

# **Herstellung und Modifizierung von Nanopartikeln auf Basis von anorganischen Polykondensaten**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften  
Department Chemie  
der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte  
**Dissertation**

von

Diplom-Chemiker  
**Carsten Blum**

aus Hamm

Paderborn 2004



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2000 bis Februar 2004 an der Universität Paderborn im Fachgebiet der Anorganischen Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften.

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann danke ich für die interessante Themenstellung, für die Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit sowie für die unzähligen Wochenendmessungen.

Herrn Prof. Dr. K. Huber danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Betreuung der Lichtstreuexperimente.

Bei Herrn PD Dr. S. Greulich-Weber bedanke ich mich ebenfalls für das Interesse und für das Ermöglichen von EPR-Messungen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Mein besonderer Dank gilt den Kollegen des Arbeitskreises Herrn Dr. H.J. König, Herrn M. Milbrandt und Herrn A. Barg für die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre, Ihrer Diskussionsbereitschaft und jede Menge Kurzweiligkeit.

Ferner danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch das Durchführen von Messungen, der Bereitstellung von Geräten und Chemikalien oder durch das Interesse an meiner Arbeit. Zu Ihnen zählen: Frau C. Stehr, Frau B. Friedel, Herr Prof. Dr. N. Risch, Herr Prof. Dr. K. Krohn, Herr Dr. R. Schweins, Herr Dr. E. Figgemeier, Herr H. Winkler, Herr T. Röder, Herr S. Benning, Herr T. Kramer, Herr Dr. H. Egold, Herr A. von Rhein, Herr Dr. A. Winter, Herr Dr. T. Franz, Herr M. Gilbert und natürlich das Externlabor von Herrn D. Hausmann.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Der Sol-Gel-Prozess .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 Allgemeines .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2 Definition .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.3 Chemische Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Lichtstreuung .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1 Allgemeines .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 Statische Lichtstreuung .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.3 Dynamische Lichtstreuung .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Photonik .....</b>	<b>12</b>
<b>3 SiO<sub>2</sub>-Partikel .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Herstellung .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.1 Allgemeines .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.2 Der Stöber Prozess.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.3 Partikeleigenschaften .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.4 Mechanismus .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.5 Größensteuerung / Seed Growth .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Oberflächenmodifizierung .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.1 Allgemeines .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2 Aufkondensation.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.3 Oberflächeneigenschaften .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3 UV/Vis-Spektroskopie .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4 Einbau von Farbstoffen .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.1 Allgemeines .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.2 Adsorption .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.3 Oberflächenkupplung mit Rhodamin B .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.4 Oberflächenkupplung mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyl-triethoxysilan.....</b>	<b>45</b>

<b>3.4.5 Core/Shell-Systeme mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyl-triethoxysilan.....</b>	<b>47</b>
<b>3.4.6 Oberflächenkupplung mit 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.7 Synthese von 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan .....</b>	<b>55</b>
<b>3.5 Metallsalzdotierung.....</b>	<b>59</b>
<b>3.5.1 Allgemeines .....</b>	<b>59</b>
<b>3.5.2 Einbau während der Kugelsynthese.....</b>	<b>60</b>
<b>3.5.3 Komplexierung auf der Oberfläche .....</b>	<b>65</b>
<b>4 TiO<sub>2</sub>-Partikel .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Allgemeines .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2 TiO<sub>2</sub>-Kernpartikel .....</b>	<b>69</b>
<b>4.3 SiO<sub>2</sub>-Kern- / TiO<sub>2</sub>-Schalepartikel.....</b>	<b>75</b>
<b>5 Zusammenfassung.....</b>	<b>80</b>
<b>6 Experimenteller Teil .....</b>	<b>82</b>
<b>6.1 Allgemeines .....</b>	<b>82</b>
<b>6.1.1 Verwendete Chemikalien und Lösemittel.....</b>	<b>82</b>
<b>6.1.2 Instrumentelle Analytik .....</b>	<b>83</b>
<b>6.2 Herstellung der SiO<sub>2</sub> Nanopartikel.....</b>	<b>84</b>
<b>6.2.1 Oberflächenbeschichtung .....</b>	<b>84</b>
<b>6.3 Herstellung der Metallsalz dotierten SiO<sub>2</sub> Nanopartikel.....</b>	<b>87</b>
<b>6.3.1 Dotierung mit Kupfer(II)sulfat .....</b>	<b>87</b>
<b>6.3.2 Dotierung mit Kupfer(II)acetat .....</b>	<b>87</b>
<b>6.3.3 Dotierung mit Chrom(III)acetylacetonat.....</b>	<b>88</b>
<b>6.3.4 Oberflächenkomplexierung und Reduktion.....</b>	<b>88</b>
<b>6.4 Einbau von Farbstoffen .....</b>	<b>90</b>
<b>6.4.1 Oberflächenkupplung mit Rhodamin B .....</b>	<b>90</b>
<b>6.4.2 Oberflächenkupplung mit 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan .....</b>	<b>91</b>
<b>6.4.3 Oberflächenkupplung mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan.....</b>	<b>91</b>

<b>6.4.4 Core/Shell-Systeme mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan.....</b>	92
<b>6.5 Synthese des Fluorenylfarbstoffes .....</b>	94
<b>6.5.1 Synthese von 2-Trifluoracetamidofluoren.....</b>	94
<b>6.5.2 Synthese von 9-Allyl-2-trifluoracetamidofluoren .....</b>	94
<b>6.5.3 Synthese von 9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren.....</b>	96
<b>6.5.4 Synthese von 9-Allyl-7-amino-2-nitrofluoren .....</b>	98
<b>6.5.5 Darstellung von 9-Allyl-7-N,N-dimethylamino-2-nitrofluoren.....</b>	100
<b>6.5.6 Synthese von 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro-)-fluorenylpropyltriethoxysilan.....</b>	101
<b>6.5.7 Synthese des Karstedt-Katalysators Bis-(divinyltetramethyl-disiloxo-)Platin .....</b>	102
<b>6.6 Synthese der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel.....</b>	103
<b>6.7 Herstellung der NH<sub>3</sub>/Alkohol-Lösungen.....</b>	106
<b>6.8 Synthese der SiO<sub>2</sub> Cokondensate.....</b>	106
<b>6.9 Synthese der SiO<sub>2</sub>-Core / TiO<sub>2</sub>-Shell Systeme .....</b>	109
<b>6.10 Volumen-/Dichte-Bestimmungen .....</b>	111
<b>6.11 Lichtstreuexperimente .....</b>	112
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	113
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	118
<b>Lebenslauf .....</b>	121
<b>Erklärung.....</b>	123



## 1 Einleitung

Nanopartikel weisen in ihren optischen, mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften häufig signifikante Unterschiede gegenüber makroskopischen Materialien auf. Dies führt zu überlegenen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, der Oberflächenbeschichtung (Farben, Lacke, Folien, etc.), der Optoelektronik und der Materialoptimierung [1,2,3].

Derzeit werden technisch durch Mahlprozesse Partikel bis etwa drei Mikrometer [1], durch Nassmahlung bis etwa 200 Nanometer [103] hergestellt. Es wurde zudem eine Vielzahl von chemischen Methoden entwickelt, um in den interessanten Bereich unterhalb eines Mikrometers zu gelangen. Ein Großteil der kommerziell erhältlichen oxidischen Materialien wird heute im Aerosol-Verfahren produziert [4,5].

Flammreaktoren werden heute bereits großtechnisch für die Herstellung von Submikrometerpartikeln wie beispielsweise Russ oder Titandioxid eingesetzt [6,7].

Zu weiteren Verfahren zählen die Mikroemulsions- beziehungsweise Dispersionspolymerisation. Mit diesen Techniken sind Kunststoff-Nanopartikel, z.B. Polystyrol oder Acrylate [8,9], sowie Silikone herstellbar [10,11].

Eine hervorragende Methode zur nass-chemischen Herstellung besonders von Siliziumdioxidnanopartikeln stellt die so genannte Stöbersynthese dar [12].

Aufgrund ihrer Größe und Eigenschaft zur Selbstorganisation in zweidimensionale oder dreidimensionale Strukturen können Nanopartikel in verschiedenen Materialien und Morphologien als Grundbausteine für die Herstellung von photonischen Kristallen dienen [13,14,15].

Sphärische oxidische Nanopartikel sind in enger Größenverteilung im Größenbereich einiger Nanometer bis hin zu einigen hundert Nanometern im Sol-Gel-Verfahren herstellbar [12,16,17,18].

Zur variablen Einstellung von Parametern wie der Dichte, Partikelgröße, Größenverteilung, Kondensationsgrad, Brechungsindex, Absorptionswellenlänge und Kristallisierbarkeit, werden vielfältige Verfahren der Beschichtung und der Modifikation der Partikeloberflächen eingesetzt.

Kolloidale Core-Shell Partikel sind dabei von besonderem Interesse, da sie hinsichtlich Größe, Struktur und Zusammensetzung einfach und kontrolliert auf die geforderten optischen Eigenschaften einstellbar sind [15].

In dieser Arbeit werden sphärische Nanopartikel vorgestellt, welche im Hinblick auf die Anwendung in der Photonik spezielle Eigenschaften aufweisen. Zu diesen zählen unter anderem die Partikelgröße, eine enge Größenverteilung (Monodispersität), die optische Dichte sowie die Aggregationseigenschaften bzw. das Sedimentationsverhalten.

In Anlehnung an die Methode von Stöber et al. [12] werden durch die Ammoniak-katalysierte Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxysilanen und Tetraalkyltitananaten Kolloidpartikel mit einer engen Größenverteilung hergestellt. Die Partikelgröße kann hierbei durch Variation verschiedenster Reaktionsparameter (Monomer-, NH<sub>3</sub>-, H<sub>2</sub>O-Konzentration, Lösemittel, Temperatur) sowie durch gezielte Cokondensation (Seed Growth-Technik) gesteuert werden. Letzteres bietet zusätzlich die Möglichkeit zur Realisierung von Core/Shell-Systemen.

Die optischen Eigenschaften, sowie das Aggregationsverhalten der Partikel werden durch verschiedene Modifikationen variiert. Zum einen bietet der Einbau von Hetero-Materialien in die Oxidmatrix (z.B. Übergangsmetalle, Farbstoffe) einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, zum anderen kann durch gezielte Oberflächenfunktionalisierung mit Organylsilanen die Wechselwirkung der Partikel untereinander beeinflusst werden.

Die Charakterisierung der Kolloidpartikel erfolgt durch die dynamische und statische Lichtstreuung, die Elektronenmikroskopie, die Festkörper-NMR-Spektroskopie, die EPR-Spektroskopie sowie durch UV-VIS-Spektroskopie.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Der Sol-Gel-Prozess

#### 2.1.1 Allgemeines

Die Forschung auf dem Gebiet des Sol-Gel-Prozesses begann bereits Mitte des 19. Jahrhunderts, als Ebelman und Graham  $\text{SiO}_2$ -Gele untersuchten. Roy et al. nutzten ab 1955 das Potential des Sol-Gel-Prozesses zum Erreichen sehr hoher struktureller Homogenitäten und synthetisierten in der Folge eine Reihe neuer keramischer Oxide, die mit den traditionellen Pulvermethoden nicht herzustellen waren. 1968 führten die Untersuchungen von Stöber et al. über den Einfluss des pH-Wertes auf die Sol-Gel-Reaktion zur Möglichkeit der Kontrolle von Morphologie und Größe der Partikel [12]. Auf die Kinetik des so genannten Stöber-Verfahrens wird in Kapitel 3.1 näher eingegangen. Eine weitere bedeutende Entwicklung erfuhr der Sol-Gel-Prozess durch die Anwendung zur Herstellung kugelförmiger Kernbrennstoffe. Anfang der achtziger Jahre wurde der oxidische Sol-Gel-Prozess auf weitere Bereiche wie dünne Schichten, Fasern und elektronische Anwendungen übertragen.

Unter den nasschemischen Verfahren zur Herstellung oxidischer (keramischer) Werkstoffe ragt der Sol-Gel-Prozess besonders heraus. Mit ihm ist es möglich, neben Pulvern und Gläsern auch Schichten bzw. Filme und Glas-Keramik-Komposite herzustellen. Der Sol-Gel-Prozess wird wegen dieser vielfältigen Möglichkeiten im Bereich Synthese und Processing keramischer Materialien seit längerem intensiv untersucht. Eine breite technische Anwendung erfährt er bereits seit geraumer Zeit für die Herstellung hochreiner Gläser und kristalliner Oxidkeramiken aus Metall-Alkoxiden. Eine höhere Reinheit und Homogenität der keramischen Produkte sowie niedrigere Prozesstemperaturen stellen die wichtigsten Vorteile des Sol-Gel-Prozesses dar.

In Hinblick auf die Herstellung partikulärer Komposite kommt das breite Spektrum der einstellbaren Einflussparameter zum Tragen (Abb. 2.1). Die je nach Prozessführung einstellbaren Parameter, z.B. die Art des Precursors bzw. die Zusammensetzung bei Mischsystemen, der pH-Wert, die Art des Katalysators, des Lösemittels sowie die Prozesstemperatur und die Konzen-

**Einflussparameter bei der Herstellung von Partikeln über den Sol-Gel-Prozess und damit verbundene Eigenschaftsvariationen**

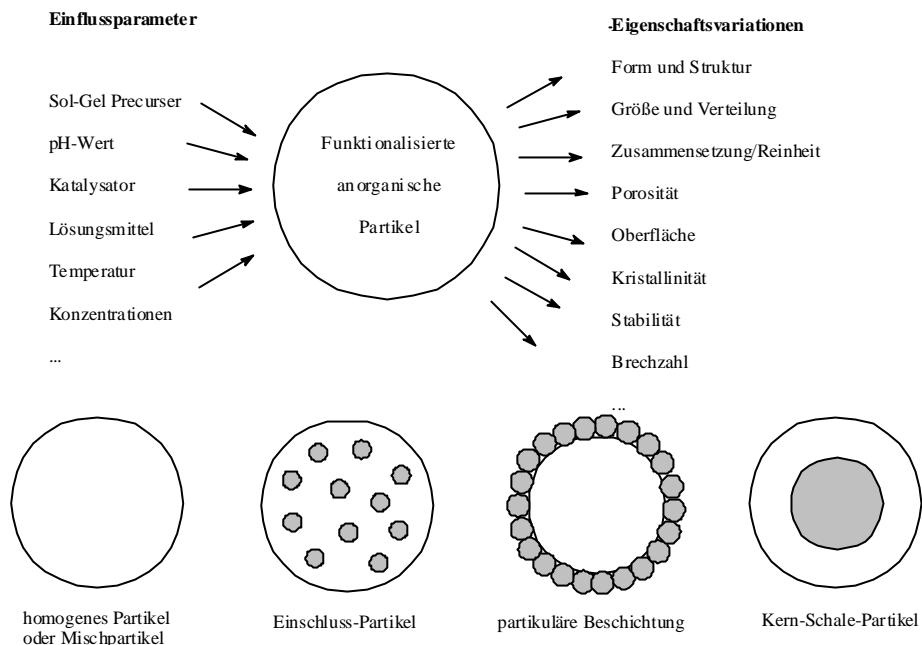


Abb. 2.1 Variationsbreite der über den Sol-Gel-Prozess herstellbaren Oxid-Partikel [19]

trationen der Ausgangsstoffe, lassen die verschiedensten Variationen der physikalischen und strukturellen Eigenschaften zu. Zu ihnen zählen die Größe und die Größenverteilung, die Porosität, die Oberflächenbeschaffenheit sowie die optische Dichte des Materials [18,19]. Für die Herstellung von Mischoxidpartikel, welche aus mindestens zwei Metalloxiden bestehen, sind zudem die strukturellen Merkmale variabel. Im einfachsten Fall erhält man homogene Mischpartikel, aber auch komplexere Systeme wie Einschluss-Partikel, Partikel die wiederum partikulär beschichtet sind sowie Kern-Schale-Partikel sind realisierbar.

### 2.1.2 Definition

Als Sole werden kolloidale Lösungen bezeichnet, bei denen ein fester oder flüssiger Stoff in feinster Verteilung in einem flüssigen oder gasförmigen Stoff dispergiert ist. Ein Sol entsteht z.B. bei der Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden in wässrigem Medium. Die fortlaufende Kondensation unter Alkoholabspaltung führt zu einem sphärischen Anwachsen der Partikel, die sich

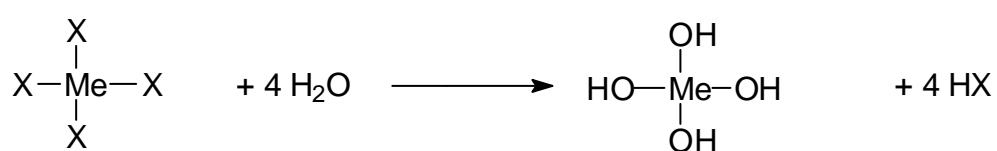
ab einer Größe von ca. 70 nm aufgrund der Lichtstreuung an den Partikeln (Tyndall-Effekt) nachweisen lassen. Das gesamte System ist flüssig oder fließfähig, die Partikel liegen im inkohärenten Zustand vor, d.h. sie berühren sich nicht.

Durch einen als Gelieren bezeichneten Vorgang können Sole in Gele übergehen. Die Partikel wachsen weiter, bis sie sich berühren und durch weitere Kondensation miteinander vernetzen. Letztlich bildet sich dabei eine feste Phase aus, die von einer flüssigen Phase durchdrungen ist. Als Gele werden formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeit reiche disperse Systeme bezeichnet, die aus einem festen, amorphen dreidimensionalen Netzwerk und einer Flüssigkeit bestehen. Wird den Gelen durch eine bestimmte Behandlung - beispielsweise durch Verdampfung im Vakuum - die Flüssigkeit entzogen, so erhält man so genannte Xerogele. Dabei wird das räumliche Netzwerk der festen Phase in der Weise verändert, dass die Abstände zwischen den Strukturelementen abnehmen und die Netzwerkstruktur weitgehend zerstört wird. Durch geschickte Wahl der Trocknungsparameter können Gele aber auch unter Erhalt des porösen Netzwerks von der flüssigen Phase befreit werden. Dabei entstehen Aerogele, Feststoffe mit extrem niedriger Dichte und daher sehr kleinem Brechungsindex.

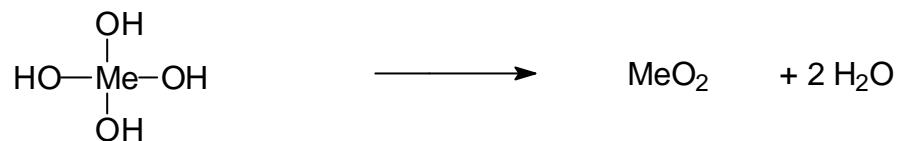
### 2.1.3 Chemische Grundlagen

Anorganische oxidische Partikel werden unter anderem durch Umsetzung von Elementalkoxiden bzw. Halogeniden mit Alkohol-Wasser-Mischungen oder in reinem Wasser hergestellt. Der Alkohol dient hierbei der Erzeugung eines homogenen Reaktionsgemisches und kann durch andere protische oder aprotische Lösemittel ersetzt werden. Die beim Prozess stattfindenden Reaktionen lassen sich in zwei formale Hauptschritte unterteilen:

#### a) Hydrolysereaktion des Precursors



## b) Kondensationsreaktion des Metallhydroxids



Me = metallisches oder halbmetallisches Element

X = Alkoxid oder Halogenid

Die angegebenen Valenzen gelten hier für Elemente der vierten Haupt- und Nebengruppe, für andere Metalle oder Halbmetalle sind diese gemäß ihrer Oxidationszahl zu variieren.

