Monolithisches Material wurde für die Messung in Transmission, mit Hilfe von Tesafilm, in den Strahlengang des UV-vis-Spektrometers gebracht.

5.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie basiert auf der Möglichkeit der Anregung von Schwingungen von Atomen oder Baugruppen in Molekülen oder Festkörpern. Die betrachteten Schwingungszustände gehören dabei zu Paaren oder Gruppen von Atomen. Durch Absorption von Energie in Form von Strahlung geeigneter Wellenlänge können diese Zustände in höhere Energiezustände gebracht werden. Dabei wird bei der IR-Spektroskopie die Menge der durch die Probe absorbierten Strahlung gemessen. Damit ein Zustand IR-aktiv, ist muss sich bei der entsprechenden Schwingung das Dipolmoment ändern. Daher sind zentrosymmetrische Schwingungszustände IR-inaktiv. Durch diese Auswahlregel ist die Zahl der Banden, die beobachtet werden können, meist kleiner als die Zahl der möglichen Normalschwingungen. Die Anzahl der möglichen Normalschwingungen für ein Molekül beträgt $3N - 6$ (bzw. $3N - 5$ für lineare Moleküle) wobei N die Zahl der Atome des Moleküls ist. Angegeben wird als Einheit meist die reziproke Wellenlänge, die sogenannte Wellenzahl $\tilde{\nu}$, mit der Einheit cm^{-1} .

Die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) misst simultan alle Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor. Dies wird erreicht, indem polyfrequente IR-Strahlung, die zu allen Zeitpunkten gleich intensiv ist, durch ein Interferometer in ein Interferogramm umgewandelt wird. Dies ist dann eine Funktion der Zeit und nicht der Frequenz. Nach Durchgang der Strahlung durch die Probe wird das Interferogramm durch eine Fourier-Transformation von der Zeitdomäne wieder in die Frequenzdomäne zurückübersetzt.

Die FTIR-Spektroskopie bietet drei wichtige Vorteile gegenüber des Durchscannens der einzelnen Wellenlängen:

- Zeitersparnis: Da das Licht aller Wellenlängen zugleich auf dem Detektor auftritt, reduziert sich die Messzeit (der sogenannte Multiplex- oder FELLGETT-Vorteil).
- besseres Signal-Rausch-Verhältnis dadurch, dass die gesamte Leistung der Lichtquelle ständig zur Verfügung steht (der so genannte JACQUINOT-Vorteil).
- Wellenzahl-Präzision: Dem Signal kann zur internen Kalibrierung monochromatisches Laserlicht beigemischt werden, dessen Frequenz sehr genau bekannt ist (der so genannte CONNES-Vorteil).

Die IR-Messungen wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker vorgenommen. Das Spektrometer wurde mit einer Ausrüstung für die Vermessung von festen tablettenförmigen Proben betrieben. Hierzu wird die Probe mit festem Kaliumbromid vermengt und zu einer Tablette gepresst. Für die Bestimmung des Hintergrunds wurde ein reiner KBr-Pressling verwendet. Ausgewertet wurden die aufgenommenen IR-Spektren mit der Software OPUS 5.0.

5.5 Einzelmolekül-Spektroskopie

Die Einzelmolekül-Spektroskopie (SMS, engl. **s**ingle **m**olecule **s**pectroscopy) ermöglicht die Beobachtung von einzelnen Molekülen unter dem Mikroskop. Diese Methode eignet sich daher gut, um die Diffusion einzelner Moleküle bzw. ihr Bewegungsverhalten in einem Material zu beobachten, da im Gegensatz zu klassischen Diffusionsexperimenten bei der SMS kein Ensemble von Molekülen beobachtet wird. So können z. B. für Moleküle individuell Diffusionskoeffizienten bestimmt und auch heterogenes Diffusionsverhalten

in einer Probe bestimmt werden, die bei Ensemble-Diffusionsexperimenten nicht beobachtet werden können [233].

Andere Methoden, die einzelne Moleküle auflösen können, sind das Rastertunnelmikroskop (STM, engl. **s**canning **t**unnel **m**icroscope) oder das Rastertkraftmikroskop (AFM, engl. **a**tomic **f**orce **m**icroscope). Beide Methoden sind auf Moleküle auf Oberflächen beschränkt. Außerdem kommt es durch die Messmethode zu Wechselwirkungen zwischen Messapparatur und Probe. So ist für die Messungen mit einem STM eine starke Bindung zwischen dem zu untersuchenden Molekül und der Oberfläche nötig. Diese Nachteile der Wechselwirkungen und Geometrien können durch Einzelmolekül-Spektroskopie umgangen werden².

Die Einzelmolekül-Spektroskopie wurde 1989 von KADOR und MOERNER [234] begründet, die das Absorptionssignal eines einzelnen Moleküls in einer festen Matrix bei 4 K beobachten konnten. Kurz danach konnten ORRIT et al. mit Hilfe von Fluoreszenzanregung Einzelmolekül-Spektroskopie betreiben [235]. Diese Methode verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis ganz erheblich. WILD und Mitarbeiter zeigten die Anwendung von Weitfeld-Einzelmolekül-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen, die eine räumliche Auflösung der Moleküle bei geeigneter Verdünnung erlaubt [236]. Untersuchungen bei Raumtemperatur wurden das erste Mal in Lit. [237] beschrieben. Viele Veröffentlichungen sind seitdem erschienen [238–243] und die Einzelmolekül-Spektroskopie ist zu einem wichtigen Instrument mit breitem Anwendungsbereich geworden.

Im Folgenden soll in gebotener Kürze auf die Grundlagen sowie Anwendungen und Methoden eingegangen werden.

²Wie später noch erläutert wird, kann dennoch ein Problem der Wechselwirkungen auftreten

5.5.1 Grundlagen

Grundlage für die Detektion eines einzelnen Moleküls ist dessen Fluoreszenz. Dazu wird das Molekül mit Hilfe von Laserstrahlung aus dem Grundzustand (S_0) in höhere vibronische Niveaus des ersten angeregten Zustands (S_1) angeregt, worauf eine schnelle strahlungslose Relaxation in den niedrigsten S_1 -Zustand folgt. Aus diesem Zustand relaxiert das Molekül durch Abgabe von Photonen, die im Vergleich zu der eingestrahlten Wellenlänge blau-verschoben sind. Diese Fluoreszenzstrahlung wird dann detektiert. Möglich wird diese Detektion zum einen durch die hohe Auflösung der verwendeten Mikroskope und zum anderen durch die Tatsache, dass die Fluoreszenzspots aufgrund der FRAUNHOFERSchen-Beugung um drei Größenordnungen größer erscheinen als die Moleküle groß sind. Zum anderen wird die Detektion eines einzelnen Moleküls dadurch möglich, dass sich in dem sehr kleinen beobachteten Volumen nur eine sehr geringe Menge fluoreszierender Moleküle befindet. So reicht bei Raumtemperatur eine Konzentration des Fluorophors von 10^{-10} mol/L in einem Probenvolumen von etwa $10 \mu\text{m}^3$ [239]. Dennoch ist das Signal-Rausch-Verhältnis eine kritische Größe. Wird, wie in Lit. [234], ein einfacher Farbstoff verwendet, so stellen das Schrotrauschen und das Hintergrundrauschen einen erheblichen Teil des Signals. Durch die Verwendung fluoreszierender Moleküle [235] kann das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Da auch der Beitrag der Störquellen – die einen Teil des Rauschens verursachen – direkt proportional zur Zahl der Moleküle im Anregungsvolumen ist, verbessert die Reduktion des beobachteten Volumens ebenfalls das Signal-Rausch-Verhältnis [242]. Auch der verwendete Fluorophor trägt durch verschiedene Effekte zum Rauschen und damit zur Detektionsgenauigkeit bei. Als wichtigstes Kriterium ist hier die Zahl der emittierten Photonen zu nennen.

Um also das gewünschte Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, braucht man eine Kombination aus einem schmalen fokalem Volumen des Mikroskops mit einer hohen Photostabilität und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute des Moleküls. Wie diese Anforderungen realisiert werden, zeigen die beiden folgenden Abschnitte.

5.5.2 Das Mikroskop

Für die Messungen wurden verschiedene Aufbauten – je nach untersuchter Eigenschaft – verwendet. Eine Methode ist das Weitfeld (engl. wide-field) Mikroskop [236]. In diesem wird die Probe gleichmäßig beleuchtet. Das Fluoreszenzlicht der Probe wird dann auf einen Flächendetektor (z.B. CCD-Kamera) abgebildet. So ist man in der Lage, ein Bild von $10 \times 10 \mu\text{m}$ mit einer Geschwindigkeit von 28 Bildern pro Sekunde und einer Auflösung von 120 nm pro Pixel aufzunehmen [244, 245]. Diese Technik eignet sich besonders, um die Diffusion einzelner Moleküle zu beobachten, da mit jeder Aufnahme ein Abbild der Probe aufgenommen wird. Der axiale Kontrast dieses Mikroskopes ist jedoch verglichen zum konfokalen Mikroskop sehr gering, da das gesamte Fluoreszenzlicht, auch das außerhalb der Fokalebene, auf den Detektor gelangt (Abbildung 5.1). Eine andere Methode ist die konfokale Mikroskopie. Dabei wird ein Laserstrahl in einer Probe mit Hilfe eines Öl- oder Wasserimmersionsobjektivs hoher numerischer Apertur nahezu beugungsbegrenzt fokussiert. Das gleiche Objektiv detektiert die Fluoreszenz und trennt diese mit einem dichroitischen Spiegel vom Anregungslicht (Abbildung 5.2). Eine kleine Lochblende (Durchmesser 50 - 100 μm) in der Bildebene dient dem Herausfiltern von Licht außerhalb des Laserfokus. Durch diese Anordnung wird nur ein kleines, ellipsenförmiges Volumen von 0.5-1.0 Femtolitern in der Probe bestrahlt. Nur dieser be-

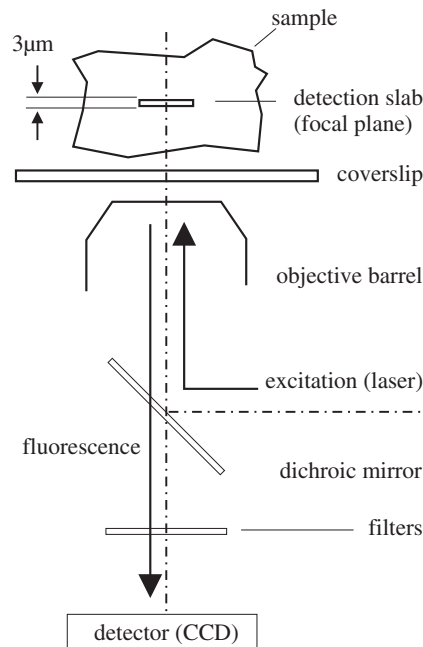


Abbildung 5.1: Aufbau eines Weitfeld-Mikroskops. Entnommen aus [233].

leuchtete Punkt wird anschließend mit Hilfe eines Punktedetektors (APD, engl. **avalanche-photo-diode**) detektiert, wodurch ein sehr kleines beobachtetes Probenvolumen erreicht wird. Um ein Bild zu erhalten, ist es nötig, die Probe oder den Messpunkt zu bewegen, daher ist das Verfahren langsamer als die Weitfeld-Mikroskopie. Da das konfokale Mikroskop aber eine sehr hohe axiale Auflösung besitzt, ist es möglich, einzelne Moleküle genauer zu beobachten und so die dreidimensionale Konzentrationsverteilung der Farbstoffmoleküle zu bestimmen. Als weitere Information kann aus der Polarisation des Lichtes die Orientierung, aus der Zeit die ein Molekül beobachtet werden kann, die Fluoreszenzlebensdauer und aus der Photonenenergie das Fluoreszenzspektrums gewonnen werden [242, 243, 247].

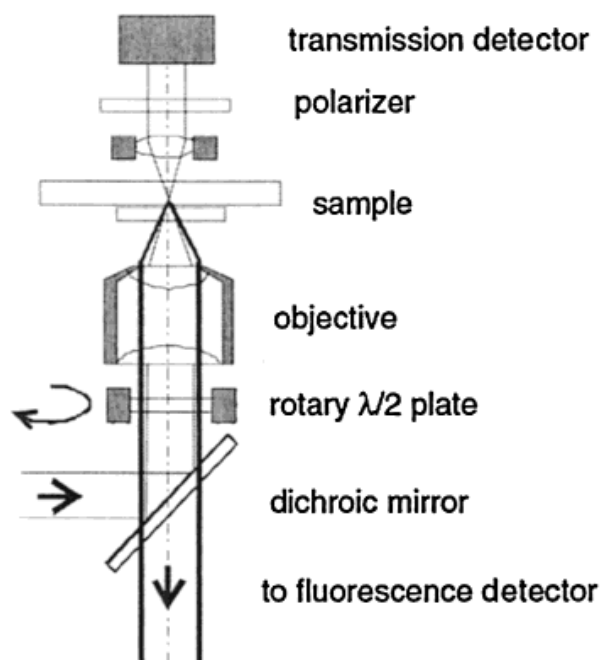


Abbildung 5.2: Aufbau eines konfokalen Mikroskops. Entnommen aus [246].

Beide Techniken werden für verschiedenen Untersuchungen angewandt. In dieser Arbeit wird jedoch die Weitfeld-Mikroskopie verwendet, da Diffusionseffekte beobachtet werden sollen.

5.5.3 Farbstoffmoleküle für die Einzelmolekül-Spektroskopie

Als für die SMS geeignete Farbstoffe kommen in dieser Arbeit hauptsächlich Terylendiimid (TDI, Abbildung 5.3) und einige seiner Derivate zum Einsatz [248,249]. Diese haben neben einem hohen Extinktionskoeffizienten

(ϵ) eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und eine hohe Photostabilität. So hat TDI ein Absorptionsmaximum bei 643 nm und einen Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge von $90\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Angeregt werden kann TDI durch verschiedene Lasersysteme (DCM-Laser, HeNe-Laser oder auch günstige Dioden-Laser) und dabei als Fluorophor über einen weiten Temperaturbereich (1.4 K bis RT) verwendet werden [248]. Der hohe

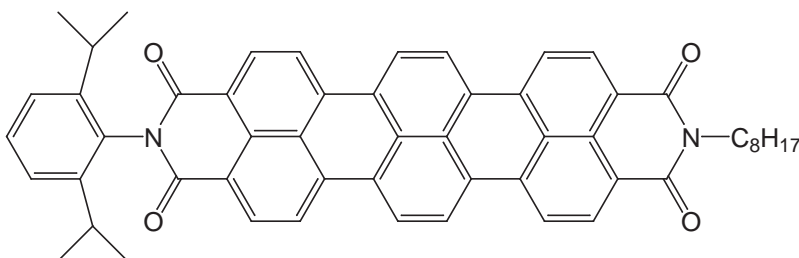


Abbildung 5.3: Terrylendiimid TDI.

Extinktionskoeffizient sorgt dafür, dass viele Photonen von dem Molekül emittiert werden. Diese Zahl wird durch verschiedene Effekte begrenzt. Einer dieser Effekte ist der irreversible Photozerstörungsprozess. Dieser ist eine intrinsische Eigenschaft konventioneller organischer Farbstoffmoleküle. Gewöhnlich können Farbstoffmoleküle 10^6 Photonen emittieren, bevor sie irreversibel zerstört werden. Andere Effekte, die die Zahl der emittierten Photonen begrenzen, sind zum Beispiel: Zustände, die einen Flaschenhals darstellen und daher die Übergänge zwischen verschiedenen Anregungszuständen behindern, eine starke Elektron-Phononen-Kupplung bei niedrigen Temperaturen oder Desaktivierungswege in den Triplettzustand, wie das inter-system-crossing.

Weitere in dieser Arbeit eingesetzte Fluorophore sind die beiden wasserlöslichen Derivate WS-TDI (Abbildung 5.4a) und WS-PDI (Abbildung 5.4b).

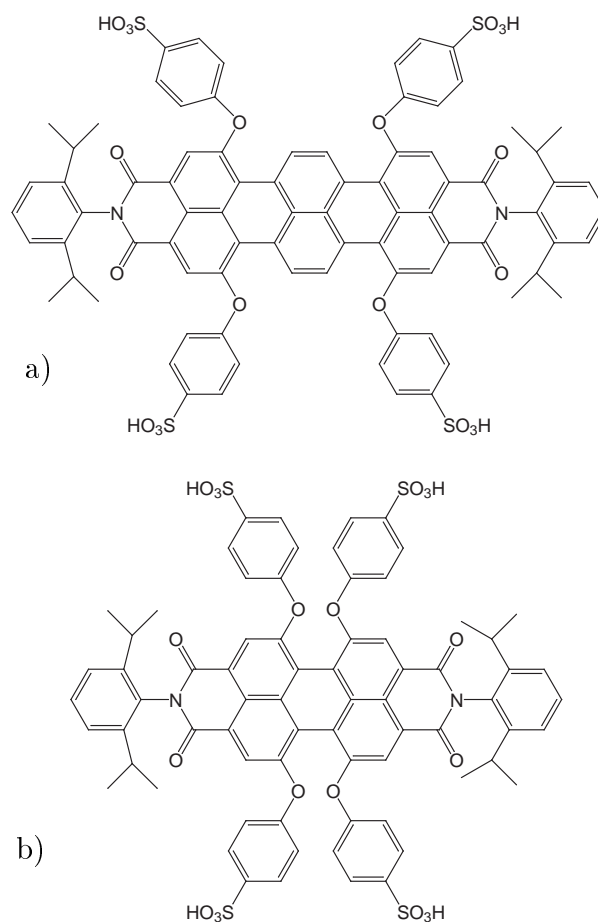


Abbildung 5.4: Wasserlösliche Derivate des Terrylendiimids a) WS-TDI und des Perrylendiimids b) WS-PDI.

5.5.4 Anwendung

Wie schon erwähnt dient die Einzelmolekül-Spektroskopie in dieser Arbeit dazu, die Schaltzustände und damit veränderte Diffusionskoeffizienten innerhalb des mesoporösem Materials zu beobachten. Die Beobachtung der Diffusion einzelner Moleküle in verschiedenen Matrices – auch in mesopo-

rösem Material – sind schon in verschiedenen Arbeiten beschrieben worden [244, 246, 250–253].

Ein sehr direkter Weg um die molekulare Diffusion zu beobachten, besteht darin, eine Sequenz von Bildern mit Hilfe des Fluoreszenz-Mikroskops aufzunehmen, die dann schrittweise analysiert werden können. Die einzelnen Farbstoffmoleküle erzeugen dabei ein beugungslimitiertes Bild, welches sich wie in einem Film von Aufnahme zu Aufnahme verändert. Dies ermöglicht die Analyse der Trajektorien, die die einzelnen Moleküle erzeugen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich in [254, 255]. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Bewegung der Moleküle direkt beobachtet wird ohne dass ein Modell benutzt wird. Ein Nachteil der Methode liegt in der Zeitspanne die benötigt wird, um ein Bild aufzunehmen. Diese liegt zwischen 14 und 50 ms. Dieser Prozess ist also so langsam, dass nur Diffusionskoeffizienten in einem Bereich von 10^{-8} bis 10^{-12} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ beobachtet werden können [233].

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. C. BRÄUCHLE an der Ludwig-Maximilian-Universität München von CHRISTOPHE JUNG durchgeführt.

5.6 Das SQUID-Magnetometer

Das Prinzip des SQUID (**s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice) basiert auf der Tatsache, dass in einem supraleitenden Ring der magnetische Fluss quantisiert ist, das bedeutet, sein Wert kann nur ganzzahlige Vielfache des Flussquants Φ

$$\Phi = \frac{h}{2e} \approx 2.0678 \cdot 10^{-15} \text{Tm}^2 \quad (5.9)$$

annehmen. Der Fluss selbst wird dabei durch COOPER-Paare verursacht. Trennt man nun diesen supraleitenden Ring an zwei Stellen durch nicht-supraleitendes Material, dann erhält man zwei sogenannte JOSEPHSON-Kontakte (vgl. Abbildung 5.5). An diesen durchdringen die Wellenfunktionen der COOPER-Paare die sehr dünne Barriere (daher auch die Bezeichnung "*weak link*") und koppeln miteinander. So fließt ein Strom durch die Kontaktstelle, welcher unter anderem von der Phasendifferenz der beiden Wellenfunktionen der beteiligten COOPER-Paare abhängig ist. Wenn nun ein äußeres Magnetfeld diesen als SQUID-Sensor bezeichneten Baustein durchsetzt, dann nimmt die Wellenlänge der COOPER-Paare, die sich in der einen Richtung durch den Ring bewegen, zu, während die Wellenlänge der anderen COOPER-Paare, die in der entgegengesetzten Richtung unterwegs sind, abnimmt. Dadurch kommt es über den zwei JOSEPHSON-Kontakten durch die Veränderung der Phasen der beteiligten Wellenfunktionen zu unterschiedlichen Strömen. Diese beiden Ströme sind durch die verschiedenen Wellenlängen der beteiligten COOPER-Paare phasenverschoben und zeigen daher Interferenzeffekte. Dadurch variiert der Gesamtstrom innerhalb des Ringes im zeitlichen Verlauf in Form einer Sinuswelle. Deren Frequenz ändert sich dabei mit dem magnetischen Fluss, der den SQUID-Sensor durchsetzt.

Da der SQUID-Sensor sehr empfindlich auf den Einfluss von Magnetfeldern reagiert, wird er abgeschirmt und das Magnetfeld der Probe (und der daraus resultierende Strom) mit einer weiteren Spule in den SQUID-Sensor eingekoppelt. Dies ist im folgenden beschrieben. Der SQUID-Sensor ist somit in der Lage, kleinste Magnetfelder zu detektieren.

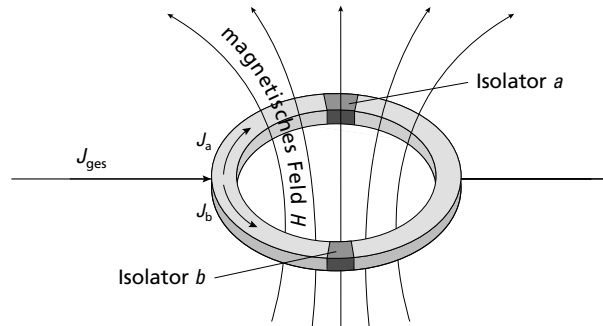


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors.

5.6.1 Messaufbau

Die Detektorspulen (Flusstransformator) werden zum Zeitpunkt der Messpunktaufnahme von einem homogenen äußeren Magnetfeld durchsetzt. Das angelegte Magnetfeld induziert im Flusstransformator einen Abschirmstrom, der entsprechend der LENZschen Regel so gerichtet ist, dass er das ursprüngliche Feld kompensiert. Das durch die supraleitende Magnetspule (Solenoid) erzeugte Magnetfeld hat weiterhin eine Magnetisierung der Probe zur Folge. Das Feld der Probe ist entweder parallel (paramagnetische Probe) oder antiparallel (diamagnetische Probe) zum äußeren Feld gerichtet. Im sensiblen Bereich des Flusstransformators werden infolge des Störfeldes der Probe durch das Eindringen von magnetischem Fluss in einem bestimmten Bereich der Spule zusätzliche Abschirmströme induziert, die je nach Richtung des Störfeldes den ursprünglichen Induktionsstrom verstärken oder abschwächen. Da der Gesamtfluss in der supraleitenden Schleife konstant bleiben muss, treten in anderen Regionen der Spule entsprechende Flussvariationen auf.

Die Kombination von zwei entgegengesetzt gewickelten Detektorspulen (Abbildung 5.6) erlaubt mit dem Flusstransformator die Bestimmung des Magnetfeldgradienten. Insofern wird die beschriebene Anordnung auch als Gradiometer bezeichnet.

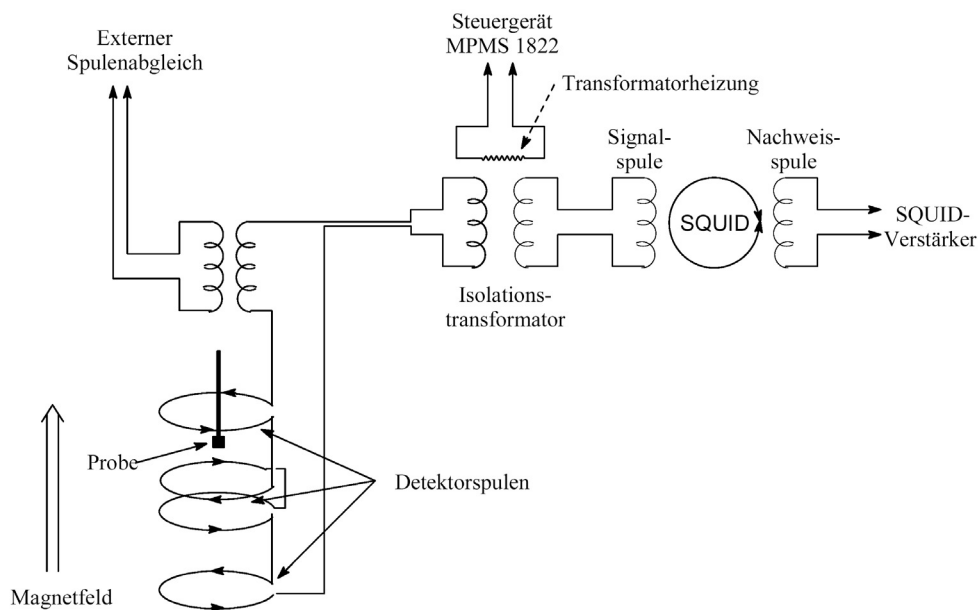


Abbildung 5.6: Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer.

Der Isolationstransformator ermöglicht eine Trennung zwischen den abgegriffenen Spannungssignalen in den Detektorspulen und dem Stromkreislauf im eigentlichen SQUID-System. Nach jedem Messvorgang erfolgt durch Temperaturerhöhung oberhalb der kritischen Temperatur T_C des Supraleiters ein erneuter Nullabgleich. Die gemessene Spannung ist ein Maß für die Feldänderung in dem Flusstransformator und wird auf die Signalspule des SQUID-Sensors übertragen.

5.6.2 Probenvorbereitung

Die Kristalle werden in einem Achatmörser zerrieben. Das erhaltene Pulver wird danach in eine Gelatinekapsel (4 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) eingewogen. Die Fixierung des Pulvers kommt durch Anpressen mit einer weiteren kleinen Kapsel zustande. Während der gesamten Präparation ist darauf zu achten, dass die Probe nur mit Aluminium-, Glas-, oder Kunststoffspateln in Kontakt kommt, um die Messung nicht durch Verunreinigungen mit para- oder ferromagnetischen Substanzen zu verfälschen.

Die Fixierung der Kapsel in einem konventionellen Kunststoffhalm erfolgt mit zwei Baumwollfäden. Der Halm wird am unteren Ende des Probenstabes mit Tesafilm[®] befestigt und durch eine mehrmals evakuierte und mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingeführt.

5.6.3 Justierung und Messung

Zur Feinjustierung der Probe in der Mitte des Detektors wird der Probenstab mehrere Male durch die Detektorspule gezogen und die abgegriffene Spannung in Abhängigkeit vom Ort gemessen. Die Probe ist in den Spulen ideal positioniert, wenn sich das Maximum der detektierten Spannung im Ordinatenursprung befindet. Ist die Probe nicht optimal justiert, kann die Differenz des Maximums zum Ursprung abgeschätzt und mittels Schrittmotor korrigiert werden. Die Steuerung der Messung erfolgt nach Eingabe einer Messsequenz automatisch über den angeschlossenen Computer (*HP-Vectra*-Computer).

Die magnetischen Messungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS 5 der Firma Quantum Design im Temperaturintervall von etwa 1.75 K bis 300 K und bei magnetischen Feldstärken (H) von 0.5 kOe und 1 kOe vorgenommen.

5.6.4 Datenausgabe

Die Ausgabe der Rohdaten erfolgt in Einheiten von *emu* (engl. **electromagnetic unit**) und muss bezüglich der Matrix aus Kunststoffhalm, Baumwollfaden und Gelatine kapsel korrigiert werden. Dies wird durch eine Leermessung die von den gemessenen Daten abgezogen wird erreicht. Die so erhaltenen Daten werden dann durch das Produkt aus Feldstärke und Probenmasse geteilt, um so die Volumenssuszeptibilität zu erhalten. Aus dieser kann dann die effektive Bohr-Magnetonenzahl berechnet werden (vgl. Abschnitt 4).

5.7 Stickstoffphysisorptionsmessungen (BET)

Stickstoffphysisorptionsmessungen ermöglichen es, verschiedene Informationen wie die spezifische Oberfläche, die Porenweitenverteilung und das Porenvolumen einer porösen Probe zu ermitteln. Dazu wird bei konstanter Temperatur die von der Probe adsorbierte Menge eines Gases (hier Stickstoff) in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p ermittelt. Wird das erhaltene Gasvolumen V gegen den Relativdruck p/p_0 aufgetragen, wobei

p_0 der Sättigungsdampfdruck des Messgases ist, so erhält man die Adsorptionsisotherme des Systems. Aus dieser können dann die oben genannten Stoffeigenschaften ermittelt werden.

Die spezifische Oberfläche wurde hier mit Hilfe der BET-Isotherme (nach S. BRUNAUER, P. EMMETT und E. TELLER) bestimmt, die eine Mehrschichtadsorption beschreibt [256]. Mehrschichtadsorption bedeutet, dass das auf dem Adsorbens adsorbierte Gas ebenfalls als Adsorbens für weitere Adsorptionsschichten dienen kann. Nach dieser Theorie sollte die Isotherme bei Erhöhung des Druckes nicht einem Sättigungswert zustreben, sondern immer weiter ansteigen. Die erhaltenen Adsorptionsisothermen können aufgrund ihrer Form in verschiedenen Klassen eingeteilt werden. In Abbildung 5.7 wird die Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC³ [257] gezeigt.

Bei mesoporösen Materialien kommt es zwischen der Adsorption und der Desorption zu einer Sorptionshysterese, die dadurch hervorgerufen wird, dass bei der Adsorption der Effekt der Kapillarkondensation auftritt, während es bei der Desorption keinen vergleichbaren Prozess gibt.

Die BET-Oberfläche kann direkt aus den Sorptionsisothermen bestimmt werden, für die Bestimmung der Porendurchmesser und der Porenweitenverteilungen gibt es andere, davon abweichende Modelle.

In der vorliegenden Arbeit werden die Porendurchmesser und die Porenweitenverteilung nach der BJH-Methode (nach E. BARRETT, L. JOYNER und P. HALENDA) ermittelt. Dabei wird der Porenradius aus dem KELVIN-Radius bestimmt. Dieser ist proportional zu p/p_0 . So kann aus dem Verhältnis von p zu p_0 der Porendurchmesser bestimmt werden [259]. Es

³International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

ist bekannt, dass es bei dieser Methode, wenn sie auf mesoporöse Materialien angewendet wird, zu einem porenweitenabhängigen Fehler - die Poren sind tatsächlich größer - kommt. Insbesondere gilt dies bei Porendurchmessern $< 35 \text{ \AA}$, da die fehlerhafte Annahme, dass sich das Porenadsorbat wie eine normale Flüssigkeit verhält, hier in besonderem Maße unzutreffend ist. Außerdem werden Mikroporen, wie sie beim SBA-15 auftreten, von dieser Methode nicht erfasst. Dennoch werden die Porendurchmesser in dieser Arbeit mit der BJH-Methode bestimmt, da sie, wie mehrfach beschrieben [260, 261], für einen Vergleich der Porendurchmesser durchaus geeignet und bei allen hier untersuchten Strukturtypen anwendbar ist.

Eine andere Möglichkeit zur Auswertung der Messungen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Hierbei wird die Annahme gemacht, dass die Packungsdichte der in den Poren adsorbierten Moleküle sowohl von der Stärke der Absorption an der Oberfläche als auch von der Wechselwirkung mit anderen Molekülen abhängt. Auf diese Parameter hat die Porengröße und -form einen entscheidenden Einfluss [262].

Ein weiteres Modell ist von JARONIEC und KRUK. Es basiert auf der geometrischen Betrachtung des Verhältnisses des Porenvolumens zum Porenwandvolumen bei einer hexagonalen Anordnung von zylindrischen Poren. Dieses Modell ist demgemäß nur auf hexagonale Strukturen anwendbar [92, 263–268].