## 2.2 Lichtstreuung

### 2.2.1 Allgemeines

Neben der Licht- bzw. Elektronenmikroskopie und der Kleinwinkelneutronen- und Röntgenstreuung stellt die Lichtstreuung eine essentielle Methode zur Charakterisierung der vielfältigen Mikrostruktur von komplexen Fluiden dar. Unterschieden werden dabei die statische und die dynamische Lichtstreuung. Da die Lichtstreuung bei der Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikel eine erhebliche Rolle spielt, soll an dieser Stelle auf die Messprinzipien und die daraus resultierenden experimentellen Daten eingegangen werden. Die theoretischen Grundlagen sind dabei der einschlägigen Literatur [20,21,22] zu entnehmen.

### 2.2.2 Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung (SLS) ist eine klassische Methode zur Bestimmung von Molmassen. Darüber hinaus sind Informationen über Form und Wechselwirkungen der fraglichen Partikel zugänglich, bis hin zu Informationen zu Überstrukturen.

Im Vergleich zu anderen Methoden der Molmassenbestimmung ist die SLS eine apparativ und experimentell aufwendige Methode. Allerdings bietet sie einen unabhängigen Zugang zur Molmasse, der bei komplexen Systemen wichtig sein kann. So wird sie gerne zur Bestimmung der Aggregationszahlen von Mizellen oder der Molmassen von Polymerknäueln eingesetzt.

Bei der Lichtstreuung nimmt die Streuintensität mit der sechsten Potenz des Durchmessers zu, dass heißt, ein einziges Partikel mit dem zehnfachen Durchmesser strahlt mit der 1000000fachen Intensität des kleineren Partikels. Diese Verhältnisse stellen hohe Anforderungen an Experiment und Detektion. Für monomodale Systeme stellt die statische Lichtstreuung eine sehr genaue Meßmethode zur Bestimmung von Molmassen dar. Im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung (DLS) ist eine winkelabhängige Messung für Systeme mit einem Radius kleiner  $\lambda/20$  hierbei unbedingt erforderlich.

Abb. 2.2 zeigt schematisch den Aufbau eines Streuexperiments. Dargestellt ist auch die Konstruktion des Streuvektors  $q$  oder  $s$ , den man in der Regel zur Auswertung anstelle des Winkels verwendet.

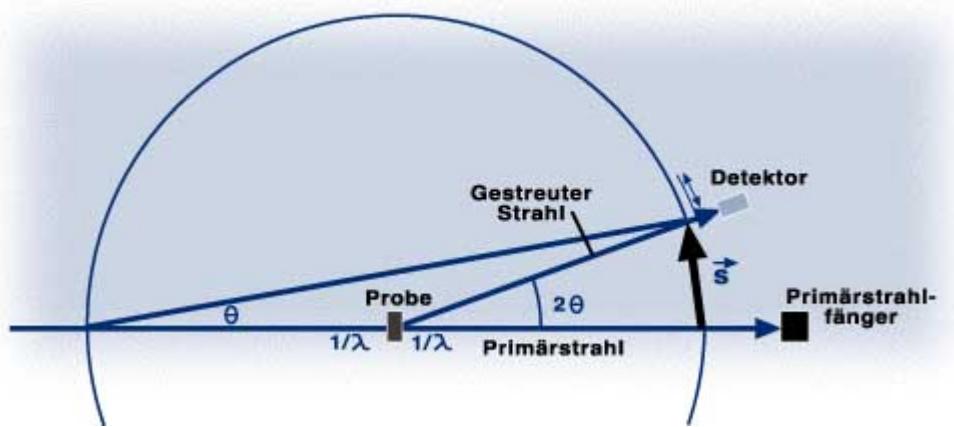


Abb. 2.2 Schematischer Aufbau eines Streuexperiments zur statischen Lichtstreuung [23]

Die statische Lichtstreuung ist, wie auch die dynamische Lichtstreuung, hinsichtlich der detektierbaren Teilchengröße limitiert. Da kleine Partikel aufgrund der oben erwähnten  $\ell^6$ -Abhängigkeit sehr schwach streuen, kann man durch hohe Eingangsintensitäten und kurze Wellenlängen beim Primärstrahl bis in Teilchendimensionen von wenigen Nanometern vordringen, entsprechend Molmassen von wenigen Tausenden.

Man misst die Streuintensität unter verschiedenen Winkeln; aus der Winkelabhängigkeit lässt sich der Gyrationsradius bzw. der Trägheitsradius  $R_g$  berechnen, dieser ist definiert als der mittlere Abstand eines jeden Punktes vom Schwerpunkt des Partikels. Gemeinsam mit dem hydrodynamischen Radius  $R_h$  (aus der dynamischen Lichtstreuung) gibt er Aufschluss über die Partikelform (Abb. 2.3). Das Verhältnis aus Gyrationsradius und hydrodynamischem Radius beträgt für eine ideale homogene Kugel 0,78.

Information über die Partikelgestalt:

$$\frac{R_g}{R_h} = 0,78 \quad \text{für eine ideale Kugel}$$

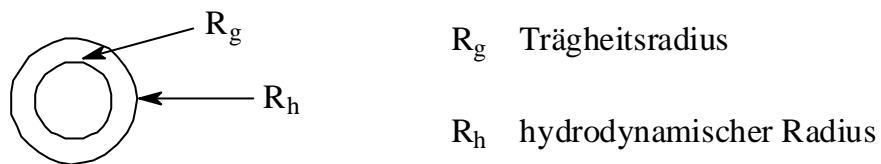


Abb. 2.3 Strukturfaktor  $r$  aus dem Gyurationsradius  $R_g$  und dem hydrodynamischen Radius  $R_h$

Aus der Extrapolation auf den Streuvektor Null ( $q^2$ ) wird eine apparente Molmasse erhalten. Abb. 2.4 zeigt eine typische Auftragung über das Quadrat des Streuvektors; der Achsenabschnitt entspricht dem Kehrwert der apparenten Molmasse  $M_{App}$ .

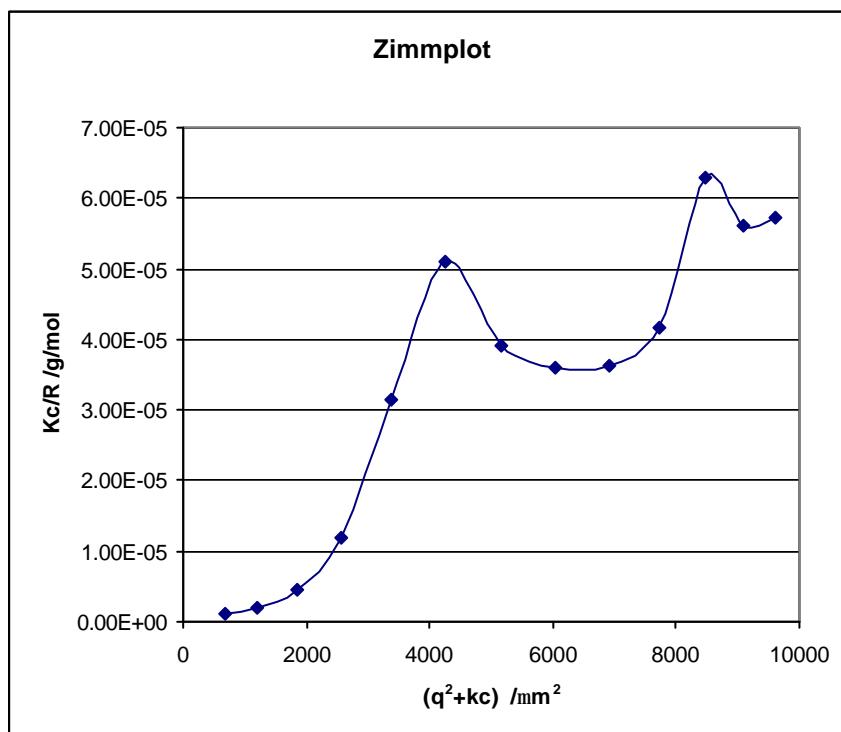


Abb. 2.4 Zimmplot in der Statischen Lichtstreuung

Aus einer Konzentrationsreihe erhält man bei Auftragung der apparenten Molmassen über die Konzentration die Molmasse und den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2$ . Damit sind also  $M$ ,  $R_g$  und  $A_2$  die aus der SLS zugänglichen Größen. Weitere Informationen ergeben sich aus

modellbasierten Anpassungen der Streukurven. Dabei können Form- und Strukturfaktoren eingeführt und aus den Anpassungen berechnet werden.

Zur einfachen Auswertung eines Streuexperiments ist nur das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  erforderlich, das für viele Systeme tabelliert ist und auch auf einfache Weise gemessen werden kann. Wichtig ist extreme Staubfreiheit, hohe Eingangsintensität des Lasers, eine möglichst kurze Wellenlänge, exakte Temperaturkontrolle und eine gute Statistik bei der Aufnahme der Daten.

### **2.2.3 Dynamische Lichtstreuung**

Die dynamische Lichtstreuung, auch als quasielastische Lichtstreuung oder Photonen-Korrelationsspektroskopie bezeichnet, ist heute eine der populärsten Methoden zur Partikelgrößenbestimmung überhaupt. Im Gegensatz zur statischen Messung werden in der DLS keine zeitlichen Mittelwerte der Streulichtintensität bestimmt, sondern die zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität detektiert, die mit den zeitlichen Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen zusammenhängen. Da die Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen auf die Diffusion der Streuteilchen durch das Streuvolumen zurückzuführen sind, werden diese Fluktuationen dann um so stärker sein, je größer der Diffusionskoeffizient ist. Aus dem Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich also eine Aussage über den Diffusionskoeffizient treffen. Dieses Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich mittels Autokorrelation der zeitlich aufgelösten Streulichtintensitäten bestimmen. Mit der Stokes-Einstein-Beziehung lassen sich dann unter der Annahme, dass sphärische Teilchen vorliegen, aus den Diffusionskoeffizienten die hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen berechnen.

Die Stärken der Methode sind im wesentlichen folgende:

- kurze Messdauer
- hoher Automatisierungsgrad
- keine hohe Qualifikation erforderlich für Routinemessungen
- geringer experimenteller Aufwand

Auch auf eine Feststellung der Konzentrationsabhängigkeit wird häufig verzichtet. Allerdings existiert eine prinzipielle Begrenzung für alle Streumethoden:

Der Durchmesser der zu untersuchenden Teilchen darf im Verhältnis zur verwendeten Wellenlänge nicht zu klein sein.

Neben dem genannten hydrodynamischen Radius, welcher für ein homogenes sphärisches Partikel dem tatsächlichen Außenradius entspricht, erhält man aus der dynamischen Lichtstreuung außerdem Informationen über die Monodispersität des Systems. Der Polydispersitätsindex (PDI) ist definiert als Quotient aus Massenmittel  $M_w$  und Zahlenmittel  $M_z$  des Kolloids:

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_z}$$

Das berechnete Molmassenmittel ist hierbei immer größer als das Zahlenmittel. Der PDI ist ein Maß für die Größeneinheitlichkeit einer vermessenen Probe, er liegt für ein monodisperses System zwischen 1 und 1,05.

## 2.3 Photonik

In der Natur kommen häufig Farben vor, die nicht durch die einfache Absorption und Reflexion von Licht zu erklären sind, sondern auf der Wechselwirkung von Licht mit hochgeordneten Strukturen beruhen. Beispiele sind die schillernden Flügel von Schmetterlingen oder das brillante Farbenspiel in Opalen (Abb. 2.5).

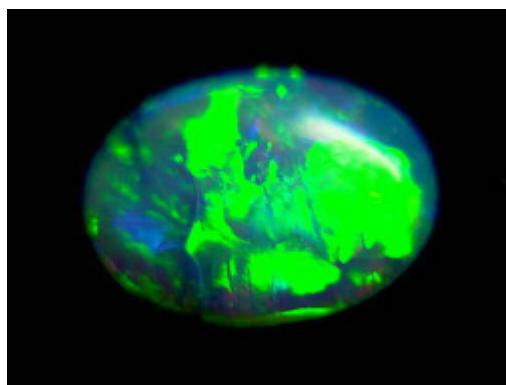
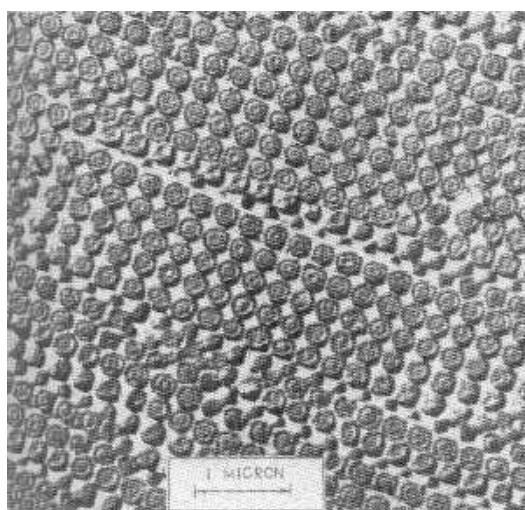


Abb. 2.5 Farbenspiel eines Opals; [www.ebay.de](http://www.ebay.de), 9,99€

Die schillernden Farben dieses Steines zeigen eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit, deren Herkunft erst vor knapp 60 Jahren mit Hilfe der Elektronenmikroskopie aufgeklärt werden konnte: Der Opal besteht aus monodispersen Siliciumdioxidkugeln, die in einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung angeordnet sind [24,25] (Abb. 2.6)



Electron micrograph of opal structure lightly etched with HF. Foss (from Copper Pudding, Australia; photo by J. V. Saunders. From Henn, *The Chemistry of Silicon* (Wiley, New York, 1979).

Abb. 2.6 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit HF behandelten Opaloberfläche [25]

Auf diese Weise entsteht innerhalb dieses Kugelhaufens eine dreidimensionale, periodische Modulation der Brechzahl der  $\text{SiO}_2$ -Kugeln und der Materie in den Lücken dazwischen. Im Mittel ergibt sich ein effektiver Brechungsindex. Für monodisperse, Submikrometer große Kugeln eröffnet sich somit eine interessante Anwendung: Die Verwendung der Kugeln als Nanobausteine zum Aufbau kolloidaler Kristalle. Da die Größe des Kugeldurchmessers mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts vergleichbar ist, wirkt der Opal als dreidimensionales Beugungsgitter für sichtbares Licht.

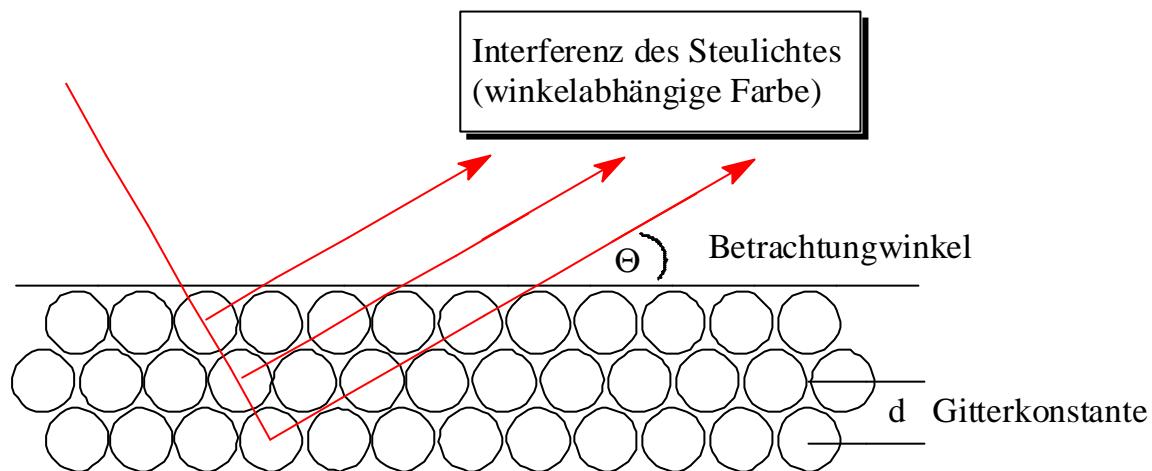


Abb. 2.7 Selektivreflexion an einem Kolloidkristall

Weißes Licht trifft auf den kolloiden Kristall, wie in Abb. 2.7 dargestellt ist. Aus dem weißen Licht wird die Wellenlänge ?, welche die Bragg-Gleichung erfüllt, selektiv an der (111)-Netzebene des kolloiden Kristalls reflektiert. Dadurch erscheint der kolloide Kristall in Reflexion farbig (z.B. blau); das übrige Licht erzeugt in Transmission die dazu komplementäre Farbe (z.B. gelb). Die winkelabhängigen Farben (vergleiche dazu Abb. 2.8) dieser Systeme sind abhängig von dem Durchmesser der Kugeln, der im Bereich von hundert Nanometern oder mehr liegen kann, und dem effektiven Brechungsindex des Systems.

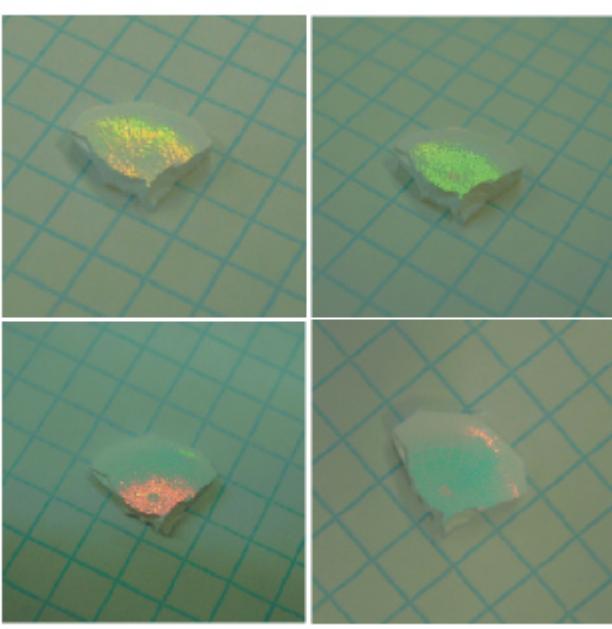


Abb. 2.8 Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Kolloidkristalls bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln

Neben dem Begriff des kolloiden Kristalls hat sich auch die Bezeichnung (dreidimensionaler) photonischer Kristall eingebürgert [26].

Zur Herstellung kolloider Kristalle können Dispersionen aus monodispersen Kugeln in der Größenordnung einiger hundert Nanometer Durchmesser verwendet werden. Die Kristallisation der Kugeln in die kolloiden Kristalle kann unter anderem durch Sedimentation der Kugeln oder durch kontrollierte Trocknung der Dispersion erfolgen [27]. Dabei kommt auch der Einsatz von Ultraschall [28] und Zentrifugalfeldern zum tragen [29,30]. Eine Variante zur Herstellung von schichtförmigen kolloiden Kristallen stellt das sog. „vertical deposition Verfahren“ dar [31]: Ein Substrat, welches als Träger des herzustellenden kolloiden Kristalles fungiert, wird in eine verdünnte Dispersion aus monodispersen Kugeln gestellt und das Dispersionsmittel einem langsamen Verdunstungsprozess unterzogen. Mit Abnahme des Flüssigkeitsstandes wächst der kolloide Kristall als Schicht auf dem Substrat. Auch diverse „Multiple-Dip“-Methoden sind bekannt [32], hierbei werden durch kurzzeitiges Eintauchen eines Substrates in eine Kugeldispersion kontrolliert Monolayer erzeugt. Durch mehrmalige Wiederholung des Vorgangs gelangt man dabei zu dreidimensionalen Kolloidkristallen. Die meisten Kugeldispersionen kristallisieren in einer hexagonal (HDP) bzw. kubisch (KDP) dichtesten Packung, vergleiche dazu Abb. 2.9.

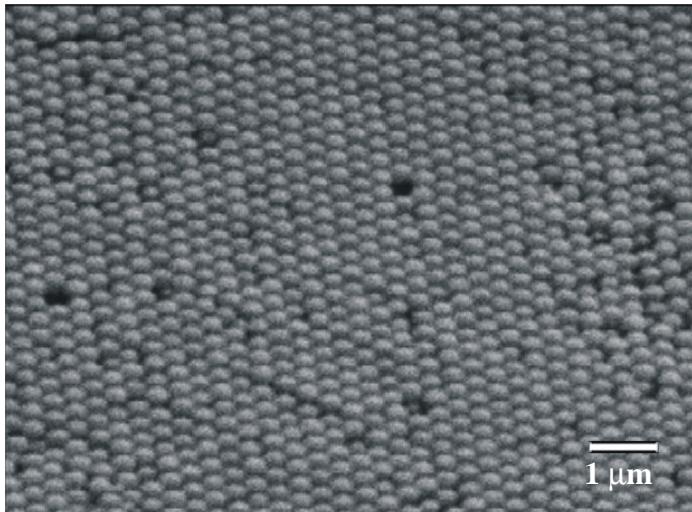


Abb. 2.9 SEM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Kolloidkristalls, die Kugelgröße beträgt 330nm

Kolloidkristalle aus z.B. Polystyrol-Kugeln können als Template für inverse Opale dienen: Die Hohlräume können mit flüssigen oder gasförmigen Precursoren beladen werden, die in eine feste Substanz,  $\text{SiO}_2$ , umgewandelt werden. Bei einer thermischen Behandlung werden die Polymerkugeln heraus gebrannt, wobei die poröse Struktur aus  $\text{SiO}_2$  zurückbleibt, die das Negativ einer Opalstruktur darstellt [33]. Alternativ können auch  $\text{SiO}_2$ -Kugeln den kolloiden Kristall aufbauen, die nach Imprägnierung und anschließender Reaktion z.B. eines  $\text{TiO}_2$ -Precursors aus dem Verbund herausgeätzt werden [34]. Die inverse Struktur des Opals kann unter gewissen Voraussetzungen die Ausbreitung von Licht eines Wellenlängenbandes in der Struktur vollständig und unabhängig von seiner Richtung verhindern, die Struktur weist eine so genannte vollständige photonische Bandlücke auf [26].

In Analogie zur Halbleiterphysik breiten sich in photonischen Kristallen keine Photonen aus, deren Energien innerhalb der photonischen Bandlücke liegen. Ähnlich wie durch Einbau von Störstellen (z.B. Dotierungen) kann bei photonischen Kristallen Einfluss auf das Lichtleitvermögen genommen werden. Dies ist nutzbar für photonische Schaltkreise, die mit Licht (oder einer Kombination aus Licht und elektrischem Strom) funktionieren. Daneben ergeben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten, wie Lichtwellenleiter auf Basis von photonischen Hohlfasern, sehr effiziente Laser mit einem als photonischer Kristall wirkenden Resonator, oder optische Filter [35].

## 3 SiO<sub>2</sub>-Partikel

### 3.1 Herstellung

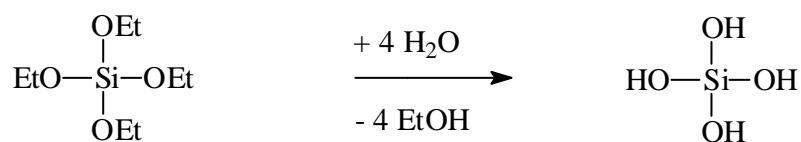
#### 3.1.1 Allgemeines

Zur Herstellung von reinen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln gibt es eine Reihe von Verfahren. Dazu gehören die Pyrolyse-Reaktionen [4,5,36], Wasserdampfhydrolysen [37,38], die Mikroemulsionspolymerisation [10,11] sowie Verfahren über den Sol-Gel-Prozess. Dabei sind neben der Ammoniak-katalysierten Synthese auch saure Verfahren bekannt [100,101]. Die Spanne der realisierbaren Partikelgröße reicht dabei von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, wobei sich die einzelnen Verfahren sehr stark in Bezug auf Gestalt, Größe und Größeneinheitlichkeit unterscheiden.

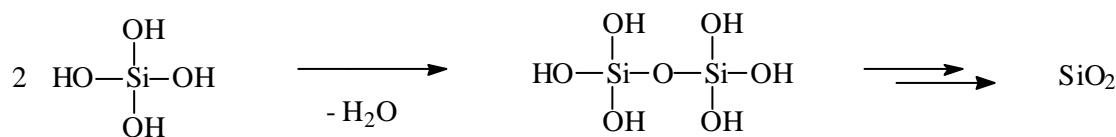
#### 3.1.2 Der Stöber Prozess

Da in dieser Arbeit ausschließlich der Sol-Gel-Prozess in Lösung zur Herstellung der Nanopartikel angewandt wurde, soll hierauf näher eingegangen werden. Die Darstellung von monodispersen SiO<sub>2</sub>-Partikeln, d.h. Partikel mit einer sehr hohen Größeneinheitlichkeit (Abweichung < 5%), wurde zuerst 1968 von Stöber et al. [12] berichtet. Der so genannte Stöber-Prozess beruht auf der Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) in einer Lösung aus Ammoniak, Wasser und Alkohol. Die beim Prozess stattfindenden Reaktionen lassen sich in zwei formale Hauptschritte unterteilen:

##### a) Substitutions-/ Hydrolysereaktion



##### b) Kondensationsreaktion



Hierbei handelt es sich um eine Ammoniumhydroxid katalysierte Hydrolyse und Kondensation. Das für die Reaktion benötigte Wasser wird im großen Überschuss eingesetzt. Der hohe pH-Wert führt zu einer sehr schnellen Kondensation und fördert die Bildung kompakter Netzwerke.

Die resultierende Partikelgröße kann durch eine Vielzahl von Reaktionsparametern gesteuert werden. Die Spanne reicht dabei von einigen Nanometern bis zu ca. 1,2 µm. Der Einflüsse der Reaktionsparameter wurden von einigen Gruppen untersucht und lassen sich für enge Konzentrationsbereiche der Ausgangsstoffe, allesamt auf die Hydrolysegeschwindigkeit des Tetraethylorthosilikats zurückführen. Typischerweise führt eine Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit zu kleineren Partikeln. Der Einfluss der Ammoniak- und Wasser-Konzentration ist in Abb. 3.1 dargestellt.

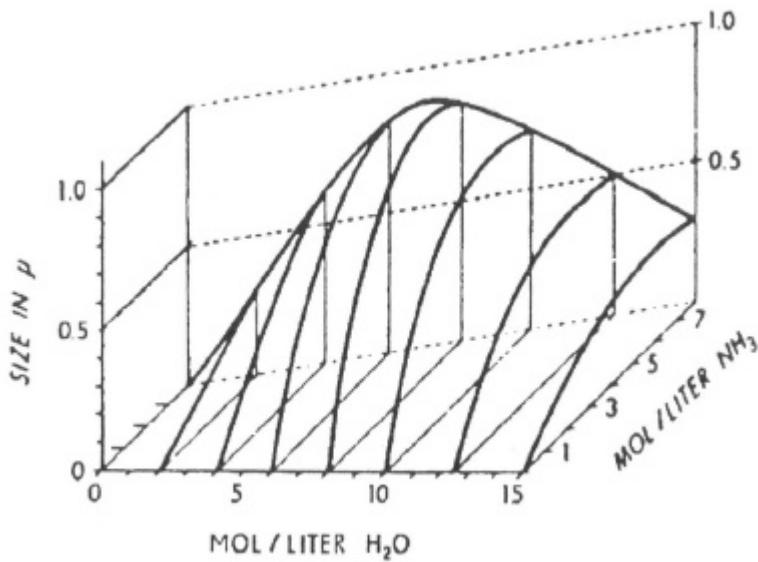


Abb. 3.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Wasser- und Ammoniak-Konzentration; Stöber et al. 1968 [12]

Eine Erhöhung der Monomer-Konzentration führt zu größeren Partikeln, allerdings erhöht sich dabei auch die Größenverteilung signifikant [39]. Schneller hydrolysierbare Derivate wie Tetramethylorthosilikat reagieren zu kleineren, Monomeren mit längeren Alkylketten, z.B. Tetrapentylorthosilikat [40], zu größeren Kugeln. Aus einer Variation des Lösemittels zu höheren

Polaritäten (z.B. von Ethanol nach Methanol) resultieren kleinere, zu niedrigeren Polaritäten (z.B. i-Propanol, n-Butanol) größere Partikel [12]. Ebenso führt eine Temperaturänderung zu verschiedenen Partikelgrößen [41].

### 3.1.3 Partikeleigenschaften

Für gewöhnlich haben die über den Stöberprozess hergestellten Nanopartikel folgende mikrostrukturelle Eigenschaften [42]: Die Dichte der Partikel beträgt immer weniger als 80% gegenüber makroskopischem Siliciumdioxid, dabei nimmt die Dichte und damit auch die Brechzahl von Innen nach Außen stark zu [43]. Bei den für diese Arbeit hergestellten Partikeln wurde eine mittlere Dichte von 1,6 bis 1,8g/cm<sup>3</sup> gemessen (berechnet aus dem spezifischen Volumen, vergleiche experimenteller Teil), zum Vergleich: die häufigsten Modifikationen von SiO<sub>2</sub> wie Quarz oder Christobalit haben eine Dichte von 2,65g/cm<sup>3</sup> bzw. 2,30g/cm<sup>3</sup> [44]. Die Struktur ist weitgehend amorph.

Die spezifische Partikelloberfläche ist nach BET Messungen um einiges größer als die geometrisch berechnete, d.h. es liegt eine Porenstruktur vor, die Porösität nimmt dabei von kleineren zu größeren Partikeln ab [45].

Die geringere Dichte sowie die größere Oberfläche korrelieren mit <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen. Abb. 3.2 zeigt das <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum einer bei 60°C getrockneten SiO<sub>2</sub>-Probe.

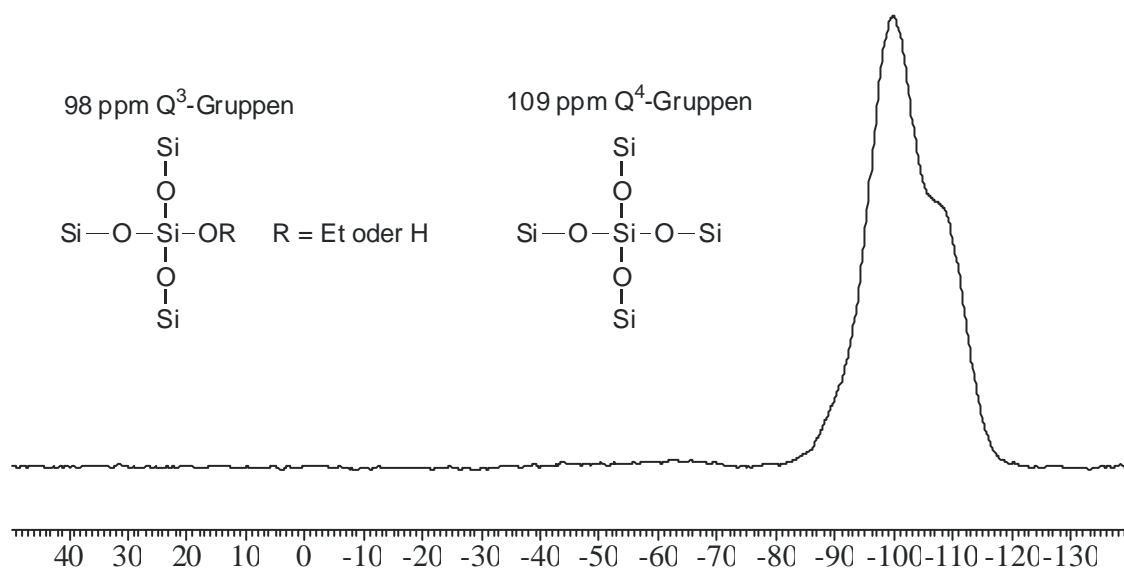


Abb. 3.2 <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum eines SiO<sub>2</sub>-Nanopartikels,  $R_h$  = ca. 150nm

Hier liegen etwa doppelt so viele Q<sup>3</sup>- wie Q<sup>4</sup>-Gruppen (dreifach bzw. vierfach vernetzt) vor, das entspricht einem Kondensationsgrad von ca. 83%. Dieser ist kleiner als man für die alleinigen freien Oberflächenvalenzen einer Kugel erwarten würde.

Beim Erhitzen der Partikel kommt es zu einem Gewichtsverlust von bis zu 20%, der größte Anteil davon ist Wasser (Porenwasser, Kondensationswasser der freien Silanolgruppen), einer kleinerer (< 1%) besteht aus organischen Bestandteilen. Bei der Trocknung kommt es zur Materialschrumpfung von ca. 5% [42], die Dichte nimmt dabei zu.

### 3.1.4 Mechanismus

Die Bildung von monodispersen Partikeln lässt sich theoretisch nach dem Modell von LaMer und Dinegar [46] beschreiben. Das Konzept ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

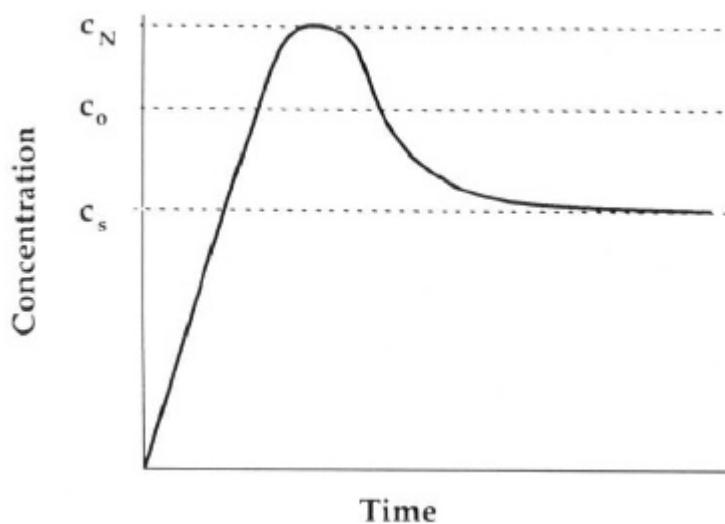


Abb. 3.3 Monomer-Konzentrationsverlauf bei der Bildung monodisperser Partikel nach LaMer und Dinegar [46]

In der Startphase wächst die Monomerkonzentration stetig, bis zu einer kritischen Konzentration  $C_N$  an. Am Beispiel SiO<sub>2</sub> ist dies die Konzentration der Orthokieselsäure (Si(OH)<sub>4</sub>), bzw. der Teilhydrolysate von TEOS, die sich während der Hydrolyse bildet. Wenn  $C_N$  erreicht ist, findet die Keimbildung (Keimbildungsphase) durch Kondensation der Silanolgruppen statt, diese ist aufgrund der hohen Konzentration an Kieselsäure sehr schnell. Durch die

Nukleation sinkt diese nun bis zu einer bestimmten Konzentration C<sub>O</sub>, hier findet jetzt keine weitere Keimbildung mehr statt sondern nur noch Partikelwachstum (Wachstumsphase). Dieses Phänomen lässt sich leicht erklären: Die Wahrscheinlichkeit, dass Monomere mit der relativ hohen Zahl an Keimen/Partikel reagieren ist nun viel höher, als dass diese untereinander reagieren und so neue Keime entstehen. Dementsprechend ist die Reaktion ab diesem Zeitpunkt diffusionskontrolliert, d.h. die Kinetik wird durch die Kondensationsrate der Monomere auf der Partikeloberfläche bestimmt [47]. Das Partikelwachstum schreitet nun fort, bis zur Gleichgewichtskonzentration (C<sub>s</sub>).

Für die Bildung monodisperser Partikel ergeben sich nach diesem Mechanismus nun einige Voraussetzungen bzw. Konsequenzen:

- Die Kondensationsreaktion muss schneller sein als die Hydrolyse, da ansonsten eine kritische Konzentration an Silanol nicht erreicht wird sondern diese stetig ansteigt, bis der gesamte Precursor verbraucht ist.
- Die Keimbildungsgeschwindigkeit muss viel höher sein als das Partikelwachstum. Ein umgekehrter Fall würde zu großen Aggregaten führen („Ausflockung“ bzw. Fällung).
- Die letztlich resultierende Partikelgröße ist primär abhängig von der Zahl der sich bildenden Keime. Bei einer kleinen Zahl (geringe Keimbildungsgeschwindigkeit) steht viel Monomer für das anschließende Wachstum zur Verfügung, bei einer großen Zahl (hohe Keimbildungsgeschwindigkeit) ist es dementsprechend umgekehrt. Dieser Sachverhalt deckt sich gut mit den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Abhängigkeiten der Reaktionsparameter.
- Für eine sehr enge Größenverteilung muss die Keimbildungsphase sehr kurz sein gegenüber der Wachstumsphase.

Während der vorgestellte Mechanismus die Kinetik und die damit verbundenen Sachverhalte exzellent beschreibt, geht er dennoch mit den Partikel-eigenschaften nicht konform. Die poröse Struktur sowie die geringe Dichte der Kolloide lassen sich durch ein Kugelwachstumsmodell, bei dem Moleküle

langsam zur Partikeloberfläche diffundieren und dort reagieren, nicht erklären. Hierbei würde man ein sehr kompaktes kristallines Netzwerk erwarten. Ein erster Ansatz für diesen Sachverhalt ist die Vermutung, dass die Kondensation sehr irreversibel verläuft, d.h. das Monomer ist, einmal auf der Partikeloberfläche reagiert, nicht mehr in der Lage sich umzuorientieren. Diese Irreversibilität ist jedoch unter den Reaktionsbedingungen des Stöberprozesses kaum denkbar.

Weiterführende kinetische Studien [40,48,49] hierzu ergaben, dass die Konzentration an Monomer über einen großen Reaktionszeitraum über der kritischen Konzentration  $C_0$  liegt. Das bedeutet, es findet auch in der Wachstumsphase zusätzlich Keimbildung statt. Für diesen Mechanismus erwartet man eine breite Größenverteilung, die resultierenden Partikel sind dennoch monodispers. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich nur wie folgt erklären: Über einen weiten Zeitraum der Reaktion bilden sich kontinuierlich Keime, diese reagieren jedoch zu größeren Aggregaten welche eine geringe Dichte besitzen. Im weitaus späteren Reaktionsverlauf findet dann molekulares Wachstum statt, wobei sich ein kompakteres Netzwerk ausbilden kann. Dieses deckt sich gut mit der oben angesprochenen Dichtezunahme der Partikel von innen nach außen.