Nach dieser Theorie kann für MCM-41 und SBA-15 der Porendurchmesser w_d nach folgender Formel berechnet werden:

$$w_d = c \cdot d \left(\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

5.7 Stickstoffphysisorptionsmessungen (BET)

Dabei ist ρ die Dichte von amorphem Silica ($2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), V_p das Volumen der Mesoporen, d der Netzebenenabstand (hier der (100)-Ebene) und c eine geometrische Konstante ($c = 1.213$).

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden von Frau NOYUN und Herrn HEINROTH an einem Gassorptionssystem Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt, die Auswertung der Daten erfolgten mit der Software Autosorb-1. Die Proben wurden nach dem Mörsern in eine zylindrische, reagenzglasförmige Messzelle mit einer Länge von 260 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm eingewogen. Vor der Messung wurden die Proben im Feinvakuum bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 12 - 72 Stunden ausgegast, anschließend wurde die Masse der Probe erneut bestimmt.

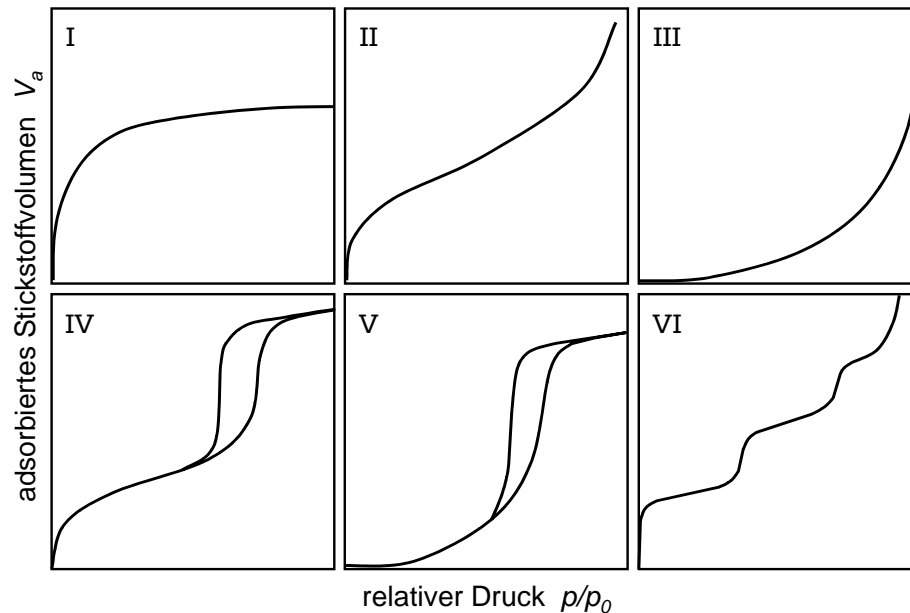


Abbildung 5.7: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC. Entnommen aus [258].

Typ I-Isotherme: mikroporöse Substanzen mit kleiner äußerer Oberfläche.

Typ II-Isotherme: nicht-poröse Materialien oder Makroporen.

Typ III-Isotherme: Typ, bei dem keine Monolage gebildet wird, z. B. bei der Adsorption von Wasser an hydrophoben, nicht porösen Substanzen.

Typ IV-Isotherme: mesoporöse Adsorbentien mit Sorptionshysterese, bedingt durch Kapillarkondensation in den Mesoporen.

Typ V-Isotherme: Kombination aus Typ III- und Typ IV-Isotherme, für die Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben porösen Substanzen.

Typ VI-Isotherme: durch das Vorhandensein energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze schrittweise verlaufende Adsorption an einer nicht-porösen Oberfläche.

6 Synthese der Azobenzol-haltigen nicht-ionischen Tenside

Bei der Synthese von Tensiden, die eine Azobenzol-Funktionalität enthalten, kann diese Funktionalität auf verschiedenen Wegen aufgebaut werden. Das so erhaltene Molekül kann im Folgenden zu verschiedenen amphiphilen Molekülen (ionisch, nicht-ionisch, mit Zwillingsfunktion) weiter verarbeitet werden. Auf diese Weise steht zur Synthese ein flexibler Baukasten an Funktionen bereit, der verschiedene Funktionalitäten ermöglicht. Das so erhaltene Tensid wird im folgenden allgemein als Azotensid bezeichnet, auch wenn die Funktionalität durch eine Azobenzol-Einheit zur Verfügung gestellt wird.

Im Folgenden wird auf die Synthese von verschiedenen Tensiden mit zum Teil mehreren Synthesevarianten genauer eingegangen. Die Vor- und Nachteile dieser Varianten werden kurz erläutert.

6.1 Synthesestrategien

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Strategien, den Aufbau der Azo-Gruppe zu erreichen: Zum einen kann sie schrittweise aufgebaut werden, was eine größere Anzahl an Stufen erfordert, zum anderen kann die Synthese in einem Schritt erfolgen, was für die technische Optimierung vorteilhaft wäre.

6.2 Schrittweiser Aufbau des Azotensides

Ausgehend von 4-Hydroxyacetanilid **6** (auch als Paracetamol bekannt) erstreckt sich die Synthese des Azotensides über sechs Stufen. Sie folgt den schon in [8,10,56,57,269] beschriebenen Synthesevorschriften.

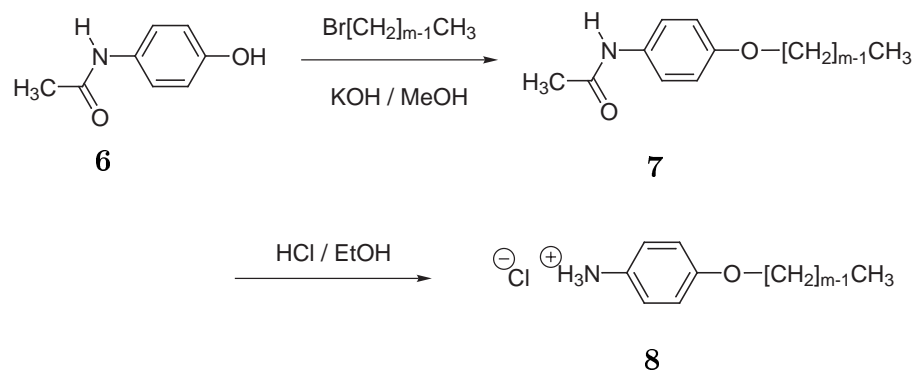


Abbildung 6.1: Stufen 1 und 2 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.

40.0 g 4-Hydroxyacetanilid (**6**, 1 eq, 0.265 mol) werden mit einem 1-Bromalkan (1.6 eq, 0.424 mol im Fall von 1-Bromhexan: $d = 1.176 \text{ g/mL}$,

59.5 mL; im Fall von 1-Bromooctan: $d = 1.11 \text{ g/mL}$, 73.8 mL) in 200 mL Methanol in Anwesenheit von 25.3 g Kaliumhydroxid (1.7 eq, 0.451 mol) durch Erhitzen unter Rückfluss alkyliert (Abbildung 6.1). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt mit Chloroform und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen der organischen Phase unter vermindertem Druck wird das Produkt (**7**) als weißer Feststoff in Ausbeuten zwischen 78 und 94 % erhalten. 50 g dieses Feststoffes (C_6 -Kette: 235.35 g/mol, 0.212 mol; C_8 -Kette: 263.38 g/mol, 0.189 mol) werden durch eine saure Hydrolyse mit vier Äquivalenten Salzsäure (37 %ig) in 200 mL Ethanol durch Entfernen der Acetylgruppe unter Rückfluss für 20 Stunden zu einem 4-Alkoxyanilin in der Form des Hydrochlorids (**8**) umgesetzt (Abbildung 6.1). Die Substanz wird abgenutscht und mit Diethylether gewaschen. Es werden farblose Kristalle in Ausbeuten zwischen 60 und 90 % erhalten.

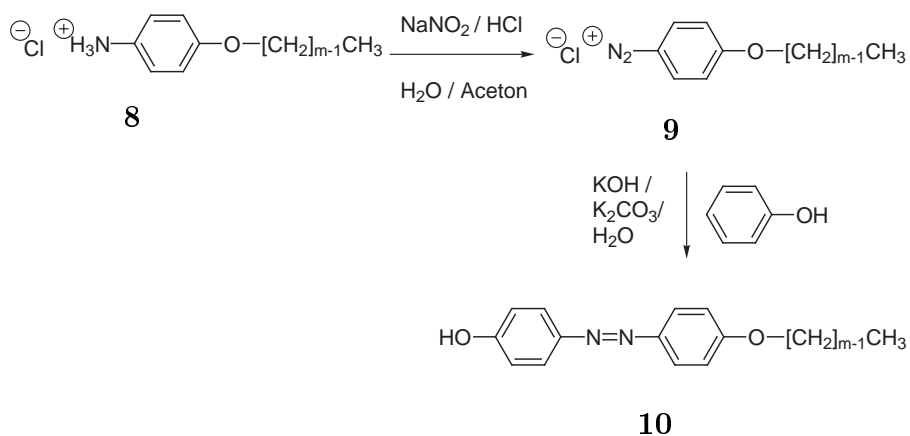


Abbildung 6.2: Stufen 3 und 4 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.

Im folgenden werden 45.0 g Produkt (**8**) (C_6 -Kette: 229.78 g/mol, 0.195 mol; C_8 -Kette: 257.80 g/mol, 0.175 mol) in einem Gemisch aus fünf Äquivalen-

ten Salzsäure (halbkonz.) und dem gleichen Volumen Aceton durch langsames Zutropfen von 1.25 Äquivalenten Natriumnitrit ($M = 85.11 \text{ g/mol}$, in wenig Wasser gelöst) diazotiert. Die Temperatur darf dabei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigen (Abbildung 6.2). Die direkt anschließende Azokupplung mit 1.5 Äquivalenten Phenol ($M = 94.11 \text{ g/mol}$) findet in wässriger alkalischer Lösung (4 eq Kaliumcarbonat $M = 138.21 \text{ g/mol}$ und 2.5 eq Kaliumhydroxid $M = 56.10 \text{ g/mol}$ in 200 mL Wasser) statt. Dazu wird das Diazoniumsalz (**9**), gelöst in der Reaktionsmischung, langsam zu der vorgelegten Lösung zugegeben, wobei die Temperatur nicht über $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen darf (Abbildung 6.2). Der erhaltene orange-rote Niederschlag aus 4-(4'-Alkoxyphenylazo)-phenol (**10**) wird nach der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure abgenutscht und aus Ethanol/Wasser (10:1) umkristallisiert. Es werden gold-braune Blättchen in Ausbeuten von 68 bis 96 % erhalten.

55.0 g der so erhaltenen gold-braunen Blättchen (**10**) werden mit einem α,ω -Dibromalkan (1,8-Dibromoctan $M = 272.03 \text{ g/mol}$, $d = 1.477 \text{ g/mL}$; 1,6-Dibromhexan $M = 243.98 \text{ g/mol}$, $d = 1.61 \text{ g/mL}$) in 300 mL Methanol verethert (Abbildung 6.3). Um zu gewährleisten, dass nur eine Bromfunktion umgesetzt wird und keine Kupplung stattfindet, wird das Dibromalkan (**11**) im vierfachen Überschuss eingesetzt. Eine zu (**10**) stöchiometrische Menge an Kaliumhydroxid ($M = 56.10 \text{ g/mol}$) wird, gelöst in 100 mL Methanol, portionsweise zu der unter Rückfluss siedenden Lösung gegeben. Nach dem Kochen unter Rückfluss über Nacht wird der entstandene Niederschlag abgenutscht. Aus dem Filtrat werden das Lösungsmittel und das überschüssige α,ω -Dibromalkan, das so wiedergewonnen werden kann, unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Niederschlag wird mit Chloroform und Wasser ausgeschüttelt und so von anorganischen Salzen befreit. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel der organi-

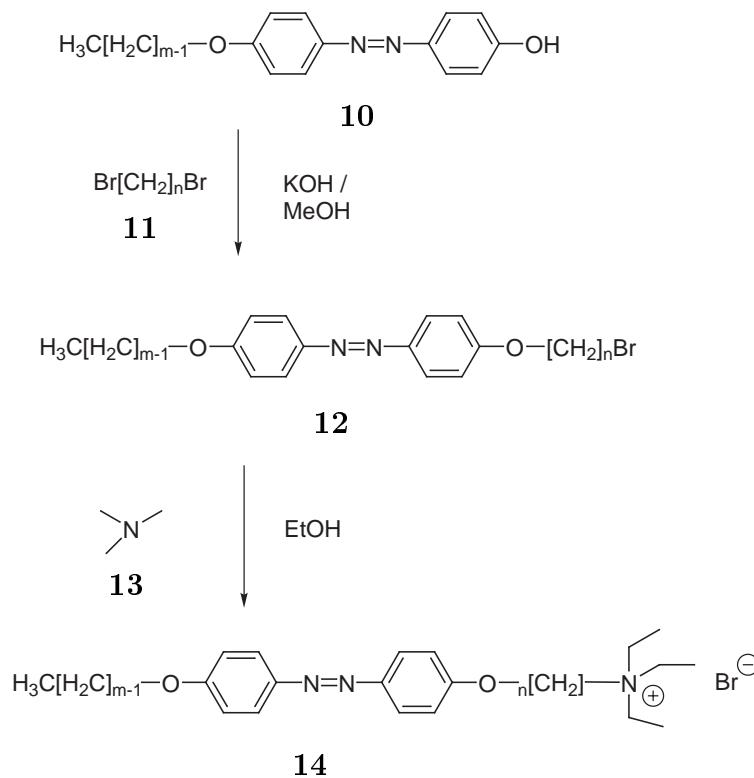


Abbildung 6.3: Stufen 5 und 6 der Synthese der amphiphilen Azofarbstoffe.

schen Phase abdestilliert und das so erhaltene Produkt (**12**) aus Ethanol umkristallisiert. Die Gesamtausbeute über alle Stufen bis hier beträgt etwa 50 %.

Im letzten Schritt können verschiedene Kopfgruppen im Molekül etabliert werden. Um ein ionisches Tensid zu erhalten, kann z. B. das in der Abbildung 6.3 gezeigte Triethylamin (**13**) verwendet werden. Dazu werden 20.0 g des Produktes (**12**, 0.041 mol, $M = 489.48 \text{ g/mol}$) in 180 mL Ethanol mit einem vierfachen Überschuss des entsprechenden Amins, hier Trimethylamin (**13**, 4 eq, 0.163 mol, $M = 59.11 \text{ g/mol}$) unter Rückfluss umge-

setzt. So bildet sich das ionische Azotensid (**14**) als quartäres Ammoniumbromid. Er wird abgenutscht und mit Ethanol gewaschen. Die Ausbeuten hängen dabei stark von dem eingesetzten Amin ab. Möglich sind hier neben Trimethylamin auch Dimethylethylamin, Diethylmethylamin und Trimethylamin [269]. Zur Charakterisierung der so erhaltenen ionischen Azotenside siehe [8, 269].

Neben der Synthese von ionischen Tensiden ist aber auch der Zugang zu nicht-ionischen Tensiden, über den Einsatz einer anderen Kopfgruppe möglich. Dazu wird allerdings nicht, das schon den Spacer enthaltende Molekül (**12**), sondern das Produkt der Stufe davor (**10**), eingesetzt.

6.3 Synthese der Kopfgruppe für nicht-ionische Tenside

Um eine nicht-ionische Kopfgruppe aus Ethylenoxid-Einheiten an die oben dargestellte Vorstufe (**12**) anzubinden, ist es nötig, die Kopfgruppe vor der Kupplung zu modifizieren. Dies geschieht nach Vorschriften von CASTRO und Mitarbeitern [270–272].

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter werden unter Argon als Schutzgas 8.90 mL Tetraethylenglykol (**15**, 10.0 g, 0.051 mol, 1 eq), 12.4 mL Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄, 19.6 g, 0.128 mol, 2.5 eq) sowie 50 mL trockenes Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt (Abbildung 6.4). Mit Trockeneis und Ethanol wird der Kolben auf –40 °C gekühlt. Innerhalb einer Stunde wird ein Gemisch aus 8.2 mL Tris(dimethylamino)phosphin (**16**, 7.3 g, 0.045 mol, 0.88 eq) und 80 mL Tetrahydrofuran dazugetropft. Die Lösung verfärbt sich dabei am Anfang gelb und wird viskoser. Unter Rühren wird

6.3 Synthese der Kopfgruppe für nicht-ionische Tenside

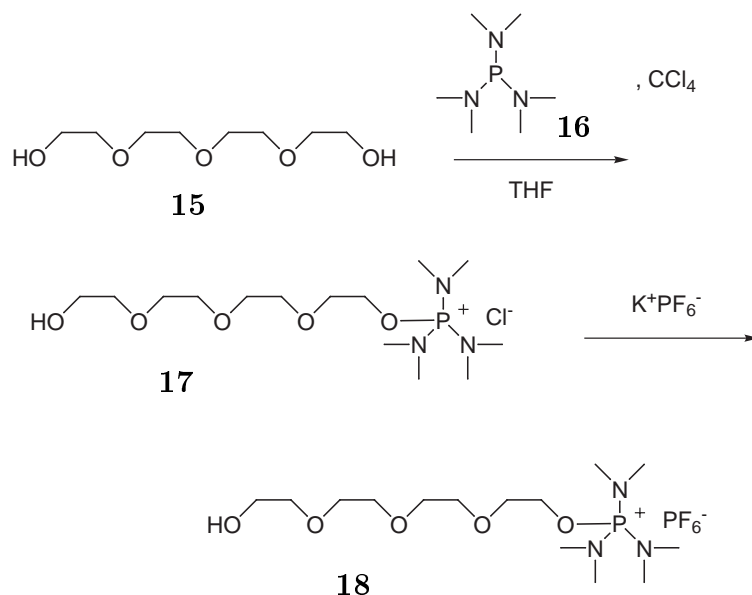


Abbildung 6.4: Modifizierung der nicht-ionischen Kopfgruppe.

die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht, anschließend werden 120 mL Wasser dazugegeben. Die so entstandenen Phasen werden getrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinten wässrigen Phasen, die das Salz (**17**) enthalten, werden mit Diethylether gewaschen, bevor ein Gemisch aus 18.78 g Kaliumhexafluorophosphat (KPF₆, 0.102 mol, 2 eq), suspendiert in 35 mL Wasser, dazugegeben wird. Dieses Gemisch wird kräftig geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Mit Dichlormethan werden die organischen Anteile ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren erhält man das Rohprodukt (**18**) als gelbe ölige Flüssigkeit, die mit Diethylether nochmals ausgeschüttelt wird. Das so gereinigte Produkt wird mit Dichlormethan in einen Kolben gespült und erneut einrotiert. Es werden 9.37 g Tetraethylglykolmonoxy(trisdimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (**18**, 46.8 %

Ausbeute) erhalten.

¹H-NMR: (DMSO-d₆) δ[ppm] 2.8 (d, J = 10, 18H, (–N(CH₃)₂)), 3.67 (m, 14H (H(OCH₂CH₂)₃OCH₂)), 4.31 (m, 2H, (CH₂–O–P))

¹³C-NMR: (DMSO-d₆) δ[ppm] 36.8 (6C, C an N–P), 61.6 (2C, C an O–P und O–H), 76.7, 77.0 und 77.4 (je 2C, C an O–C), 159.8 (2C, C an –OH)

IR: (in KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] 3595 (O–H Valenz), 3386 (H–Brücken und Kristallwasser), 2917 (C–H Valenz) 1463 (C–H Deformation), 1313 (O–H Deformation), 1250 (C–O–C), 1065 (C–O Valenz), 840 (P–F), 755 (P–N), 558 und 479 (P–F)

CAS: 57395-75-2

6.4 Kupplung des Azo-Teils mit der Kopfgruppe

In einem 500-mL-Rundkolben werden 5.02 g Tetraethylglykolmonoxy-(trisdimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (**18**, 0.013 mol, 1 eq) mit 3.70 g C₅AzoOH (**10**, 0.013 mol, 1 eq), 2.66 g Kaliumcarbonat (0.019 mol, 1.5 eq) und 0.5 mL Formamid (0.013 mol, 1 eq, ≈0.58 g) mit 200 mL Dioxan gemischt (Abbildung 6.5). Das Reaktionsgemisch wird dann für 20 h unter Rückfluss auf ca. 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Dioxan abrotiert und das erhaltene ölige Produkt (**19**) mit Wasser und Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Produkt wird unter Verwendung von Essigsäureethylester säulenchromatographisch gereinigt. Die Produktfraktion wird erneut einrotiert und die dabei ausfallenden Kristalle abgenutscht. Es werden so

6.4 Kupplung des Azo-Teils mit der Kopfgruppe

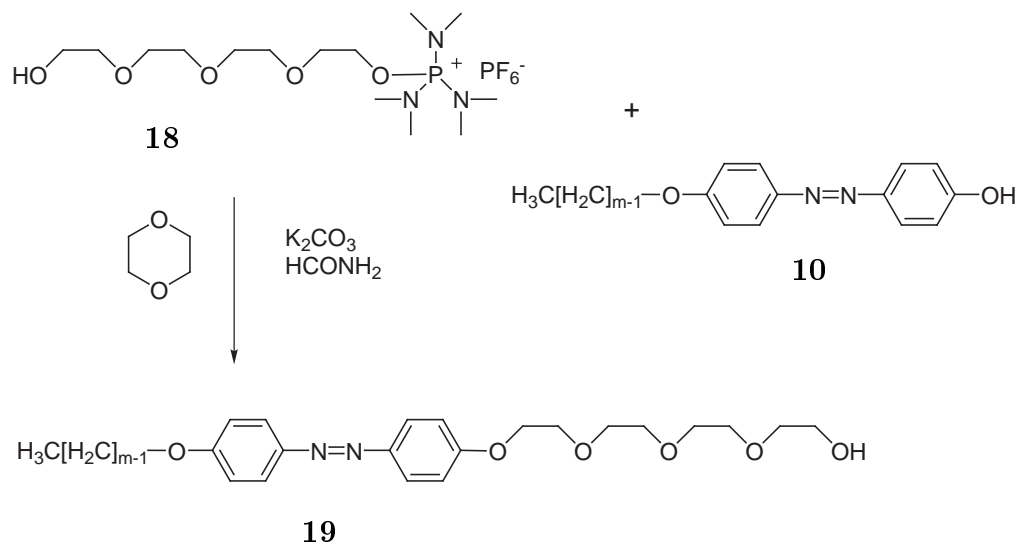
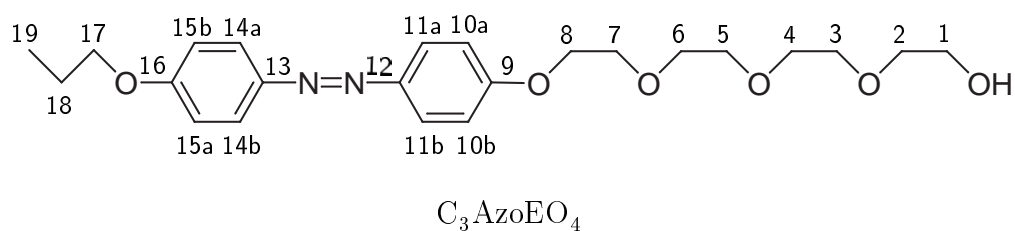


Abbildung 6.5: Anbindung der nicht-ionischen Kopfgruppe.

1.477 g des C_5AzoEO_4 (**19**, 25 % Ausbeute) erhalten. Es wird noch ein weiterer Ansatz mit C_3AzoOH als Edukt durchgeführt. Dabei werden 1.078 g C_3AzoEO_4 (26.9 % Ausbeute) erhalten.

C_3AzoEO_4



$^1\text{H-NMR}$: (DMSO-d_6) δ [ppm] 0.94 (t, $J = 7.1$, 3H, C(19)), 1.42 (m, 4H, C(17 und 18)), 3.60 (m, 2H, C(1)), 3.67 (s, 1H, OH an C(1)), 3.72 (m, 10H, C(2 bis 6)), 3.89 (m, 2H, C(8)), 4.02 (t, $J = 6.5$, C(7)),

4.23 (m, 2H, C(8)), 6.95 (m, 4H, C(10a+b und 15a+b)), 7.85 (m, 4H, C(11a+b und 14a+b))

¹³C-NMR: (DMSO-d₆) δ[ppm] 14.0 (1C, C(19)), 28.5 (1C, C(18)), 61.7 (2C, C(1 und 8)), 70.6 (1C, C(17)), 76.7, 77.0 und 77.4 (je 2C, C(2-7)), 114.6 und 114.8 (je 4C, C(10a+b und 15a+b)), 124.2 und 124.3 (je 4C, C(11a+b und 14a+b)), 146.9 und 147.2 (je 2C, C(12 und 13)), 160.7 und 161.2 (je 2C, C(9 und 16))

IR: (in KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3480 (O–H Valenz, H-Brücken und Kristallwasser), 2931 und 2875 (C–H Valenz), 1595 und 1499 (Aromat), 1468 und 1453 (C–H Deformation), 1301 (O–H Deformation), 1253 (C–O–C), 1117 (C–O Valenz), 847 (1,4-Disubstitution am Aromaten)

CAS: -

6.5 Para-Azodiphenol-Synthese nach Willstätter und Benz

Neben dem oben vorgestellten schrittweisen Aufbau der Azo-Gruppe ist eine Darstellung auch in einem Schritt möglich. Das ermöglicht den Zugang zu bi-funktionellen Azo-Verbindungen, verringert aber die Kontrollierbarkeit der sich anschließenden Reaktionen, da das Molekül zwei identische reaktive Zentren erhält.

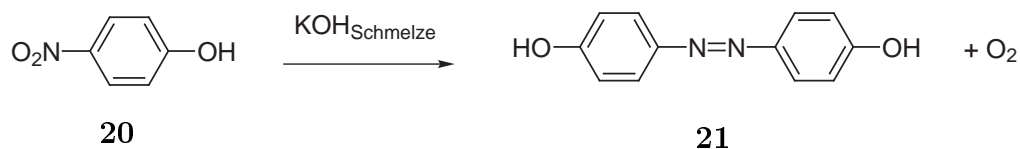


Abbildung 6.6: Synthese von *para*-Hydroxyazobenzol nach [273].

In einer typischen Synthese werden 50.0 g gemörseretes Kaliumhydroxid mit 10.0 g 4-Nitrophenol (**20**, 0.082 mol) in einem großen Eisentiegel angefeuchtet und auf einem Ölbad langsam erhitzt (Abbildung 6.6). Aus der am Anfang gelben Reaktionsmasse verdampft zuerst Wasser, später verfärbt sich die Masse von gelb nach braun. Nach einer Stunde Erhitzen setzt langsam die Reaktion ein, dabei entweicht Gas aus der Mischung und sie dehnt sich auf das dreifache des ursprünglichen Volumens aus. Nach etwa 30 Minuten nimmt die Gasentwicklung deutlich ab und die Reaktion wird beendet. Bevor die Schmelze ganz erkaltet ist, wird sie mit Wasser aufgenommen und in einen 2-L-Einhalskolben überführt. Bei der Neutralisation mit halbkonz. HCl fällt dann ein hellbrauner Feststoff aus, der abgenutscht und getrocknet wird. Um das so erhaltene Rohprodukt zu reinigen, wird es mit Diethylether aus dem Reaktionsgemisch extrahiert. Nach dem Abrotieren des Ethers erhält man das braune *para*-Azodiphenol (**21**) in 28 % Ausbeute.

¹H-NMR: (DMSO-d₆) δ[ppm] 6.93 (d, J = 8.8, 4H, ortho zu -N=N-), 7.73 (d, J = 8.8, 4H, ortho zu -OH), 10.15 (s, 2H)

¹³C-NMR: (DMSO-d₆) δ[ppm] 115.6 (4C, ortho zu -OH), 124.0 (4C, ortho zu -N=N-), 145.1 (2C, C an -N=N-), 159.8 (2C, C an -OH)

IR: (in KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3326 (H-Brücken und Kristallwasser), 1584 und 1508 (Aromat), 1474 (O-H Deformation), 1155 (C-O Valenz), 835 (1,4-Disubstitution am Aromaten)

CAS: 2050-16-0; 51437-66-2

Mit diesem Baustein ist es nun möglich, Geminitside oder andere bifunktionelle Azoverbindungen aufzubauen. Eine dieser Möglichkeiten soll im folgenden Abschnitt kurz aufgezeigt werden.

6.6 Synthese eines Azodisilans

Das im folgenden beschriebene Molekül ist ebenfalls synthetisiert worden, allerdings sind keine ausführlichen Charakterisierungen und Folge-Synthesen mit ihm durchgeführt worden. Die dargestellte Verbindung demonstriert lediglich die Vielfältigkeit der hier vorgestellten Synthesen. Die Idee entstand als eine Folge von Versuchen von BOKELMANN [274]. Ziel war es, eine Verbindung zu synthetisieren, die dem von ihr eingesetzten Bistriethoxysilylbenzol (BTEB) ähnlich ist. Durch die Azo-Gruppe wurden größere intermolekulare Wechselwirkungen erwartet. In diesem Zusammenhang wurde versucht, das durch die Synthese nach WILLSTÄTTER und BENZ [273] erhaltene *para*-Azodiphenol mit zwei Trialkoxysilylalkyl-Funktionen zu versehen.

4.75 g *para*-Azodiphenol (**21**, 0.022 mol, 1 eq) werden in einem 250-mL-Einhalskolben gemeinsam mit 2.49 g Kaliumhydroxid (KOH, 0.044 mol, 2 eq), gelöst in 60 mL Wasser, gemischt und mit etwa 70 mL Methanol versetzt (Abbildung 6.7). Das Gemisch wird dann auf dem Ölbad bei einer

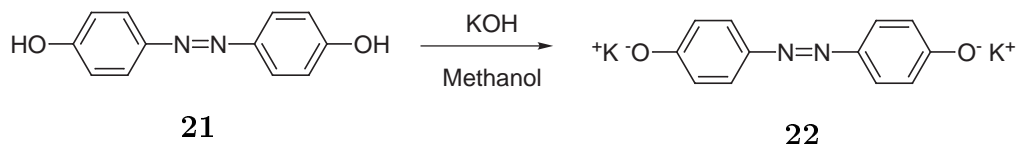


Abbildung 6.7: 1. Stufe der Synthese des Azodisilan.

Temperatur von etwa 100 °C eingedampft. Reste der Lösungsmittel werden anschließend abrotiert und das so erhaltene Produkt (**22**) am Vakuum getrocknet. Als Ausbeute werden hier 100 % angenommen.

In der zweiten Stufe (Abbildung 6.8) werden 2.69 g des erhaltenen Kaliumsalzes (**22**, 9.26 mmol, 1 eq) in einen 100-mL-Einhalskolben eingewogen.

Dazu werden 6.96 mL 3-Bromopropyltrimethoxysilan (**23**, 37.01 mmol,

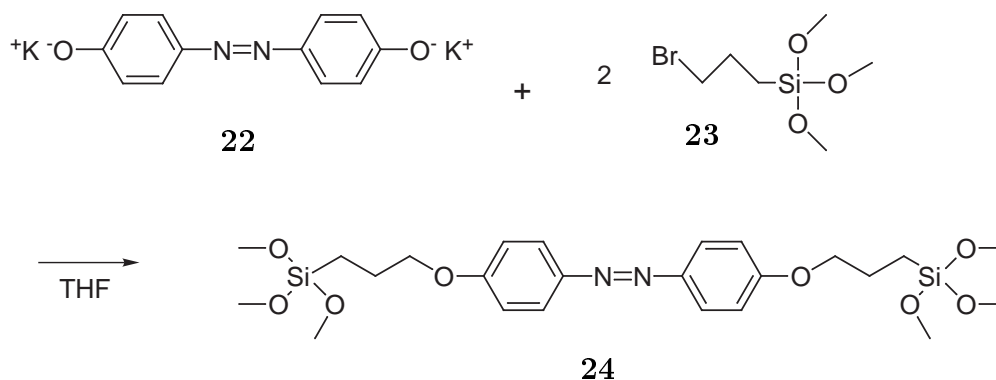


Abbildung 6.8: 2. Stufe der Synthese des Azodisilans.

4 eq) und etwa 50 mL THF unter Argon im Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird weiteres THF dazugegeben und das entstandene Kaliumbromid abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt (**24**) bleibt als braunes Öl zurück. Eine weitere Charakterisierung des Produktes wurde nicht durchgeführt. Dennoch konnte beobachtet werden, dass sich das erhaltene Produkt nach einiger Zeit verfestigt. Dies könnte auf die Hydrolyse und Kondensation der Silan-Gruppen zurückzuführen sein.

7 Synthese mesoporöser Materialien

In der vorliegenden Arbeit sind verschiedene mesoporöse Materialien synthetisiert worden. Zum einen handelt es sich um mesostrukturierte, azotensidhaltiger Materialien, die in Form von Filmen oder Monolithen erhalten wurden. Zum anderen geht es um klassische M41S-Materialien, die in mehreren Schritten funktionalisiert werden.

Bei den Synthesen der Filme und Monolithe wird in den folgenden Abschnitten nur auf die Zubereitung des Synthesegels eingegangen, da die Synthesebedingungen und die genaue Durchführung der Synthesen durch die erhaltenen Ergebnisse kontinuierlich verändert wurden. Daher werden Details dieser Synthesen in den Abschnitten 8.1 und 8.2 besprochen. Anschließend werden die Synthesen der mesoporösen Wirt-Materialien für den Einbau von Gadoliniumacetat vorgestellt.

7.1 Typisches Synthesegel für Monolithe

Grundlage für die folgende Synthese ist ein von ATTARD et al. entwickeltes Verfahren, bei dem eine flüssigkristalline Phase aus nicht-ionischem Tensid mit Tetramethoxysilan als Silica-Quelle bei Raumtemperatur umgesetzt wird [110]. Der Bildungsmechanismus für das so erhaltene mesoporöse SBA-15-Material verläuft nach dem TLCT-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3.1). Der Vorteil dieser Methode liegt zum einen in den milden Reaktionsbedingungen, zum anderen aber auch in den nahezu beliebigen äußeren Formen, die das hergestellte Material einnehmen kann.

In einer typischen Synthese werden 1 Volumenteil Tensid ($C_{12}EO_4$), 1 Volumenteil 0.01 M Salzsäure (HCl) und 2 Volumenteile Tetramethoxysilan (TMOS) gemischt. Anschließend wird das Synthesegel in eine beliebige Form gegeben und im Exsikkator bei 130 mbar für 24 h aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt besteht aus rissfreiem und klarem Material.

Ein Teil des eingesetzten nicht-ionischen Tensides ($C_{12}EO_4$) kann durch nicht-ionisches Azotensid (C_xAzoEO_4) ersetzt werden. Dazu wird $C_{12}EO_4$ mit der entsprechenden Menge an Azotensid gemischt. Um die Löslichkeit des Azotensides zu erhöhen, wird ein wenig Chloroform zugegeben. Dieses wird anschließend, nachdem sich das Azotensid vollständig gelöst hat, durch Erhitzen auf 40 °C und ständigem Rühren innerhalb von 12 h vertrieben. Für die Synthese wird dann aus diesem Tensid-Gemisch die entsprechende Menge für das Synthesegel entnommen.

Die Zugabe des Fluoreszenzfarbstoffes zum Synthesegel erfolgt ähnlich. Das in Chloroform gelöste Fluorophor (vgl. Abschnitt 5.5.3) wird in entspre-

chender Menge in das Tensidgemisch gegeben und das Chloroform analog vertrieben.

7.2 Typisches Synthesegel für Filme

In einer typischen Synthese wird als Synthesegel – nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Zusammensetzungen – folgender optimierter Ansatz verwendet: 1 Volumenteil Tensid ($C_{12}EO_4$), 1 Volumenteil 0.01 M Salzsäure (HCl), 2 Volumenteile Tetramethoxysilan (TMOS) sowie 3 Volumenteile Methanol (MeOH). Die Reaktionspartner werden in ein 2-mL-Eppendorf-Hütchen gegeben und für 1 – 2 min in einem Reaktionsblock gerüttelt. Von dem so erhaltenen Synthesegel werden jeweils 30 μL auf ein vorbereitetes Deckgläschen getropft. Vor der Verwendung werden die Oberflächen der Deckgläschen in einem Ultraschallbad mit dem Reinigungsmittel Extran M01 (Fa. Merck) für 30 min gereinigt. Anschließend werden sie mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei ca. 50 °C getrocknet. Die so präparierten Filme werden dann im Exsikkator bei 130 mbar für mindestens 30 min gelagert, dabei härten die Filme vollständig aus.

Das Einbringen des Azotensides und des Fluorophors erfolgen analog zu der Beschreibung des Synthesegels für die Monolithe.

7.2.1 Variation der Syntheseparameter

Verschiedene Parameter der Synthese, wie sie oben dargestellt sind, wurden im Laufe der Zeit verändert. Diese Variationen werden im folgenden kurz beschrieben. Die Gründe und Ergebnisse dieser Variationen werden in Abschnitt 8.2 näher erläutert.

Lösungsmittelmenge

Um die Menge an Methanol zu bestimmen, die zum Verdünnen des Synthesegels verwendet werden soll, wurde diese sukzessive variiert. Dazu wurde zunächst eine Versuchsreihe nur mit nicht-ionischem Tensid (ohne Azotensid) durchgeführt. Hier wird folgendermaßen vorgegangen: In ein 2 mL-Eppendorf-Hütchen werden 40 μL Tensid, 40 μL Salzsäure (0.01 mol/L), x μL Methanol und 80 μL Tetramethoxysilan gegeben. Die Menge x an Methanol variiert dabei in 10 μL -Schritten von 0 - 150 μL . Die acht Eppendorf-Hütchen eines Ansatzes werden dann für 1 – 2 min gerüttelt. Von dem so erhaltenen Synthesegel werden jeweils 30 μL auf ein vorbereitetes Deckgläschen getropft und im Exsikkator bei 130 mbar für 30 min gelagert. Die Reste der Synthesegele werden offen stehen gelassen und härten ebenfalls aus.

Art und Konzentration des Fluorophors

Wie schon bei der Beschreibung der Einzelmolekül-Spektroskopie angesprochen, ist die Menge an fluoreszierendem Farbstoff in der Probe bzw. im untersuchten Probenvolumen von entscheidender Bedeutung für die Messung (vgl. Abschnitt 5.5). Um dafür die richtige Konzentration zu erreichen,

wurden in jede Probe jeweils vier verschiedene Konzentrationen an TDI bzw. jeweils zwei verschiedene Konzentrationen von WS-TDI und WS-PDI eingebracht. Dazu wurden in 80 μL Tensidgemisch die in der Tabelle 7.1 angegebenen Mengen und Konzentrationen an Fluorophor in ein 2 mL-Eppendorf-Hütchen gegeben. Diese Mischungen wurden dann im Reaktionsblock auf 40 °C erwärmt und gerüttelt, um das vorhandene Chloroform zu vertreiben. Dann wurden jeweils 80 μL 0.01 M HCl, 240 μL Methanol und 240 μL TMOS dazugegeben und die Mischungen erneut für 1 – 2 min gerüttelt. Die Synthese der Filme erfolgt wie oben beschrieben.

Tabelle 7.1: Übersicht über die Konzentrationen der verwendeten Fluoreszenz-Farbstoffe. Die resultierende Konzentration ergibt sich aus dem Volumen des Synthesegels abzüglich dem Volumen der Lösungsmittel.

Farbstoff	Konzentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Volumen / mL	resultierende Konzentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
TDI	$2.5 \cdot 10^{-8}$	0.40	$3.125 \cdot 10^{-8}$
TDI	$2.5 \cdot 10^{-8}$	0.04	$3.125 \cdot 10^{-9}$
TDI	$1 \cdot 10^{-8}$	0.01	$3.125 \cdot 10^{-10}$
TDI	$1 \cdot 10^{-9}$	0.01	$3.125 \cdot 10^{-11}$
WS-TDI	$1 \cdot 10^{-8}$	0.10	$3.125 \cdot 10^{-9}$
WS-TDI	$1 \cdot 10^{-9}$	0.10	$3.125 \cdot 10^{-10}$
WS-PDI	$1 \cdot 10^{-8}$	0.10	$3.125 \cdot 10^{-9}$
WS-PDI	$1 \cdot 10^{-9}$	0.10	$3.125 \cdot 10^{-10}$

Gehalt an Azotensid

Aus den ersten Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 8.2.3) ergab sich die Notwendigkeit, die Menge des Azotensids (C_3AzoEO_4) in den Filmen zu erhöhen. Es wurden daher Tensid-Gemische mit verschiedenen Anteilen an Azotensid hergestellt. In der Tabelle 7.2 sind die verwendeten Azotensid-Mengen und das aus ihnen resultierende molare Verhältnis zum nicht-ionischen Tensid $C_{12}EO_4$ dargestellt. Die Menge des eingesetzten $C_{12}EO_4$ war dabei mit 0.25 mL konstant. Die Synthese der Filme erfolgte dabei wieder analog zu dem in Abschnitt 7.2 angegebenen Verfahren.

Tabelle 7.2: Übersicht über eingestellte Konzentrationen des Azotensids C_3AzoEO_4 in $C_{12}EO_4$ -Tensid. Dessen Menge betrug stets 0.25 mL.

Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Verhältnis $C_3AzoEO_4 / C_{12}EO_4$
0.0027	0.0074	1:98
0.0034	0.0093	1:78
0.0054	0.0148	1:49
0.0068	0.0187	1:39
0.0135	0.0371	1:20
0.0266	0.0730	1:10

Dip-Coating

Neben der Herstellung von Filmen, die durch das Auftropfen (Drop-Coating) des Synthesegels auf Deckgläschen hergestellt wurden, sind auch einige Filme mit dem Verfahren des Dip-Coatings synthetisiert worden. Dazu wurde

das nicht-ionische Tensid $C_{12}EO_4$ ohne die Zugabe eines Azotensids verwendet. Die Objektträger aus Glas (7.6 x 2.6 cm) wurden vor der Verwendung wie die Deckgläschen (vgl. Abschnitt 7.2) im Ultraschallbad mit Extran M01 für 30 min gereinigt. Anschließend wurden sie mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei ca. 50 °C aufbewahrt. Um die eingesetzten Objektträger vollständig mit dem Synthesegel zu benetzen, wurden 14 mL des Synthesegels, welches auch für das Drop-Coating eingesetzt wurde, in ein Teflongefäß gegeben. Das Dippen erfolgte dann an einer Dip-Coating Anlage DC Mono 75 der Fa. NIMA mit einer Eintauchgeschwindigkeit von 66 mm/min und einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 % und einer Temperatur von 22 °C. Die so erhaltenen Filme wurden bei Raumtemperatur getrocknet.

7.3 Synthese von Gadolinium-haltigen Wirt-Verbindungen

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Kombination von Gadoliniumacetat als magnetischem Material mit mesoporösen Silica-Materialien. In diesem Abschnitt folgt eine Beschreibung der durchgeführten Synthesen. Für diese Synthesen wurden verschiedene poröse, amorphe Silica-Materialien verwendet. Zum Einsatz kam als mesoporöse Wirt-Verbindung MCM-41 sowie gefällte Kieselsäure (Handelsname Sipernat 500 LS, Fa. Degussa). Diese ist nicht mesoporös, weist aber durch die Agglomeration von Primärteilchen eine hohe Oberfläche und damit verbunden eine Texturporosität auf.

Die verschiedenen Syntheseschritte werden im Folgenden so dargestellt, dass sie nach den verwendeten Ausgangsmaterialien sortiert sind.

7.3.1 Synthesen mit MCM-41

Einen Überblick über die mit MCM-41 durchgeführten Synthesen und deren Benennung innerhalb der Arbeit gibt Abbildung 7.1. Die Syntheseplanung sieht dabei vor, die äußere Oberfläche des Materials selektiv abzusättigen [275, 276], um nach dem Entfernen des Templats den Gadoliniumkomplex gezielt in die Poren des Materials einzubringen. Das Templat übernimmt bei diesem Schritt eine Schutzfunktion für die inneren Porenwände und ermöglicht so die selektive Funktionalisierung der Oberfläche [277].

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte wird in Kapitel 9 beschrieben.

Synthese von MCM-41-assyn

Die Synthese von MCM-41-assyn erfolgt nach in der Literatur beschriebenen Ansätzen [278–280]. Es werden in 1200 mL (66.6 mol) Wasser 18.5 g (0.33 mol) Kaliumhydroxid gelöst. Diese Lösung wird auf 40 °C erwärmt und anschließend unter starkem Rühren mit 24 g (66 mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) versetzt. Nachdem das Tensid vollständig gelöst ist, werden 147 mL (0.66 mol) Tetraethoxysilan (TEOS) zugegeben und die Lösung 48 h unter Rückfluss auf 90 °C erwärmt. Anschließend wird das weiße Produkt abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.

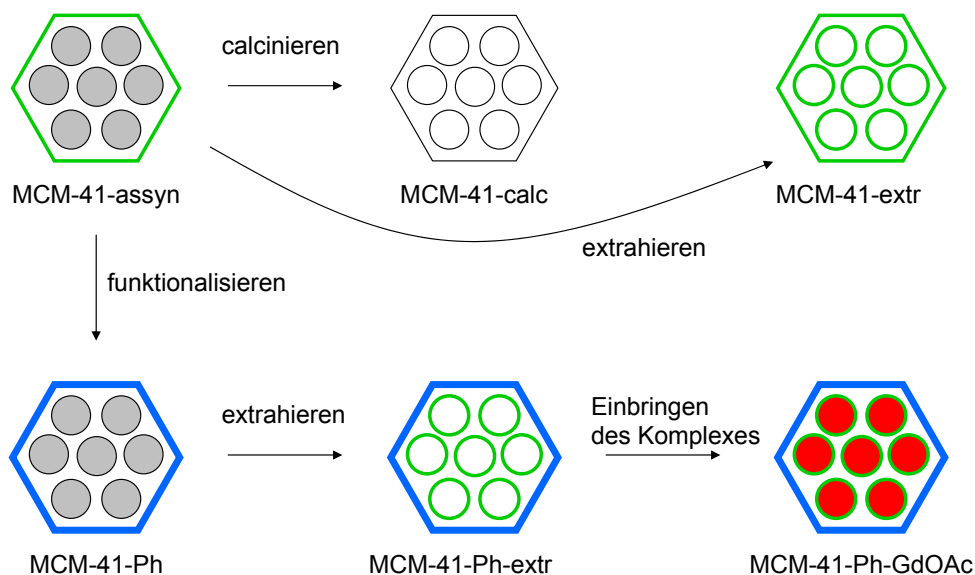


Abbildung 7.1: Übersicht über die durchgeführten Syntheseschritte zur Einbringung von Gadoliniumacetat in mesoporöses Material.

Synthese von MCM-41-Ph

Ansatzberechnung für die Belegung mit Phenyltriethoxysilan. Um die Menge an Silan zu bestimmen, die notwendig ist, um die gesamte Außenfläche des mesoporösen Materials mit Phenylgruppen zu belegen, wurde folgender Ansatz gewählt:

In Lit. [40] werden 0.8 g MCM-41 as-synthesized mit 16.0 mL Phenyltriethoxysilan umgesetzt. Nach Lit. [280, 281] haben mesoporöse Silica-Materialien maximal 5 OH-Gruppen pro nm^2 . Calciniertes MCM-41 hat $1265 \text{ m}^2/\text{g}$ Oberfläche mit $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ Porenvolumen V_{Pore} und nach BJH 22 \AA Porendurchmesser ($2r_{\text{Pore}}$) [261] bzw. nach KRUK et al. 32 \AA [268]. Die Form der Pore wird als zylindrisch angenommen. Das Volumen V ei-

nes Zylinders berechnet sich nach 7.1 aus seiner Höhe h und dem Radius r .

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (7.1)$$

Die Länge der Pore h_{Pore} kann aus dem Porenvolumen V_{Pore} und dem Porenradius r_{Pore} berechnet werden.

$$h_{\text{Pore}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{\pi \cdot r_{\text{Pore}}^2} \quad (7.2)$$

Aus der so erhaltenen Höhe bzw. Länge der Poren kann dann die Oberfläche der Porenwand O_{Pore} bestimmt werden:

$$O_{\text{Pore}} = h_{\text{Pore}} \cdot r \cdot \pi \cdot 2 \quad (7.3)$$

Die kleinste so erhaltene Porenfläche von 812.5 m² liefert die Berechnung mit den Daten nach KRUK et al. (BJH 1181.8 m²). Damit ergibt sich die maximale Restfläche, die der Außenfläche des Materials entsprechen muss, mit 452.5 m²/g. Wenn 5 OH-Gruppen je nm² vorliegen, dann entspricht das 3.757 mmol OH-Gruppen pro Gramm. Phenyltriethoxysilan bindet an 3 OH-Gruppen¹. Der oben genannte Ansatz entspricht dann einem 66 fachen Überschuss.

Durchführung der Synthese. Der folgende Ansatz orientiert sich an Lit. [40], wurde aber bezüglich der verwendeten Menge an Phenyltriethoxysilans angepasst (vgl. Abschnitt 9). Vor dem Einsatz wird das MCM-41-assyn am Vakuum unter Einsatz eines Heißluftgebläses getrocknet. In einem typischen Ansatz werden in einem 250-mL-Schlenkkolben 30 mL (0.124 mol,

¹Das ist nur eine Rechnung, um hier einen Eindruck über die Dimensionen zu bekommen (vgl. Abschnitt 9).

10 eq – bezogen auf die Silanolgruppen) Phenyltriethoxysilan in 100 mL Chloroform (über Molekularsieb getrocknet) unter Argon als Schutzgas vorgelegt. Dann werden 3.309 g des trockenen MCM-41-assyn zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird anschließend - weiterhin unter Argon - für 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Reaktion wird das Produkt abgenutscht, mit Chloroform gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Um den Verbrauch an Phenyltriethoxysilan zu verringern und gleichzeitig eine Möglichkeit zu haben den Umsatzes mit den OH-Gruppen des Silica-Materials zu beurteilen, wurde die oben beschriebene Synthese mit verschiedenen Überschüssen an Phenyltriethoxysilan durchgeführt. Bezogen auf die oben gezeigte Ansatzberechnung wurden 1, 2, 3, 6, 10 und 66 Äquivalente eingesetzt.

Detemplatisieren von MCM-41-assyn

Um die Tensidmoleküle aus den Mesoporen zu entfernen, werden in dieser Arbeit zwei Verfahren verwendet (vgl. Abschnitt 2.4). Zum einen der klassische Weg der Calcination; dabei wird das templathaltige Material im Ofen unter Sauerstoffzufuhr bei 500 °C für 24 h calciniert, auf diesem Weg wird MCM-41-calc erhalten. Zum anderen wird MCM-41-extr durch Ionenaustausch zu MCM-41-extr extrahiert. Dies geschieht analog zu der folgenden Synthese von MCM-41-Ph-extr. Eine andere Möglichkeit ist ein Ionenaustausch [40,138]. Dabei wird mit Hilfe einer salzsauren ethanolischen Lösung das Tensid aus dem Material extrahiert. Diese milde Methode macht es möglich, dass vorher etablierte Funktionalisierungen erhalten bleiben. Um diese beiden Methoden miteinander vergleichen zu können, wurde, wie im folgenden Abschnitt für funktionalisiertes Material beschrieben, ebenfalls

MCM-41-assyn durch Ionentausch zu MCM-41-extr detemplatisiert (siehe auch Abbildung 7.1).

Synthese von MCM-41-Ph-extr

Es werden 0.439 g des MCM-41-Ph in einem 100-mL-Kolben mit 0.63 mL konzentrierter Salzsäure und 37 mL Ethanol versetzt und unter Rückfluss für 19 h erhitzt. Das so erhaltene detemplatisierte Produkt wird dann abgenutscht, mit etwa 75 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Synthese von MCM-41-Ph-GdOAc

Gadoliniumacetat und MCM-41-Ph-extr werden vor der Verwendung im Vakuum getrocknet. Dann werden 0.115 g MCM-41-Ph-extr und 0.250 g Gadoliniumacetat (etwa 2.2 mal die Masse des MCM-41) unter Argon in einem Kolben mit 6.4 mL Ethanol versetzt und unter Raumtemperatur für 21 h gerührt. Um überschüssiges Gadoliniumacetat zu entfernen, wird das erhaltene Produkt (0.045 g) nach dem Abnutschen erneut mit Wasser (5 mL) versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das fertige Produkt abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Synthese von MCM-41-extr-GdOAc

115 mg MCM-41-extr werden im Vakuum getrocknet und mit 263 mg getrocknetem Gadoliniumacetat und 10 mL trockenem Ethanol versetzt und bei RT für 23 h gerührt. Danach wird das Produkt abgenutscht und mit

Ethanol gewaschen. Nach erneutem Erhitzen unter Rückfluss in Wasser für 6 h wird das so gewaschene Produkt erneut abgenutscht, mit Ethanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Synthese von MCM-41-calc-GdOAc

173 mg MCM-41-calc werden im Vakuum getrocknet und mit 385 mg getrocknetem Gadoliniumacetat und 10 mL trockenem Ethanol versetzt und bei RT für 23 h gerührt. Danach wird das Produkt abgenutscht und mit Ethanol gewaschen. Nach erneutem Erhitzen unter Rückfluss in Wasser für 6 h wird das so gewaschene Produkt erneut abgenutscht, mit Ethanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

7.3.2 Synthesen mit Sipernat 500

Hier folgt eine Beschreibung der Synthesen, die mit Sipernat 500 LS als Vergleich zu MCM-41 durchgeführt wurden.

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte wird in Kapitel 9 beschrieben.

Synthese von Sip500LS-Ph

Sipernat 500 LS (Sip500LS) hat eine spezifische Oberfläche von 430 m²/g und bei einer angenommenen Silanolgruppendichte von 5 nm⁻² 3.74 mmol OH-Gruppen pro Gramm.

Es werden in einem Kolben 0.538 g Sip500LS eingewogen und im Vakuum getrocknet. Dann werden 4.88 mL (20.09 mmol, 10 eq) Phenyltriethoxysilan und etwa 10 mL trockenes CHCl_3 dazugegeben und das Synthesegemisch unter Schutzgas für 26 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abnutzen des Produktes wird dieses mehrfach mit Chloroform gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Synthese von Sip500LS-GdOAc

126 mg Sip500LS werden im Vakuum getrocknet und mit 274 mg GdOAc und 10 mL Ethanol gemischt. Das Gemisch wird dann für 28 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Produkt abgenutscht und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Dann wird die Probe erneut mit Wasser unter Rückfluss erhitzt, abgenutscht, mit Wasser und Ethanol gewaschen sowie im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Synthese von Sip500LS-Ph-GdOAc

115 mg Sip500LS-Ph werden im Vakuum getrocknet und mit 252 mg GdOAc und 10 mL Ethanol gemischt. Das Gemisch wird dann für 28 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Produkt abgenutscht und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Dann wird die Probe erneut mit Wasser unter Rückfluss erhitzt, abgenutscht, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Teil III

Ergebnisse und Diskussion

8 Synthesen von mesostrukturierten Monolithen und Filmen

Die klassische Synthese von mesoporösen Materialien führt zu pulverförmigen Proben. An solchen lassen sich die beabsichtigten einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen wegen der Lichtstreuung nicht durchführen; des Weiteren ist auch die weitere Verwendung der so erhaltenen Materialien erschwert. Daher sollten Synthesemethoden verwendet werden, die zu anderen Morphologien mit einer vorzugebenden, variablen Form führen. Solch ein Material kann als Film oder als größeres Halbzeug hergestellt werden. Die letztere Form wird allgemein als monolithisch bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten werden die Details und die Ergebnisse der Monolith-Synthese sowie der daraus entwickelten Film-Synthese dargestellt. Außerdem werden die Ergebnisse der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen vorgestellt.

Die Analyse der Strukturierung der Materialien mit Hilfe verschiedener Röntgen-Beugungsmessungen erwies sich dabei als ausgesprochen schwierig. Klassischer Weise werden bei diesen Verfahren kristalline Verbindungen

als Einkristall oder Pulver untersucht. Die hier dargestellten Materialien sind aber auf der einen Seite nicht kristallin und auf der anderen Seite liegen sie auch nicht als Pulver vor (es sei denn, Monolithe und Filme werden zerstört). Idealerweise werden für solche Materialien Methoden verwendet die unter streifendem Einfall messen wie z. B. GISAXS (engl. **g**razing **i**ncidence **s**mall **a**nge **X**-ray **s**cattering) oder XRR (**X**-ray **r**eflectometry) [282–286]. Diese Methoden stehen hier aber nicht zur Verfügung, daher musste die Analyse mit den vorhandenen Pulverbeugungsmethoden durchgeführt werden. Wie im folgenden dargelegt wird, ist es auch mit diesen möglich, durch genaue Kenntnis der verwendeten Geometrien zu entsprechenden Ergebnissen zu kommen.

8.1 Monolithe

Für die Synthese wurde – wie in Abschnitt 7.1 beschrieben – ein von ATTARD et al. entwickeltes Verfahren verwendet [110]. Das dort beschriebene Synthesegel erlaubt die Herstellung verschiedenster Formen, die sich durch entsprechende Wahl der Reaktionsgefäße bestimmen lassen. Sollte das gewählte Reaktionsgefäß nur einen kleinen Querschnitt haben, an dessen Grenzfläche das entstehende Methanol verdampfen kann, wurde das Reaktionsgefäß bei 40 °C im Umluftofen für eine Woche aufbewahrt (sonst reichte die Lagerung für 30 min im Exsikkator aus. Vergleiche Abschnitt 7.2). Auf diese Weise war es möglich, rissfreie Monolithe herzustellen. Auch Formen, die ein ungünstiges Querschnitts-zu-Volumen-Verhältnis haben, sind so zugänglich. So war es z. B. möglich, neben flachen Scheiben auch Zylinder mit einem Durchmesser von etwa 0.4 cm und einer Höhe von 3 cm zu synthetisieren (Abbildung 8.1).

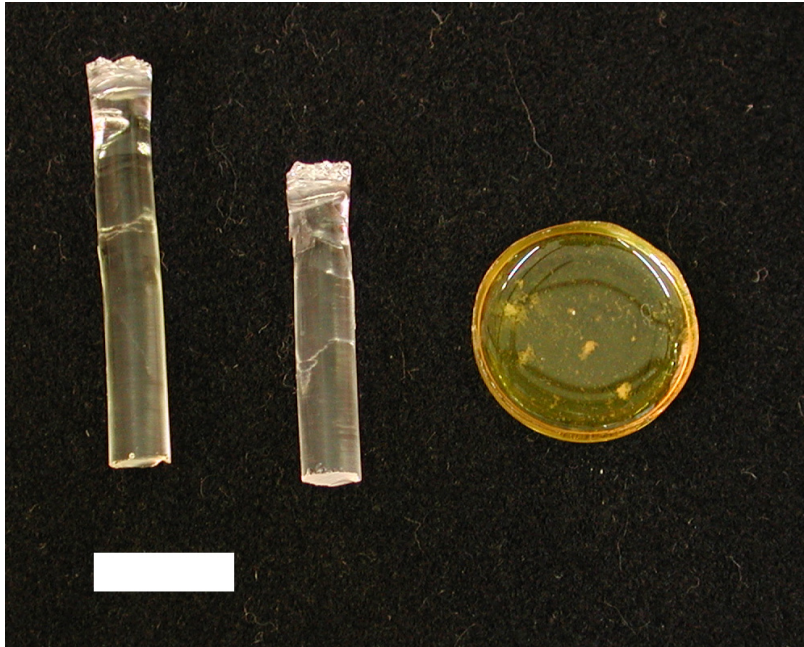


Abbildung 8.1: Verschiedene Monolithe. Links zwei Monolithe ohne, rechts ein Monolith mit Azotensid. Der weiße Balken entspricht 1 cm.

Monolithe, die mit Azotensiden hergestellt worden sind, zeigen visuell eine homogene Verteilung des Azotensides innerhalb des Materials. Dass sich dessen Konfiguration auch innerhalb des Komposites von der *trans*- in die *cis*-Form schalten lässt, zeigt ein UV-vis-Spektrum deutlich (Abbildung 8.2).

Die UV-vis-Spektren, die vor und nach der Bestrahlung aufgenommen wurden, zeigen eine abgeschnittene $\pi - \pi^*$ -Bande. Dies wird durch einen zu hohe Konzentration der Azobenzol-Gruppe bzw. eine zu große Schichtdicke des Monolithen hervorgerufen, da sich die Konzentration des Farbstoffes für die Messung nicht variieren lässt. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 366 nm ist eine deutliche Zunahme der $n - \pi^*$ -Bande

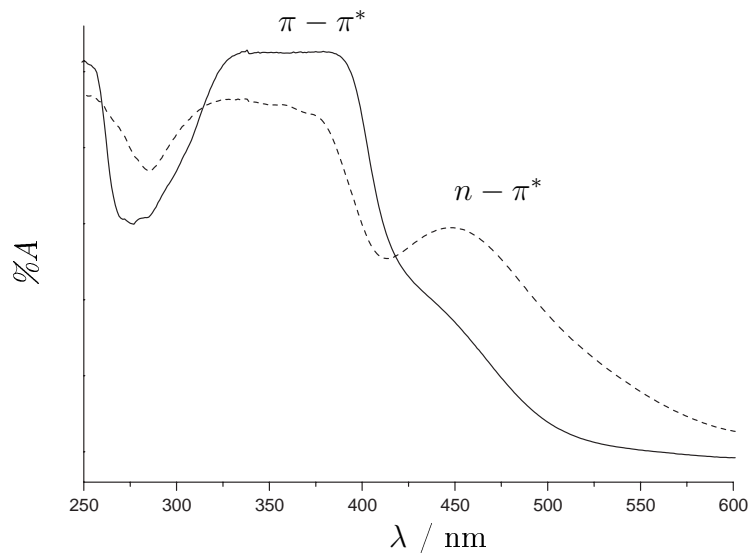


Abbildung 8.2: UV-vis-Spektrum eines Azotensid-haltigen Monolithen vor (durchgezogene Linie) und nach Bestrahlung mit UV-Licht für 30 min (gestrichelte Linie).

zu beobachten. Dieser Effekt ist ein deutlicher Hinweis auf die Möglichkeit der Azotenside innerhalb des Materials zu isomerisieren und zeigt, dass sie den entsprechenden Freiraum und die Beweglichkeit dafür haben (vgl. Abschnitt 3). Des Weiteren zeigt die Schaltbarkeit der Azotenside, dass diese wenig bis gar nicht aggregiert sind, da dies den Schaltvorgang behindern würde (vgl. Abschnitt 3.3.1). Allerdings kann das Vorliegen von Monomeren nicht weiter verifiziert werden, da die genaue Lage der $\pi - \pi^*$ -Bande sich durch die hohe Konzentration nicht bestimmen lässt. Eine Verringerung der Konzentration des Azofarbstoffes im Monolithen würde zwar die Messung erleichtern, gleichzeitig würde damit aber auch die Konzentration des schaltenden Moleküls herabgesetzt werden und somit auch die

Möglichkeit, die Schalteffekte zu beobachten (vgl. Abschnitt 8.2.3). Daher wurde die Farbstoffkonzentration nicht verändert.

Die so erhaltenen Monolithe zeigen zum Teil unterschiedliche Strukturierungen im Nanometerbereich. Manche der erhaltenen Monolithe weisen, nach ihrer Zerstörung, im Röntgen-Pulverdiffraktogramm lediglich einen Reflex auf (Abbildung 8.3). Dies kann als gestörte Strukturierung mit wurmartigen Poren interpretiert werden [9]. Der Abstand von Porenmitte zu Porenmitte beträgt aufgrund dieser Daten 40.4 \AA .

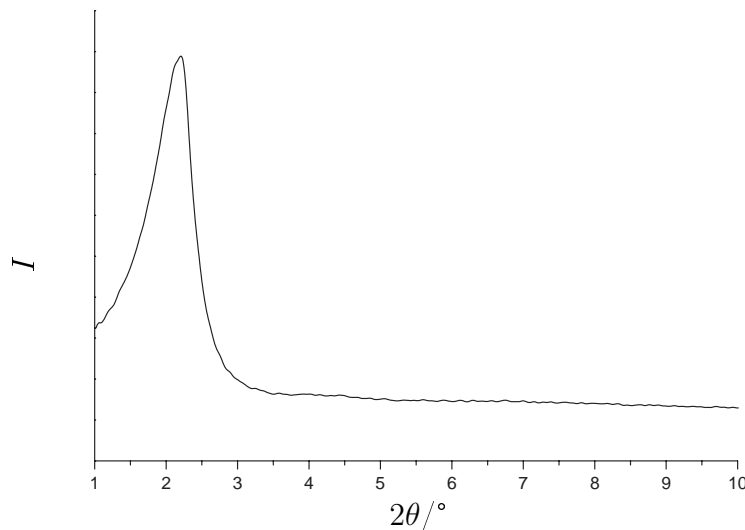


Abbildung 8.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines Monolithen, der eine gestörte Strukturierung aufweist.