### 3.1.5 Größensteuerung / Seed Growth

Die in Kapitel 3.1.2 und 3.1.4 genannten Gesetzmäßigkeiten für die monodisperse Partikelbildung deuten eine andere Problematik an. Das System ist sehr empfindlich in Bezug auf die resultierende Partikelgröße. Stöber et al. [12] fanden bei der Herstellung verschiedener Kugelansätze unter gleichen Reaktionsbedingung eine Größendiskrepanz bis zu 50%, die einzelnen Proben waren jedoch monodispers. Dies wurde auch bei der Partikelsynthese in dieser Arbeit bestätigt. Eine exakte Voraussage der Partikelgröße ist durch die Einstellung der Reaktionsparameter, zumindest im Batch- bzw. Laborbetrieb, nicht möglich. „Exakt“ heißt in diesem Zusammenhang, die Einstellung der Partikelgröße bis auf einige Nanometer, also einer Streubreite innerhalb ihrer eigenen Polydispersität. Für die meisten hergestellten Partikelsysteme in dieser Arbeit wurde eine Standardmixtur gewählt (200g Ethanol, 25g Ammoniak (25%), 12,6 mmol TEOS), dieses Konzentrationsverhältnis liefert monodisperse Partikel mit Kugelradien zwischen 120nm und 190nm (vergleiche experimenteller Teil, AAV1). Bei kleineren Ansätzen (100g Ethanol, 12,5g Ammoniak (25%), 6,3mmol TEOS) sowie beim „Upscaling“ (1000g Ethanol, 125g Ammoniak (25%), 63mmol TEOS) war die Streubreite noch etwas höher. Insbesondere bei den 1000g-Ansätzen wurden tendenziell kleinere Partikelradien gefunden ( $R_h < 100\text{nm}$ ). Der Grund dafür liegt in der oben angesprochenen Empfindlichkeit des Systems. Bei der Zugabe von TEOS in die Reaktionslösung kann eine exakt reproduzierbare Durchmischung nicht realisiert werden. Außerdem ist bei unterschiedlichen Reaktionsvolumina die Mischungsdynamik gänzlich eine andere. Zudem ist ein Einfluss der Reaktorwand (hier Duranglas-Rundkolben) auf die Keimbildung bzw. das Partikelwachstum durchaus diskutierbar, bei größeren Ansätzen ist die spezifische Oberfläche des Reaktionsgefäßes viel kleiner.

Eine andere Möglichkeit der Partikelgrößensteuerung liefert die so genannte Seed-Growth-Technik [50,51,52] bzw. Cokondensation. Hierbei wird nach abgeschlossener Reaktion der Kugeldispersion weiteres Monomer zugeführt, welches dann auf der Kugeloberfläche kondensiert und zu einem Wachstum führt. Zu beachten ist hierbei, dass sich keine neuen Keime ausbilden können (zumindest keine Keime, die groß genug sind, um ihrerseits zu diskreten

Kugeln zu wachsen). Die Monomerkonzentration muss demzufolge immer sehr klein gehalten werden.

Im Folgenden werden die Cokondensationsreihen der Proben 64 und 67 vorgestellt, die genaue Synthesevorschrift ist dabei den experimentellen Teil zu entnehmen.

Für die Reihen wurden zunächst 1000g-Kugelansätze nach **AAV1** hergestellt und diese in 100g Portionen unterteilt. Die Radien für die Start- bzw. Keimpartikel betrugen dabei  $R_h = 52\text{nm}$  (Probe 64a) und  $R_h = 99\text{nm}$  (Probe 67a). Den Keimpartikel-Portionen (M1) wurden jetzt bestimmte Mengen einer 5%igen Lösung von TEOS in trockenem Ethanol (M2) zugegeben. Im Falle der Proben 64 geschah dieses über einen Tropftrichter, bei den Proben 67 über einen Perfusor. Die dabei erhaltenen Partikel wurden anschließend noch zur Vermessung in der Lichtstreuung mit n-Propyltrimethoxysilan (Proben 64) bzw. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Proben 67) ummantelt (Mco). Auf den Sinn der Oberflächenbeschichtung wird dabei in Kapitel 3.2 noch eingegangen. Die Abb. 3.4 und Abb. 3.5 zeigen die Auftragung der hydrodynamischen Radien gegen die dritte Wurzel der eingesetzten Monomerstoffmenge  $n$  ( $n = M1 + M2 + Mco$ ), die darauf folgenden Tabellen die entsprechenden lichtstreuexperimentellen Daten sowie die eingesetzten Stoffmengen.

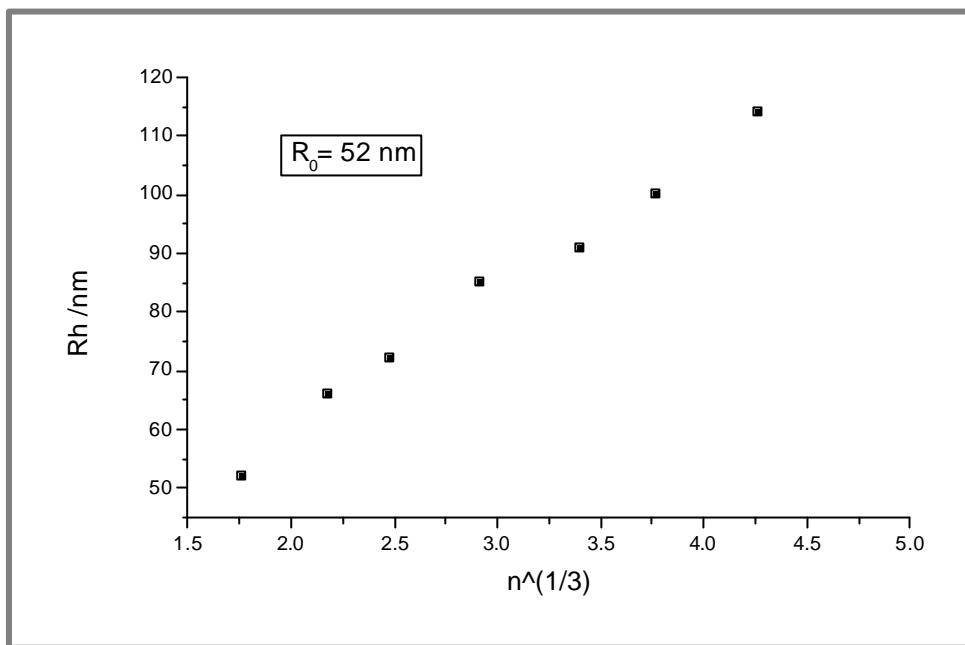


Abb. 3.4 Abhängigkeit zwischen hydrodynamischen Radius ( $R_h$ ) und der aufkondensierten Stoffmenge TEOS der Cokondensationsreihe 64a-g

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
64a	64 + PrS	43	52		0.83	1.05
64b	64 + TEOS + PrS	54	66		0.78	1.05
64c	64 + TEOS + PrS	57	72		0.79	1.06
64d	64 + TEOS + PrS	66	85		0.77	1.01
64e	64 + TEOS + PrS	71	91		0.78	1.03
64f	64 + TEOS + PrS	80	100		0.8	1.01
64g	64 + TEOS + PrS	84	114		0.74	1.06

Nr.	Probe	m(EtOH) [g]	n(NH <sub>3</sub> ) [mol]	n(H <sub>2</sub> O) [mol]	n(M1) [mmol]	n(M2) [mmol]	n(Mco) [mmol]
64a	64 + PrS	100	0.164	0.46	5.6		0.6
64b	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	4.8	1
64c	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
64d	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	19.2	2.5
64e	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	33.7	4
64f	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	48.1	5.4
64g	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	72.2	7.8

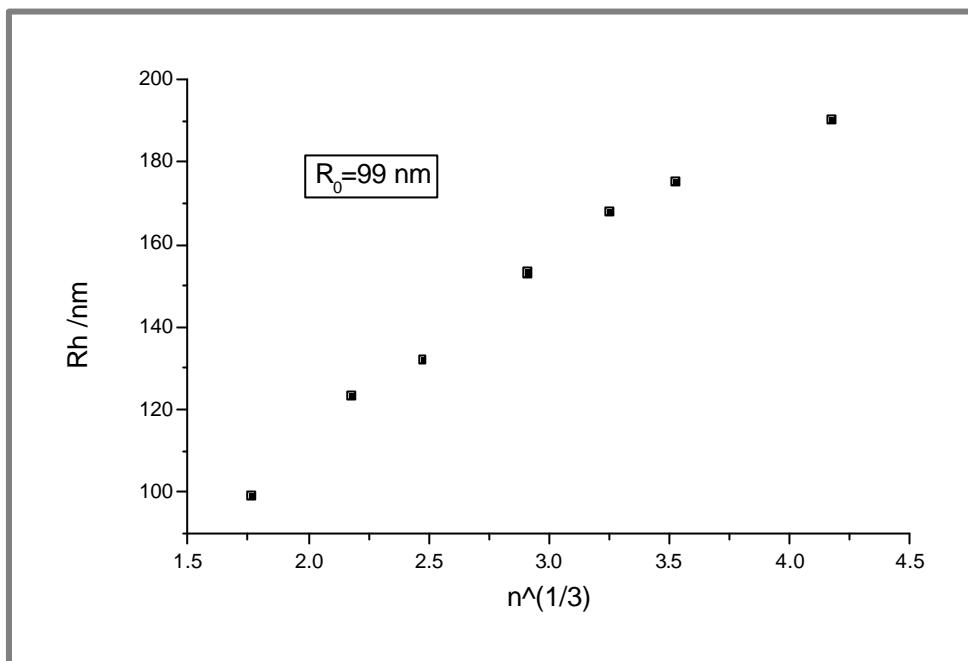


Abb. 3.5 Abhängigkeit zwischen hydrodynamischen Radius ( $R_h$ ) und der aufkondensierten Stoffmenge TEOS der Cokondensationsreihe 67a-j

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
67a	67 + MEMO	75	99		0.77	1.03
67b	67 + TEOS + MEMO	125	132		0.94	1.01
67c	67 + TEOS + MEMO	143	153		0.93	1.07
67d	67 + TEOS + MEMO	148	175		0.84	1.04
67e	67 + TEOS + MEMO	161	190		0.83	1.06
67i	67 + TEOS + MEMO	94	123		0.76	1.08
67j	67 + TEOS + MEMO	151	168		0.86	1.04

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH <sub>3</sub> )	n(H <sub>2</sub> O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
67a	67 + MEMO	100	0.164	0.46	5.6		0.6
67b	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
67c	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	19.2	2.5
67d	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	38.5	4.4
67e	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	67.3	7.3
67i	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	4.8	1
67j	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	28.9	3.5

Das Volumen einer Kugel wächst mit der dritten Potenz des Kugelradius. Die Auftragung des hydrodynamischen Radius gegen die dritte Wurzel der eingesetzten Stoffmenge sollte demnach einen linearen Zusammenhang ergeben. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich die Dichte der Partikel bei der Aufkondensation im Querschnitt nicht ändert. Die Kurven in Abb. 3.4 und Abb. 3.5 zeigen eine gute lineare Abhängigkeit. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Kondensationsrate und damit die Dichte innerhalb der Partikel sehr homogen verteilt ist. Unter den Reaktionsbedingungen ist die Kondensationsreaktion also schneller als die stetig zugeführte Stoffmenge an TEOS. Zudem lässt sich sagen, dass die Cokondensation sehr quantitativ verläuft, es wurde nach Aufarbeitung im Zentrifugat kein Silicat mehr gefunden. Ist die Größe der Keimpartikel einmal bekannt, lässt sich die resultierende Partikelgröße bei der Aufkondensation nun über das homogene Kugelmodell vorausberechnen.

## 3.2 Oberflächenmodifizierung

### 3.2.1 Allgemeines

Die Dispersion der SiO<sub>2</sub>-Partikel in organischen Lösemitteln, wie auch in Wasser ist in Folge der Aggregation nur für eine gewisse Zeit stabil. Die ersten Oberflächenmodifizierungen/Stabilisierungen wurden mit verschiedenen Polymeren, z.B. Polyethylenoxid [53], Polyurethan [54], Polydimethylsiloxane [55], Polymethylmethacrylat [56] durchgeführt. Auch die Veresterung der Partikeloberfläche mit verschiedenen Tensiden und höheren Alkoholen [57,58] führte zu einer sterischen Abschirmung. Eine gezielte Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche ist durch die nachträgliche Aufkondensation von funktionalisierten Trialkoxysilanen möglich. Dies wurde zunächst von Philipse und Vrij [58] mit 3-Methacryloxypropyl-, 3-Glycidoxypipropyl- und 3-Mercaptopropyl-trialkoxy silanen durchgeführt. Diese Methode wurde von van Blaaderen et al. [59] und Badley et al. [60] u. A. mit 3-Aminopropyl- und Octadecyltrialkoxy silanen intensiv studiert.

In Abb. 3.6 ist der schematische Reaktionsablauf illustriert. Eine typische SiO<sub>2</sub>-Oberfläche besteht aus kondensierten Bereichen, d.h. Si-O-Si-Brücken, freien Silanolen und, sofern die Partikel in einem protischen Lösemittel dispergiert sind, aus deprotonierten Bereichen.

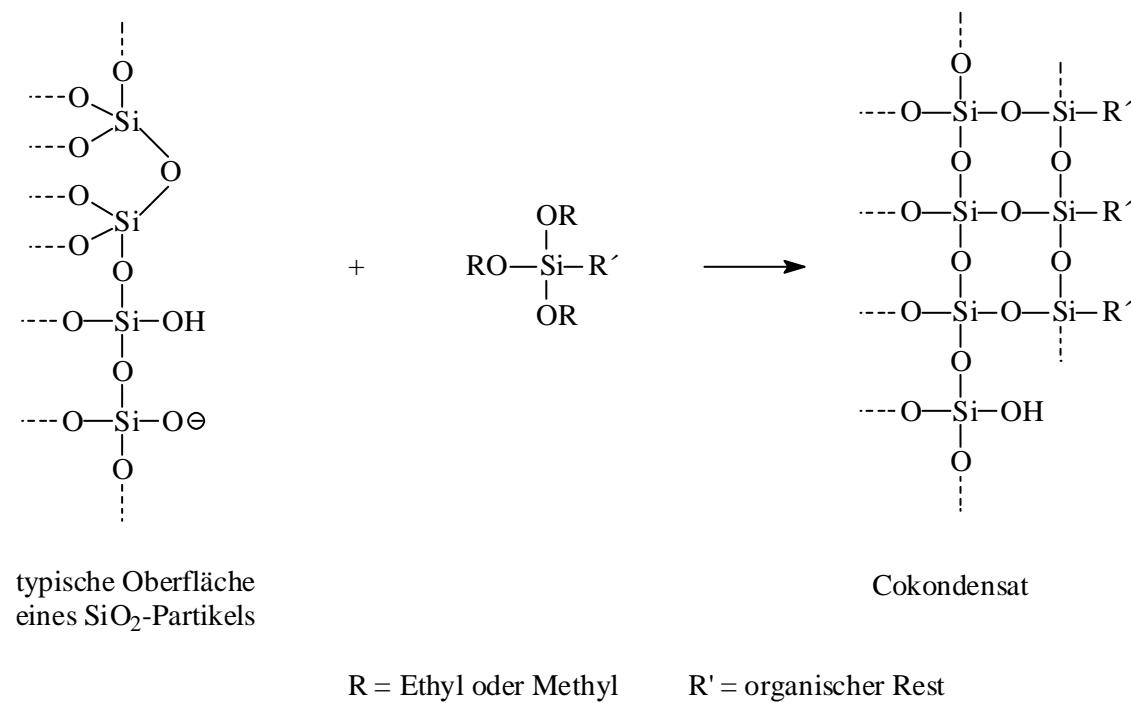
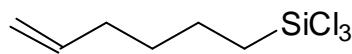
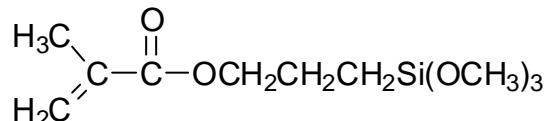
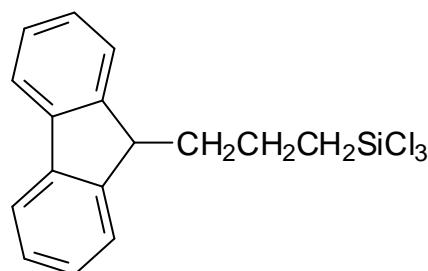
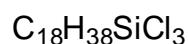
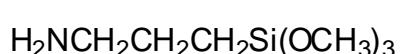


Abb. 3.6 Nachträgliche Aufkondensation von Heterosilanen

Auf dieser Oberfläche können analog wie TEOS, mittels der Seed Growth Technik auch Trialkoxysilane, die einen organischen Rest tragen unter ammoniakalischen Bedingungen aufkondensiert werden.

### 3.2.2 Aufkondensation

Bei der Aufkondensation/Beschichtung mit Trialkoxy- bzw. Trichloro-organylsilanen hat sich gezeigt, dass sich Silane mit den unterschiedlichsten Funktionalitäten aufbringen lassen. Die Abb. 3.7 zeigt einige Beispiele verschiedener Sol-Gel-Precursor. Die Herstellung ist der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (**AAV1**) im experimentellen Teil zu entnehmen.



*Abb. 3.7 Beispiele einiger Sol-Gel-Precursor zur Oberflächenbeschichtung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln*

Die Charakterisierung der beschichteten Partikel erfolgt über die dynamische und statische Lichtstreuung (siehe Tabellenwerke im experimentellen Teil) und mit Hilfe der <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-Festkörper NMR-Spektroskopie. Abb. 3.8 zeigt ein typisches <sup>29</sup>Si-CPMAS-Spektrum einer mit 3-Fluorenylpropyltrichlorsilan beschichteten SiO<sub>2</sub>-Probe (Probe 28). Zu erkennen sind neben den Q<sup>4</sup>- und Q<sup>3</sup>-Gruppen bei ca. 110 ppm bzw. 100 ppm auch die T-Gruppen zwischen 45 ppm und 70 ppm. Im Gegensatz zur herkömmlichen MAS- ist die Signalintensität der CPMAS-Spektroskopie nicht repräsentativ für die Menge der einzelnen Gruppen. Hierbei werden bevorzugt die Signale der Siliciumatome erfasst, in deren unmittelbarer Nachbarschaft (einige Bindungen) Wasserstoffatome vorliegen. Dies ist hauptsächlich bei den Q<sup>3</sup>-Einheiten (freie Silanolgruppen,

Alkoxygruppen) sowie bei den T-Einheiten (Kohlenwasserstoffgruppen) der Fall.