Andere Monolithe zeigen jedoch Röntgen-Pulverdiffraktogramme die ein hexagonal strukturiertes Porensystem nachweisen (Abbildung 8.4). Hier können drei Reflexe als 100, 110 und 200 indiziert werden. Man kann daraus eine Gitterkonstante von $a_0 = 45.6 \text{ \AA}$ bestimmen.

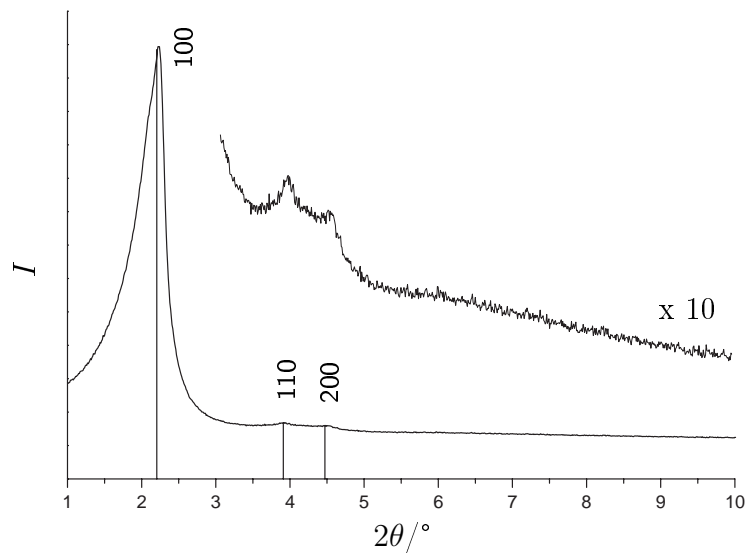


Abbildung 8.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines hexagonal strukturierten Monolithen mit indizierten Reflexen.

Neben der größeren Zahl der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen zeigt sich die gute Strukturierung auch in den Diffraktogrammen, die von vollständigen Monolithen aufgenommen wurden. Hier wurde in Reflektion mit $\theta - \theta$ -Geometrie gemessen. Dabei zeigt das monolithische Material nur Reflexe, die der $h00$ -Serie zugeordnet werden können (Abbildung 8.5). Die Herkunft der bei sehr kleinen Winkeln liegenden Reflexe (in der Abbildung 8.5 mit '*' bezeichnet) ist hingegen bisher unklar.

Die Tatsache, dass Reflexe mit nur einem Index auftreten (hier die $h00$ -Serie) scheint ein Hinweis auf lamellar strukturiertes Material zu sein. Dass aber auch eine hexagonale Struktur unter bestimmten Umständen nur eine solche Serie zeigt, wird anhand von Filmen im Abschnitt 8.2.2 diskutiert.

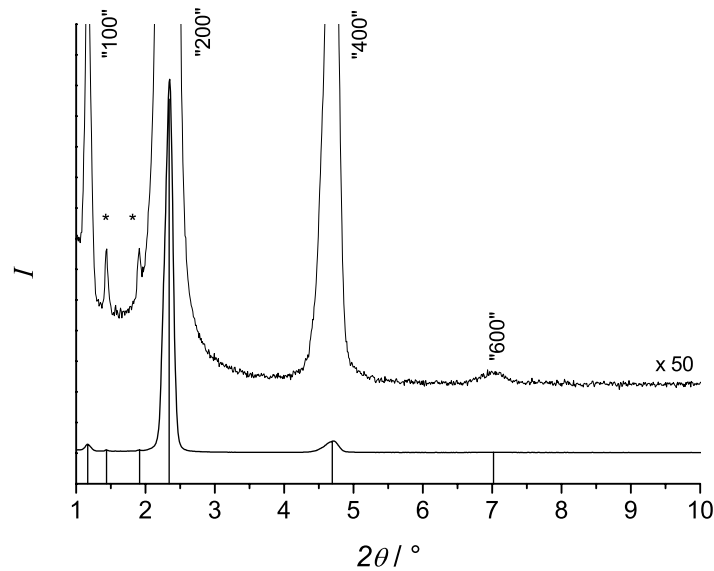


Abbildung 8.5: Röntgen-Diffraktogramm eines Monolithen, aufgenommen in Reflexion, mit vorläufig indizierten Reflexen.

Der aus der entsprechenden Indizierung des $\theta - \theta$ -Diffraktogramms erhaltene Schichtabstand $a_0 = 90.3 \text{ \AA}$ ist etwa doppelt so groß wie der aus den Pulverdiffraktogrammen erhaltene Schichtabstand für eine hexagonale Strukturierung. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte eine Umstrukturierung des monolithischen Materials durch das Mörsern sein. Eine andere Erklärung, die auf den geometrischen Bedingungen beim Beugungsexperiment beruht, wird ebenfalls in Abschnitt 8.2.2 gegeben. Eine lamellare Strukturierung des Materials kann ausgeschlossen werden, da die Calcination eines solchen Materials zu einem völligen Verlust der Strukturierung führen müsste. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt Abbildung 8.6. Auch wenn die hexagonale Strukturierung nicht deutlich zu erkennen ist, bleibt die

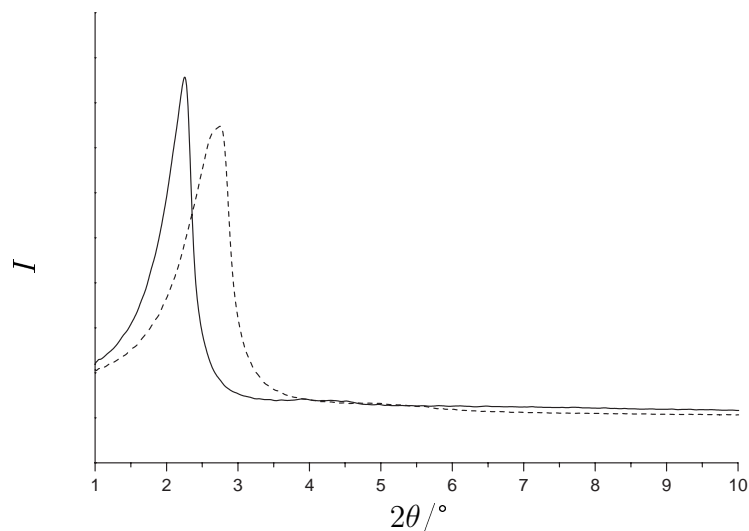


Abbildung 8.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme eines Monolithen vor (durchgezogene Linie) und nach der Calcination (gestrichelte Linie).

Strukturierung auch nach der Calcination erhalten. Die Gitterkonstante des gepulverten Monolithen beträgt vor der Calcination $a_0 = 45.3 \text{ \AA}$ und $a_0 = 36.7 \text{ \AA}$ danach.

Einen weiteren Nachweis für die hohe Ordnung der Lage der Kanäle in der monolithischen Probe, zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenreflexe von der Orientierung des Monolithen in Abbildung 8.7. Dabei wurde der Monolith in $\theta - \theta$ -Geometrie um seine senkrechte Achse schrittweise gedreht. Aufgetragen wurde die Intensität des intensivsten Reflexes gegen den Winkel φ , um den der Monolith gedreht wurde. Die genaue Beschreibung des Experimentes erfolgt ebenfalls am Beispiel von Filmen in Abschnitt 8.2.2.

Messungen von in den Monolithen eindiffundierendem Oxazin-1 (ein Fluo-

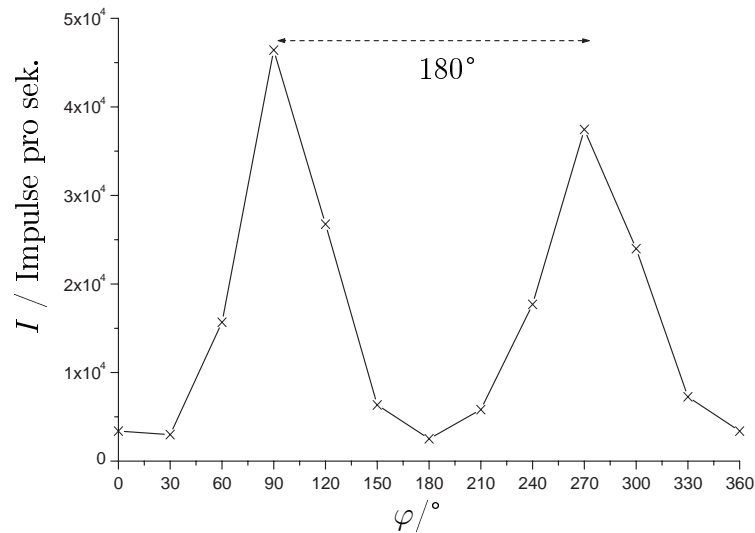


Abbildung 8.7: Intensitätsänderung des intensivsten Reflexes bei der Drehung einer monolithischen Probe um den Winkel φ .

reszenzfarbstoff) zeigen ebenfalls, dass die Kanäle parallel zur Oberfläche liegen. Eine Diffusion senkrecht zur Oberfläche findet dabei kaum statt und innerhalb des Monolithen gibt es eine Vorzugsrichtung. Diese Messungen sind hier nicht dargestellt. Vergleichbare Messungen an Monolithen sind in [251] beschrieben.

8.2 Filme

Für die Untersuchungen, die mit Hilfe der Einzelmolekül-Spektroskopie durchgeführt werden, ist es hilfreich, wenn die einzelnen Moleküle im Fokus des Lasers bleiben und nicht die Möglichkeit haben, in die Tiefe des Materi-

als zu diffundieren. Des Weiteren müssen die Proben für die Einzelmolekül-Spektroskopie, rissfrei und frei von streuenden Partikeln oder Grenzflächen sein. Auf der anderen Seite brauchen sie nicht sehr groß sein. An die Synthese wurde weiterhin die Anforderung gestellt, dass bei der Synthese keine großen Mengen des Azotensids verbraucht werden sollten. Daher wurde dünne Filme auf Deckgläschen (Abmessung von 2.0 x 2.0 cm) hergestellt.

Das klassische Dip-Coating Verfahren, bei dem ein Träger (z.B. Objektträger aus Glas; 7.6 x 2.6 cm) in ein Synthesegel getaucht wird, ist für die kleinen Abmessungen der Deckgläschen ungeeignet. Das liegt vor allem daran, dass die Befestigung des Gläschens und die sich bildende Abtropfkante beim Dip-Coating Flächen auf dem Trägermaterial einnehmen, die dann nicht mehr für einen einheitlich strukturierten Film zur Verfügung stehen. Des Weiteren ist eine große Menge Synthesegel für das Dip-Coating nötig, um die Objektträger zu benetzen. Da der Verbrauch an Azotensid möglichst gering gehalten werden sollte, ist dies ein weiterer Grund, auf dieses Verfahren weitestgehend zu verzichten. Trotzdem wurden einige Filme mit dem Dip-Coating-Verfahren hergestellt. Ziel war es dabei, Filme mit einer hohen langreichweitigen Ordnung zu bekommen, um die Analyse der in den anderen Fällen erhaltenen Röntgendaten zu vereinfachen.

Als Alternative zum klassischen Dip-Coating wurde hier ein Verfahren entwickelt, das ebenfalls auf dem Verdampfen eines Lösungsmittels beruht und damit nach dem EISA-Prozess (vgl. Abschnitt 2.5) verläuft. Dazu wurde das Synthesegel mit Hilfe einer Pipette auf gereinigte Deckgläschen aufgetropft und mit der Pipettenspitze verteilt. Die so erhaltenen Filme wurden dann in einem Exsikkator gelagert, um ein kontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen.

Da sich für das Synthesegel der Ansatz aus [110] in der Synthese von Monolithen bereits sehr gut bewährt hatte (vgl. Abschnitt 7.1 bzw. Abschnitt 8.1), sollte dieser Ansatz auf die Synthese von Filmen übertragen werden. Dazu war es notwendig, das Synthesegel mit Lösungsmittel zu verdünnen, um möglichst rissfreie Filme zu erhalten. Es wurde Methanol als Lösungsmittel gewählt, weil auch bei der Hydrolyse des Silica-Precursors Tetramethoxysilan Methanol frei wird. Außerdem hat Methanol bei Raumtemperatur einen etwas höheren Dampfdruck als Ethanol (Ethanol 59 hPa; Methanol 128 hPa; bei 20 °C), welches sonst häufig als Lösungsmittel in EISA-Prozessen eingesetzt wird [5, 55, 287, 288].

8.2.1 Variation der Syntheseparameter

Verschiedene Parameter der Synthese sind, wie in Abschnitt 7.2 dargestellt, im Laufe der Zeit verändert worden. Eine dieser Änderungen ergab sich aus den Anforderungen der Einzelmolekül-Spektroskopie (Variation der Art und Konzentration des Fluorophors), eine andere hat sich durch die Synthesebedingungen ergeben (Variation der Lösungsmittelmenge). Die daraus resultierenden Ergebnisse werden hier kurz dargestellt. Die Variation des Azotensidgehalts, erfolgte aufgrund der Ergebnisse der Messungen der Einzelmolekül-Spektroskopie. Die Ergebnisse dazu werden daher dort gezeigt.

Lösungsmittelmenge

Ein Vergleich der Filme die mit verschiedenen Mengen Methanol synthetisiert worden sind (vgl. Abschnitt 7.2) zeigte, dass das Synthesegel aus 40 μL Tensid, 40 μL Salzsäure (0.01 mol/L), 80 μL Tetramethoxysilan und

120 μL Methanol, die Filme mit den wenigsten Rissen produzierte. Daher wurde diese Zusammensetzung bzw. ein vielfaches dieses Synthesegels in den darauf folgenden Synthesen verwendet.

Art und Konzentration des Fluorophors

Wie schon bei der Beschreibung der Einzelmolekül-Spektroskopie angesprochen, ist die Menge an fluoreszierendem Farbstoff in der Probe bzw. im untersuchten Probenvolumen von entscheidender Bedeutung für die Messung (vgl. Abschnitt 5.5). Diese Konzentration sollte bei etwa 10^{-10} mol/L in einem Probenvolumen von etwa $10 \mu\text{m}^3$ liegen [239]. Da die benötigte Konzentration der Fluorophore nur vor Ort in München bestimmt werden konnte, wurden jeweils Filme mit mehreren verschiedenen Fluorophorkonzentrationen synthetisiert und für die Messungen zur Verfügung gestellt.

8.2.2 Ergebnisse der Röntgen-Beugungsmessungen

Da die hergestellten Filme durch Einzelmolekül-Spektroskopie untersucht werden sollten, müssen sie zerstörungsfrei auf ihre Strukturierung hin analysiert werden. Um dies zu erreichen, sollten die im Institut vorhandenen Geräte eingesetzt werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse stammen alle von den durch Dip-Coating hergestellten Filmen. Der Grund dafür liegt in der größeren Fläche, die es ermöglicht durch Abkratzen genug Pulver zu erhalten, um dieses mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie zu untersuchen. Die Ergebnisse für die durch

Drop-Coating hergestellten Filme sind analog, so dass im folgenden nicht auf bestimmte Probenbezeichnungen zurückgegriffen wird.

Da schon bei den Monolithen gezeigt werden konnte, dass Röntgen-Messungen in $\theta - \theta$ -Geometrie einen Hinweis auf die Strukturierung geben können, wurden diese als erste durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 8.8 sieht man eine typische Aufnahme eines Films in $\theta - \theta$ -Geometrie. Dabei zeigt der Film, ebenso wie monolithisches Material, nur Reflexe, die einer $h00$ -Serie zugeordnet werden können. Diese Indizierung ist in Klammern in Abbildung 8.8 angegeben. Eine genauere Analyse dieser Indizierung wird im folgenden ausgeführt.

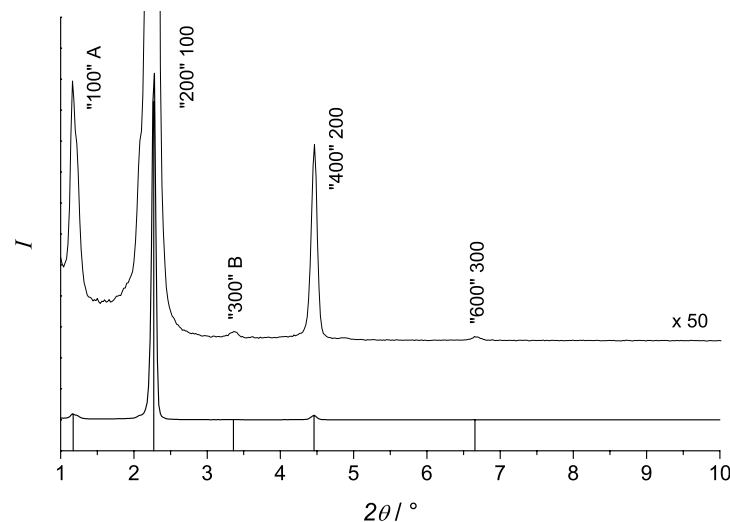


Abbildung 8.8: $\theta - \theta$ -Diffraktogramm eines Films mit indizierten Reflexen. In Hochkommata eine vorläufige Indizierung. A und B markieren Artefakte, die auf die Schlitzbreite des Detektors zurückzuführen sind.

Das Vorliegen von Reflexen der $h00$ -Serie scheint ein Hinweis auf lamellar

strukturiertes Material zu sein. Da das gleiche Synthesegel bei der Synthese von Monolithen zu hexagonal strukturiertem Material führt, stellt sich die Frage, ob es sich hier wirklich um ein schichtartig aufgebautes Material handelt. Dazu muss man sich mögliche Strukturierungsmodelle und ihre Auswirkung auf die Beugungsmuster etwas genauer anschauen. Wenn die durch das SDA gebildeten zylindrischen Poren (Kanäle) eines hexagonal strukturierten Materials parallel zur Substratoberfläche verlaufen und senkrecht zur Oberfläche gestapelt sind (Abbildung 8.9a), dann können die Beugungsbedingungen (nach BRAGG) für die $h00$ -Reflexe erfüllt werden, da das Lot auf die ($h00$)-Ebenen (ihre Flächennormale bzw. die $h00$ -Vektoren des reziproken Gitters) senkrecht zur Beugungsebene des ein- (A) und ausfallenden (B) Röntgenstrahls stehen. Die ($hk0$)-Ebenen erfüllen dagegen in diesem Fall die Beugungsbedingungen nicht (siehe Abbildung 8.9a) [284, 289]. Damit wäre dann auch verständlich, warum in dem zugehörigen Diffraktogramm (Abbildung 8.8) der 110-Reflex bzw. entsprechend höhere Ordnungen nicht auftreten.

Das Auftreten von $hk0$ -Reflexen wäre hingegen zu erwarten, wenn die Stapelung der Kanäle jener in Abbildung 8.9b entspräche. Diese stellt aber nicht die zu erwartende Anordnung dar, da beginnend beim Substrat die einzelnen Kanäle nicht dichtest beieinander liegen, auch wenn die Stapelung insgesamt der einer dichten Packung von Zylindern entspricht. Sie stellt daher für einen idealen hexagonal strukturierten Film eher eine Fehlordnung dar [284].

Ein anderer wichtiger Aspekt der hier verwendeten Beugungsgeometrie betrifft den Detektor des Gerätes. Dadurch, dass die Gitterkonstanten bei diesem Material – im Vergleich zu klassischem kristallinen Verbindungen – sehr groß sind, liegen die Reflexe bei sehr kleinen Beugungswinkeln 2θ . Nimmt man nun an, dass die Kanäle sehr geordnet vorliegen und dass man

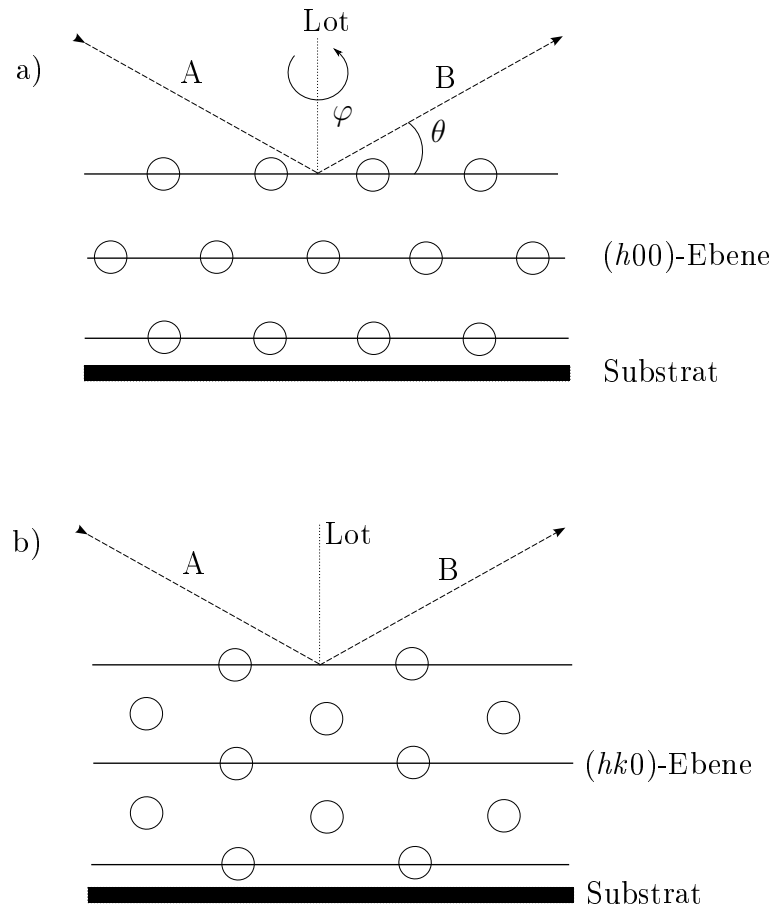


Abbildung 8.9: Lage der Poren mit Blick entlang der c -Achse.

einen 2D-Detektor benutzen würde, dann würde sich auf diesem das in Abbildung 8.10 dargestellte Beugungsbild zeigen.

Gezeigt sind die Reflexe eines 2D-hexagonal strukturierten Materials wie sie mit einem 2D-Detektor gesehen werden würde, bzw. die hk -Ebene des reziproken Gitters. Ein Detektor mit idealer Punktöffnung würde entlang der $[h0]$ -Richtung (senkrecht von 00 nach oben gehend) die Reflexe 10 , 20 und so fort, detektieren. Da bei den Beugungsmessungen tatsächlich kein

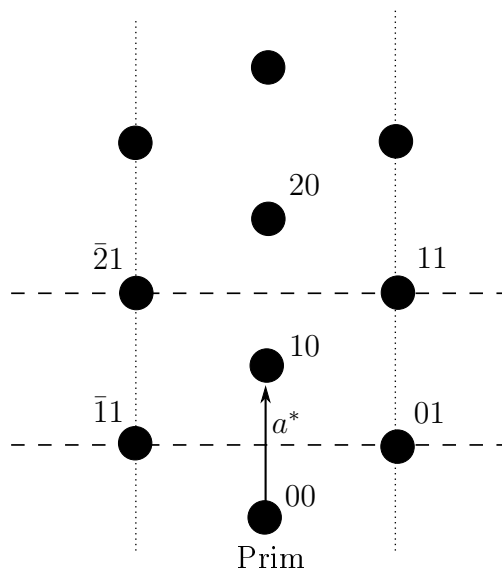


Abbildung 8.10: Hexagonal strukturiertes Material auf einem Substrat wie es mit einem 2D-Detektor gesehen werden würde. Bzw. Abbildung der hk -Ebene des reziproken Gitters. Prim: Primärstrahl.

2D-Detektor, sondern ein Detektor mit breitem Eingangsschlitz verwendet wurde, werden auch Intensitäten der Reflexe 01 (bzw. $\bar{1}1$) und 11 (bzw. $\bar{2}1$) registriert. Dies wird durch den von den punktierten Linien umschlossenen Bereich angedeutet. Interpretiert man die gemessene Intensitätsverteilung als Projektion auf die $[h0]$ -Richtung, so ergibt sich eine verdoppelte Gitterkonstante a_0 . Im Diffraktogramm tritt somit noch vor dem 10-Reflex ein Reflex auf, der zwar von dem 01-Reflex herrührt, aber nicht bei dem für den Reflex erwarteten Winkel 2θ liegt, sondern bei einem Beugungswinkel dessen d -Wert $a^*/2$ entspricht. Entsprechendes gilt bei größeren Winkeln für den Reflex 11. Diese Reflexe sind in Abbildung 8.8 mit A und B gekennzeichnet. Das Phänomen wird in Lit. [290–292] genauer erläutert. Der aus den richtig indizierten Reflexen erhaltene Schichtabstand d beträgt dann

$d = 39.4 \text{ \AA}$ und die entsprechende Gitterkonstante $a_0 = 45.5 \text{ \AA}$ für ein hexagonales Gitter (Abbildung 8.8).

Gemäß des bisher dargestellten Bildes für die Beugungsgeometrie liegen also parallel orientierte, gemäß Abbildung 8.9a auf dem Substrat in hexagonaler Anordnung gestapelte Kanäle vor. Dies gilt so für einen kohärent beugenden Bereich, eine Domäne. Prinzipiell können die Kanalsysteme in verschiedenen Domänen beliebig gegeneinander verdreht oder parallel ausgerichtet sein (oder einen Ordnungszustand dazwischen einnehmen). Dies wurde durch das folgende Experiment überprüft, das in Analogie zu Lit. [44, 293] durchgeführt wurde.

Für die in Abbildung 8.11 dargestellte Messung wurde der Film in $\theta - \theta$ -Geometrie um seine senkrechte Achse schrittweise gedreht. Aufgetragen ist die Intensität des intensivsten Reflexes (100 in Abbildung 8.8) gegen den Winkel φ .

Diese Messung zeigt, dass bei einer Drehung um die auf dem Film senkrecht stehende φ -Achse zwei Maxima im Abstand von 180° auftreten. Diese Drehung entspricht in Abbildung 8.9 einer Drehung um eine Achse φ die parallel zum Lot liegt. Dabei kann beobachtet werden, dass die Intensität auf etwa 30% des ursprünglichen Wertes fällt. Da Röntgenreflexe auf periodisch variierenden Elektronendichten basieren, ist die Intensität am geringsten, wenn der Röntgenstrahl parallel zur Lage der Kanäle – Blickrichtung in Abbildung 8.9 – auf das Material trifft. Trifft der Röntgenstrahl dagegen um 90° gedreht senkrecht auf die Kanäle, wie in Abbildung 8.9 dargestellt, dann wird die Intensität maximal. Dass die Intensität des 100-Reflexes nicht auf das Grundrauschen fällt, liegt daran, dass es auf dem Film immer noch einen kleinen Teil nicht parallel zu den anderen angeordneter Domänen gibt.

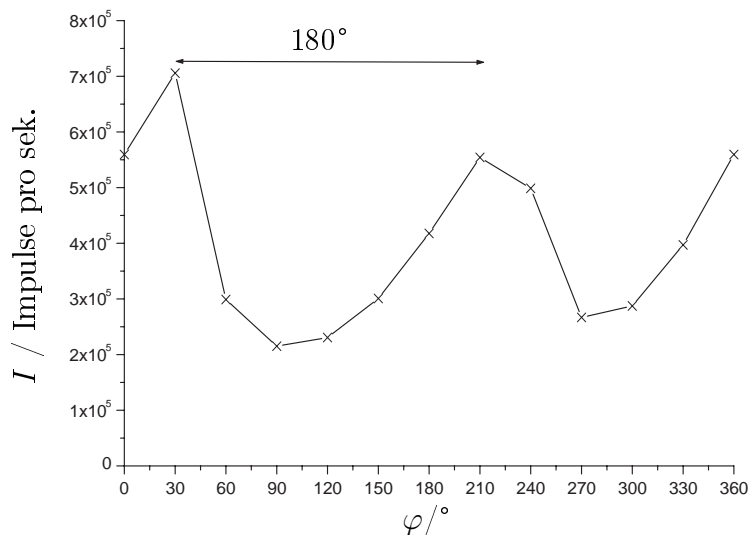


Abbildung 8.11: Intensitätsänderung des 100-Reflexes bei der Drehung eines Films um den Winkel φ .

Ein weiterer Hinweis auf eine hexagonale Strukturierung des Films ist die Tatsache, dass diese Strukturierung auch nach der Calcination erhalten bleibt (Abbildung 8.12). Eine lamellare Phase würde hingegen kollabieren und ein reflexfreies Diffraktogramm wie ein amorphes Material zeigen.

Der aus den Daten nach der Calcination erhaltene Schichtabstand (s. o.) ist mit $d = 32.0 \text{ \AA}$ kleiner als der zuvor am as-synthesized Film erhaltene ($d = 39.4 \text{ \AA}$). Das Schrumpfen der zugehörigen hexagonalen Gitterkonstante (von $a_0 = 45.5 \text{ \AA}$ auf $a_0 = 37.0 \text{ \AA}$) entsteht durch weitere Kondensation der Silanol-Gruppen in den Porenwänden und ist ein typisches Verhalten mesoporöser Silica-Materialien.

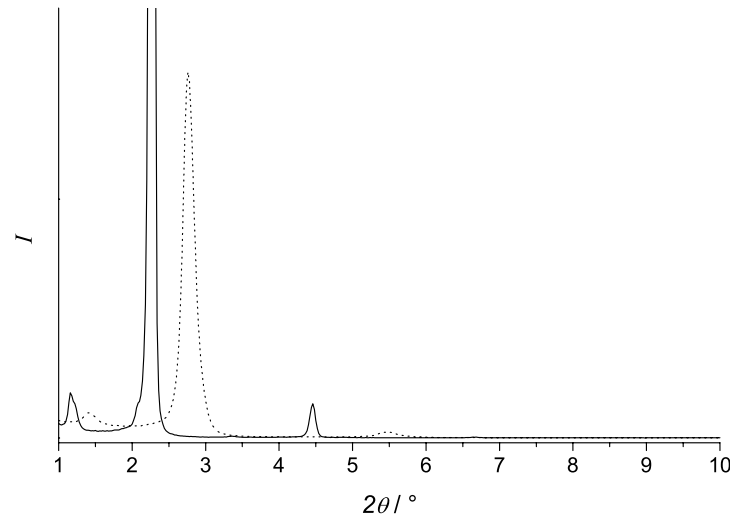


Abbildung 8.12: $\theta - \theta$ -Diffraktogramm eines Films vor (durchgezogene Linie) und nach der Calcination (gepunktete Linie).

Auch ein Pulverdiffraktogramm von einem nach der Calcination von dem Trägermaterial abgekratzten Film zeigt, dass es sich um ein hexagonal strukturiertes Material handelt (Abbildung 8.13).

Die Gitterkonstante kann in diesem Fall zu $a_0 = 48.4 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist deutlich größer als der des noch auf dem Film befindlichen Materials ($a_0 = 37.0 \text{ \AA}$). Auch bei einem nicht calcinierten Film findet man nach dem Abkratzen vom Trägermaterial eine größere Gitterkonstante. Daneben gibt es aber auch Hinweise dafür, dass das Material nach dem Abkratzen in zwei hexagonale Phasen zerfällt. Abbildung 8.14 zeigt das entsprechende Pulverdiffraktogramm eines abgekratzten, nicht calcinierten Films und eine Indizierung für zwei hexagonale Phasen mit verschiedenen Gitterkonstanten.

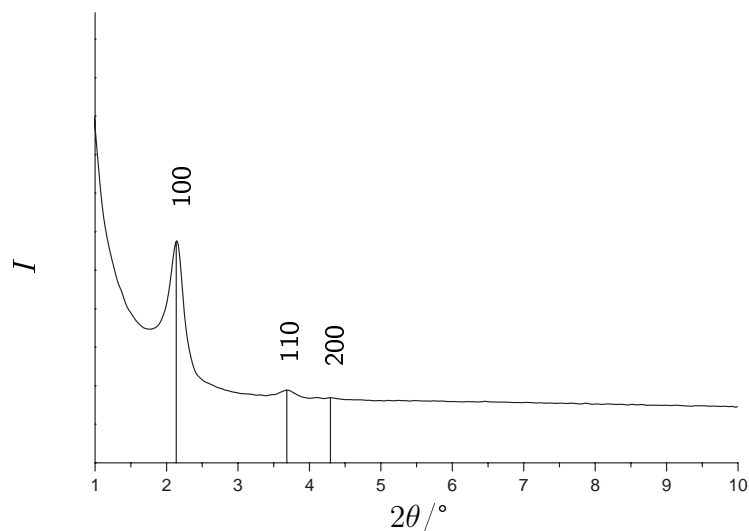


Abbildung 8.13: Pulverdiffraktogramm eines Films nach der Calcination.

Die Gitterkonstante der Phase A beträgt $a_0 = 56.2 \text{ \AA}$, die der Phase B $a_0 = 45.6 \text{ \AA}$. Auch hier beobachtet man, dass eine der Phasen eine größere Gitterkonstante aufweist als der entsprechende Film ($a_0 = 44.0 \text{ \AA}$ hier nicht gezeigt). Die andere Phase (B) hingegen hat die Gitterkonstante des Films beibehalten.

Die beobachtete Änderung der Gitterkonstanten nach dem Abkratzen der Filme ist wahrscheinlich auf Spannungen innerhalb der Filme zurückzuführen. Diese treten auf, da sich in einem ersten Schritt der Synthese die Micellen auf dem Trägermaterial als dichte Packung von Zylindern anordnen. In den folgenden Reaktionsschritten härtet die zu Anfang noch flüssige, wässrige Phase durch die Kondensation der Silica-Precursor aus und schrumpft. Die Micellen können aufgrund ihres Kontaktes zum Trägermaterial diesem Prozess nicht beliebig folgen. Das Trägermaterial schränkt

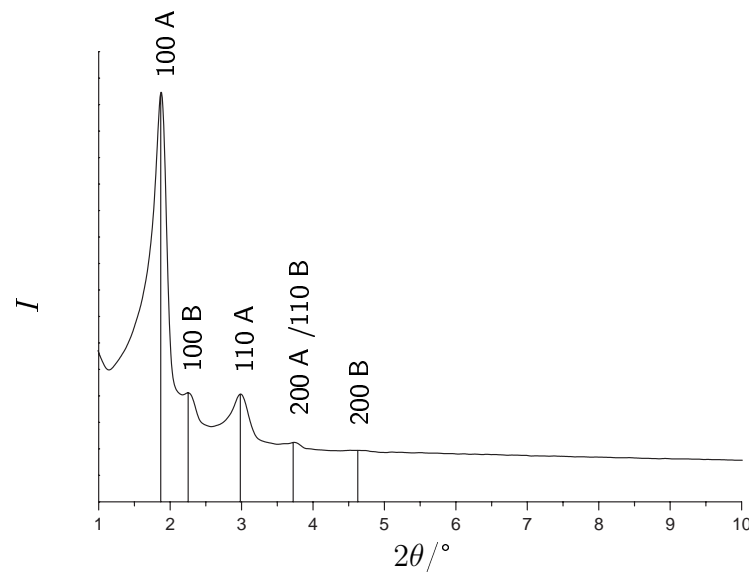


Abbildung 8.14: Pulverdiffraktogramm des abgekratzten Films.

dadurch die Freiheit des Films beim Kondensationsprozess, sowohl bei der Synthese als auch bei der Calcination, ein. Die so im Material verursachten Spannungen bauen sich dann erst beim Abkratzen des Films ab. Warum der so entstehende Unterschied in den Gitterkonstanten allerdings beim calcinierten Film ein solches Ausmaß erreicht ($a_0 = 48.4 \text{ \AA}$ im Pulver gegenüber $a_0 = 37.0 \text{ \AA}$ auf dem Träger) ist noch unklar.

Die hier gezeigten Daten und die dazugehörige Analyse sind dabei unabhängig von der Herstellungsmethode der Filme. Es macht keinen Unterschied, ob man die durch Auftropfen oder die durch Dip-Coating hergestellten Filme betrachtet. Das zeigt, dass es möglich ist, hochgeordnete hexagonale Phasen auch bei Verwendung von nur sehr wenig Synthesegel auf kleinen Flächen herzustellen.

8.2.3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Da Diffusionsvorgänge mit Hilfe der Azotenside geschaltet werden sollen, ist es wichtig zu wissen, ob dieses Schalten innerhalb des Materials funktioniert. Wie schon für die Monolithe beschrieben, lässt sich das Azotensid in den Filmen ebenfalls sehr weitgehend *cis-trans*-isomerisieren, wie Abbildung 8.15 zeigt.

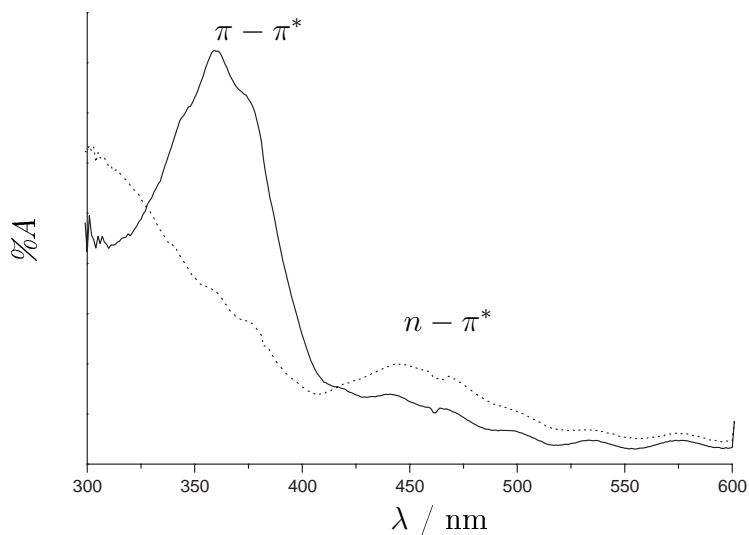


Abbildung 8.15: UV-vis-Spektrum eines Azotensid-haltigen Films vor (durchgezogene Linie) und nach Bestrahlung mit UV-Licht für 30 min (gepunktete Linie).

Neben der Frage, ob die *cis-trans*-Isomerisierung stattfindet, sind auch kinetische Aspekte von Interesse. Wann wird der photostationäre Zustand erreicht und wie lange braucht das System über die Dunkelreaktion zum

Relaxieren? Dafür wurden Messungen an einem Film vorgenommen. Aufgetragen in Abbildung 8.16 ist die Transmission der $\pi - \pi^*$ -Bande bei 359 nm gegen die Zeit. Dabei wurde der Film unter eine UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 366 nm gelegt und der Fortschritt der Isomerisierung alle 30 s gemessen (Bereich A in Abbildung 8.16). Nach 6 Messungen trat keine deutliche Veränderung mehr auf, das heißt der Schaltvorgang (*trans* \rightarrow *cis*) ist nach etwa 2 min beendet und hat einen stationären Zustand erreicht. Um sicher zu gehen, dass wirklich der maximale *cis*-Anteil erreicht wurde, wurde der Film nochmals mehrere Minuten unter der UV-Lampe belassen und eine weitere Messung durchgeführt (Abbildung 8.16, Messpunkt zwischen Bereich A und B). Anschließend wurde das System in der abgedunkelten Messkammer des UV-vis-Gerätes belassen und die Transmission wurde alle 30 s gemessen (Bereich B in Abbildung 8.16). Es zeigt sich, dass der Schaltvorgang (*cis* \leftarrow *trans*) deutlich langsamer ist und auch nach 38 Messpunkten (entspricht 19 min) nur etwa 30% der ursprünglichen Transmission erreicht worden sind.

Die Einzelmolekül-Spektroskopie die von der Arbeitsgruppe BRÄUCHLE durchgeführt wurde, liefert Bildserien (Videos), auf denen die Diffusion der einzelnen Moleküle direkt beobachtet werden kann. Um diese Daten zu analysieren, wird auf den Einzelbildern Schritt für Schritt das Zielmolekül markiert. Der Weg, den das Molekül nimmt, kann dann als schrittweiser Weg der Bewegung (Trajektor) dargestellt werden. Diese Daten sind in den Abbildungen 8.2.3 und 8.18 gezeigt.

In Abbildung 8.2.3 sind neun Bilder aus einer 199 Sekunden dauernden Serie herausgegriffen. Beobachtet wurde das rot markierte Molekül. Auf der rechten Seite kann man die schrittweise Entwicklung des Trajektors sehen. Dieser Trajektor ist in Abbildung 8.18 nochmals größer dargestellt. Die Position des beobachteten Moleküls wird in ein Gitter relativ zu einer

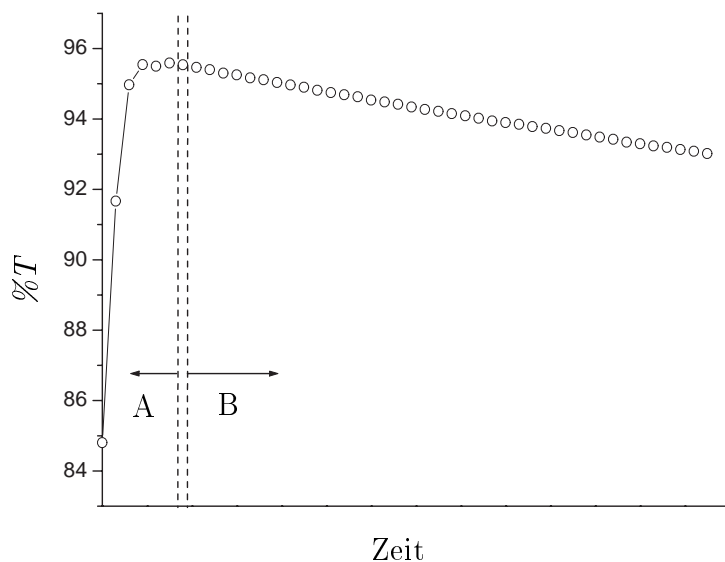


Abbildung 8.16: Transmission bei 359 nm als Funktion der Zeit (kinetischen Messungen). Im Bereich A wurde alle 30 s gemessen und der Film in der Zeit dazwischen mit UV-Licht bestrahlt. Im Bereich B wurde ebenfalls alle 30 s gemessen. Der Punkt dazwischen wurde mehrere Minuten mit UV-Licht bestrahlt.

Position innerhalb des Bildes eingezeichnet. Der Trajektor entspricht der Wanderung – Diffusion – des Moleküls, die dieses während der Beobachtung vollzogen hat.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass das Molekül während des beobachteten Zeitraums, einem Pfad von einer Länge von $2 \mu\text{m}$ gefolgt ist; dieser Pfad hat eine Breite von nicht ganz $0.2 \mu\text{m}$ (die Strecke die das Molekül zurückgelegt hat ist durch die ungerichtet Bewegung bei der Diffusion sehr viel länger als $0.2 \mu\text{m}$). Die Breite des Pfades ist zwar viel größer als der mittlere Porenabstand in diesem Material ($a_0 = 45.5 \text{ \AA}$). Man muss aber

in Betracht ziehen, dass das Molekül hier einen Leuchtfleck produziert, der deutlich größer ist als das Molekül selbst. Das führt zu einer Ungenauigkeit der Positionsbestimmung von etwa $\pm 0.08 \mu\text{m}$. Wenn man den Weg des Moleküls im Detail betrachtet, stellt man fest, dass es Positionen gibt, in denen das Molekül länger verbleibt. Dies sind wahrscheinlich Fehlstellen, an denen Unregelmäßigkeiten auftreten, auch wenn der mesoporöse Kanal an dieser Stelle nicht unterbrochen ist. Das die Kanäle innerhalb des Materials geordnet vorliegen kann man an den, über weite Strecken parallel verlaufenden, Diffusionswegen des TDI-Moleküls erkennen. Das das TDI-Molekül aber von einem Kanal in den anderen Wechselt, kann auf Verzweigungen der Kanäle zurückgeführt werden. Des Weiteren zeigt gerade der oben beschriebene Pfad einen leichten Bogen was auf nicht gradlinig verlaufende Kanäle hindeutet. Diese Unregelmäßigkeiten können ein Hinweis auf die schon erwähnte Domänenstruktur sein, die das Material besitzt. Dennoch können die Daten dahingehend interpretiert werden, dass die Strukturierung, die das Material aufweist, hoch geordnet ist [245, 247].

Der Diffusionskoeffizient, der für die sich bewegenden TDI-Moleküle in diesem Material bestimmt wurde, beträgt etwa $10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$. Er liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Werte die für andere mesoporöse Materialien bestimmt wurden [233, 245, 251, 252].

Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen lag in der Frage, ob eine Beeinflussung der Diffusion durch die photochemische Schaltung der Azotenside möglich ist. Daher wurden hier keine weiteren Bemühungen unternommen, um die Kanalstrukturen zu analysieren. Vergleichbare Arbeiten zeigen aber, dass aus an ähnlich erhaltenen Filmen erhaltene Daten solche Interpretationen erlauben [245, 247].

Die Beobachtung eines Schalteffektes auf die untersuchten diffundierenden Moleküle stellte sich als nicht trivial heraus. Ein Problem war zunächst der Laser, der mit Strahlung einer Wellenlänge von 632 nm die Fluoreszenz der TDI-Moleküle anregen sollte. Diese Wellenlänge liegt aber zu nah am $n - \pi^*$ -Übergang der Azobenzol-Chromophore (bei 435 - 455 nm), so dass die eingestrahlte Energie die *cis*→*trans*-Isomerisierung beschleunigt und damit den Schaltzustand des Moleküls wieder in die *trans*-Form ändert. Dieses Problem sollte durch den zusätzlichen Einsatz eines weiteren Lasers mit einer Wellenlänge von 365 nm behoben werden, der während der Messung kontinuierlich in den $\pi - \pi^*$ -Übergang der Azobenzol-Chromophore einstrahlt und dafür sorgt, dass das Azotensid seine *cis*-Form behält.

Trotz dieser apparativen Verbesserung konnte kein Schalteffekt in Form einer Änderung der diffusiven Beweglichkeit der TDI-Moleküle beobachtet werden. Als möglicher Grund hierfür kommt in Betracht, dass die Unterschiede in der sterischen Hinderung zwischen *trans*- und *cis*-geschalteten Azobenzoltensidmolekülen zu gering sind, als dass die Wanderung der Fluorophormoleküle beeinflusst werden könnte. Um dies zu beheben wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt.

Zum einen wurden größere Fluorophore eingesetzt (WS-TDI bzw. WS-PDI, vgl. Abbildung 5.4 in Abschnitt 5.5.3), zum anderen wurde die Konzentration der Azotenside in den Filmen erhöht. Dabei stellt sich die Frage, ab welcher Konzentration das Azotensid zu aggregieren beginnt (eine Aggregation beeinträchtigt das Schaltverhalten und sollte daher vermieden werden, vergleiche Abschnitte 3.1 und 3.3.1.

Tensidmischungen mit verschiedenen Konzentrationen an Azotensid wurden wie in Abschnitt 7.2 beschrieben hergestellt. Dabei kann beobachtet

werden, dass sich das verwendete Azotensid mit steigender Konzentration immer schlechter im nicht-ionischen Tensid $C_{12}EO_4$ löst. Die Löslichkeit kann durch erwärmen der Tensidmischung verbessert werden, dennoch ist es nicht möglich, homogene Lösungen mit einem höheren Gehalt an Azotensid als 1:39 (molares Verhältnis $C_3AzoEO_4 / C_{12}EO_4$) bei Temperaturen unter $50\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhalten. Höhere Temperaturen machen dies zwar möglich, sind aber für die anschließende Herstellung des Synthesegels nicht zu verwenden, da durch die Zugabe der anderen Reaktionspartner die Mischung stark abkühlt und das Azotensid erneut ausfällt. Es konnten so nur Filme mit Azotensidgehalten von 1:98 bis 1:39 hergestellt werden (vgl. Tabelle 7.2).

In der Abbildung 8.19 ist das Spektrum eines Filmes mit einem Tensid Verhältnis von 1:98 dem eines Filmes mit 1:39 gegenübergestellt. Die Intensitäten wurden, um die Vergleichbarkeit zu erhöhen angepasst. Sie liefern hier keine Information über die Konzentration des Azotensides. Die so erhaltenen Filme zeigen in den UV-vis-Spektren keinerlei Anzeichen von Aggregation.

Dennoch konnte auch in diesen Filmen kein Einfluss der diffusiven Beweglichkeit der TDI-Moleküle beobachtet werden. Auch die Variation des Fluorophors zeigten nicht den gewünschten Erfolg. Die Ursachen dafür sind unklar. Möglicherweise ist die sterische Hinderung immer noch nicht genügend groß, oder auch die Energie, die durch die Verwendung von zwei Lasern in das Material eingebracht wird, ist zu hoch. Dadurch könnte sich die Geschwindigkeit der Isomerisierung der Azotenside erhöhen. So würde das einzelne Azobenzolmolekül zwar durch den dauerhaft einstrahlenden Laser in die *cis*-Konfiguration schalten aber aus dieser durch die hohe Energie sofort wieder in die *trans*-Form zurückkehren. Die Azobenzolmoleküle liegen dann im Mittel noch als *cis*-Isomer vor, sind aber nicht in der La-

ge die Diffusion einzelner Fluorophore durch ihre veränderte Struktur zu erleichtern.

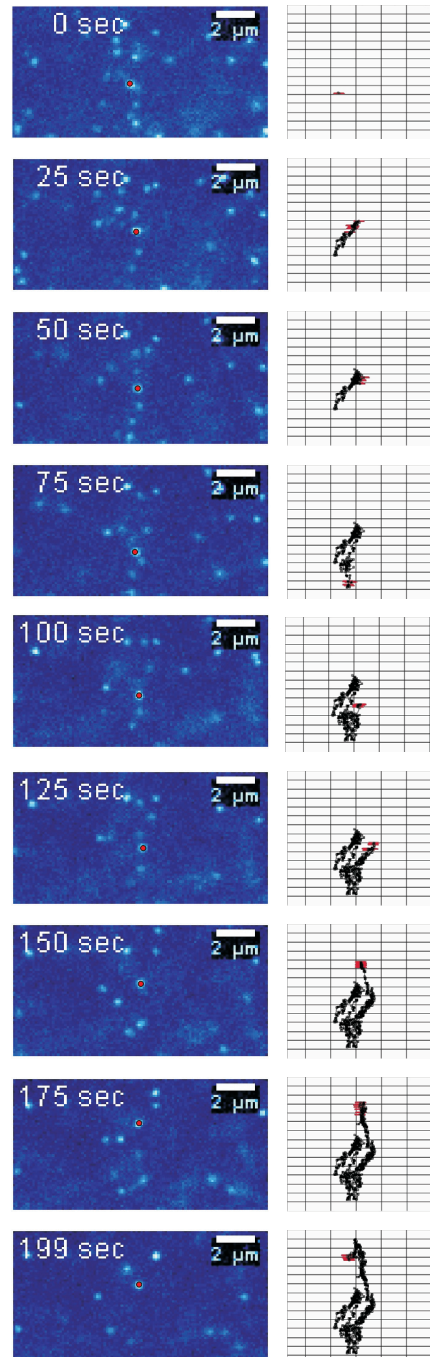


Abbildung 8.17: Ergebnisse mit der Einzelmolekül-Spektroskopie. Zusammenhang zwischen der aufgenommenen Bildserie (links) und dem resultierenden Trajektor (rechts). Der beobachtete Fluoreszenzspot ist rot markiert.

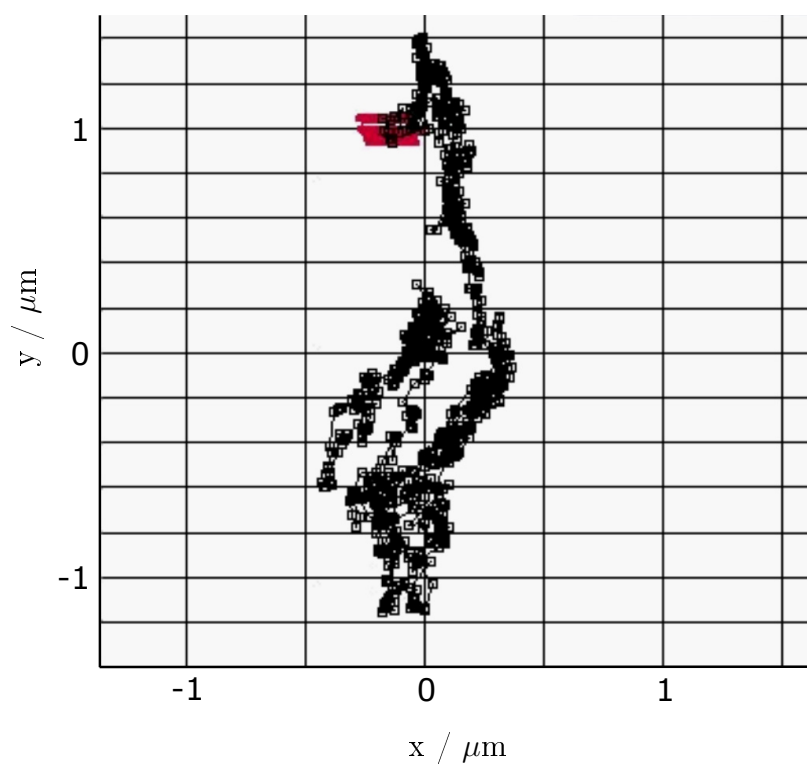


Abbildung 8.18: Ergebnisse der Einzelmolekül-Spektroskopie. Der aus der Bildserie (Abbildung 8.2.3) resultierende Trajektor für die Diffusion eines einzelnen Moleküls.

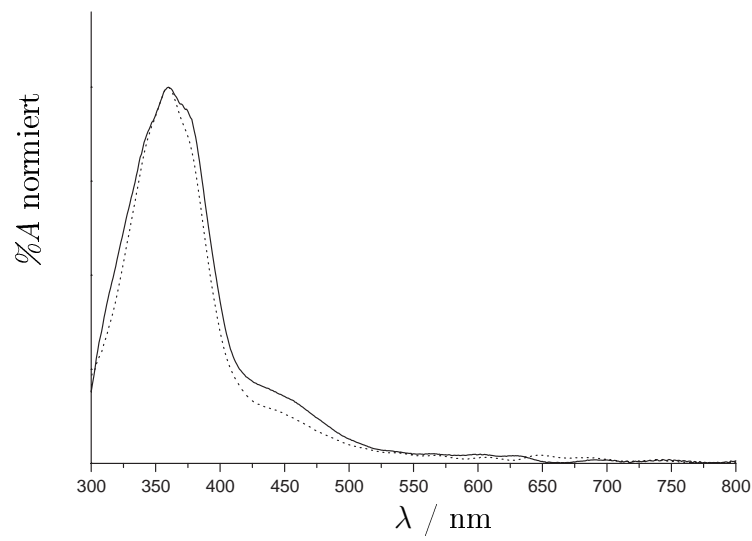


Abbildung 8.19: UV-vis-Spektrum zweier Azotensid-haltiger Filme mit verschiedenen Konzentrationen an Azotensid. Film mit $C_3AzoEO_4/C_{12}EO_4$ 1:98 (durchgezogene Linie) und mit 1:39 (gepunktete Linie).

9 Einlagerung von Gadolinium(III) in M41S-Material

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Einbau von Gadoliniumacetat bzw. Gadolinium(III) in verschiedene poröse Materialien vorgestellt und die magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe diskutiert. Die einzelnen Synthesen sind in Kapitel 7.3 auf Seite 125 detailliert beschrieben worden.

Die IR-Spektroskopie stellt eine wichtige Methode zur Analyse der Proben dar. Daher sollen hier zunächst die zu erwartenden IR-Schwingungen aller an der Synthese beteiligten Materialien vorgestellt werden. Anschließend folgen die Ergebnisse, sortiert nach dem porösen Material, in das das Gadoliniumacetat eingelagert wurde. Zuerst werden dabei die Ergebnisse mit MCM-41 besprochen, danach folgen die Ergebnisse an Sipernat 500 LS welches als Vergleichssubstanzen synthetisiert wurde. Dieses weist durch die Agglomeration von Primärteilchen eine hohe Oberfläche und damit verbunden eine Texturporosität auf.

9.1 Mögliche IR-Schwingungen der verschiedenen Komponenten

Die FTIR-Messungen erwiesen sich als besonders geeignet zur Charakterisierung der hier behandelten Materialien. Die Spektren zeigen unterschiedliche Banden der verschiedenen anorganischen Bausteine sowie der organischen Anteile in den Hybrid-Materialien. Wichtig sind hier nicht nur die Banden, die vom Silica-Gerüst verursacht werden, sondern auch jene, die auf die Funktionalisierung und auf die Einlagerung des Gadoliniumacetats zurückzuführen sind.

Gerüstschwingungen des Siliciumdioxids

Folgende Banden werden durch das Silica-Gerüst bzw. durch Wassermoleküle in direkter Umgebung verursacht: Bei großen Wellenzahlen beginnend findet man bei 3750 cm^{-1} die Valenzschwingungen (ν) isolierter Si–OH-Gruppen [294,295] (charakteristisch für calciniertes Material), bei 3650 cm^{-1} folgt eine Bande, die von Silanolgruppen herrührt, die durch Partikelkontakt zwischen einzelnen Teilchen gestört werden [296]. Durch Wasserstoffbrückenbindungen wird eine Bande bei 3400 cm^{-1} verursacht. Die Wasserstoffbrücken haben dabei drei mögliche Ursachen: Zum einen H-Brücken zwischen Wassermolekülen, zum anderen H-Brücken zwischen den Silanolgruppen und als drittes H-Brücken zwischen Wassermolekülen und Silanolgruppen [297]. Zwischen 1640 und 1630 cm^{-1} treten Deformationsschwingungen (δ) adsorbierter Wassermoleküle auf. Die asymmetrischen Valenzschwingungen (ν_{as}) der Si–O–Si-Bindungen finden sich zwischen 1246 – 1235 cm^{-1} und bei 1085 cm^{-1} [71]. Diese beiden Banden überlagern sich aber gegenseitig und lassen sich daher nicht immer deutlich trennen. Die entsprechenden symmetrischen Valenzschwingungen (ν_{s}) liegen zwischen

820 und 810 cm^{-1} . Die Bande der Valenzschwingungen (ν) der Silanolgruppe (Si–OH) bei 960 cm^{-1} tritt, anders als die der isolierten Si–OH-Gruppen, nicht bei calciniertem Material auf, da die Silanolgruppen bei der Calcination untereinander kondensieren. Die isolierten Silanolgruppen hingegen können, aufgrund mangelnder Nähe zueinander, nicht weiter kondensieren. Eine Bande zwischen 595 – 620 cm^{-1} ist ein Indiz für die Ordnung innerhalb der Wände. Sie tritt normalerweise bei Zeolithen auf, die eine sehr hohe Kristallinität aufweisen und stammt von Fünfferringen, die sich bei der Hydrothermalsynthese bilden [73, 298]. Bei 460 cm^{-1} ist die Bande der Si–O–Si-Deformationsschwingung (δ) zu erkennen [299]. Die Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen, vom Silica-Gerüst verursachten IR-Schwingungen.

Tabelle 9.1: IR-Banden die von Silica-Gerüstschwingungen und Wassermolekülen hervorgerufen werden.

Bande / cm^{-1}	Ursache
3750	ν isolierte Si–OH
3650	Partikelkontakt
3400	Wasserstoffbrücken
1640 – 1630	δ adsorb. Wasser
1246 – 1235 sowie 1085	ν_{as} Si–O–Si
960	ν Si–OH
820 – 810	ν_{s} Si–O–Si
595 – 620	Ringe in geordneten Wänden
460	δ Si–O–Si

IR-Schwingungen des SDAs

Die folgenden Banden werden durch das SDA Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) verursacht. Die Banden im Bereich von 2928 bis

2912 cm^{-1} kommen von den asymmetrischen Valenzschwingungen (ν_{as}) der $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$ Gruppen, während die Banden von 2856 bis 2847 cm^{-1} von den symmetrischen Valenzschwingungen (ν_{s}) dieser Gruppen stammen [299,300]. Ebenfalls in diesem Bereich können Schwingungen der $-\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen auftreten. Zwischen 1491 und 1461 cm^{-1} findet man mehrere Banden von Deformationsschwingungen (δ) von $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$, die von asymmetrischen und in-plane-Schwingungen herrühren. Des Weiteren tritt hier auch eine Bande des quartären Ammoniumions $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ auf [300]. Bei 1397 cm^{-1} findet sich dann die symmetrische Deformationsschwingung (δ_{s}) von $-\text{CH}_3$. Die Banden bei 962 cm^{-1} und 909 cm^{-1} sind weiteren Schwingungen des quartären Ammoniumions zuzuordnen. Bei 718 – 730 cm^{-1} findet man die Rocking-Schwingung der $-\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Tabelle 9.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen vom SDA verursachten IR-Schwingungen.

Tabelle 9.2: IR-Banden die vom SDA hervorgerufen werden.

Bande / cm^{-1}	Ursache
2928 – 2912	ν_{as} CH_2 , CH_3
2856 – 2847	ν_{s} CH_2 , CH_3 sowie NCH_3
1491 – 1461	δ CH_2 , CH_3 (multiplett)
1397	δ_{s} CH_3
962 und 909	quart. Ammoniumion
718 – 730	ν_{s} Si–O–Si

IR-Schwingungen des Phenyltriethoxysilans

Für das Phenyltriethoxysilan werden hier nur die charakteristischen Banden vorgestellt.

Die wichtigste und sehr charakteristische Bande liegt bei 1431 cm^{-1} , die aus der Bindung zwischen Silicium und Kohlenstoff herrührt [301]. Nicht charakteristisch für funktionalisiertes Material, aber für hydrolysiertes Phenyltriethoxysilan, ist die Silanolbande zwischen $950 - 970\text{ cm}^{-1}$. Sie taucht auch bei detemplatisiertem mesoporösen Material auf (s. o.). Bei etwa 740 cm^{-1} findet man die H-Deformationsschwingung (γ_{5H}) der fünf benachbarten H-Atome aus der Ebene (out of plane). Darauf folgt bei $697 - 702\text{ cm}^{-1}$ die Deformationsschwingung des Benzolringes (γ_{Ring} , out of plane). Beide Banden deuten auf ein monosubstituiertes Benzol hin. Die Tabelle 9.3 fasst die charakteristischen Banden des Phenyltriethoxysilans in einer Übersicht zusammen.

Tabelle 9.3: IR-Banden die durch das Phenyltriethoxysilan hervorgerufen werden.

Bande / cm^{-1}	Ursache
1431	Si-C
950 – 970	ν Si-OH
740	γ_{5H} monosubst. Benzol
697 – 702	γ_{Ring} Benzolring

IR-Schwingungen des Gadoliniumacetats

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche kann bei den Materialien, die Gadoliniumacetat enthalten, im FTIR keine Bande beobachtet werden, die dem Gadoliniumacetat zuzuordnen wäre. Trotzdem werden die charakteristischen Banden von Gadoliniumacetat [39] der Vollständigkeit halber hier aufgeführt.

Bei 3315 cm^{-1} wird eine breite diffuse Bande beobachtet, die durch Valenzschwingungen (ν) von O-H-Gruppen, die an Wasserstoffbrückenbin-

dungen beteiligt sind, verursacht wird. Es folgen dann bei 1697 cm^{-1} und 1663 cm^{-1} zwei Banden der Deformationsschwingungen (δ) des Wassers. Bei 1545 cm^{-1} beobachtet man die antisymmetrische Valenzschwingung (ν_{as}) des Carboxylats $-\text{COO}^-$, gefolgt von dessen symmetrischen Valenzschwingung (ν_{s}) bei 1456 cm^{-1} . Die $-\text{CH}_3$ -Gruppe zeigt bei 1416 cm^{-1} eine antisymmetrische (δ_{as}) und bei 1353 cm^{-1} eine symmetrische Deformationsschwingung (δ_{s}), gefolgt von der Rockingschwingung (δ_{rock}) der $-\text{CH}_3$ -Gruppe mit zwei Banden bei 1051 und 1024 cm^{-1} . Auch die Valenzschwingung (ν) der C–C-Bindung zeigt zwei Banden, diese liegen bei 963 und 943 cm^{-1} . Bei 682 cm^{-1} findet sich die Deformationsschwingung (δ) der O–C–O-Gruppe. Die Banden bei 610 und 496 cm^{-1} sind der Rockingschwingung (δ_{rock}) der Carboxylatgruppe $-\text{COO}^-$ zuzuordnen. Die Tabelle 9.4 gibt eine Übersicht über die Banden.