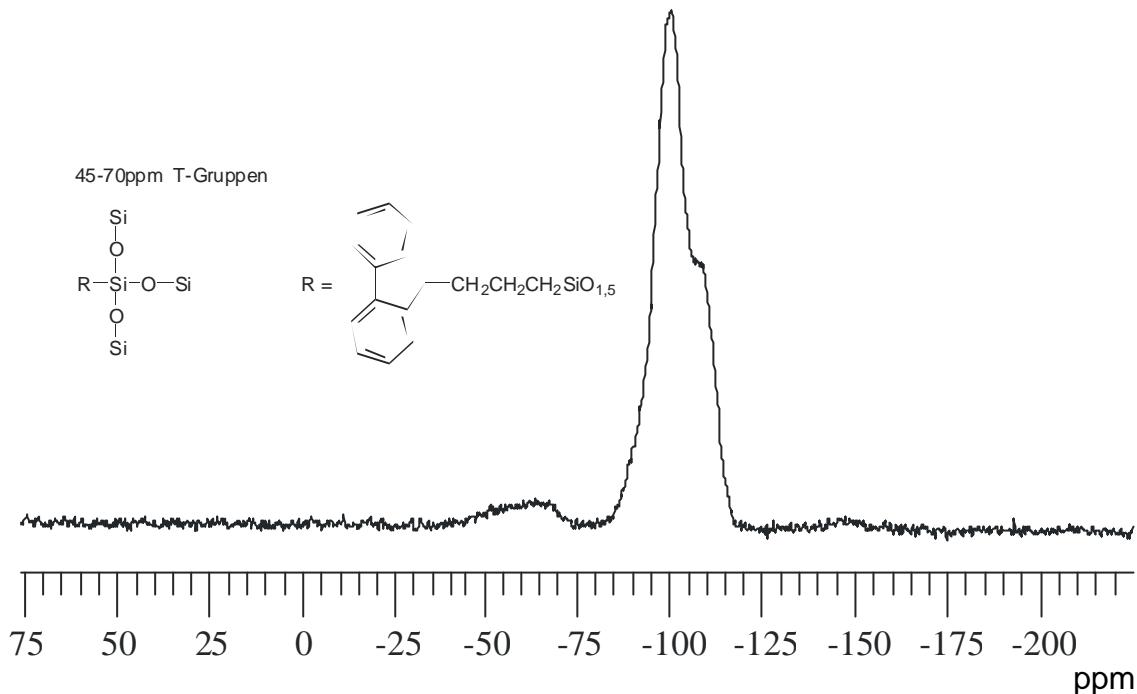
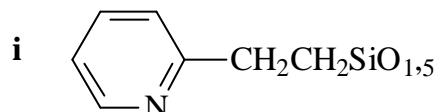
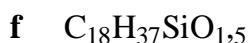
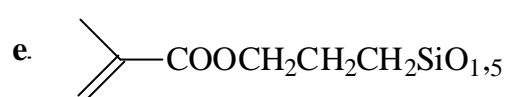
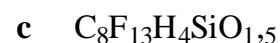


Abb. 3.8  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-Spektrum von Probe 28, eine mit 3-Fluorenylpropylsilyl beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Probe

### 3.2.3 Oberflächeneigenschaften

Je nach verwendetem Silan kann die Wechselwirkung der Partikel untereinander teilweise enorm variieren. Hierbei kommen unter anderem elektrostatische Einflüsse zum tragen. Die durch die Acidität der Oberflächensilanolgruppen bedingte Ladung der Partikel wird durch die Beschichtung mit Organylsilanen beeinflusst. Der isoelektrische Punkt von unbehandelten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln liegt bei ca. pH = 3 [17], bei diesem Wert liegen die Kugeln elektrisch neutral vor (zumindest nach außen hin). Es ist davon auszugehen, dass der Anteil an Si-OH Gruppen herabgesetzt wird, da an ihrer Stelle nun größtenteils die Organylsilyl-Gruppen vorliegen. Auf der anderen Seite wird die chemische Aktivität der Partikel untereinander durch eine sterische Stabilisierung ebenso herabgesetzt, was dazu führt, dass die Aggregation gehemmt ist. Dies macht sich vor allem beim Redispergieren von getrockneten Proben bemerkbar. Je nach Lösemittel und Beschichtung lassen sich die Partikel im Gegensatz zu reinen SiO<sub>2</sub>-Kugeln (hier ist immer eine längere Behandlung der Probe im Ultraschallbad nötig) sehr leicht dispergieren. Als Beispiel sind hydrophobe Proben (z.B. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

(MEMO) oder n-Propyltrimethoxysilan (PrS) in unpolaren Lösemitteln wie Toluol zu nennen. Andererseits sind Kugeln mit polaren Gruppen (z.B. 3-Aminopropyl-) sehr leicht in protischen Medien wie Wasser oder Ethanol dispergierbar. Einen Eindruck der verschiedenen Oberflächencharakteristik liefern Abb. 3.9 und Abb. 3.10. Hier wurde eine SiO<sub>2</sub>-Probe (Probe 127) im Falle von **a** nicht oberflächenmodifiziert, im Falle **b** bis **i** mit den folgenden acht verschiedenen Organylsilanen behandelt:



Der Radius der einzelnen Partikel beträgt R<sub>h</sub> = 230 nm, die Dichte von Siliziumdioxidpartikeln in Ethanol beträgt ca. 1,6g/ml (vergleiche experimenteller Teil).

Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde eine äquivalente Menge der Proben in Ethanol (Abb. 3.9), Toluol (Abb. 3.10) und Wasser für 30min. im Ultraschallbad dispergiert, danach zur Sedimentation stehen gelassen und beobachtet.

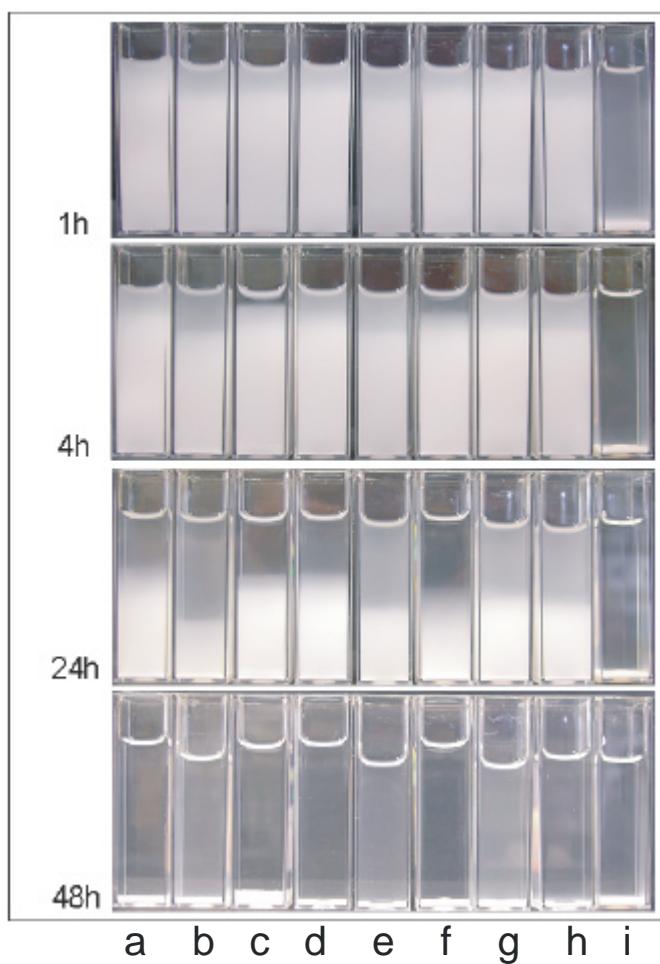


Abb. 3.9 Sedimentationsverhalten der Proben 127a-i in Ethanol

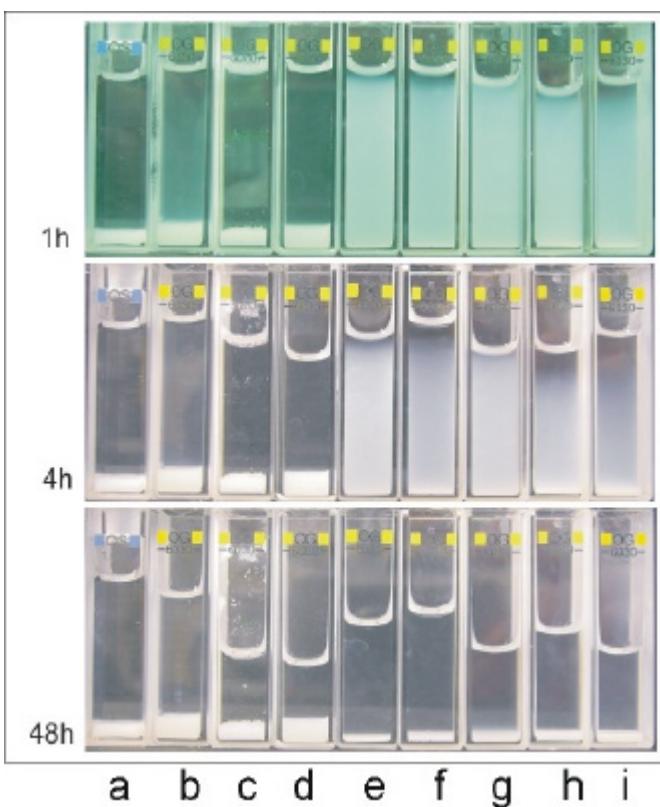


Abb. 3.10 Sedimentationsverhalten der Proben 127a-i in Toluol

Die beschichteten Proben lassen sich in drei Klassen unterteilen:

- 1.) polar, hydrophil (Probe **a, b, d**)
- 2.) unpolar, hydrophob (Probe **e, f, h, i**)
- 3.) fluoriert, unpolar, hydrophob (Probe **c, g**)

Den Proben gegenüber steht nun die Charakteristik der Dispersionsmittel:

- 1.) Wasser: polar, protisch
- 2.) Toluol: unpolar, aprotisch
- 3.) Ethanol: amphiphil, protisch (phasenvermittelnd)

Der Vorgang der Sedimentation wird durch die Schwerkraft angetrieben. Die Sedimentationsgeschwindigkeit eines Partikels lässt sich in erster Näherung aus der Fallgeschwindigkeit einer Kugel im Medium bestimmen. Ballistische und diffusive Bewegungen der Teilchen wirken der Sedimentation entgegen, wobei die Partikel in verdünntere Bereiche rückdiffundieren. Unter der Annahme, die Sinkgeschwindigkeit der Partikel sei nur durch die Stoke'sche Reibung bestimmt, d.h. es finden keine Wechselwirkungen der Partikel untereinander statt, und unter Ausschluss der Rückdiffusion lässt sich mittels

$$\Delta r \cdot g \cdot \frac{p \cdot a^3}{6} = 3p \cdot h \cdot a \cdot v \Leftrightarrow t = \frac{18h}{\Delta r \cdot g \cdot a}$$

bei einem Partikeldurchmesser von  $a = 460\text{nm}$ , einer Dichte von  $r = 1600\text{kg/m}^3$ , der Dichteunterschied zwischen Partikel und Dispersionsmittel  $\Delta r = 800\text{kg/m}^3$ , der Raumtemperatur  $T = 298\text{K}$  und einer Viskosität von Ethanol von  $h = 1\text{mPa*s}$  eine Sinkgeschwindigkeit des Partikels von ca. 2,3sek. pro Partikeldurchmesser bestimmen. Das entspricht einer Geschwindigkeit von 1cm in 1,8 Tagen. Bei den Ethanoldispersionen zeigte sich jedoch eine durchschnittlich etwa 2-3fach höhere Geschwindigkeit. Diese Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit beruht auf der Koagulation der dispergierten Teilchen zu zunehmend größeren Partikeln und führt somit zu zunehmenden Sinkgeschwindigkeiten während der Sedimentation. Ursache dieser Koagulation ist die Beschaffenheit der Oberflächen der Teilchen und der Einfluss des Dispersionsmediums auf diese. Die feinen Partikel haben infolge der an der Oberfläche vorhandenen freien Valenzen ein großes Bestreben unter Energieabgabe in einen oberflächenärmeren Zustand überzugehen. Anziehende Kraft zur Koagulierung der Teilchen ist die Van der Waals Kraft. Auch durch ballistische Bewegungen können einzelne Partikel einander so

nahe kommen, dass bei geeigneter chemischer Beschaffenheit der Oberflächen chemische Bindungen zwischen den Teilchen zu größeren Aggregaten führen. Die anziehenden Kräfte machen eine kolloide Lösung instabil und würden ohne Gegenkräfte zu einer sofortigen Ausfällung der Partikel in größeren Flocken führen. Abstoßende Kräfte, die einer Koagulation entgegenwirken, sind die elektrostatische und die sterische Repulsion.

Die elektrostatische Repulsion resultiert aus den gleichnamigen Ladungen welche die Oberflächen der einzelnen Partikel tragen. Das Oberflächenpotential bestimmt die Geschwindigkeit der Koagulation. Je stärker die Ladung ausgeprägt ist, umso langsamer koagulieren die Teilchen.

Die Aufladung kann z.B. durch Adsorption von Wasserstoff-Ionen oder von Hydroxid-Ionen bei wässrigen Lösungen entstehen. Solche „hydrophoben“ Kolloide lassen sich leicht durch „Entladen“ der Partiktoberflächen z.B. durch Zusatz von gegensinnig geladenen Fremdionen destabilisieren und flocken dann aus. Bei hydrophilen Kolloiden wirkt weniger die elektrostatische Aufladung als vielmehr die Umhüllung der Partikel mit Wassermolekülen stabilisierend.

Die Ethanoldispersionen zeigen nun folgendes Sedimentationsverhalten:

Die Proben **a-h** weisen aufgrund des amphiphilen Charakters von Ethanol eine ähnliche Sedimentationsgeschwindigkeit auf.

Die Proben **b, e, g** und **h** zeigen eine große Rückdiffusion (helle Bereiche über der Sedimentationsfront). Hier sind die anziehenden Wechselwirkungen der Partikel wahrscheinlich geringer.

Die nach 48h erhaltenen Sedimente weisen mit Ausnahme von Probe **c** ähnliche Schichtdicken auf, das Sediment von Probe **e** hat dabei das geringste Volumen. Probe **i** bildet bei diesem Sedimentationsprozess eine deutliche Ausnahme, nach 4h sind schon alle Partikel sedimentiert. Der Grund für diesen Sonderfall ist spekulativ: Von Pyridinen ist bekannt, dass sie in verschiedenen Lösemitteln oft „Stapel“-förmige Oligomere (über aromatische π-Wechselwirkungen) ausbilden.

Die Toluoldispersionen zeigen folgendes Sedimentationsverhalten:

Die relativ hydrophilen Proben **a**, **b** und **d** sowie die perfluorierte Probe **c** sind schon nach 1h vollständig sedimentiert. Dabei zeigt sich eine sehr große Schichtdicke des Sediments. Dieser Sachverhalt ist auf die starke Koagulation der Partikel zurückzuführen. Die Interaktion ist so groß, dass sie sich im Sediment nicht mehr umorientieren können, und so ein sehr voluminöser Feststoff entsteht.

Demgegenüber zeigen die hydrophoben Proben **e-i** eine viel langsamere Sedimentationsgeschwindigkeit. Auch eine Rückdiffusion ist deutlich erkennbar, diese ist bei Probe **e** am meisten ausgeprägt. Die Sedimente sind dementsprechend viel dichter gepackt, die mit MEMO ummantelte Probe **e** zeigt wiederum das geringste Volumen.

Die Wasserdispersionen zeigen folgendes Sedimentationsverhalten:

Die hydrophoben Proben **c**, **e**, **f**, **g**, und **h** ließen sich trotz Behandlung im Ultraschallbad nicht dispergieren, sie schwammen vielmehr auf der Wasseroberfläche.

Probe **i** ließ sich zwar vom Wasser benetzen, allerdings war der gesamte Feststoff schon nach ein paar Minuten sedimentiert.

Die hydrophilen Proben **a**, **b** und **d** zeigten ein ähnliches Sedimentationsverhalten wie in Ethanol.

Die unterschiedlichen Flüssigkeitsstände der einzelnen Küvetten resultieren höchstwahrscheinlich aus Undichtigkeiten der abdeckenden Klebefolie und sind weniger auf den Sedimentationsprozess zurückzuführen.

Durch die Wahl von Dispersionsmedium sowie der Oberflächencharakteristik der Partikel lassen sich also die verschiedensten Sedimentationsverhalten einstellen. In Hinblick auf Kristallisierungsprozesse durch die Sedimentation hat sich dabei gezeigt, dass insbesondere Systeme, welche eine starke Rückdiffusion aufweisen, zu einer hohen Packungsdichte im Sediment führen. Dies ist plausibel, da die Partikel durch schwache Wechselwirkungen untereinander immer wieder die Möglichkeit haben sich umzuorientieren, um den „besten“ Gitterplatz zu besetzen. Für die Ethanoldispersion zeigten die hydrophilen Proben **a** und **b** (durch elektrostatische Repulsion) besonders aber die hydrophoben Proben **e**, **g** und **h** (durch sterische Repulsion) eine

ausgeprägte Rückdiffusion. Bei den Toluoldispersionen war dies nur bei den hydrophoben Proben e-i der Fall, hier kann eine elektrostatische Repulsion durch Protopolyse der Silanolgruppen erwartungsgemäß nicht stattfinden. Entsprechend der Packungsdichte im Sediment zeigt dabei die mit MEMO ummantelte Probe e die stärkste Rückdiffusion.

Neben dem positiven Sedimentationsverhalten der hydrophoben Proben ergibt sich noch eine interessante Möglichkeit, deren Sedimente zu stabilisieren. Der Einbau der Kristalle in eine Kunststoffmatrix. Die Abb. 3.11 zeigt zwei Kugelsedimente welche in dem Kunststoff LR White eingebaut wurden. Dies ist ein schnellhärtender Kunststoff auf Methacrylatbasis, welcher bei 50°C polymerisiert. Das Dispergieren der Kristalle ist dabei keineswegs nur oberflächlich, sondern das Material wird durch das Methacrylat vollständig durchdrungen (bei dem Vorgang bilden sich Luftblaschen, zudem ändert sich die Opaleszenz des Materials).

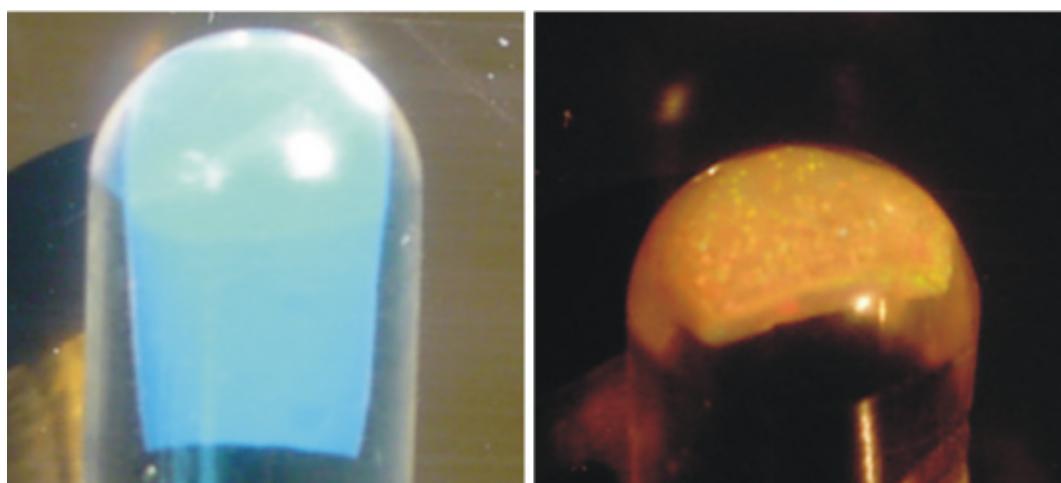


Abb. 3.11 inverse Opale der Proben 64h (links) und 11 (rechts) in LR White

Hierbei handelt es sich bei der linken Probe um mit nPropyltrimethoxysilan (Probe 64h,  $R_h = 110\text{nm}$ ), bei der rechten Probe um mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (Probe 11,  $R_h = 165\text{nm}$ ) beschichteten SiO<sub>2</sub>-Kugeln. Die Kristalle sind in einer Ethanoldispersion gewachsen und sehr langsam (ca. 8 Monate) getrocknet. Anschließend wurden die Proben vorsichtig in dem Kunststoff dispergiert und bei 60°C ausgehärtet. Hierbei handelt es sich um inverse Opale, d.h. die Brechzahl der Kunststoffmatrix (ca.  $n = 1,5$ ) ist größer als die optische Dichte der Kugeln (ca.  $n = 1,46$ ).