Tabelle 9.4: Charakteristische IR-Banden des Gadoliniumacetats.

Bande / cm^{-1}	Ursache
3315	O–H, Wasserstoffbrücken
1697 und 1663	$\delta\text{ H}_2\text{O}$
1545	$\nu_{\text{as}}\text{ }-\text{COO}^-$
1456	$\nu_{\text{s}}\text{ }-\text{COO}^-$
1416	$\delta_{\text{as}}\text{ }-\text{CH}_3$
1353	$\delta_{\text{s}}\text{ }-\text{CH}_3$
1051 und 1024	$\delta_{\text{rock}}\text{ }-\text{CH}_3$
963 und 943	$\nu\text{ C–C}$
682	$\delta\text{ O–C–O}$
610 und 496	$\delta_{\text{rock}}\text{ }-\text{COO}^-$

9.2 Einbau von Gadolinium(III) in MCM-41

Die verschiedenen Proben, die im Rahmen des Einbaus von Gadolinium(III) in MCM-41 nacheinander synthetisiert worden sind, werden in der Reihenfolge ihrer Synthese besprochen. Als Anhaltspunkt dient hier die Übersicht (Abbildung 7.1 auf Seite 127) aus Kapitel 7.3.

9.2.1 MCM-41 mit und ohne Templat

Ein Pulverdiffraktogramm des direkt aus der Synthese erhaltenen MCM-41-assyn (Abbildung 9.1, durchgezogene Linie) zeigt deutlich dessen gute hexagonale Strukturierung. Es lassen sich vier Reflexe entsprechend der Ebenengruppe $p6mm$ indizieren. Aus ihrer Lage erhält man die Gitterkonstante mit $a_0 = 47.5 \text{ \AA}$. Die hexagonale Strukturierung bleibt nach der Calcination (MCM-41-calc, Abbildung 9.1, gestrichelte Linie) oder durch Ionentausch (MCM-41-extr, Abbildung 9.1, gepunktete Linie) erhalten. In beiden Fällen lassen sich drei Reflexe entsprechend der Ebenengruppe $p6mm$ indizieren und führen zu Gitterkonstanten von $a_0 = 40.7 \text{ \AA}$ bzw. $a_0 = 47.3 \text{ \AA}$. Die deutlich kleinere Gitterkonstante nach der Calcination ist ein für dieses Material typischer Effekt, der durch weitere Kondensationsprozesse innerhalb der Porenwände verursacht wird.

Stickstoffadsorptionsisothermen des calcinierten und des extrahierten Materials (Abbildung 9.2) zeigen eine für mesoporöses Material typische Isotherme vom Typ-IV (vgl. Kapitel 5.7), wobei allerdings die Hysterese nicht sehr ausgeprägt ist. Spezifische Oberflächen, Porenvolumina sowie Poren-

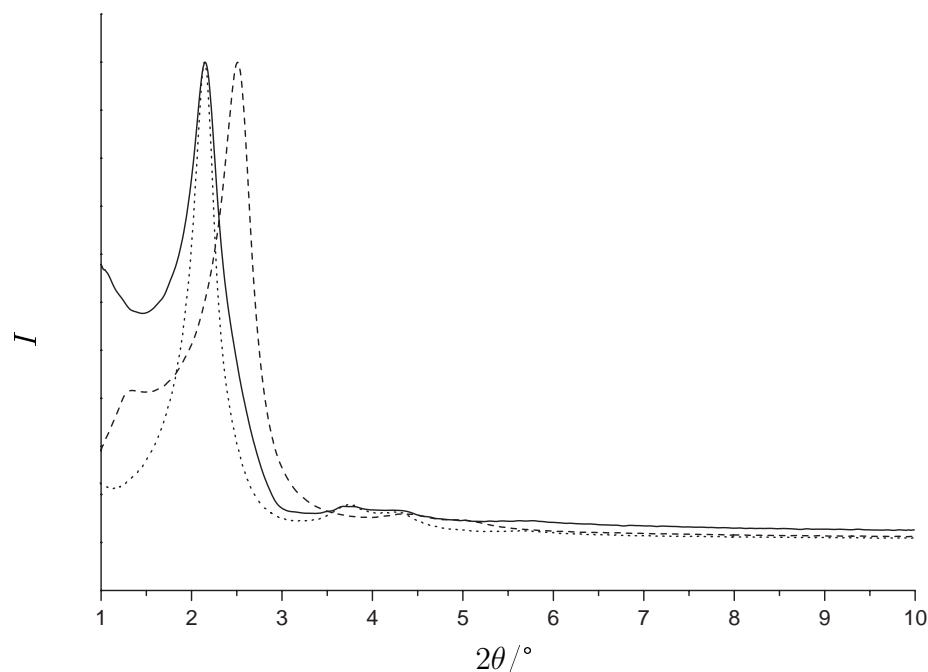


Abbildung 9.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41-assy (durchgezogene Linie), MCM-41-calc (gestrichelte Linie) und MCM-41-extr (gepunktete Linie).

durchmesser, nach der BJH-Methode berechnet, sind in der Tabelle 9.5 zusammen mit den Daten aus der Röntgen-Beugung aufgeführt.

Ein Vergleich des FTIR-Spektrums des MCM-41-assy (Abbildung 9.3, durchgezogene Linie) mit den Spektren des detemplatisierten Materials zeigt deutlich, dass der Strukturdirigent (hier CTAB mit charakteristischen Banden bei etwa 2852 und 2920 cm^{-1}) durch Calcination vollständig (Abbildung 9.3, gestrichelte Linie) bzw. durch Ionentausch weitestgehend (Abbildung 9.3, gepunktete Linie) entfernt werden konnte. Die Zahl der freien

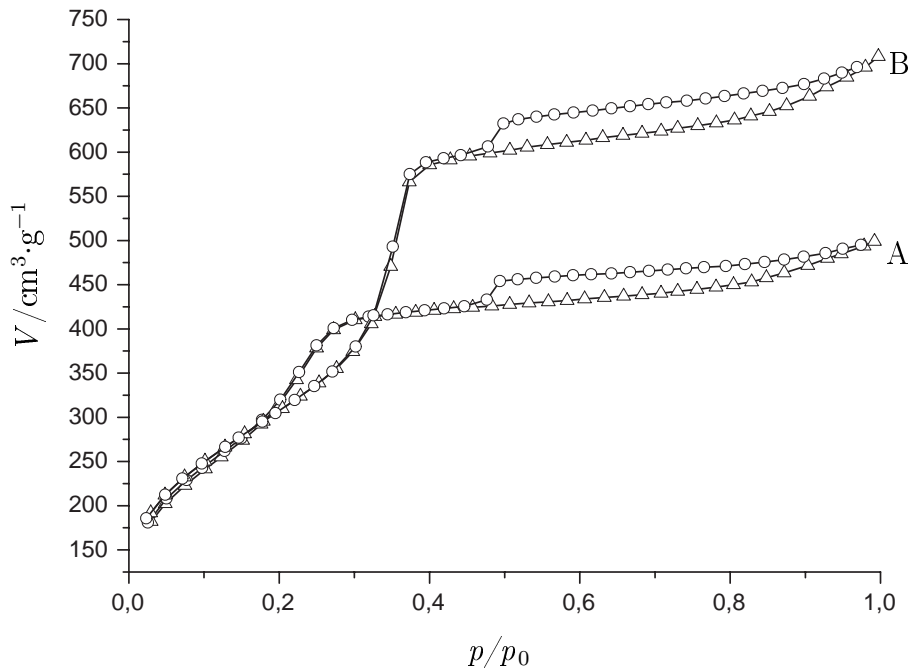


Abbildung 9.2: Stickstoffadsorptionisotherme von A) MCM-41-calc und B) MCM-41-extr. Die Adsorptionisotherme ist dabei mit Δ und die Desorptionisotherme mit \circ gekennzeichnet.

OH-Gruppen auf der Oberfläche des Materials (Bande bei $957 - 970 \text{ cm}^{-1}$) nimmt bei der Calcination ab, während ihre Zahl bei der Extraktion erhöht wird. Eine Übersicht über charakteristische Banden in den FTIR-Spektren (auch für die folgenden Materialien) geben Abschnitt 9.1 und die Tabellen 9.1 bis 9.4.

Tabelle 9.5: Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffadsorptionsisotherme und Röntgen-Beugungsanalysen verschiedener Materialien.

Probenname	BET-Daten			
	$a_0 / \text{Å}$	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenradius (BJH) / Å
MCM-41-assyn	47.5	-	-	-
MCM-41-calc	40.7	1449	0.75	21
MCM-41-extr	47.3	1208	1.06	29

9.2.2 MCM-41-Ph

Die Funktionalisierung der äußeren Oberfläche des noch Templat enthaltenden Materials MCM-41-assyn mit Phenyltriethoxysilan kann mit Hilfe von FTIR-Untersuchungen verfolgt werden. Die Synthese wurde ausgehend von dem Ansatz in [40] und der in Abschnitt 7.3.1 auf Seite 127 gezeigten Ansatzberechnung durchgeführt. Da der Überschuss von Phenyltriethoxysilan sehr hoch ist, wurde in verschiedenen Versuchen dessen Menge schrittweise variiert.

Phenyltriethoxysilan zeigt nach der Verankerung auf der Silicaoberfläche zwei verschiedene charakteristische Banden: Zum einen die H-Deformationsschwingung (γ_{5H}) bei etwa 740 cm^{-1} , zum anderen die Ringdeformationsschwingung (γ_{Ring}) bei $697 - 702 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tabelle 9.3).

Die FTIR-Spektren der mit verschiedenen Konzentrationen an Phenyltriethoxysilan hergestellten Verbindungen sind in den Abbildungen 9.4 dargestellt. Besonders die Ringdeformationsschwingung bei etwa 700 cm^{-1} (in Abbildung 9.4 links mit einem Pfeil markiert) und die Bande der Si-C Bindung bei 1431 cm^{-1} (in Abbildung 9.4 rechts mit einem Pfeil markiert) zeigen hier ein deutlich konzentrationsabhängiges Verhalten. Beide FTIR-

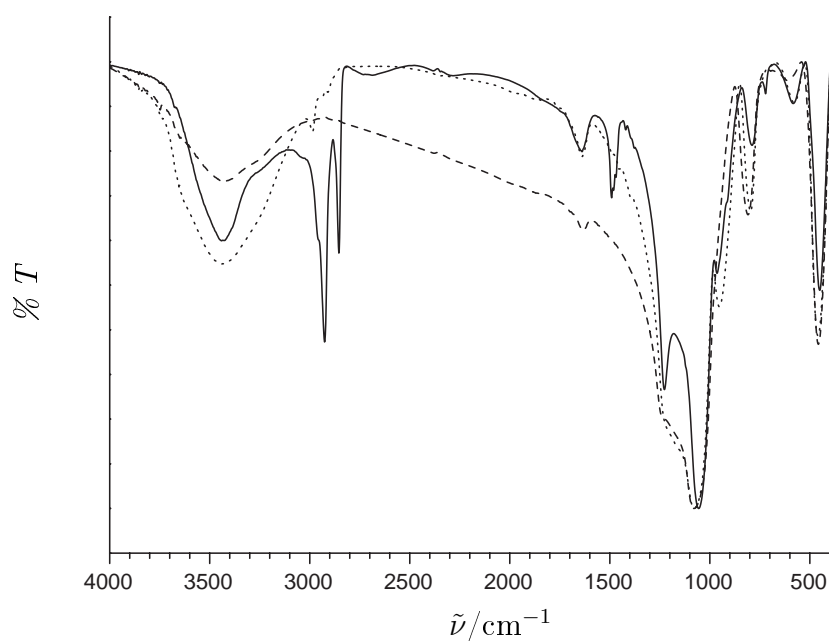


Abbildung 9.3: FTIR-Spektren von MCM-41-assyn (durchgezogene Linie), MCM-41-calc (gestrichelte Linie) und MCM-41-extr (gepunktete Linie).

Spektren zeigen, dass eine maximale Belegung auch bei einem geringeren Überschuss von 10 Äquivalenten zu erreichen ist.

Ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 9.5) des funktionalisierten Materials zeigt, dass die Strukturierung nach der Modifizierung erhalten bleibt.

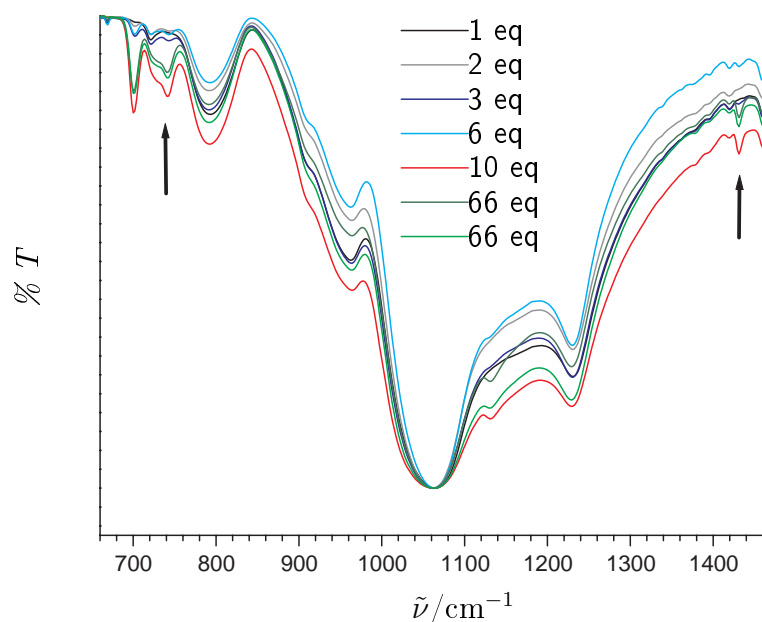


Abbildung 9.4: FTIR-Spektren von verschiedenen Proben von MCM-41-Ph, die in Ansätzen mit jeweils unterschiedlichen Mengen von Phenyltriethoxysilan umgesetzt wurden. Mit einem Pfeil markiert sind die Ringdeformationsschwingung und die Bande der Si-C-Bindung.

9.2.3 MCM-41-Ph-extr

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung der äußeren Oberfläche von MCM-41-assyn zu MCM-41-Ph müssen die Poren für die spätere Einlagerung von Gadoliniumacetat wieder zugänglich gemacht werden. Dafür wird das Templat über einen Ionentausch (vgl. mit Abschnitt 2.4 und 7.3) entfernt [40, 138]. Dabei wird mit Hilfe einer salzsauren ethanolischen Lösung das Tensid aus dem Material extrahiert. Diese milde Methode macht es mög-

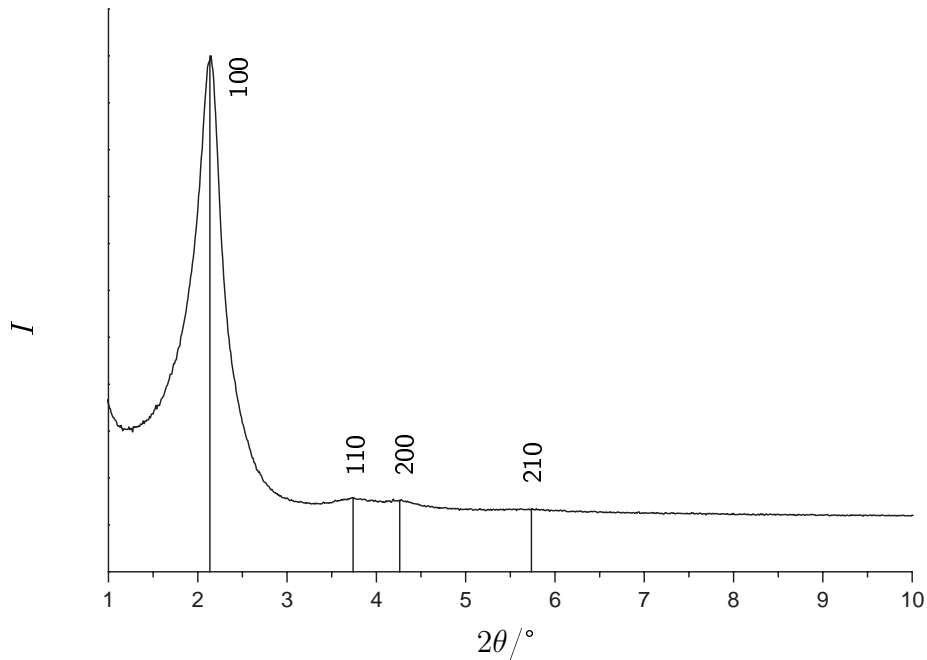


Abbildung 9.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MCM-41-Ph mit indizierten Reflexen.

lich, dass die vorher eingeführten Funktionalisierungen erhalten bleiben. Um diese beiden Methoden miteinander vergleichen zu können, wurde auch MCM-41-assyn durch Ionentausch zu MCM-41-extr detemplatisiert (siehe auch Abbildung 7.1).

Stickstoffadsorptionsisothermen zeigen hier ebenfalls wieder eine Isotherme vom Typ-IV, die typisch für mesoporöses Material (Abbildung 9.6) ist. Außerdem ist dies ein Zeichen dafür, dass die Poren nach der Extraktion zugänglich sind. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser sind in Tabelle 9.5 auf Seite 176 zusammen mit den

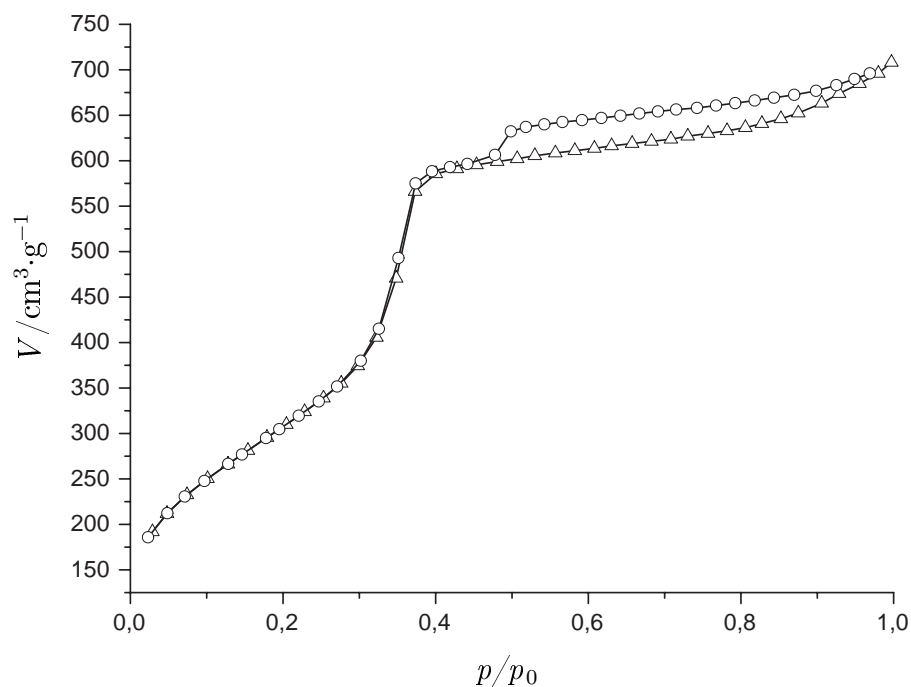


Abbildung 9.6: Stickstoffadsorptionisotherme von MCM-41-Ph-extr. Die Adsorptionisotherme ist dabei mit \triangle und die Desorptionisotherme mit \circ gekennzeichnet.

aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erhaltenen Gitterkonstanten dargestellt. Das FTIR-Spektrum (Abbildung 9.7) zeigt, dass die Banden des Tensids (bei etwa 2852 und 2920 cm^{-1} , vgl. Tabelle 9.2) fast vollständig verschwunden sind, wohingegen die Banden, die von der Funktionalisierung mit Phenyltriethoxysilan herrühren ($697 - 702$ und etwa 740 cm^{-1} , vgl. Tabelle 9.3), noch vorhanden sind.

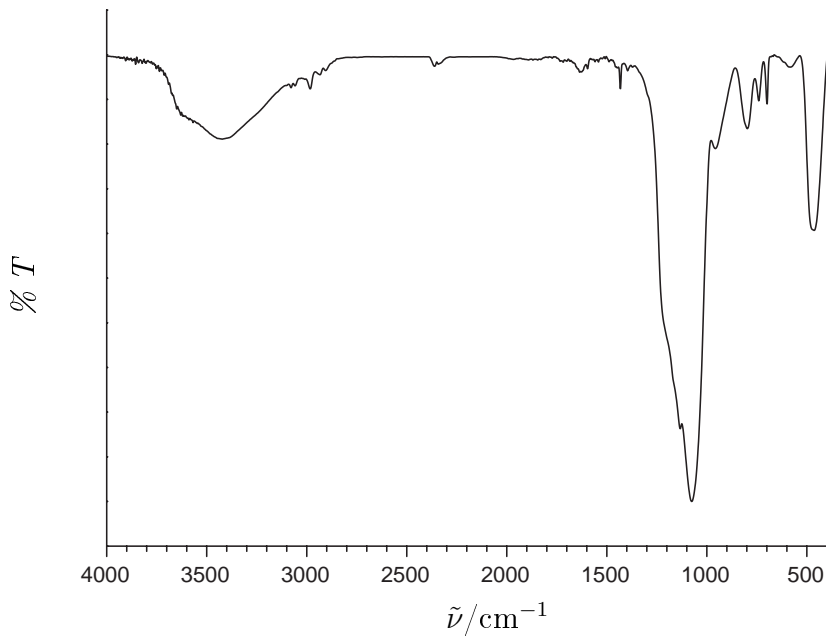


Abbildung 9.7: FTIR-Spektrum von MCM-41-Ph-extr.

9.2.4 MCM-41-Ph-GdOAc

Die Einlagerung von Gadoliniumacetat in das mesoporöse Material sollte so erfolgen, dass kein Bulk-Material auf der Oberfläche haftet bzw. in den Poren vorliegt. Letzteres würde bei den Messungen im SQUID-Magnetometer zu verfälschten Ergebnissen führen und einen von eingebauten Gadoliniumspezies herrührenden Effekt verdecken.

Um dies zu vermeiden, wurde das Material nach der Synthese intensiv gewaschen (vgl. Kapitel 7.3.1). Das entsprechende Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 9.8) zeigt im Weitwinkelbereich keine Reflexe einer

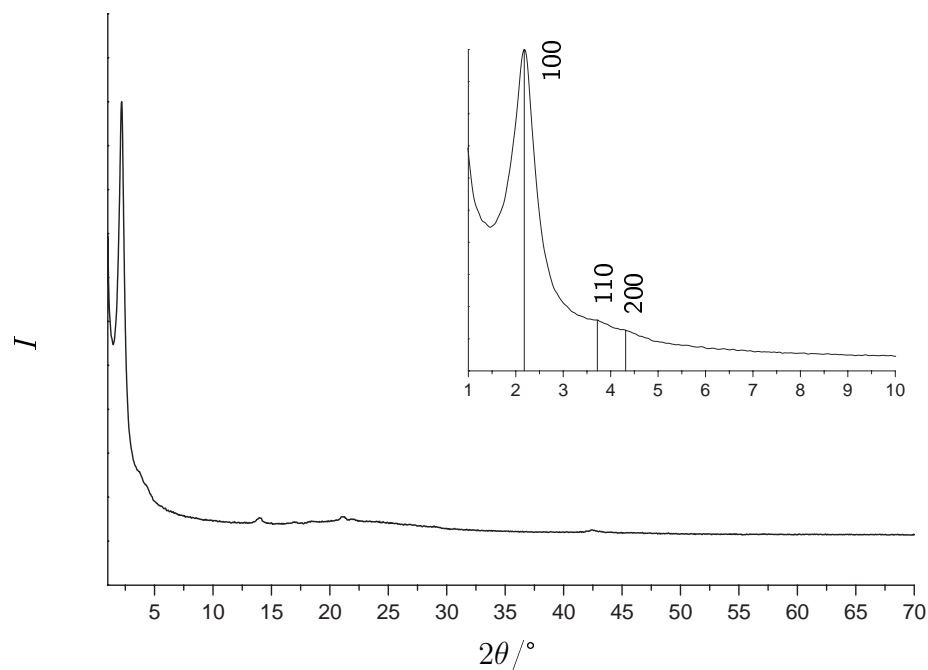


Abbildung 9.8: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MCM-41-Ph-GdOAc. Eingebildet der Kleinwinkelbereich mit indizierten Reflexen. Kleinere Reflexe im Weitwinkelbereich kommen durch die Präparation mit Tesafilm zustande.

Bulk-Phase von Gadoliniumacetat. Im Kleinwinkelbereich (Abbildung 9.8 eingebildet) ist dagegen weiterhin eine deutliche hexagonale Strukturierung zu erkennen. Dies zeigt, dass die Strukturierung über die gesamte Synthese erhalten blieb. Zum Vergleich zeigt Abbildung 9.9 ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm des reinen Gadoliniumacetats.

Auch ein FTIR-Spektrum von MCM-41-Ph-GdOAc zeigt, im Vergleich zu einem FTIR-Spektrum des Gadoliniumacetats, keinen Hinweis auf das

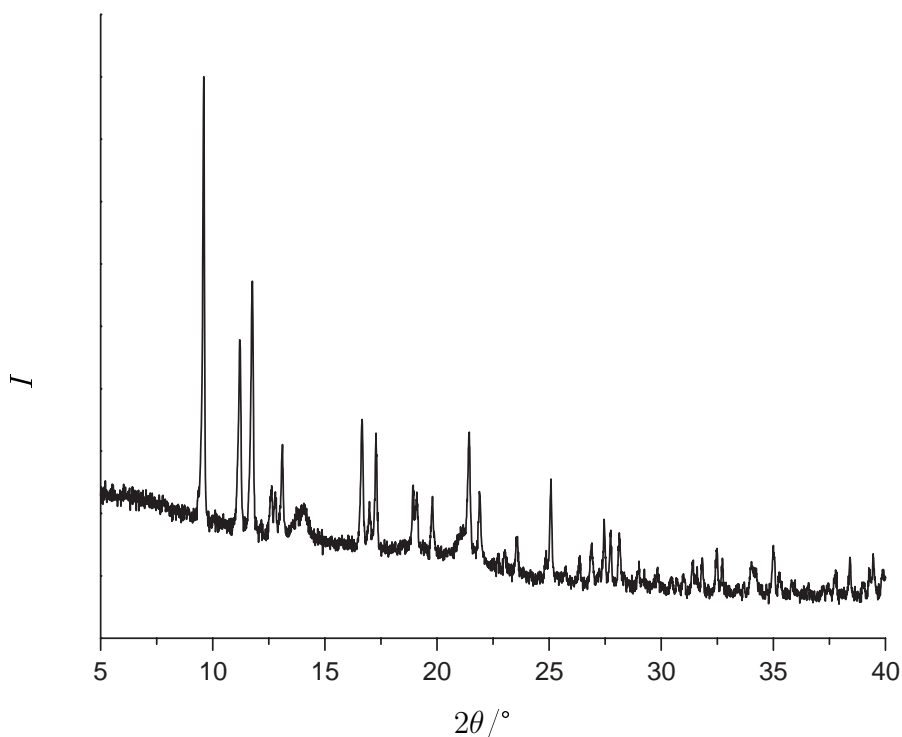


Abbildung 9.9: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Gadoliniumacetat.

Vorhandensein einer Bulk-Phase (Abbildung 9.10). So fehlen insbesondere anti-symmetrische und symmetrische Streckschwingungen von $-\text{COO}^-$ (vgl. Tabelle 9.3) [39]. Eine durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse (hier nicht dargestellt) ergab aber, dass das Material Gadolinium enthält. Dies wird ebenfalls durch die im Folgenden dargestellten Ergebnisse der magnetischen Messungen bestätigt.

Die am SQUID-Magnetometer durchgeführten Messungen wurden bei zwei

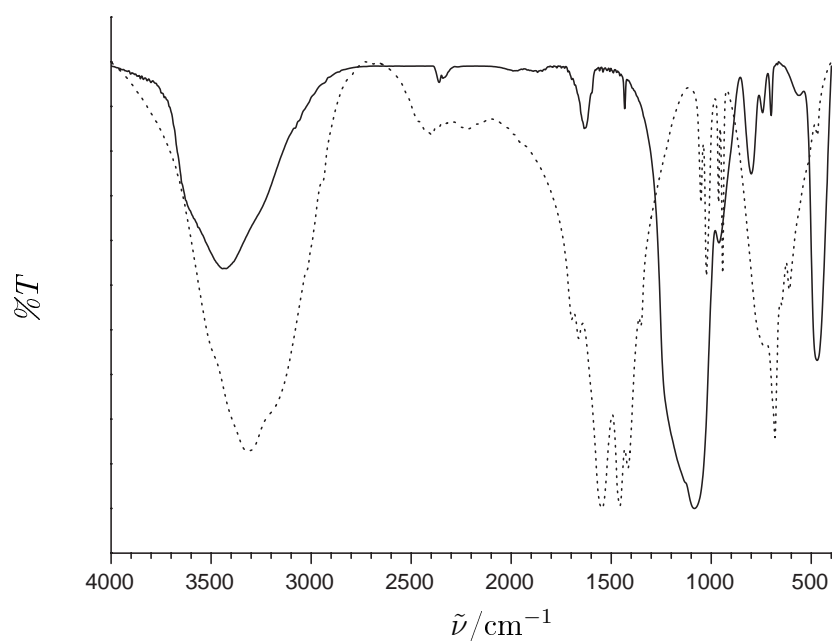


Abbildung 9.10: FTIR-Spektrum von MCM-41-Ph-GdOAc (durchgezogene Linie) im Vergleich zu Gadoliniumacetat (gepunktete Linie).

verschiedenen magnetischen Feldstärken $\mathbf{H}^{(ir)} = 0.5 \text{ kOe}$ und $\mathbf{H}^{(ir)} = 1 \text{ kOe}$ und in einem Temperaturbereich zwischen 1.77 K und 300 K durchgeführt (vgl. Kapitel 5.6). Die so erhaltenen Daten (siehe Abbildung 9.11) wurden unter der Annahme, dass es sich um Dimere handelt, gefittet. Dazu wurde Gleichung 4.16 in Abschnitt 4.4.1 auf Seite 72 verwendet, wobei die Anpassung mit Hilfe der Variation der Austauschwechselwirkung J_{ex} und des LANDÉ-Faktors g_J stattfand. Dies führt zu einem Austauschparameter von $J_{\text{ex}} = -0.1050 \text{ cm}^{-1}$ und einem LANDÉ-Faktor von $g = 1.989$. Der Fit wurde dabei nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der

folgenden Formel

$$R = \frac{\sum [(\mu_{\text{eff}})_{\text{obs}} - (\mu_{\text{eff}})_{\text{calc}}]^2}{\sum [(\mu_{\text{eff}})_{\text{obs}}]^2} \quad (9.1)$$

durchgeführt und liefert einen R-Wert von $6.42 \cdot 10^{-4}$.

Eine andere Möglichkeit der Interpretation ist die Annahme, dass es sich um Tetramere handelt. Die gemessenen Daten wurden auch mit diesem Modell gefittet. Dazu wurde Gleichung 4.19 aus Abschnitt 4.4.1 auf Seite 73 analog wie oben dargestellt verwendet. Die entsprechenden Rechnungen führten zu einem Austauschparameter von $J_{\text{ex}} = -0.0429 \text{ cm}^{-1}$ und einem LANDÉ-Faktor von $g = 1.991$. In diesem Fall der R-Wert mit $2.48 \cdot 10^{-5}$ um eine Zehnerpotenz kleiner und damit die Anpassung an die Daten deutlich besser.

9.2.5 Magnetische Messungen an weiteren MCM-41-Materialien

Neben den magnetischen Untersuchungen an MCM-41-Ph-GdOAC wurden auch Untersuchungen an Materialien durchgeführt, die keine 'Phenyl-Schutzgruppe' auf der Oberfläche besitzen. So wurden MCM-41-extr und MCM-41-calc mit Gadoliniumacetat imprägniert (vgl. Abschnitt 7.3) und im SQUID vermessen. Alle gemessenen Daten wurden jeweils unter der Annahme gefittet, dass es sich um dimere oder tetramere Gadoliniumverbindungen handeln könnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.6 zusammen mit den Daten des MCM-41-Ph-GdOAC und Versuchen mit Sipernat 500 LS dargestellt. Die so erhaltenen Ergebnisse der magnetischen Messungen werden im Anschluss an die Vorstellung der mit Sipernat 500 LS erhaltenen Daten diskutiert.

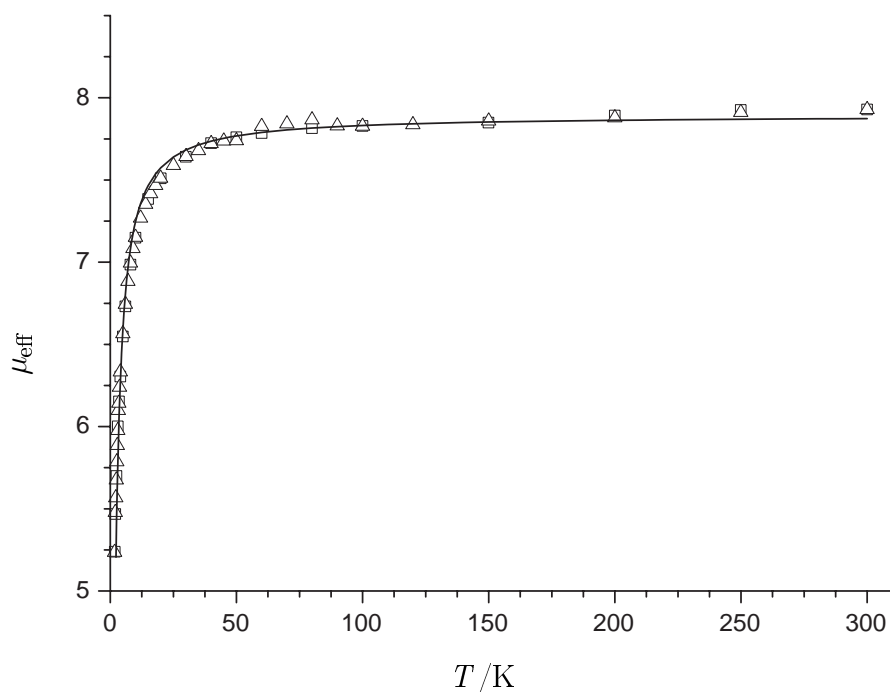


Abbildung 9.11: Vergleich der beobachteten (\triangle , $\mathbf{H}^{(ir)} = 500$ Oe; \circ , $\mathbf{H}^{(ir)} = 1000$ Oe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl μ_{eff} (—) für MCM-41-Ph-GdOAC.

9.3 Versuche mit Sipernat 500 LS

Da die Einlagerung und die magnetischen Messungen des Gadolinium(III) in MCM-41 sehr erfolgreich waren, sollte festgestellt werden, ob Porengröße oder -gestalt einen Einfluss auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen haben. Dazu wurden entsprechende Versuche mit Texturporösem Material durchgeführt. Hierzu wurde gefällte Kieselsäure (Sipernat 500 LS)

verwendet.

9.3.1 Sip500LS-Ph

Das Pulverdiffraktogramm der gefällten Kieselsäure Sipernat 500 LS zeigt, wie zu erwarten, weder vor noch nach der Funktionalisierung mit Phenyltriethoxysilan eine Strukturierung. Die erfolgreiche Belegung der Oberfläche mit Phenylsiloxygruppen zeigt das entsprechende FTIR-Spektrum im Vergleich mit nicht behandeltem Sipernat 500 LS (Abbildung 9.12). Hier kann bei 1431 cm^{-1} deutlich die Bande der Si–C-Bindung beobachtet werden. Die beiden Banden des Benzolringes liegen bei $697 - 702$ und etwa 740 cm^{-1} (vgl. Tabelle 9.3).

Die nach der Imprägnierung mit Gadoliniumacetat durchgeführten magnetischen Messungen am SQUID zeigen für alle Proben antiferromagnetische Wechselwirkungen unterschiedlicher Stärke. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 9.6.

Die durch die magnetischen Messungen erhaltenen Daten wurden, unter der Annahme, dass es sich um dimere oder tetramere Gadoliniumverbindungen handelt, gefittet. Dabei kann man feststellen, dass der R-Wert nur im Fall des MCM-41-Ph-GdOAc einen Hinweis darauf geben könnte, ob ein Dimer oder Tetramer vorliegt. Theoretisch ist es aber auch möglich, dass Komplexe mit einer noch größeren Zahl an beteiligten Gadoliniumatomen vorliegen oder sogar eine Mischung aus verschiedenen Komplexen. Lediglich das Vorliegen reiner monomerer Gadolinium(III)-Komplexe kann aufgrund des magnetischen Verhaltens ausgeschlossen werden, da diese erst bei sehr viel geringeren Temperaturen (ca. 5 K) einen Abfall der BOHRschen Magnetonzahl μ_{eff} zeigen. Es lässt sich hier nicht eindeutig klären wieviele

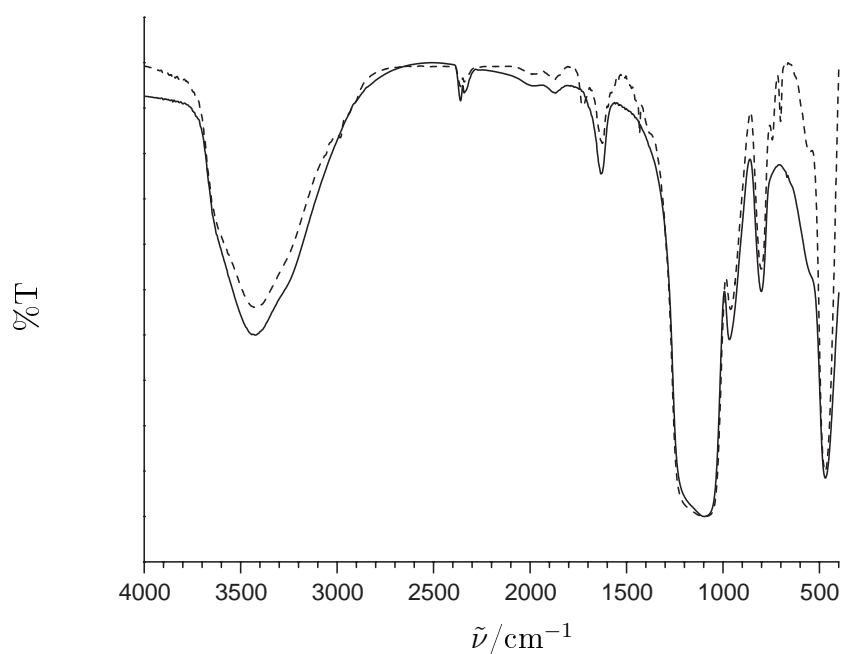


Abbildung 9.12: FTIR-Spektrum von Sipernat 500 LS (durchgezogene Linie) im Vergleich zu Sipernat 500 LS funktionalisiert mit Phenylsilan (gestrichelte Linie).

Gadoliniumatome in der entsprechenden Verbindung vorliegen. Auch die Art des Komplexes lässt sich nicht bestimmen. Weder die FTIR- noch die Daten aus den Pulverdiffraktogrammen zeigen einen Hinweis darauf, dass es sich bei der Gadoliniumverbindung um das eingesetzte Acetat handelt. Es besteht hier die Möglichkeit, dass Acetat-Liganden durch deprotonierte Silanolgruppen ausgetauscht werden.

Der Ansatz Gadolinium(III)-Komplexe in eine Umgebung zu bringen, die die Gadoliniumatome innerhalb des Komplexes zu einer Annäherung zwingt,

Tabelle 9.6: Übersicht über die möglichen Austauschwechselwirkungen in verschiedenen Materialien.

Probenname	$J_{\text{ex}} / \text{cm}^{-1}$	LANDÉ-Faktor	R
Dimere			
MCM-41-Ph-GdOAc	-0.1050	1.99	6.42E-04
MCM-41-extr-GdOAc	-0.0796	1.99	3.54E-04
MCM-41-calc-GdOAc	-0.1058	1.98	4.21E-03
Sip500LS-GdOAc	-0.0940	1.99	1.77E-03
Sip500LS-Ph-GdOAc	-0.1132	1.98	4.53E-03
Tetramere			
MCM-41-Ph-GdOAc	-0.0429	1.99	2.48E-05
MCM-41-extr-GdOAc	-0.0385	2.00	1.23E-04
MCM-41-calc-GdOAc	-0.0541	1.98	3.02E-03
Sip500LS-GdOAc	-0.0478	2.00	1.15E-03
Sip500LS-Ph-GdOAc	-0.0585	1.98	3.26E-03

um damit die Austauschwechselwirkung zu beeinflussen, scheint wenn man die Austauschwechselwirkungen (unter der Annahme es handele sich um Dimere) von MCM-41-Ph-GdOAc und Sip500LS-Ph-GdOAc mit denen von MCM-41-extr-GdOAc und Sip500LS-GdOAc vergleicht, funktioniert zu haben. Sipernat 500 LS enthält zwar keine Mesoporen, weist aber – wie schon erwähnt – Texturporosität auf. Die so erhaltenen Poren werden durch die Belegung mit Phenyltrethoxysilan nicht vollständig erreicht. Daher stehen sie auch nach der Funktionalisierung für eine Einlagerung eines Gadolinium(III)-Komplexes zu Verfügung. Die magnetischen Messungen an calciniertem und mit Gadoliniumacetat imprägnierten Material zeigen jedoch Austauschwechselwirkungen vergleichbarer Stärke. Der Vergleich unter der Annahme es handele sich um Tetramere führt nicht zum gleichen Ergebnis. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.

Teil IV

Zusammenfassung und Ausblick

10 Synthesen azotensidhaltiger Silica-Materialien

Die in Abschnitt 8 beschriebenen Ergebnisse der Synthesen verschiedener Morphologien von Silica-Materialien, die die Azobenzol-Einheit als molekularen Schalter enthalten, haben gezeigt, dass die Synthese hochgeordneter Kanalsysteme durch die Verwendung des EISA-Prozesses möglich ist. Weiterhin war es möglich, die Synthese von Filmen dahingehend zu optimieren, dass der Verbrauch an Azotensid gering und die Syntheseprozedur einfach gehalten werden konnte. Zur Analyse der erhaltenen Morphologien ist die genaue Kenntnis der Struktur der Materialien und der verwendeten Röntgen-Geräte nötig. Mit Hilfe dieser Kenntnisse ist es möglich, die erhaltenen Diffraktogramme zu interpretieren und so mit relativ einfachem apparativen Aufwand einen Einblick in die Strukturierung der erhaltenen Materialien zu bekommen.

Durch die gezeigten Synthesen ist man in der Lage, hexagonal hochgeordnete Kanalsysteme in unterschiedlichen Morphologien herzustellen. Der Einsatz von Azotensiden in der strukturdirigierten Synthese ermöglicht den Einbau von Schaltern auf molekularer Ebene, deren Konzentration in be-

stimmten Grenzen variabel ist. Das Schaltverhalten der einzelnen Moleküle wird dabei nur unwesentlich durch den Einbau in die Silica-Matrix verändert. Dennoch war es nicht möglich, durch Einzelmolekül-Spektroskopie den Einfluss der Schalter auf die Diffusion von Fluorophoren zu beobachten. Hierfür kann es verschiedene Gründe geben. Zum einen ist die Beobachtung der Fluoreszenz der Moleküle nur durch den Einsatz intensiver Laserstrahlung, verbunden mit einem hohen Energieeintrag in das Material, möglich, wodurch die schaltenden Azotenside beeinflusst werden könnten. Zum anderen sind die sterischen Hinderungen die durch die Azotenside verursacht werden, zu gering, um die Diffusion der TDI-Moleküle merklich zu beeinflussen. Dennoch war es mit Hilfe der Einzelmolekül-Spektroskopie möglich, Diffusionsvorgänge innerhalb der hergestellten Filme zu beobachten. Somit kann die Strukturierung des vorhandenen Porensystems und dessen Fehlordnung eingeschätzt werden. Die Einzelmolekül-Spektroskopie ist also neben der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie ein weiteres bildgebendes Verfahren für die Untersuchung mesoporöser Materialien.

Der Einsatz von Azobenzol-haltigen Molekülen als Schalter in mesoporösem Material ist, wie die Arbeiten von BRINKER und Mitarbeitern [11–13] gezeigt haben, grundsätzlich möglich. Auch andere Arbeitsgruppen haben erfolgreich Azobenzol-haltige Moleküle als Schalter in verschiedenen Umgebungen realisiert [157, 302–306]. Die hier angestrebte Beobachtung und Kontrolle der Diffusion durch die Azotenside im Sinne einer "molecular-traffic-control" konnte nicht realisiert werden. Die oben beschriebenen Probleme der Einzelmolekül-Spektroskopie, lassen sich seitens der Synthese nicht beheben. So kann die Konzentration des Azotensides innerhalb des Materials nicht weiter erhöht werden und auch der Einsatz größerer Fluorophore zeigte nicht den gewünschten Effekt. Es ist daher nicht anzu-

nehmen, dass die hier gezeigten Ansätze in Zukunft zu einem Erfolg führen werden.

11 Magnetische Messungen an Gadolinium(III) in M41S-Material

Die Ergebnisse der Synthesen (Abschnitt 9) haben gezeigt, dass es möglich ist, die äußere Oberfläche von MCM-41 gezielt zu funktionalisieren und nach der Entfernung des Templates bzw. des SDAs, selektiv die innere Oberfläche der Poren freizulegen. Dabei konnte die Synthesevorschrift aus [40] dahingehend optimiert werden, dass der Verbrauch an Phenyltriethoxysilan um 60% reduziert wurde. Weiterhin konnte der Verlauf der Synthese auf effiziente Weise mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie verfolgt werden. Es war so möglich, Gadolinium(III) in funktionalisiertes MCM-41 einzulagern. In welcher Verbindung das so eingelagerte Gadolinium(III) vorliegt, konnte nicht geklärt werden. Die magnetische Suzeptibilität der so erhaltenen funktionalisierten Materialien wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen der magnetischen Suzeptibilität haben gezeigt, dass der Parameter für die Austauschwechselwirkung J_{ex} zwischen den Gadoliniumatomen durch die Einlagerung stark beeinflusst werden konnte.

Der erhaltene Wert für die Austauschwechselwirkung $J_{\text{ex}} = -0.1050 \text{ cm}^{-1}$ zeigt antiferromagnetische Wechselwirkungen von einer Größe, die so für Gadoliniumdimere noch nicht beobachtet werden konnten. Typische Werte dieser antiferromagnetischer Austauschwechselwirkungen für Gadoliniumdimere liegen zwischen -0.097 cm^{-1} [307] und -0.003 cm^{-1} [308]. Damit ist der hier gemessene Wert einer der höchsten. Die dabei gemachte Annahme, dass es sich um dimere Gadoliniumverbindungen handelt, liegt nahe, da die entsprechende Bulk-Phase ebenfalls aus Dimeren aufgebaut ist und sich viele Beispiele in der Literatur dafür finden, dass Gadoliniumcarboxylate Dimere bilden [37,38]. Ob es sich bei den erhaltenen Gadolinium(III)-Verbindungen tatsächlich um Dimere handelt und welcher Art die Liganden des Komplexes sind, kann nicht bestimmt werden. Wie gezeigt, können die magnetischen Daten auch mit der Annahme, dass es sich um Tetramere handelt, gefittet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls plausibel.

Eine Erklärung der großen Austauschwechselwirkung für dieses Material ist nicht trivial. Ansätze, die die Austauschwechselwirkungen der Gadoliniumatome über ihren Abstand [37] oder den Winkel, den die Verbrückungen zwischen ihnen haben [38], erklären, gehen davon aus, dass mit verringertem Abstand der Gadoliniumatome die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zunehmen. Diese Untersuchungen basieren dabei alle auf Einkristalldaten. Aus diesen kann die Umgebung der Gadoliniumatome sehr genau bestimmt werden. Diese Methode der Analyse kann hier wegen der ungeordneten Struktur nicht angewendet werden.

Hier sollte der Versuch unternommen werden, die entsprechenden Komplexe in eine Umgebung zu bringen, die die Gadoliniumatome innerhalb des Komplexes zu einer Annäherung zwingt. Die Annahme, dass der Abstand der Gadoliniumatome durch die Poren verringert wird, kann durch

Messungen an amorphem Material aber nicht eindeutig bestätigt werden. Tabelle 9.6 zeigt, dass auch hier antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen stattfinden, deren Intensität auch auf eine Verminderung des zur Verfügung stehenden Raums zurückgeführt werden könnte, da auch in amorphen Fällungskieselsäuren – wie dem Sipernat-500-LS – Poren und Lücken vorhanden sind, in denen sich Gadoliniumacetat unter beengten räumlichen Bedingungen befinden könnte. Ähnliche Ergebnisse liefern aber auch die Messungen an calciniertem Material bei dem auch die äußere Oberfläche frei ist. Somit kann die starke Austauschwechselwirkung nicht eindeutig auf die beengten Verhältnisse in Poren zurückgeführt werden.

Eine andere mögliche Erklärung für die Austauschwechselwirkungen sind die Silanolgruppen auf der Oberfläche aller hier dargestellten Silica-Materialien. Allerdings zeigt das calcinierte Material MCM-41-calc-GdOAc eine größere Wechselwirkung als das extrahierte MCM-41-extr-GdOAc, was dieser Annahme widerspricht, da die vorgestellten FTIR-Daten zeigen, dass das extrahierte Material eine höhere Silanolgruppendichte aufweist als das calcinierte Material.

Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen erfordert einen Einblick in die unmittelbare Umgebung der Gadoliniumatome. Methoden, die diesen zur Verfügung stellen könnten, sind XANES (engl. **X**-Ray **a**bsorption **n**ear **e**dge **s**tructure) und EXAFS (engl. **e**xtended **X**-Ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure) [309–311]. Weitere Untersuchungen könnten hier in Zukunft den Grund für die starken gemessenen Austauschwechselwirkung liefern.

Literaturverzeichnis

- [1] BECK J.S., VARTULI J.C., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SCHMITT K.D., CHU C.T.W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., MCCULLEN S.B., HIGGINS J.B., SCHLENKER J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10 834–10 843.
- [2] KRESGE C., LEONOWICZ M., ROTH W., VARTULI J., BECK J., *Nature*, **1992**, *359*, 710–712.
- [3] SCHÜTH F., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2005**, *35*, 209–238.
- [4] WANG J., STUCKY G.D.A., *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 409–415.
- [5] HONMA I., ZHOU H.S., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1532–1536.
- [6] OTAL E.H., ANGELOME P.C., BILMES S.A., SOLER-ILLIA G.J.A.A., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 934–938.
- [7] SCOTT B.J., WIRNSBERGER G., MCGEHEE M.D., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1231–1234.
- [8] MUSOLF O., *Chemisches Schalten in Compositen aus Siliciumdioxid und Azobenzol-Gruppen tragenden Tensiden*, Dissertation, Universität Hannover, **2004**.
- [9] ALTMAIER S., *Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien*, Dissertation, Universität Hannover, **2003**.
- [10] GLAUE A.M., *Auf dem Weg zu neuen Funktionsmaterialien: Selbstorganisierte Nanocomposite aus Amphiphilen und Siliciumdioxid*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [11] LIU N., CHEN Z., DUNPHY D.R., JIANG Y.B., ASSINK R.A., BRINKER J.C., *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1773–1776.

- [12] LIU N., DUNPHY D.R., ATANASSOV P., BUNGE S.D., CHEN Z., LOPEZ G.P., BOYLE T.J., BRINKER J.C., *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 551–554.
- [13] BRINKER J.C., *Mater. Res. Bull.*, **2004**, *September*, 631–640.
- [14] BIRNBAUM E.R., *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Sc, Y, La-Lu; Part D5; Carboxylates*, 39, Springer, Berlin, Heidelberg, 8 Auflage, **1984**.
- [15] GZUDNOWICZ C., *J. Prakt. Chem.*, **1860**, *80*, 31.
- [16] OUCHI A., SUZUKI Y., OHKI Y., KOIZUMI Y., *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *92*, 29.
- [17] JUNK P.C., KEPERT C.J., WEI-MIN L., SKELTON B.W., WHITE A.H., *Aust. J. Chem.*, **1999**, *52*, 459.
- [18] MA B.Q., ZHANG D.S., GAO S., JIN T.Z., YAN C.H., XU G.X., *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3790.
- [19] HATSCHER S.T., URLAND W., *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 2969.
- [20] PANAGIOTOPOULOS A., ZIFIROPOULOS T.F., PERLEPES S.P., BAKALBASSIS E., MASSON-RAMADE I., KAHN O., TERZIS A., RAPTOPOULOU C.P., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4918.
- [21] RIZZI A., BAGGIO R., CALVO R., GARLAND M.T., PENA O., PEREC M., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3623.
- [22] LI X., CAO R., SUN D., SHI Q., HONG M., LIANG Y., *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 589.
- [23] NIU S.Y., JIN J., JIN X.L., YANG Z.Z., *Solid State Sci.*, **2002**, *4*, 1103.
- [24] SUN D., CAO R., LIANG Y., SHI Q., HONG M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1847.
- [25] LAM A.W.H., WONG W.T., GAO S., WEN G., ZHANG X.X., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 149.
- [26] RIZZI A., BAGGIO R., GARLAND M.T., PENA O., PEREC M., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *353*, 315.

- [27] ATRIA A.M., BAGGIO R., GARLAND M.T., MUNOZ J.C., PENA O., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 1997.
- [28] JOHN D., URLAND W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2635.
- [29] JOHN D., ROHDE A., URLAND W., *Z. Naturforsch.*, **2006**, 61b, 699.
- [30] ROHDE A., URLAND W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 2974.
- [31] COSTES J.P., CLEMENTE-JUAN J.M., DAHAN F., NICODEME F., VERELST M., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 333.
- [32] HOU H., LI G., LI L., ZHU Y., MENG X., FAN Y., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 428.
- [33] COSTES J.P., JUAN J.M.C., DAHAN F., NICODEME F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1272.
- [34] ROHDE A., HATSCHER S.T., URLAND W., *J. Alloys Compd.*, **2004**, 374, 137.
- [35] HERMÁNDEZ-MOLINA M., RUIZ-PÉREZ C., LÓPEZ T., JULVE M., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5456.
- [36] THIRUMURUGAN A., PATI S.K., GREEN M.A., NATARAJAN S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 579.
- [37] ROHDE A., *Synthese, Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften von Carboxylaten des Gadoliniums*, Dissertation, Universität Hannover, **2005**.
- [38] DANIELA J., *Magnetochemische Untersuchungen an neuen dimeren Carboxylaten des Gadoliniums*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2007**.
- [39] KARRAKER D.G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 2815–2832.
- [40] GUO X., FU L., ZHANG H., CARLOS L.D., PENG C., GUO J., YU J., DENG R., SUN L., *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1351–1358.
- [41] GAGO S., FERNANDES J.A., RAINHO J.P., SA FERREIRA R.A., PILLINGER M., VALENTE A.A., SANTOS T.M., CARLOS L.D., RIBEIRO-CLARO P.J.A., GONCALVES I.S., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5077–5084.

- [42] PENG C., ZHANG H., YU J., MENG Q., FU L., LI H., SUN L., GUO X., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 15 278–15 287.
- [43] SUN L., ZHANG H., PENG C., YU J., MENG Q., FU L., LIU F., GUO X., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 7249–7258.
- [44] MENGER F.M., KEIPER J.S., *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1980–1996.
- [45] HALDAR J., ASWAL V.K., GOYAL P.S., BHATTACHARYA S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1228–1232.
- [46] BAKSHI M.S., KAURA A., MAHAJAN R.K., *Colloids Surf., A*, **2005**, *262*, 168–174.
- [47] CALDARARU H., CARAGHEORGHEOPOL A., VASILESCU M., DRAGUTAN I., LEMMETYINEN H., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5320–5331.
- [48] ISRAELACHVILI J.N., MITCHELL J.D., NINHAM B.W., *J. Am. Chem. Soc., Faraday Transactions II*, **1976**, *72*, 1525–1568.
- [49] HOFFMANN H., EBERT G., *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 933–944.
- [50] TARTAR H.V., WRIGHT K.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 539–544.
- [51] ALMGREN M., BROWN W., HVIDT S., *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, *273*, 2–15.
- [52] BRYSKHE K., BULUT S., OLSSON U., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9265–9274.
- [53] HUO Q., MARGOLESE D.I., STUCKY G.D., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147–1160.
- [54] EDLER K.J., ROSER S.J., *Int. Reviews in Physical Chemistry*, **2001**, *20*, 387–466.
- [55] CAGNOL F., GROSSO D., SOLER-ILLIA G.J.D.A., CREPALDI E.L., BABONNEAU F., AMENITSCH H., SANCHEZ C., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 61–66.
- [56] KUNITAKE T., OKAHATA Y., SHIMOMURA M., YASUNAMI S.I., TAKARABE K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5401–5413.
- [57] SHIMOMURA M., ANDO R., KUNITAKE T., *Ber. Bunsen. Ges. phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1134–1143.

- [58] CHENG Y.R., LIN H.P., MOU C.Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 5051–5058.
- [59] LEONTIDIS E., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*, 81–91.
- [60] QUIRION F., MAGID L.J., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 5435–5441.
- [61] IKEDA S., *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, *269*, 49–61.
- [62] ANDERSON M.T., MARTIN J.E., ODINEK J., NEWCOMER P., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 311–321.
- [63] BRINKER J.C., LU Y., SELLINGER A., FAN H., *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 579–585.
- [64] BESSON S., GACOIN T., RICOLLEAU C., JACQUIOD C., BOILOT J.P., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 404–409.
- [65] RAMAN N.K., ANDERSON M.T., BRINKER J.C., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1682–1701.
- [66] TIDDY G.J.T., *Physics Reports (Review Section of Physics Letter)*, **1980**, *57*, 1–46.
- [67] VARTULI J.C., ROTH J.S., BECK J.S., MCCULLEN S.B., KRESGE C.T., *in: Molekular Sieves*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Band Vol. 1, **1998**, 97–119.
- [68] MCCUSKER L.B., LIEBAU F., ENGELHARDT G., *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 381–394.
- [69] BEHRENS P., *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 127–132.
- [70] SCHUMACHER K., HOHENESCHE VON C.D.F., K. U.K., ULRICH R., CHESNE DU A., WIESNER U., SPIESS H.W., *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1194–1198.
- [71] EIMER G.A., B. P.L., MONTI G.A., ANUNZIATA O.A., *Catalysis Letters*, **2002**, *78*, 65–75.
- [72] CORMA A., NAVARRO M.T., PARIENTE P.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 147–148.
- [73] MOREY M.S., O'BRIEN S., SCHWARZ S., STUCKY G.D.A., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 898–911.

- [74] REDDY K.M., MOUDRAKOVSKI I.L., SAYARI A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1059–1060.
- [75] MOREY M.S., DAVIDSON A., ECKERT H., STUCKY G.D., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 486–492.
- [76] SAYARI A., DANUMAH C., MOUDRAKOVSKI I.L., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 813–815.
- [77] SAYARI A., MOUDRAKOVSKI I.L., DANUMAH C., RATCLIFFE C.I., RIPMEESTER J.A., PRESTON K.F., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 16 373–16 379.
- [78] YUAN Z.Y., LIU S.Q., CHEN T.H., WANG J.Z., LI H.X., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 973–974.
- [79] ZHAO D., GOLDFARB D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 875–876.
- [80] SCHACHT S., HUO Q., VOIGT-MARTIN I.G., STUCKY G.D., SCHÜTH F., *Science*, **1996**, *273*, 768–771.
- [81] YANG P., ZHAO D., CHMELKA B.F., STUCKY G.D.A., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2033–2036.
- [82] BRUINSMA P.J., KIM A.Y., LIU J., BASKARAN S.A., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2507–2512.
- [83] LU Y., FAN H., STUMP A., WARD T.L., RIEKER T., BRINKER J.C., *Nature*, **1999**, *398*, 223–226.
- [84] SCHMIDT-WINKEL P., YANG P., MARGOLESE D.I., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 303–307.
- [85] ZHAO D., YANG P., CHMELKA B.F., STUCKY G.D.A., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1174–1178.
- [86] HUO Q., FENG J., SCHÜTH F., STUCKY G.D., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 14–17.
- [87] ZHAO D., YANG P., MELOSH N., FENG J., CHMELKA F.B., STUCKY G.D., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1380–1385.
- [88] ALFREDSSON V., KEUNG M., MONNIER A., STUCKY G.D., K. U.K., SCHÜTH F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 921–922.

-
- [89] CHENITE A., LE PAGE Y., SAYARI A., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1015–1019.
- [90] ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G.H., CHMELKA B.F., STUCKY G.D.A., *Science*, **1998**, *279*, 548–552.
- [91] ZHAO D., HUO Q., FENG J., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024–6036.
- [92] KRUK M., JARONIEC M., KO C.H., RYOO R.A., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1961–1968.
- [93] LUKENS W.W.J., SCHMIDT-WINKEL P., ZHAO D., FENG J., STUCKY G.D.A., *Langmuir*, **1999**, *15*, 5403–5409.
- [94] RYOO R., KO C.H., KRUK M., ANTOCHSHUK V., JARONIEC M., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11 465–11 471.
- [95] YANG C.M., ZIBROWIUS B., SCHMIDT W., SCHÜTH F.A., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3739–3741.
- [96] KIM J.M., KIM S.K., RYOO R., *Chem. Commun.*, **1998**, 259–260.
- [97] BECK J.S., VARTULI J.C., KENNEDY G.J., KRESGE C.T., ROTH W.J., SCHRAMM S.E., *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1816–1821.
- [98] STUCKY G.D., MONNIER A., SCHÜTH F., HUO Q., MARGOLESE D., KUMAR D., KRISHNAMURTY M., PETROFF P., FIROUZI A., JANICKE M., CHMELKA B.F., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1994**, *240*, 187–200.
- [99] SCHÜTH F., *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3730–3750.
- [100] LU A.H., SCHMIDT W., TAGUCHI A., SPLIETHOFF B., TESCHE B., SCHÜTH F., *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3639–3642.
- [101] POLARZ S., ANTONIETTI M.A., *Chem. Commun.*, **2002**, 2593–2604.
- [102] WEI Y., JIN D., DING T., SHIH W.H., LIU X., CHENG S.Z.D., FU Q., *Adv. Mater.*, **1998**, *3*, 313–316.
- [103] YANAGISAWA T., SHIMIZU T., KURODA K., KATO C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988–992.

- [104] VARTULI J.C., KRESGE C.T., LEONOWICZ M.E., CHU A.S., McCULLEN S.B., JOHNSON I.D., SHEPPARD E.W., *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 2070–2077.
- [105] YING J.Y., MEHNERT C.P., WONG M.S., *Angew. Chem.*, **1999**, *38*, 58–82.
- [106] HOFFMANN F., CORNELIUS M., MORELL J., FRÖBA M., *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3290–3328.
- [107] EDLER K.J.A., *Aust. J. Chem.*, **2005**, *58*, 627–643.
- [108] FONTELL K., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1981**, 59–82.
- [109] YING J.Y., MEHNERT C.P., WONG M.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 56–77.
- [110] ATTARD G.S., GLYDE J.C., GÖLTNER C.G., *Nature*, **1995**, *378*, 366–368.
- [111] FIROUZI A., KUMAR D., BULL L.M., BESIER T., SIEGER P., HUO Q., WALKER S.A., ZASADZINSKI J.A., GLINKA C., NICOL J., MARGOLESE D., STUCKY G.D., CHMELKA B.F., *Science*, **1995**, *267*, 1138–1143.
- [112] CHEN C.Y., BURKETT S.L., LI H.X., DAVIS M.E., *Microporous Mater.*, **1993**, *2*, 27–34.
- [113] DAVIS M.E., CHEN M.E., BURKETT S.L., LOBO R.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, *346*, 831.
- [114] STEEL A., CARR S.W., ANDERSON M.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1571–1572.
- [115] MONNIER A., SCHÜTH F., HUO Q., KUMAR D., MARGOLESE D., MAXWELL R.S., STUCKY G.D., KRISHNAMURTY M., PETROFF P., FIROUZI A., JANICKE M., CHMELKA B.F., *Science*, **1993**, *261*, 1299–1303.
- [116] HUO Q., MARGOLESE D.I., CIESLA U., DEMUTH D.G., FENG P., GIER T.E., SIEGER P., FIROUZI A., CHMELKA B.F., SCHÜTH F., STUCKY G.D., *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176–1191.