### 3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die in Kapitel 3.4 und 3.5 beschriebenen, mit Farbstoffen modifizierten bzw. Übergangsmetall modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikel werden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Hierzu werden die Proben in einem entsprechenden Lösemittel dispergiert. Aufgrund des Brechzahlunterschiedes von Lösemittel und Probe ist es nötig, ein isorefraktives Dispersionsmedium zu finden, um den Streuanteil der Absorptionskurven zu minimieren. Der Brechungsindex der hergestellten SiO<sub>2</sub>-Proben liegt im Bereich zwischen 1,4 und 1,5. Dieser variiert leicht je nach Kugelprobe aufgrund der unterschiedlichen Partikeldurchmesser und Dichteschwankungen. Zudem ist die Brechzahl und damit auch die Streuintensität abhängig von der Wellenlänge.

Im Folgenden wird eine Versuchsreihe angesetzt, bei der eine reine SiO<sub>2</sub>-Probe (Probe 124) in einer Mischung aus Ethanol ( $n = 1,359$ ) und Benzylalkohol ( $n = 1,538$ ) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen dispergiert wird und das entsprechende Streuverhalten UV/Vis-spektroskopisch untersucht wird. Der Radius der SiO<sub>2</sub>-Partikel beträgt  $R_h = 225\text{nm}$ .

Das System Ethanol/Benzylalkohol zeigt nahezu ideales Mischungsverhalten, es ist somit davon auszugehen, dass sich ein Volumeneffekt auf die Streukurven kaum auswirkt. Abb. 3.12 zeigt die korrigierten Spektren des Streuverhaltens der SiO<sub>2</sub>-Probe in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (und damit vom Brechungsindex) sowie von der Wellenlänge.

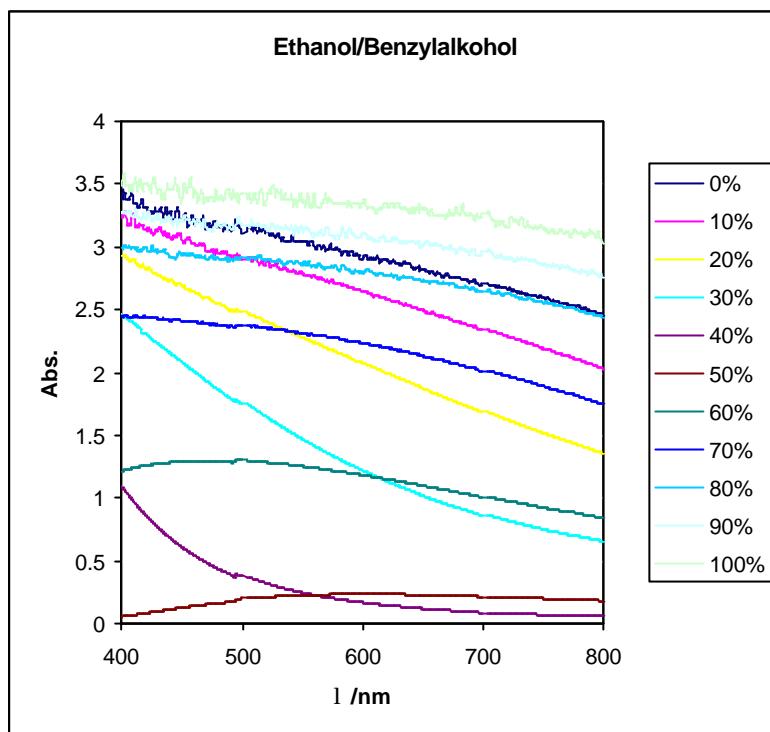


Abb. 3.12 Streuverhalten von Probe 124 in Ethanol/Benzylalkohol Gemischen (%Ethanol)

Die gleiche Messung wurde in einem Gemisch von Ethanol und Toluol ( $n = 1,496$ ) durchgeführt (Abb. 3.13)

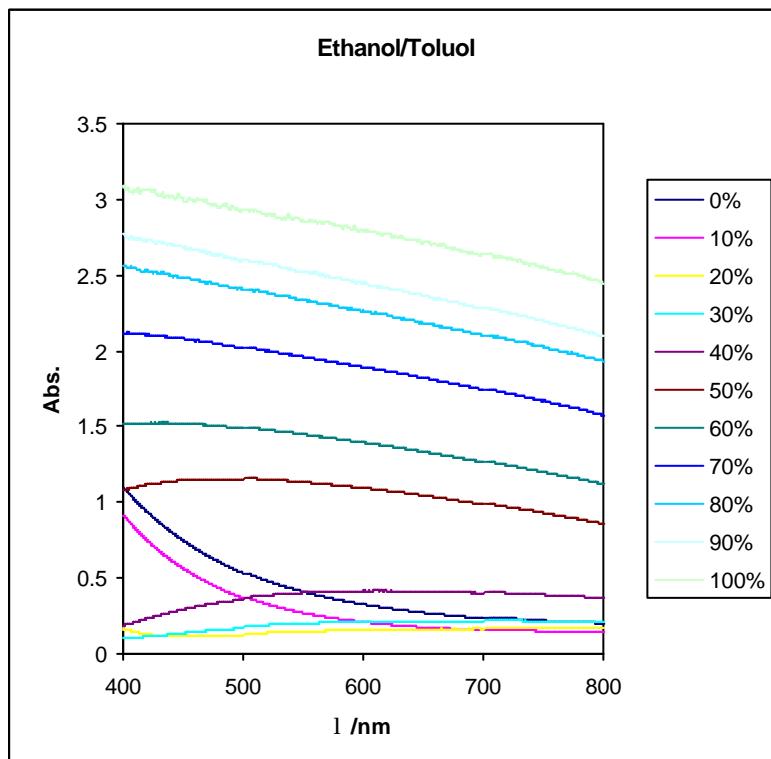


Abb. 3.13 Streuverhalten von Probe 124 in Ethanol/Toluol Gemischen (%Ethanol)

Wie man sieht, wird die Streuintensität bei Zunahme des Benzylalkohol- bzw. Toluol-Gehaltes geringer, durchläuft dabei ein Minimum und steigt bei größeren Brechungsindices wieder an. Auffällig sind hierbei die unterschiedlichen Kurvenverläufe bei Inversion der Brechzahl, d.h. bei einer höheren optischen Dichte des Dispersionsmediums. Im Streuminimum (ca. 45% bei Ethanol/Benzylalkohol, ca. 20% bei Ethanol/Toluol) ist die Wellenlängenabhängigkeit zudem sehr gering.

Trägt man nun die Streuintensität bei verschiedenen Wellenlängen gegen den Gehalt an Ethanol in Benzylalkohol (Abb. 3.14) bzw. in Toluol (Abb. 3.15) auf, so erhält man die unten angegebenen Kurven. Das Streuminimum liegt bei den Ethanol/Benzylalkohol Gemischen bei ca. 45% (Volumenprozent) Ethanol, dies entspricht einem Brechungsindex von  $n = 1,46$ . Bei den Ethanol/Toluol Gemischen liegt es je nach Wellenlänge im Bereich zwischen 10 und 25% Ethanol, dies entspricht einem Brechungsindex zwischen  $n = 1,46$  und  $n = 1,47$ . Es ist davon auszugehen, dass dieser Wert dem tatsächlichen Brechungsindex, zumindest aber der Brechzahl in den jeweiligen Gemischen, sehr nahe kommt. Zum Vergleich: der Brechungsindex von „makroskopischem“ SiO<sub>2</sub> liegt je nach Wellenlänge zwischen  $n = 1,57$  und  $n = 1,54$  (Quarz) [61].

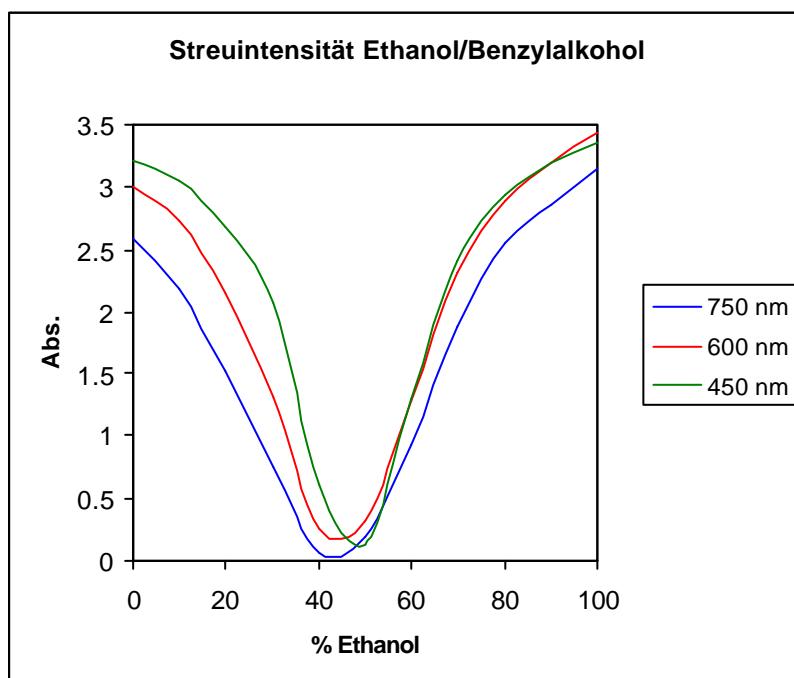


Abb. 3.14 Streuintensität von Probe 124 in Abhängigkeit des Ethanol/Benzylalkohol Gehaltes

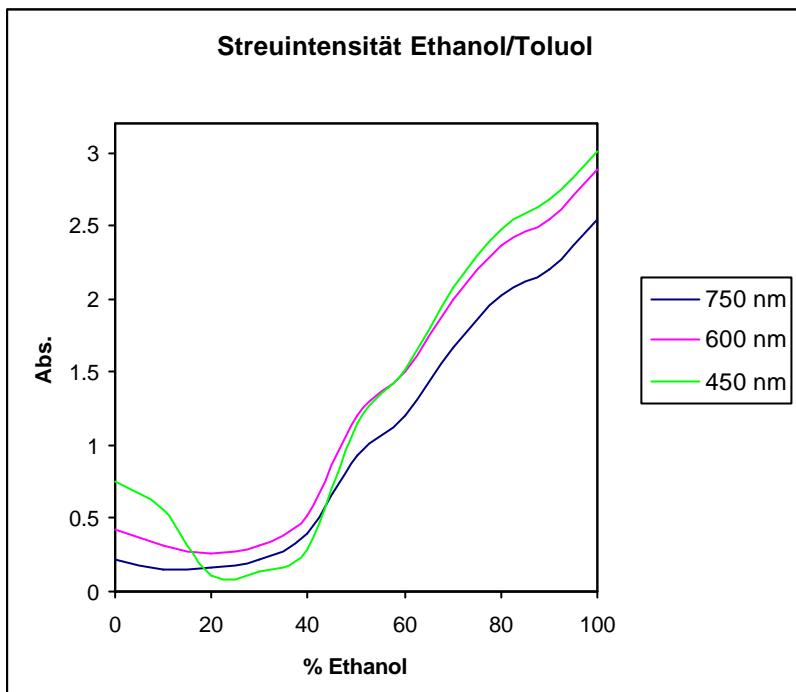


Abb. 3.15 Streuintensität von Probe 124 in Abhängigkeit des Ethanol/Toluol Gehaltes

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der folgenden Kapitel werden, soweit nicht anders genannt, in einem Gemisch aus 45% Ethanol und 55% Benzylalkohol ( $n = 1,46$ ) durchgeführt.

## 3.4 Einbau von Farbstoffen

### 3.4.1 Allgemeines

Die Funktionalisierung der Partikel mit organischen Farbstoffen kann prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

- a) Adsorption von geeigneten Farbstoffen in oder an die Oxid-Matrix [62], für gute Wechselwirkungen sollten die Farbstoffe möglichst polare Gruppen (z.B. Carbonsäuren, Alkohole, etc.) enthalten
- b) Chemische Kupplung der Farbstoffe an funktionalisierte Partikel [63, 102]
- c) Kupplung bzw. Einbau von geeigneten Farbstoffen mit Sol-Gel-Precursor

### 3.4.2 Adsorption

Die Variante (a) wurde mit verschiedenen Farbstoffen (Fluorescein, Eosin, Rhodamin B, Sudan 3) intensiv studiert. Alle vier Farbstoffe sind im Reaktionsmedium (Ethanol, Ammoniak, Wasser) gut löslich und werden von diesem chemisch nicht zersetzt. So wurde jeweils eine Kugelsynthese (**AAV1**) in Gegenwart von 1 mol-% der entsprechenden Chromophore durchgeführt.

Zwar zeigten die SiO<sub>2</sub>-Partikel nach der Reaktion, wie auch die Reaktionslösung, eine intensive Färbung, nach mehrmaligem Waschen der Proben mit Ethanol konnten die Farbstoffe jedoch restlos von den Partikeln gespült werden.

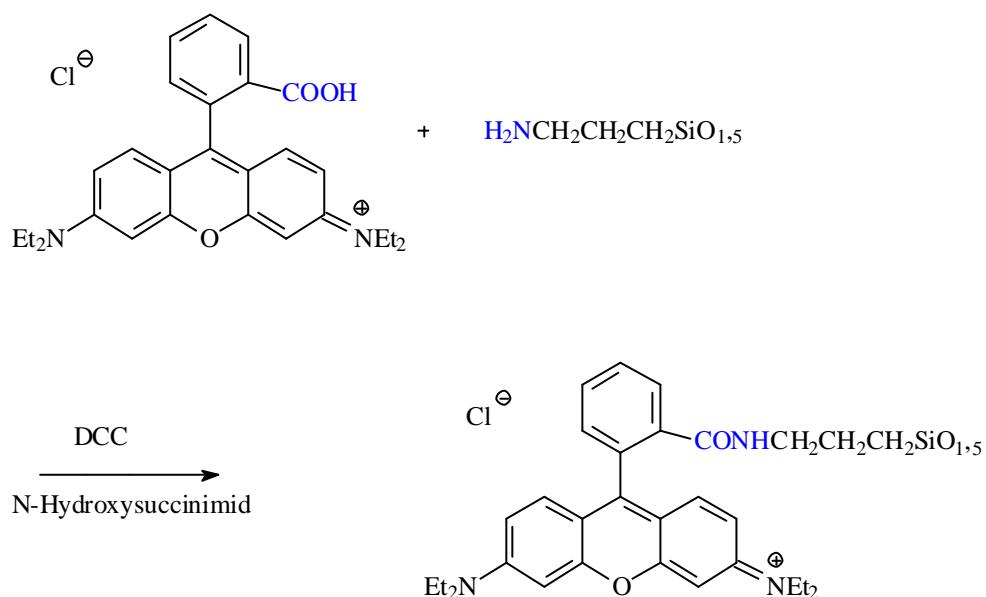
Der optische Eindruck wurde UV/Vis-spektroskopisch bestätigt: Es ist kein Farbstoff in den Proben vorhanden. Allerdings stört die Anwesenheit der Farbstoffe die Kugelsynthese bzw. die Partikelbildung auch nicht. Dies klingt trivial, es ist aber für viele Beispiele widerlegt. Insbesondere Additive, welche das elektrostatische Gefüge der Reaktionslösung beeinflussen (Ionen), wirken der monodispersen Partikelbildung entgegen.

Da die Partikel sowohl bei der Aufarbeitung, bei der Charakterisierung, wie auch bei einem späteren Sedimentationsprozess in organischen Solventien

dispergiert werden, gilt es, ein „Herauslösen“ des Farbstoffes zu verhindern. Der beschriebene Sachverhalt macht also ein anderes Vorgehen nötig:

### 3.4.3 Oberflächenkupplung mit Rhodamin B

Eine Erfolg versprechende Methode zur Farbstoffmodifizierung ist die chemische Kupplung geeigneter Farbstoffe an funktionalisierte Partikel (Variante (b)). Zu diesem Zweck wurde eine SiO<sub>2</sub>-Probe (Probe 19a) mit einer Ummantelung von 3-Aminopropyltrimethoxysilan versehen. Nach Trocknung der Partikel bei 60°C werden sie in Nitromethan dispergiert. Anschließend erfolgt eine chemische Kupplung der Aminofunktion mit der Carboxylgruppe des Rhodamin B durch die Amidierungsreagenzien Dicyclohexylcarbodiimid und N-Hydroxysuccinimid.



Die Reaktion findet in Nitromethan bei Raumtemperatur statt. Bei der anschließenden Aufarbeitung wird das überschüssige Rhodamin B durch Zentrifugieren und Redispergieren in Ethanol von den Partikeln getrennt. Zurück bleibt ein hellroter Feststoff der beim Dispergieren in einem isorefraktiven Lösemittel (EtOH/BzOH 45:55) intensiv rot erscheint. Die Synthese ist dem experimentellen Teil zu entnehmen. Abb. 3.16 illustriert das prinzipielle Kern/Schale Modell der so erhaltenen Probe 19b, der hydrodynamische Radius beträgt R<sub>h</sub> = 151nm.

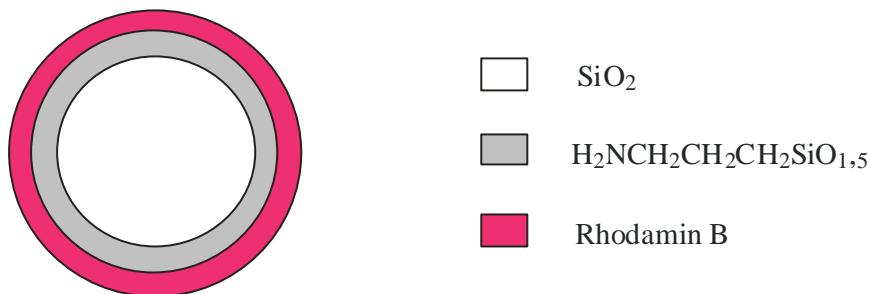


Abb. 3.16 Kern/Schale Modell von Probe 19b

Abb. 3.17 zeigt das UV/Vis-Spektrum von Probe 19b und einer Rhodamin B Lösung in einem Gemisch aus Ethanol/Benzylalkohol (45:55). Das Absorptionsmaximum von Rhodamin B liegt bei  $\lambda_{\max} = 560\text{nm}$ , dazu leicht bathochrom verschoben das Maximum von Probe 19b bei  $\lambda_{\max} = 575\text{nm}$ . Zusätzlich erkennt man den relativ großen Streuanteil der Absorptionskurve, der dem  $\text{SiO}_2$  zugeordnet wird.

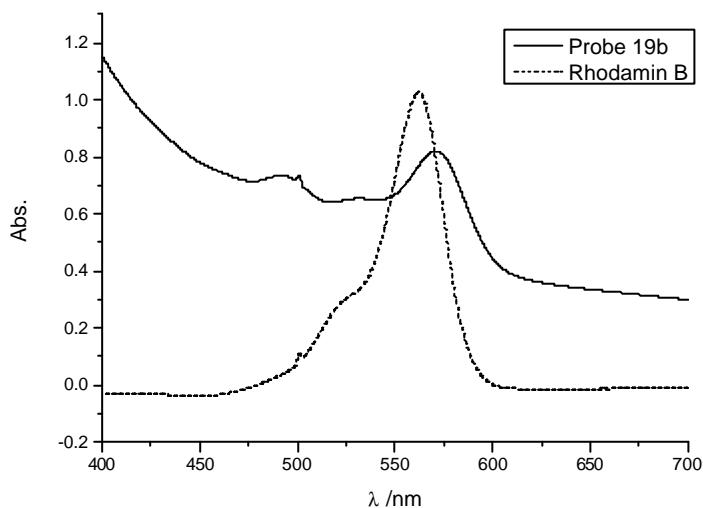


Abb. 3.17 UV/Vis-Spektrum von Probe 19b und Rhodamin B in Ethanol/Benzylalkohol (45:55)

Die tatsächliche Existenz der Amidgruppe lässt sich spektroskopisch (beispielsweise durch die Kernresonanz) aufgrund der geringen Konzentration nicht erfassen. Aus diesem Grund wurde das gleiche Verfahren in einer Blindprobe wiederholt. Bei Abwesenheit der Kupplungsreagenzien (DCC, N-Hydroxysuccinimid) ließ sich der Farbstoff wieder vollständig von der Probe herunter waschen.

Die Partikel sind wegen ihrer Größe sowohl für das menschliche Auge, wie auch lichtmikroskopisch nicht erfassbar. Die Auflösung von Lichtmikroskopen ist dabei durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts limitiert. Untersucht man eine verdünnte Dispersion von Nanopartikeln unter dem Lichtmikroskop, so sieht man jedoch trotzdem etwas: Ihre Streukegel (Abb. 3.18 links). Diese erscheinen etwa um den Faktor 10 gegenüber dem tatsächlichen Radius vergrößert.

Eine in der Lichtmikroskopie weit verbreitete Aufnahmetechnik ist die Fluoreszenzmikroskopie. Hierbei wird eine Probe mit einem Fluoreszenzfarbstoff behandelt und seitlich bestrahlt. Die nun fluoreszierende Probe liefert jetzt ihre eigene Lichtquelle. Auf diese Weise lässt sich die Bildschärfe erheblich verbessern. Abb. 3.18 rechts zeigt eine solche Aufnahme der Kugelprobe 19b. Gut zu erkennen ist der fluoreszierende Farbstoff Rhodamin B, eine höhere Bildschärfe sowie ein größerer Kontrast.

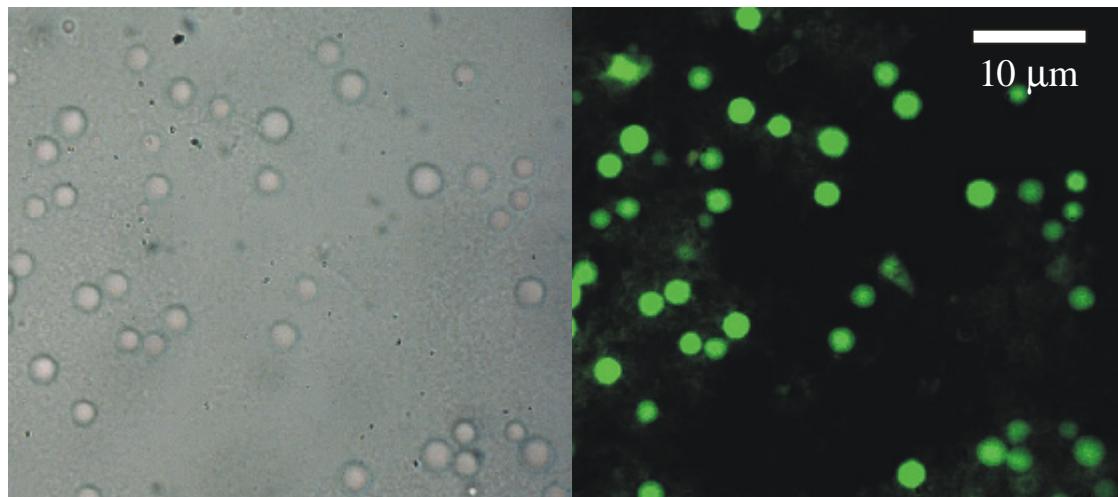


Abb. 3.18 Lichtmikroskopische (links) und Fluoreszenzmikroskopische (rechts) Aufnahme von Probe 19b

Beide Aufnahmen wurden auf einem Objektträger mit Deckglas in einer Ethanol-Dispersion kurz hintereinander gemacht, es handelt sich also um dieselben Kugeln.

Das oben beschriebene Verfahren der Oberflächenmodifizierung funktioniert mit Rhodamin B auch auf einem zweiten Syntheseweg.

Dazu wird die Amidierungsreaktion nicht mit den Amino-funktionalisierten Partikeln durchgeführt, sondern zuerst mit dem entsprechenden Monomeren 3-Amino-propyltrimethoxysilan. Nach Entfernen des Lösemittels wird nun eine Cokondensation gemäß **AAV1** mit einem SiO<sub>2</sub>-Kugelansatz (Probe 49) durchgeführt. Nach Aufarbeitung ist wiederum noch Farbstoff auf den Kugeln vorhanden. Die genaue Synthese ist dem experimentellen Teil zu entnehmen. Analog wurde eine Blindprobe ohne Kupplungsreagenzien durchgeführt, diese viel negativ aus. Es ist somit davon auszugehen, dass eine chemische Bindung an den Partikeln vorliegt. Abb. 3.19 zeigt das UV/Vis-Spektrum von Kugelprobe 49, im Vergleich dazu auch das von reinem Rhodamin B in Ethanol/Benzylalkohol (45:55). Der hydrodynamische Radius beträgt  $R_h = 146\text{nm}$ . Wiederum leicht bathochrom verschoben ist das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max} = 570\text{nm}$  des Chromophors zu erkennen. Der Streuanteil des SiO<sub>2</sub> fällt in diesem Fall weit höher aus. Dies kann zum einen an einem geringeren Farbstoffgehalt liegen, zum anderen aber auch durch den unterschiedlichen Partikelradius sowie durch ein anderes Dispersionsverhalten begründet sein.

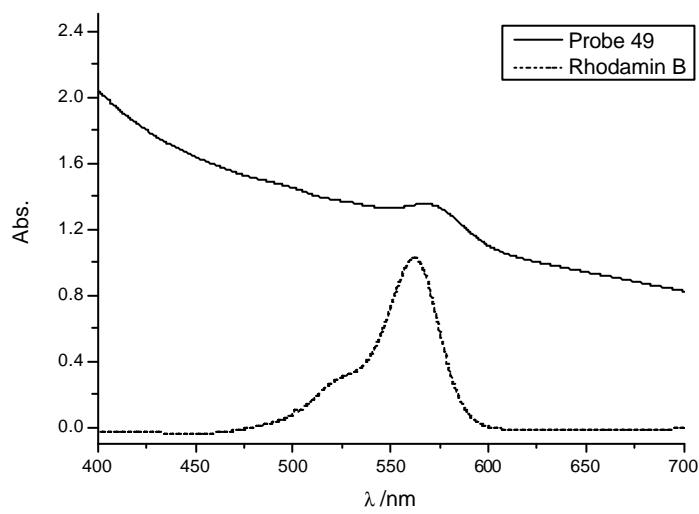


Abb. 3.19 UV/Vis-Spektrum von Probe 49 und Rhodamin B in Ethanol/Benzylalkohol (45:55)

Die nachstehende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten der Proben 19a (Amino-funktionalisiert), 19b und 49 (Rhodamin B-funktionalisiert).

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
19a	TEOS + APS	119	135		0.88	1.02
19b	TEOS + APS + Rhodamin B	123	151	150	0.81	1.06
49	TEOS + RhB-APS	118	146		0.81	1.03

Die Vermessung von Farbstoffen ist in der Lichtstreuung insofern problematisch, als dass es neben der Streuung auch zu absorptiven Effekten kommen kann. Die Wellenlänge des hier verwendeten Lasers (532nm) liegt innerhalb der Absorptionsbande des Chromophors. Der relative Größenunterschied der hydrodynamischen Radien ( $R_h$ (DLS)) von Probe 19a und 19b deutet diese Problematik an, allerdings wird die Partikelgröße von Probe 19b sowohl durch die SLS ( $R_h$ (SLS)), wie auch durch die Elektronenmikroskopie bestätigt.

Es sei noch anzumerken, dass die Kugelarten 19b und 49 seit über 2 Jahren in einer Ethanol-Lösung gelagert werden. Hierbei kam es bis jetzt noch zu keiner erkennbaren Entfärbung der Partikel bzw. einem Herauslösen des Farbstoffes.

### 3.4.4 Oberflächenkupplung mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan

Eine sehr einfache Methode zur Oberflächenmodifizierung von SiO<sub>2</sub> Partikeln mit Farbstoffen ist die nachträgliche Aufkondensation von Chromophoren, welche eine polykondensierbare funktionelle Gruppe tragen (Variante (c)). Dies ist bei 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan (DPAPS) der Fall. Nach Herstellung eines Kugelansatzes (Probe 13) wird eine ethanolische Farbstofflösung gemäß **AAV1** zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach Aufarbeitung erhält man ein intensiv gelb gefärbtes Pulver, Abb. 3.20 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

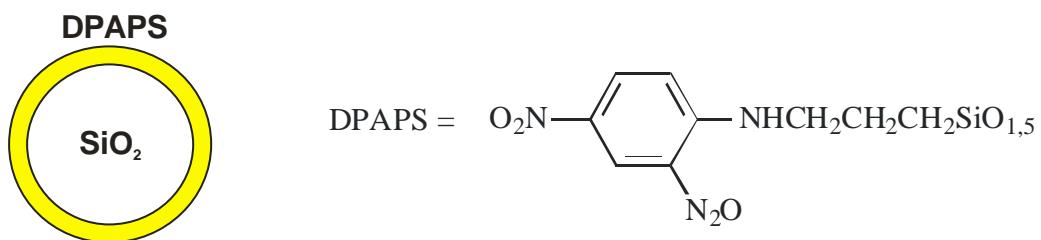


Abb. 3.20 Oberflächenkupplung mit DPAPS

Die nachstehende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten von Probe 13.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
13	TEOS + DPAPS	143	165	162	0.86	1.02

Die Partikelradien aus der DLS und SLS zeigen wiederum eine gute Übereinstimmung.

Abb. 3.21 zeigt das UV/Vis-Spektrum von Probe 13 und, zum Vergleich, vom Monomer 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan. DPAPS liefert im angegebenen Wellenlängenbereich zwei Absorptionsbanden bei ca.  $\lambda_{\max} = 350\text{nm}$  und  $\lambda = 400\text{nm}$ . Diese finden sich bei Probe 13 bei  $\lambda_{\max} = 360\text{nm}$  und  $\lambda = 425\text{nm}$  rot verschoben wieder. Auffällig ist, neben einem gewissen Streuanteil der Kurve, die relative Signalverbreiterung bei der Probe, sowie die unterschiedlichen Intensitäten zwischen der kurz- und langwelligen Absorptionsbande. Auf diese Effekte wird in Kapitel 3.4.5 näher eingegangen.

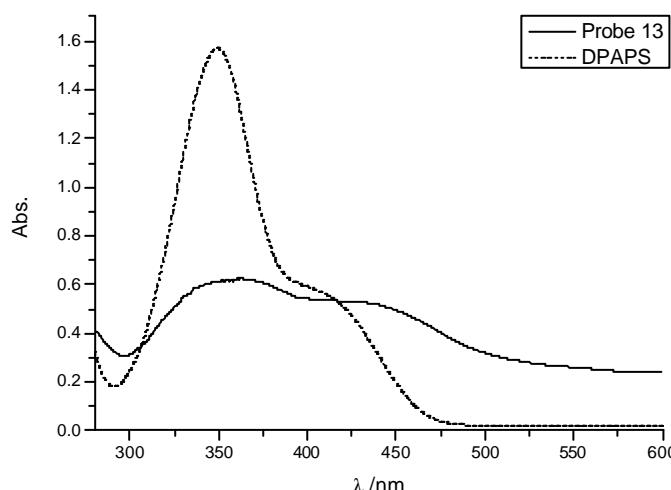


Abb. 3.21 UV/Vis-Spektrum von Probe 13 und 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan (DPAPS) in Toluol

### 3.4.5 Core/Shell-Systeme mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan

Ein anderer Aspekt zur Modifizierung mit Farbstoffen ist die Polykondensation dieser während der Kugelsynthese. Trägt der entsprechende Farbstoff bereits einen Sol-Gel-Precursor, kann er analog zu Tetraethylorthosilikat in das Netzwerk eingebaut werden. Wichtig ist hierbei, dass er eine ähnliche Kondensationsgeschwindigkeit aufweist, zudem darf er die Partikelbildung während der Synthese nicht stören bzw. stark beeinflussen. Der Farbstoff DPAPS besitzt diese Eigenschaften, die Triethoxysilyl-Gruppe ist ebenso wie TEOS in der Lage ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden.

Bei den Proben 14 (50% TEOS : 50% DPAPS) und 16 (90% TEOS : 10% DPAPS) wurde jeweils ein Gemisch aus TEOS und DPAPS während der Kugelsynthese eingesetzt. Nach erfolgter Reaktion wurden die Partikel mit weiterem Farbstoff beschichtet um die Oberfläche zu versiegeln. Dies ist nötig, da die reinen SiO<sub>2</sub>/DPAPS-Kerne nach Aufarbeitung nur noch schwer dispergierbar sind, und dadurch die Vermessung durch die Lichtreuung sehr erschwert wird. Abb. 3.22 zeigt den schematischen Aufbau, die nachfolgende Tabelle die lichtstreuexperimentellen Daten.

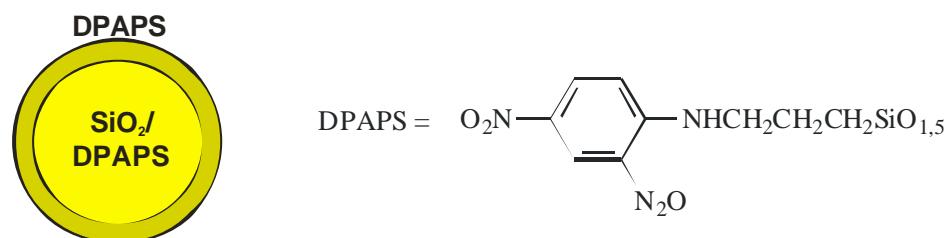


Abb. 3.22 Polykondensation mit DPAPS/TEOS-Gemischen

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
14	TEOS/DPAPS + DPAPS	83	99		0.84	1.06
16	TEOS/DPAPS + DPAPS	135	145	162	0.93	1.03

Abb. 3.23 zeigt die UV/Vis-Spektren der Proben 14 und 16, im Vergleich dazu auch vom Monomer DPAPS in Toluol. Zu erkennen sind wiederum beide Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\max} = 360\text{nm}$  und  $\lambda = 460\text{nm}$  (Probe 14) sowie bei  $\lambda_{\max} = 340\text{nm}$  und  $\lambda = 425\text{nm}$  (Probe 16). Die absoluten Intensitäten der Proben

untereinander sind dabei aufgrund von verschiedenen Konzentrationen nicht vergleichbar, sehr wohl aber die Intensitätsverhältnisse zwischen Streuanteil und tatsächlicher Absorption. Die Probe 14 mit dem weit höheren Farbstoffanteil zeigt dabei ein viel stärkeres Streuverhalten in Relation zu den Absorptionsbanden. Aufgrund der geringeren Partikelgröße wäre jedoch eine relativ kleinere Streuintensität zu erwarten. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die optische Dichte der Probe vergrößert hat, und zwar nicht nur im Wellenlängenbereich der Absorption.

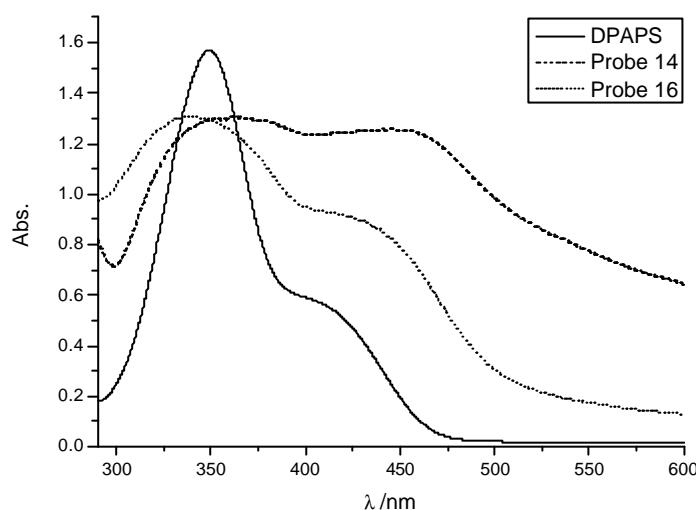


Abb. 3.23 UV/Vis-Spektrum von Probe 14 und 16 sowie 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan (DPAPS) in Toluol

Weiterhin erkennt man eine starke Rotverschiebung sowie Intensitätserhöhung der längerwelligen Absorptionsbande bei größerem Farbstoffanteil. Diese Effekte lassen sich, wie nachfolgend noch gezeigt wird, ebenfalls auf eine höhere Brechzahl zurückführen, allerdings können für die Rotverschiebung solvatochrome Einflüsse (Verschiebung von Absorptionsbanden durch unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Dispersionsmedium) nicht ausgeschlossen werden.

Die oben angesprochene schlechte Dispergierbarkeit der SiO<sub>2</sub>/DPAPS-Mischproben legt den Versuch nahe, die Partikeloberfläche weiter zu behandeln. Zu diesem Zweck wurde bei einer SiO<sub>2</sub>/DPAPS-Mischprobe (Probe 129a) eine nachträgliche Aufkondensation mit TEOS (Probe 129b)

durchgeführt. Anschließend erfolgte noch eine Oberflächenbeschichtung mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (Probe 129c). Partikel mit dieser Ummantelung zeigen ein gutes Dispersionsverhalten in organischen Solventien (siehe Kapitel 3.2). Die Synthese ist dem experimentellen Teil zu entnehmen. Abb. 3.24 illustriert das Core/Shell-Design der Probe 129c, die nachfolgende Tabelle die lichtstreuexperimentellen Daten von Probe 129a und 129c.