- [117] LINDEN M., SCHUNK S.A., SCHÜTH F., *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 871–873.
- [118] LINDEN M., BLANCHARD J., SCHACHT S., SCHUNK S.A., SCHÜTH F., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3002–3008.
- [119] FIROUZI A., ATEF F., OERTLI A.G., STUCKY G.D., CHMELKA B.F.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3596–3610.
- [120] REGEV O., *Langmuir*, **1996**, *12*, 4940–4944.
- [121] HUO Q., MARGOLESE D.I., CIESLA U., FENG P., GIER T.E., SIEGER P., LEON R., PETROFF P.M., SCHÜTH F., STUCKY G.D., *Nature*, **1994**, *368*, 317–321.
- [122] HUO Q., LEON R., PETROFF P.M., STUCKY G.D., *Science*, **1995**, *268*, 1324–1327.
- [123] ILER R., *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, **1979**.
- [124] WECKSTRÖM K., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *119*, 503–506.
- [125] SIERRA L., LOPEZ B., GIL H., GUTH J.L., *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 307–311.
- [126] GELLAN A., ROCHESTER C.H., *J. Am. Chem. Soc., Faraday Transactions 1*, **1985**, *81*, 2235–2245.
- [127] SMARSLY B., POLARZ S., ANTONIETTI M., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10 473–10 483.
- [128] LAPENA A.M., GROSS A.F., TOLBERT S.H., *Langmuir*, **2005**, *21*, 470–480.
- [129] TANEV P.T., PINNAVAIA T.J., *Science*, **1995**, *267*, 865–867.
- [130] TANEV P.T., PINNAVAIA T.J., *Science*, **1996**, *271*, 1267–1269.
- [131] BAGSHAW S.A., PROUZET E., PINNAVAIA T.J., *Science*, **1995**, *269*, 1242–1245.
- [132] KEENE M.T.J., GOUGEON R.D.M., DENOYEL R., HARRIS R.K., ROUQUEROL J., LLEWELLYN P.L., *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2843–2850.

- [133] SOUZA M.J.B., SILVA A.O.S., AQUINO J.M.F.B., FERNANDES JR. V.J., ARAUJO A.S., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2004**, *75*, 693–698.
- [134] PATARIN J., *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3968–3970.
- [135] KAWI S., LAI M.W., *Chem. Commun.*, **1998**, 1407–1408.
- [136] KEENE M.T.J., DENOYEL R., LLEWELLYN P.L., *Chem. Commun.*, **1998**, 2203–2204.
- [137] BÜCHEL G., DENOYEL R., LLEWELLYN P.L., ROUQUEROL J., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 589–593.
- [138] LANG N., TUEL A., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1961–1966.
- [139] TOLBERT S.H., SCHÄFFER T.E., FENG J., HANSMA P.K., STUCKY G.D., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1962–1967.
- [140] YANG H., COOMBS N., SOKOLOV I., OZIN G.A., *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1285–1290.
- [141] AKSAY I.A., TRAU M., MANNE S., HONMA I., YAO N., ZHOU L., FENTER P., EISENBERGER P.M., GRUNER S.M., *Science*, **1996**, *273*, 892–898.
- [142] BESSON S., GACOIN T., JACQUIOD C., RICOLLEAU C., BABONNEAU D., BOILOT J.P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 1331–1336.
- [143] HONMA I., ZHOU H.S., KUNDU D., ENDO A., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1529–1533.
- [144] HATTON B.D., LANDSKRON K., WHITNALL W., PEROVIC D.D., OZIN G.A.A., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 823–829.
- [145] LU Y., GANGULI R., DREWEN C.A., ANDERSON M.T., BRINKER J.C., GONG W., GUO Y., SOYEZ H., DUNN B., HUANG M.H., ZINK J.I., *Nature*, **1997**, *389*, 364–368.
- [146] GROSSO D., BALKENENDE A.R., ALBOUY P.A., LAVERGNE M., MAZEROLLES L., BABONNEAU F., *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2085–2089.
- [147] FAN H., LU Y., STUMP A., REED S.T., BAER T., SCHUNK R., PEREZ-LUNA V., LOPEZ G.P., BRINKER J.C., *Nature*, **2000**, *405*, 56–60.

- [148] GROSSO D., CAGNOL F., SOLER-ILLIA G.J.D.A., CREPALDI E.L., AMENITSCH H., BRUNET-BRUNEAU A., BOURGEOIS A., SANCHEZ C., *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 309–322.
- [149] MELOSH N.A., DAVIDSON P., CHMELKA B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 823–829.
- [150] BOCK H., RUDOLPH G., BALTIN E., KRONER J., *Angew. Chem.*, **1965**, *77*, 469–516.
- [151] ALVARO M., BENITEZ M., DAS D., GARCIA H., PERIS E.A., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4958–4964.
- [152] BESSON E., MEHDI A., LERNER D.A., REYÉ C., CORRIU R.J.P.A., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 803–809.
- [153] ANGELONI A.S., CAMPAGNARI I., CARETTI D., CARLINI C., ALTOMARE A., CHIELLINI E., GALLI G., SOLARO R., LAUS M., *Gazz. Chim. Ital.*, **1990**, *120*, 171–178.
- [154] MATCZYSZYN K., SWORAKOWSKI J.A., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 6039–6045.
- [155] KURIHARA S., NOMIYAMA S., NONAKA T., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1992–1997.
- [156] LEI Y., HURST J.K.A., *Langmuir*, **1999**, *15*, 3424–3429.
- [157] WEH K., NOACK M., RUHMANN R., HOFFMANN K., TOUSSAINT P., *Chem. Ing. Tech.*, **1998**, *70*, 718–722.
- [158] JANIÁK C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896.
- [159] STRYER L., *Annu. Rev. Neurosci.*, **1986**, *9*, 87–119.
- [160] LIEBMAN P.A., PARKER K.R., DRATZ E.A., *Ann. Rev. Physiol.*, **1987**, *49*, 765–791.
- [161] GRIFFITHS J., *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, *1*, 481–493.
- [162] KUNITAKE T., OKAHATA Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 549–553.
- [163] SHIMOMURA M., KUNITAKE T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5175–5183.

- [164] KAWAI T., UMEMURA J., TAKENAKA T., *Langmuir*, **1989**, *5*, 1378–1383.
- [165] MAAK J., AHUJA R.C., TACHIBANA H., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9210–9220.
- [166] OGAWA M., YAMAMOTO M., KURODA K., *Clay Miner.*, **2001**, *26*, 263–266.
- [167] OGAWA M., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3304–3307.
- [168] OGAWA M., ISHII T., MIYAMOTO N., KURODA K., *Appl. Clay Sci.*, **2003**, *22*, 179–185.
- [169] FRENKEL J., *Phys. Rev.*, **1931**, *37*, 1276–1294.
- [170] DAVYDOV A.S., *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [171] KASHA M., *Radiat. Res. Supp.*, **1959**, *2*, 243–275.
- [172] KASHA M., *Radiat. Res.*, **1963**, *20*, 55–70.
- [173] MCRAE E., KASHA M., *Physical Processes in Radiation Biology*, Academic Press, New York, **1964**.
- [174] LANG DE J.J., ROBERTSON M.J., WOODWARD I., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1939**, *171*, 398–410.
- [175] ROBERTSON M.J., *J. Chem. Soc. (Resumed)*, **1939**, 232–236.
- [176] HAMPSON G.C., ROBERTSON M.J., *J. Chem. Soc. (Resumed)*, **1941**, 409–413.
- [177] TAMAI N., MIYASAKA H., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1875–1890.
- [178] ZIMMERMAN G., CHOW L.Y., PAIK U.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 3528–3531.
- [179] HABERFIELD P., BLOCK P.M., LUX M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 5804–5806.
- [180] BEVERIDGE D.L., JAFFE H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1948–1953.
- [181] SCHULTE-FROHLINDE D., *Justus Liebig Annalen der Chemie*, **1958**, *612*, 138–152.

- [182] BROWN E.V., GRANNEMAN R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 621–627.
- [183] CAMP N.R., EPSTEIN I.R., STEEL C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 2453–2459.
- [184] GIMARC B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 266–275.
- [185] RAU H., LÜDDECKE E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1616–1620.
- [186] RAU H., *J. Photochem.*, **1984**, *26*, 221–225.
- [187] MONTI S., ORLANDI G., PALMIERI P., *Chem. Phys.*, **1982**, *71*, 87–99.
- [188] ISHIKAWA T., NORO T., SHODA T., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 7503–7512.
- [189] DIAU E.W.G., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 950–956.
- [190] CIMINELLI C., GRANUCCI G., PERSICO M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2327–2341.
- [191] CIMINELLI C., GRANUCCI G., PERSICO M., *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 174317–1–174317–10.
- [192] NONNENBERG C., GAUB H., FRANK I., *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 1455–1461.
- [193] HENZL J., MEHLHORN M., GAWRONSKI H., RIEDER K.H., MORGENSTERN K., *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 617–621.
- [194] LU Y.C., DIAU E.W.G., RAU H., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 2090–2099.
- [195] KUMAR S.G., NECKERS D.C., *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1915–1925.
- [196] ANZAI J.I., OSA T., *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4039–4070.
- [197] GILLE K., KNOLL H., QUITZSCH K., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1999**, *31*, 337–350.
- [198] GILLE K., KNOLL H., RITTIG F., FLEISCHER G., KÄRGER J.A., *Langmuir*, **1999**, *15*, 1059–1066.
- [199] KOJIMA M., NAKAJOH M., NEBASHI S., KURITA N., *Res. Chem. Intermed.*, **2004**, *30*, 181–190.

- [200] UEDA M., KIM H.B., IKEDA T., ICHIMURA K., *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 1299–1233.
- [201] PAIK C.S., MORAWETZ H., *Macromolecules*, **1972**, *5*, 171–177.
- [202] SHEN Y.Q., RAU H., *Makromolekulare Chemie*, **1991**, *192*, 945–957.
- [203] BRODE W.R., SELDIN I.L., SPOERRI P.E., WYMAN G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2762–2765.
- [204] UEDA M., KIM H.B., ICHIMURA K.A., *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1771–1775.
- [205] MITA I., HORIE K., HIRAO K., *Macromolecules*, **1989**, *22*, 558–563.
- [206] VICTOR JOHN G., TORKELESON J.M., *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2241–2250.
- [207] SHIMOMURA M., AIBA S., TAJIMA N., INOUE N., OKUYAMA K., *Langmuir*, **1995**, *11*, 969–976.
- [208] OGAWA M., ISHII T., MIYAMOTO N., KURODA K., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1107–1109.
- [209] BEHRENS P., GLAUE A.M., OELLRICH O., *in: Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*, (herausgegeben von F. LAERI, F. SCHÜTH, U. SIMON, M. WARK), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 121–144.
- [210] SATO T., OZAKI Y., IRIYAMA K., *Langmuir*, **1994**, *10*, 2363–2369.
- [211] URLAND W., *Angew. Chem.*, **1981**, *93*, 205–206.
- [212] GOODENOUGH J.B., *Magnetism and the chemical bond*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1966**.
- [213] KLEMM W., *Magnetochemie*, Akademischer Verlag, Leipzig, **1936**.
- [214] GÜTLICH P., *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 109.
- [215] HATSCHER S.T., SCHILDER H., LUEKEN H., URLAND W., *Pure Appl. Chem.*, **2005**, *77*, 497–511.
- [216] BRAGINSKI A.I., CANTOR R., CHESCA B., CLARKE J., DRUNG D., FOLEY C.P., KEENE M.N., KLEINER R., KOELLE DIETER AND LUDWIG F., MÜCK M., TER BRAKE H.J.M., VRBA J., ZHANG

- Y., BLACK R.C., CLEM T.R., *The Squid Handbook*, Band 1+2, Wiley-VCH, **2006**.
- [217] BETHE H.A., *Ann. Phys.*, **1929**, 5, 133.
- [218] FIGGIS B.N., *Ligand Field Theory*, Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Theory and Background, Pergamon, Oxford, **1987**.
- [219] LUEKEN H., *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1 Auflage, **1999**.
- [220] HELLWEGE K.H., *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, 3 Auflage, **1988**.
- [221] NOLTING W., *Quantentheorie des Magnetismus, Bd. 1 und 2*, Teubner, Stuttgart, **1986**.
- [222] HEISENBERG W., *Z. Phys.*, **1926**, 38, 411.
- [223] HEISENBERG W., *Z. Phys.*, **1928**, 49, 619.
- [224] MARTIN R.L., EBSWORTH E.A.V., MADDOCK A.G., SHARPE A.G. (Hg.), *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1968**.
- [225] ATKINS P.W., *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2 Auflage, **1996**.
- [226] MOORISH A.H., *Physical Principles of Magnetism*, John Wiley and Sons, New York, **1965**.
- [227] MASSA W., *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, 4. Auflage, **2005**.
- [228] PECHARSKY V.K., ZAVALIJ P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, **2005**.
- [229] SPIESS L., SCHWARZER R., BEHNKEN H., TEICHERT G., *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, **2005**.
- [230] HARRIS K.D.M., TREMAYNE M., KARIUKI B.M., *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 1674–1700.
- [231] SOLOVYOV L.A., KIRIK S.D., SHMAKOV A.N., ROMANNIKOV V.N.A., *Adv. X-Ray Anal.*, **2001**, 44, 110–115.

- [232] SOLOVYOV L.A., KIRIK S.D., SHMAKOV A.N., ROMANNIKOV V.N.A., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2001**, 44-45, 17–23.
- [233] HELLRIEGEL C., KIRSTEIN J., BRÄUCHLE C., *New J. Phys.*, **2005**, 7, 1–14.
- [234] MOERNER W.E., KADOR L., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 2535–2538.
- [235] ORRIT M., BERNARD J., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 2716–2719.
- [236] GÜTTLER F., IRNGARTINGER T., PLAKHOTNIK T., RENN A., WILD U.P., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, 393–397.
- [237] BETZIG E., CHICHESTER R.J., *Science*, **1993**, 262, 1422–1425.
- [238] MOERNER W.E., BASCHE T., *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 537–557.
- [239] MOERNER W., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 910–927.
- [240] MOERNER W.E., FROMM D.P., *Rev. Sci. Instrum.*, **2003**, 74, 3597–3619.
- [241] KULZER F., ORRIT M., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, 55, 585–611.
- [242] TINNEFELD P., SAUER M., *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2698–2728.
- [243] SEEBACHER C.F., *Einzelmolekülspektroskopie von organischen Farbstoffmolekülen in porösen Festkörpern und Tieftemperaturspektroskopie an dem grün fluoreszierenden Protein*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, **2002**.
- [244] HELLRIEGEL C., KIRSTEIN J., BRÄUCHLE C., LATOUR V., PIGOT T., OLIVIER R., LACOMBE S., BROWN R., GUIEU V., PAYRASTRE C., IZQUIERDO A., MOCHO P., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14699–14 709.
- [245] KIRSTEIN J., BARBARA P., JUNG C., BROWN R., BEIN T., BRÄUCHLE C., *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 303–310.
- [246] SEEBACHER C., HELLRIEGEL C., BRÄUCHLE C., GANSCHOW M., WÖHRLE D., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5445–5452.
- [247] JUNG C., HELLRIEGEL C., MICHAELIS J., BRÄUCHLE C., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 956–960.

- [248] MAIS S., TITTEL J., BASCHÉ T., BRÄUCHLE C., GÖHDE W., FUCHS H., MÜLLER G., MÜLLEN K., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8435–8440.
- [249] JUNG C., MÜLLER B.K., LAMB D.C., NOLDE F., MÜLLEN K., BRÄUCHLE C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5283–5291.
- [250] MOERNER W.E., ORRIT M., *Science*, **1999**, *283*, 1670–1676.
- [251] SEEBACHER C., RAU J., DEEG F.W., BRÄUCHLE C., ALTMAIER S., JÄGER R., BEHRENS P., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1374–1377.
- [252] SEEBACHER C., HELLRIEGEL C., DEEG F.W., BRÄUCHLE C., ALTMAIER S., BEHRENS P., MÜLLEN K.A., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5591–5595.
- [253] NICOLTE A.A.L., HOFMANN C., KOL'CHENKO M.A., KOZANKIEWICZ B., ORRIT M., *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 1215–1220.
- [254] QIAN H., SHEETZ M.P., ELSON E.L., *Biophysical Journal*, **1991**, *60*, 910–921.
- [255] SAXTON M.J., JACOBSON K., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1997**, *26*, 373–399.
- [256] BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*.
- [257] SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA T., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603–619.
- [258] LINDLAR B., *Synthese und Modifizierung großporiger M₄1S-Materialien*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, **2001**.
- [259] BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373–380.
- [260] THOMMES M., KÖHN R., FRÖBA M., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 7932–7943.
- [261] WIDENMEYER M., ANWANDER R., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1827–1831.

- [262] EVANS R., MARINI BETTOLO MARCONI U., TARAZONA P., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 2376–2399.
- [263] KRUK M., JARONIEC M., SAYARI A.A., *Langmuir*, **1997**, *13*, 6267–6273.
- [264] KRUK M., JARONIEC M., SAYARI A.A., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 583–589.
- [265] KRUK M., JARONIEC M., SAYARI A.A., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 492–500.
- [266] KRUK M., JARONIEC M., KIM J.M., RYOO R., *Langmuir*, **1999**, *15*, 5279–5284.
- [267] KRUK M., JARONIEC M., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 222–230.
- [268] JARONIEC M., SOLOVYOV L.A., *Langmuir*, **2006**, *22*, 6757–6760.
- [269] UFER B., *Synthese und Charakterisierung von Compositen aus Siliciumdioxid und amphiphilen Azofarbstoffen mit speziellen Kopfgruppen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, **2003**.
- [270] BOIGEGRAIN R., CASTRO B., SELVE C., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *30*, 2529–2530.
- [271] CHAPLEUR Y., CASTRO B., GROSS B., *Synth. Commun.*, **1977**, *7*, 143–148.
- [272] SELVE C., CASTRO B., LEEMPOL P., MATHIS G., GARTISER T., DELPUECH J.J., *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1313–1316.
- [273] WILLSTÄTTER R., BENZ M., *Ber. Chem. Ges.*, **1906**, *39*, 3492–3503.
- [274] BOKELMANN K., *Neue Wege zu mikro- und mesostrukturierten Feststoffen: Porosilsynthesen unter hohem Gasdruck und Darstellung mesoporöser Organosilica-Materialien ohne Tenside*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2007**.
- [275] OLEJNICZAK Z., LECZKA M., CHOLEWA-KOWALSKA K., WOJTACH K., ROKITA M., MOZGAWA W., *J. Mol. Struct.*, **2005**, *744-747*, 465–471.
- [276] WOJTACH K., CHOLEWA-KOWALSKA K., LACZKA M., OLEJNICZAK Z., *Opt. Mater.*, **2005**, *27*, 1495–1500.

- [277] JUAN F.D., RUIZ-HITZKY E., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 430–432.
- [278] EDLER K.J., WHITE J.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 155–156.
- [279] HEINROTH F., *Modifizierung amorpher nano- und mikrostrukturierter Kieselgele*, Diplomarbeit, Universität Hannover, **2005**.
- [280] MÜNNEKHOFF R., *Untersuchungen zum Wasseraufnahmeverhalten nanostrukturierter Kiesel Säuren*, Diplomarbeit, Universität Hannover, **2006**.
- [281] ZHURAVLEV L.T., *Colloids Surf., A*, **2000**, *173*, 1–38.
- [282] KLOTZ M., ALBOUY P.A., AYRAL A., MENAGER C., GROSSO D., VAN DER LEE A., CABUIL V., BABONNEAU F., GUIZARD C., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1721–1728.
- [283] DOSHI D.A., GIBAUD A., GOLETTO V., LU M., GERUNG H., OCKO B., HAN S.M., BRINKER J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11646–11655.
- [284] RICE R.L., KIDD P., HOLMES J.D., MORRIS M.A.A., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4032–4040.
- [285] TATE M.P., URADE V.N., KOWALSKI J.D., WEI T.C., HAMILTON B.D., EGGIMAN B.W., HILLHOUSE H.W., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 9882–9892.
- [286] EGGIMAN B.W., TATE M.P., HILLHOUSE H.W., *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 723–730.
- [287] GROSSO D., BABONNEAU F., SANCHEZ C., SOLER-ILLIA G.J.D.A., CREPALDI E.L., ALBOUY P.A., AMENITSCH H., BALKENENDE A.R., BRUNET-BRUNEAU A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, *26*, 561–565.
- [288] TANAKA S., NISHIYAMA N., OKU Y., EGASHIRA Y., UHEYAMA K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4854–4858.
- [289] HILLHOUSE H.W., EGDMOND VAN J.W., TSAPATSI M., HANSON J.C., LARESE J.Z.A., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2001**, *44-45*, 639–643.

- [290] NOMA T., MIYATA H., TAKADA K., IIDA A., *Adv. X-Ray Anal.*, **2001**, *45*, 359–364.
- [291] MIYATA H., NOMA T., WATANABE M., KURODA K., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 766–772.
- [292] YAMAUCHI Y., SAWADA M., SUGIYAMA A., OSAKA T., SAKKA Y., KURODA K., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3693–3700.
- [293] MIYATA H., KURODA K.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7618–7624.
- [294] LYGIN V.I., *Russ. J. Gen.l Chem.*, **2001**, *71*, 1368–1372.
- [295] LANDMESSER H., KOSSLICK H., STOREK W., FRICKE R., *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 271–277.
- [296] MORROW B.A., MCFARLAN A.J., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 1395–1400.
- [297] FIDALGO A., ILHARCO L.M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 392–398.
- [298] ZECCHINA A., BORDIGA S., SPOTO G., MARCHESI L., PETRINI G., LEOFANTI G., PADOVAN M., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4985–4990.
- [299] INNOCENZI P., FALCARO P., GROSSO D., BABONNEAU F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2002**, *726*, Q9.1.1–Q9.1.11.
- [300] HUANG L., CHEN X., LI Q., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 610–615.
- [301] RAO V.A., KALESH R.R., PAJONK G.M., *J. Mater. Sci.*, **2003**, *38*, 4407–4413.
- [302] OKAHATA Y., LIM H.J., HACHIYA S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 989–994.
- [303] TACHIBANA H., NAKAMURA T., MATSUMOTO M., KOMIZU H., MANDA E., NIINO H., YABE A., KAWABATA Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3080–3081.
- [304] WEH K., NOACK M., HOFFMANN K., SCHRÖDER K.P., CARO J., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2002**, *54*, 15–26.
- [305] IKEDA T., NAKANO M., YU Y., TSUTSUMI O., KANAZAWA A., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 201–205.

- [306] YU Y., NAKANO M., IKEDA T., *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *76*, 1467–1477.
- [307] AVECILLA F., PLATAS-IGLESIAS C., RODRIGUEZ-CORTINAS R., GUILLEMOT G., BÜNZLI J.C.G., BRONDINO C.D., GERALDES C.F.G.C., DE BLAS A., RODRIGUEZ-BLAS T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4658–4665.
- [308] JOHN DANIELA UND URLAND W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 1966–1968.
- [309] BEHRENS P., *Trends Anal. Chem.*, **1992**, *11*, 218–222.
- [310] BEHRENS P., *Trends Anal. Chem.*, **1992**, *11*, 237–244.
- [311] BEHRENS P., *in: Molecular Sieves Science and Technology*, (herausgegeben von H.G. KARGE, J. WEITKAMP), Springer, Band 4, **2004**.

Literaturverzeichnis

Teil V
Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

AFM	atomic force microscope
APD	avalanche-photo-diode
assyn	as-synthesized
Azo	Azobenzol
BET	Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Adsorptionsisotherme nach Barrett, Joyner und Halenda
Brij 56	ein nicht-ionisches Tensid
Bruker	Eigenname
BTEB	Bistriethoxysilylbenzol
C ₁₂ EO ₄	Tetraethylenmonododecylether
calc	calciniert
CCD	charge coupled device
CTAB	Cetyltrimethylammoniumchlorid
C _x AzoC _y TMABr	ionisches Azotensid mit zwei Alkylketten der Länge x und y
DCM	roter Laser Farbstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EISA	evaporation induced self-assembly
<i>emu</i>	electromagnetic unit
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
Extran	Eigenname
FDM	Ferrocendimethanol
FDMDG	Ferrocendimethanol-Diethylenglykol
FID	free induction decay
FTIR	Fourier-Transform-IR
GdOAc	Gadoliniumacetat
GISAXS	grazing incidence small angle X-ray scattering

A Abkürzungsverzeichnis

<i>H</i> -Aggregat	Monoschicht von Azotensiden
HWB	Halbwertsbreite
IR	Infrarot
ITO	indium tin oxide
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i> -Aggregat	Doppelschicht von Azotensiden
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
M41S	Klasse von mesoporösen Materialien
MCM	Mobil Composition of Matter
NMR	nuclear magnetic resonance
PSD	position sensitive detector
PTFE	Polytetrafluorethylene
PXRD	powder X-ray diffraction
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
SANS	small angle neutron scattering
SBA	University of California at Santa Barbara
SDA	Strukturdirigierendes Agenz
Sipernat	Eigennamen
SMS	single molecule spectroscopy
SQUID	superconducting quantum interference device
STM	scanning tunnel microscope
STOE	Eigennamen
TDI	Terrylendiimid
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
TLCT	true liquid crystalline template
TMOS	Tetramethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
Varian	Eigennamen
vgl.	vergleiche
vis	visible

WS-PDI	wasserlösliches Perrylendiimid-Derivat
WS-TDI	wasserlösliches Terrylendiimid-Derivat
XANES	X-ray absorption near edge structure
XRR	X-ray reflectometry
z. B.	zum Beispiel

A Abkürzungsverzeichnis

B Verwendete Chemikalien

Name	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
1,6-Dibromhexan	Merck	≥ 97%	[629-03-8]
1,8-Dibromoctan	Aldrich	≥ 99%	[4549-32-0]
1-Bromhexan	Merck	≥ 98%	[111-25-1]
1-Bromoctan	Merck	≥ 98%	[111-83-1]
3-Bromopropyltri- methoxysilan	ABCR	k.A.	[51826-90-5]
4-Hydroxyacetanilid	Merck	> 99%	[103-90-2]
4-Nitrophenol	Fluka	≈97%	[100-02-7]
Aceton	Fluka	≥ 99.0%	[67-64-1]
Chloroform	Fluka	≥ 99.8%	[67-66-3]
Dichlormethan	Fluka	>99.9%	[75-09-2]
Diethylether	Aldrich	≥ 99.0%	[60-29-7]
Essigsäureethylester	Riedel de Haen	≥ 99.5%	[141-78-6]
Ethanol	Fluka	≥ 99.8%	[64-17-5]
Gadoliniumacetat	Aldrich	99.9%	[100587-93-7]
Hexadecyltrimethyl- ammoniumbromid	Fluka	≥ 98%	[57-09-0]
Kaliumcarbonat	Fluka	≥ 99%	[584-08-7]
Kaliumhexafluorophosphat	Fluka	>98%	[17084-13-8]
Kaliumhydroxid	Riedel de Haen	>85%	[1310-58-3]
Methanol	Fluka	≥ 99.8%	[67-56-1]
Natriumnitrit	Riedel de Haen	≥ 99%	[7632-00-0]
Natriumsulfat	Riedel de Haen	> 99%	[7757-82-6]
N-Diethylmethylamin	Fluka	≥ 99%	[616-39-7]
N-Dimethylethylamin	Fluka	> 97%	[598-56-1]
Phenol	J. T. Baker	= 99.7%	[108-95-2]

B Verwendete Chemikalien

Phenyltriethoxysilan	Fluka	$\geq 98\%$	[780-69-8]
Salzsäure konz.	Fluka	$\geq 37\%$	[7647-01-0]
Tetrachlorkohlenstoff	Aldrich	99%	[56-23-5]
Tetraethoxysilan	Fluka	$\geq 98\%$	[78-10-4]
Tetraethylenglykol	Fluka	$> 99\%$	[112-60-7]
Tetraethylenglykolmonododecylether	Fluka	$\geq 98\%$	[5274-68-0]
Tetrahydrofuran	Fluka	$\geq 99.5\%$	[109-99-9]
Tetramethoxysilan	Fluka	$\geq 98.0\%$	[681-84-5]
Triethylamin	Riedel de Haen	$> 99\%$	[121-44-8]
Trimethylamin (in Methanol)	Fluka	$\approx 31-35\%$	[75-50-3]
Tripropylamin	Fluka	$\geq 99\%$	[102-69-2]
Trisdimethylaminophosphin	Fluka	$> 97.0\%$	[1608-26-0]

C Publikationsliste

Posterbeiträge

- OLAF OELLRICH, BORIS UFER, PETER BEHRENS
Chemical switching of lamellar mesoporous silica – on the way to a nano-elevator?,
15. Deutsche Zeolith Tagung, Kaiserslautern, März 2003.
- BORIS UFER, OLAF OELLRICH, PETER BEHRENS
Swelling the MCM-22 precursor with azobenzene-bearing surfactants,
16. Deutsche Zeolith Tagung, Dresden, März 2004.
- BORIS UFER, OLAF OELLRICH, PETER BEHRENS
Swelling the MCM-22 precursor with azobenzene-bearing surfactants,
EURESCO Konferenz mit dem Titel „Zeolite Molecular Sieves“, Hattingen, März 2004.
- BORIS UFER, PETER BEHRENS
Monolithic mesostructured materials with azo-surfactants as guests,
Symposium und Workshop mit dem Titel „Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials“, Stockholm (Schweden), August 2004.
- BORIS UFER, PETER BEHRENS
Synthesis of mesostructured monolithic silica containing azo-surfactants,
17. Deutsche Zeolith Tagung, Gießen, März 2005.
- BORIS UFER, PETER BEHRENS
Highly oriented films and monoliths of mesostructured silica containing azobenzene moieties,
3. FEZA Konferenz in Prag (Tschechische Republik), August 2005.

- BORIS UFER, PETER BEHRENS
Highly ordered hexagonal films of mesostructured silica containing azobenzene moities,
18. Deutsche Zeolith Tagung, Hannover, März 2006.
- BORIS UFER, ALEXANDER RODE, PETER BEHRENS, WERNER URLAND
Magnetic behaviour of Gd³⁺ incorporated in MCM-41,
19. Deutsche Zeolith Tagung, Leipzig, März 2007.

D Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name:	Boris Ufer
Geburtsdatum:	20.05.1976
Geburtsort:	Heidelberg
Familienstand:	ledig

Schulischer Werdegang:

Aug. 1982 - Aug. 1986	Bonifatius-Schule, Hannover
Aug. 1986 - Aug. 1988	Orientierungsstufe Edenstraße, Hannover
Aug. 1988 - Mai 1995	Ricarda-Huch-Schule, Hannover
Mai 1995	Abitur

Zivildienst:

Okt. 1995 - Okt. 1996	Zivildienst im Annastift Hannover (Betreuung und Pflege von behinderten Menschen)
-----------------------	--

Studium und Berufsausbildung:

Okt. 1996 - Juni 2003	Studium der Chemie an der Universität Hannover
Juni 2003	Abschluss als Diplom Chemiker

seit Aug. 2003

Titel der Arbeit:

„Synthese und Charakterisierung von Kompositen aus Siliciumdioxid und amphiphilen Azofarbstoffen mit speziellen Kopfgruppen.“

Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Thema der Dissertation:

„Zur Erzeugung spezifischer Funktionalitäten in organisch-anorganischen Hybridmaterialien durch den Einbau von Azobenzol-Einheiten.“