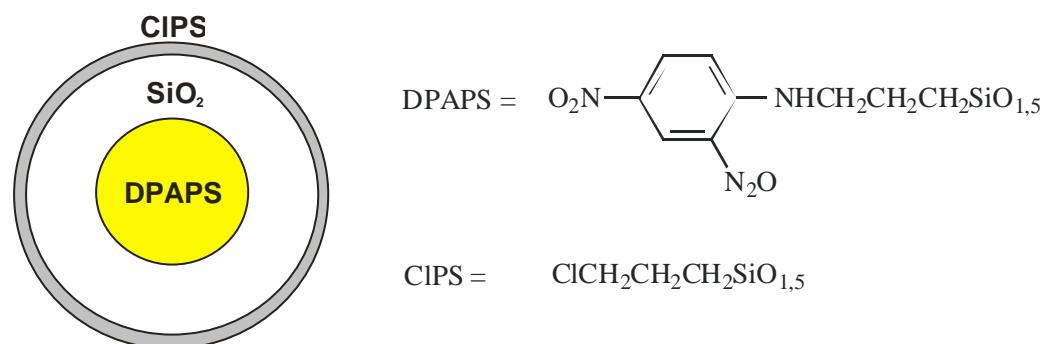


Abb. 3.24 Core/Shell System der Probe 129c

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
129a	TEOS/DPAPS	155	170		0.91	1.08
129b	129a + TEOS					
129c	129b + CIPS	169	190	198	0.85	1.08

Der partikuläre Charakter ist auch in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (Abb. 3.25). Die erkennbaren Versetzungen in den Aufnahmen sind durch Störungen bei der Bilddigitalisierung verursacht.

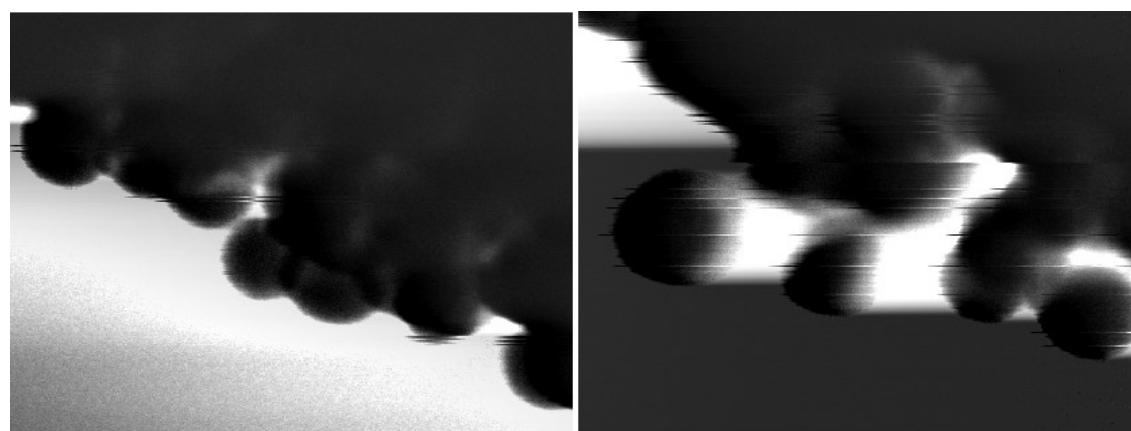


Abb. 3.25 STEM Aufnahmen der Proben 129a (links) und 129c (rechts), die Bildbreite entspricht 2 nm

Die UV/Vis-spektroskopischen Aufnahmen der Proben 129a und 129c sind in Abb. 3.26 dargestellt. Der Streuanteil der Probe 129c nimmt erwartungsgemäß gegenüber der Absorption aufgrund der Partikelgröße leicht zu. Zudem kommt es bei Probe 129c ( $\lambda = 460\text{nm}$ ) zu einer stärkeren Rotverschiebung der zweiten Absorptionsbande als bei Probe 129a ( $\lambda = 430\text{nm}$ ). Die Bandbreite der Signale erhöht sich ebenfalls.

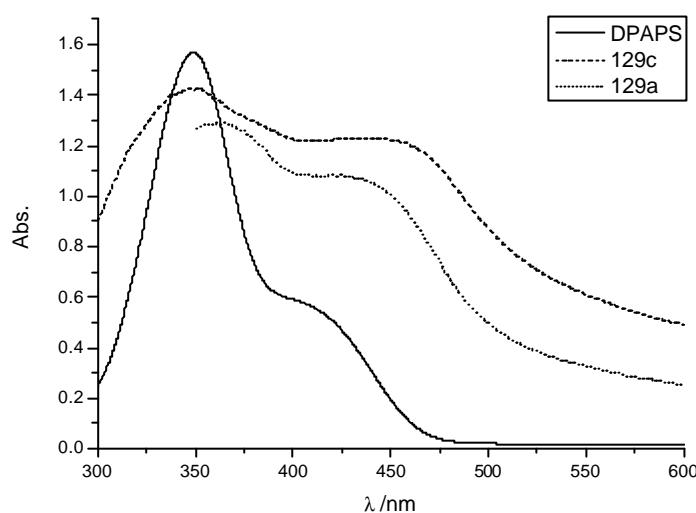


Abb. 3.26 UV/Vis-Spektrum von Probe 129a, 129c und 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan (DPAPS) in Toluol

Bei den mit Farbstoff modifizierten Partikeln ist die Fragestellung nun sehr interessant, inwieweit sich der Brechungsindex der Proben gegenüber reinen SiO<sub>2</sub>-Kugeln ändert. Dabei ist zu beachten, dass die optische Dichte stark von der Wellenlänge abhängt. Zu unterscheiden ist der Fall, dass eine Absorption stattfindet, sowie der Fall, dass das Licht im Material lediglich gebeugt wird.

Zur Untersuchung wurde deshalb eine Messreihe mit Probe 129a gemäß dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren angesetzt. Abb. 3.27 zeigt das Streu- bzw. Absorptionsverhalten in Abhängigkeit der Wellenlänge sowie des Ethanolgehaltes in Ethanol/Benzylalkohol-Gemischen. Das Dispersionsmedium umfasst dabei einen Bereich des Brechungsindexes zwischen  $n = 1,359$  (100% Ethanol) und  $n = 1,538$  (0% Ethanol). In Abb. 3.28 wiederum ist die Streuintensität bei drei verschiedenen Wellenlängen dargestellt.

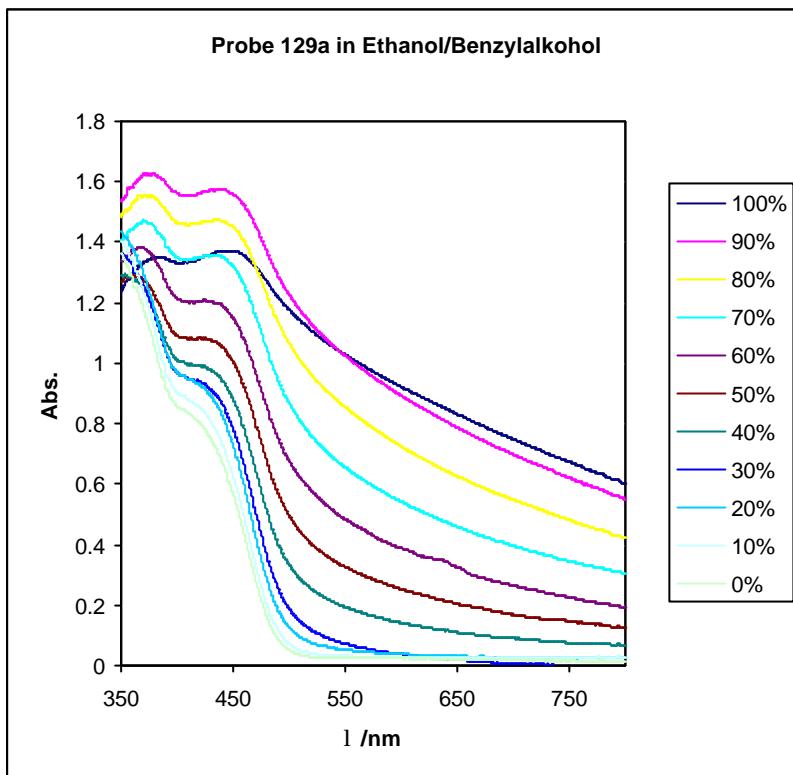


Abb. 3.27 Streu- bzw. Absorptionsverhalten von Probe 129a in Ethanol/Benzylalkohol Gemischen (%Ethanol)

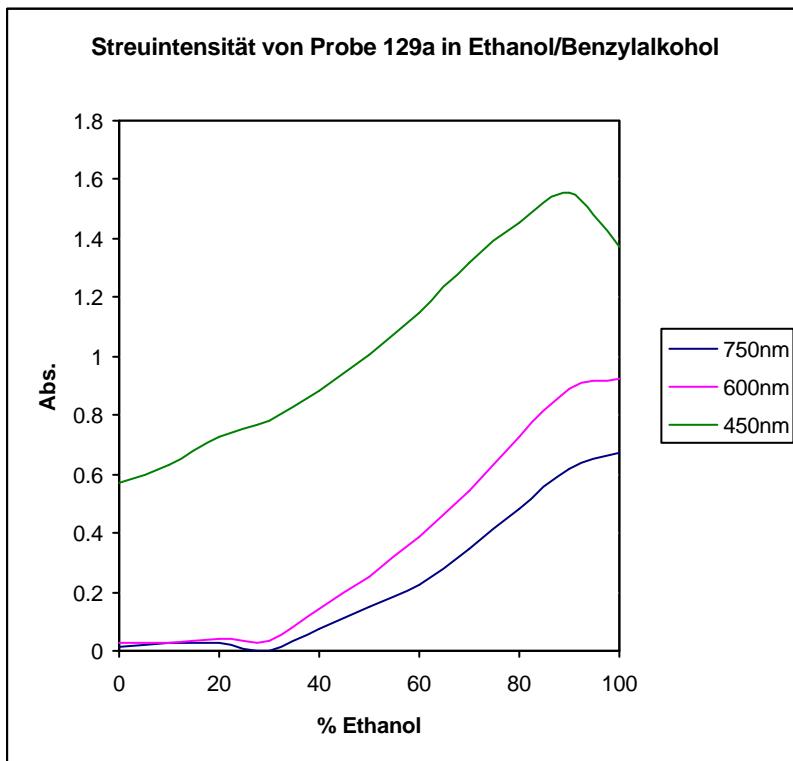
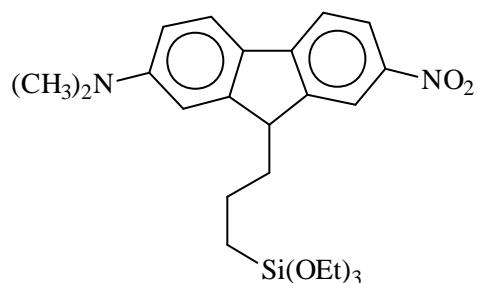


Abb. 3.28 Streuintensität von Probe 129a in Abhängigkeit des Ethanol/Benzylalkohol Gehaltes

Bei  $\lambda = 750\text{nm}$  bzw.  $\lambda = 600\text{nm}$  findet dabei nur Streuung, bei  $\lambda = 450\text{nm}$  zusätzlich eine deutliche Absorption statt. Bei den beiden Wellenlängen ohne Absorption lässt sich jeweils ein breites Minimum der Streuintensität zwischen 30% und 0% Ethanol ausmachen, dies entspricht einem Brechzahlbereich zwischen  $n = 1,484$  und  $n = 1,538$ . Die 450nm-Kurve, bei der zusätzlich Absorption stattfindet, ist zu größeren Brechzahlen des Dispersionsmediums monoton fallend. In dem messbaren Bereich wird der isorefraktive Fall also noch nicht erreicht. Im Vergleich zu reinen SiO<sub>2</sub>-Partikeln ( $n = 1,46$ ) hat sich die optische Dichte also über den vermessenen optischen Spektralbereich deutlich erhöht. Für die Wellenlängen, bei denen Absorption stattfindet, ist der Brechungsindex erwartungsgemäß noch um einiges höher.

### 3.4.6 Oberflächenkupplung mit 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan

Das sehr erfolgreiche Verfahren der Kupplung von Farbstoffen mit Sol-Gel-Precursor sollte nun auf Chromophore, welche in einem anderen Spektralbereich aktiv sind, übertragen werden. Leider ist DPAPS die einzige Verbindung dieser Art, die zu erschwinglichen Preisen erhältlich ist. Aus diesem Grund wurde eine entsprechende Verbindung synthetisiert (**8**).



(8)

Der Syntheseweg ist im nachfolgenden Kapitel 3.4.7 dokumentiert, die genaue Herstellung dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Bei 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan (**8**) (FLTMNOPS) handelt es sich, wie bei den meisten organischen Farbstoffen, um ein CT-Chromophor (charge-transfer). Dieser trägt mit der Triethoxysilyl-Gruppe einen polykondensierbaren Rest. Die Verbindung absorbiert im roten

Spektralbereich  $\lambda_{\max} = 430\text{nm}$ , zudem lässt sie sich zur Fluoreszenz anregen (Vergleiche experimenteller Teil).

Die Oberflächenkupplung mit FLTMNOPS erfolgt nach Herstellung eines Kugelansatzes (Probe 32), danach wird eine ethanolische Farbstofflösung gemäß **AAV1** zur Reaktionslösung hinzu getropft. Nach Aufarbeitung erhält man ein leicht orange gefärbtes Pulver, welches beim Dispergieren in einem isorefraktiven Medium (EtOH/BzOH 45:55) intensiv rot erscheint. Abb. 3.29 zeigt den prinzipiellen Aufbau, die nachfolgende Tabelle die lichtstreuexperimentellen Daten von Probe 32.

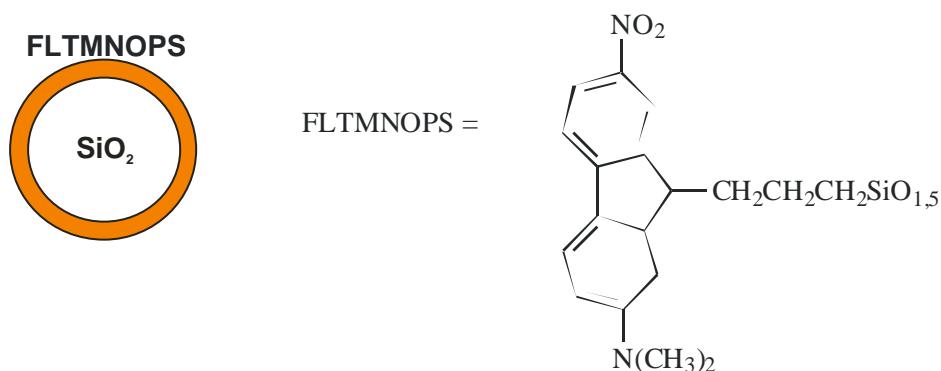


Abb. 3.29 Oberflächenkupplung mit FLTMNOPS

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
32	TEOS + FLTMNOPS	127	155	155	0.82	1.008

In Abb. 3.30 ist das UV/Vis-Spektrum der Probe 32 dargestellt, zusätzlich das der Vorläuferverbindung 9-Allyl-7-N,N-dimethylamino-2-nitrofluoren (**7**) (FLALNODM), vergleiche Kapitel 3.4.7. Die Messungen wurden in EtOH/BzOH 45:55 durchgeführt, die Absorptionsmaxima decken sich gut bei  $\lambda_{\max} = 430\text{nm}$ .

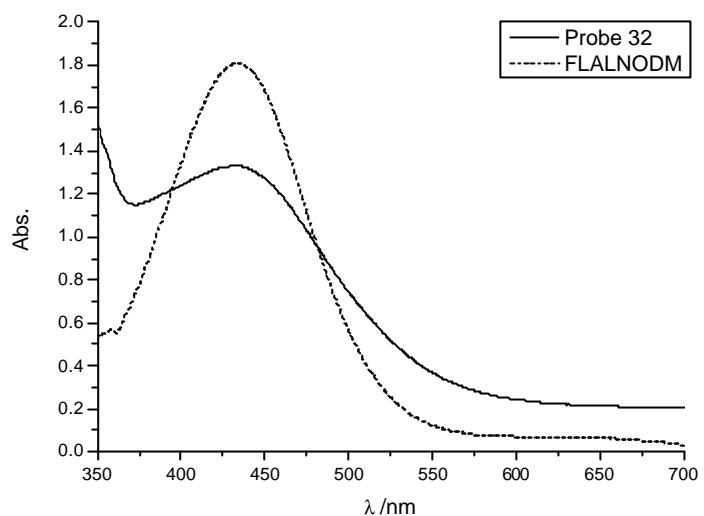


Abb. 3.30 UV/Vis-Spektrum von Probe 32 sowie von 9-Allyl-7-N,N-dimethylamino-2-nitrofluoren (**7**) in EtOH/BzOH 45:55

### 3.4.7 Synthese von 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan

Ausgehend von 2-Aminofluoren (**1**) musste eine geeignete Schutzgruppe für das Amin gefunden werden. Diese sollte zum einen eine kontrollierte Alkylierung in 9-Position zulassen, zum anderen eine nachfolgende selektive Nitrierung ermöglichen. Durch Überführung von (**1**) in 2-Trifluoracetamidofluoren (**2**) (a) kann man beiden Ansprüchen gerecht werden. In Abb. 3.31 wird der Syntheseweg dargestellt.

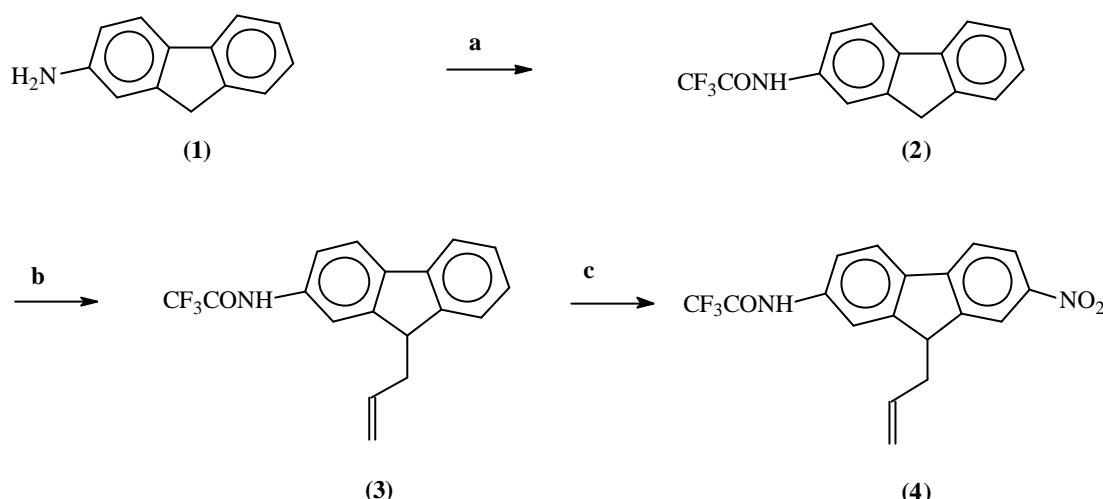


Abb. 3.31 selektive Einführung der Allyl- und der Nitro-Gruppe

**a** Trifluoressigsäure, Trifluoressigsäureanhydrid, RT

**b** THF, 1) *n*-Butli, 2) Allylbromid, -78°C

**c** Trifluoressigsäure, 65%ige Salpetersäure, 0°C

Bei der Acetylierung [64,65] (a) wird das 2-Aminofluoren (**1**) in Trifluoressigsäure gelöst und mit Trifluoressigsäureanhydrid umgesetzt. Dieses gelingt in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei der nachfolgenden Alkylierung (b) mit Allylbromid wird 2-Trifluoracetamidofluoren (**2**) bei -78°C zunächst mit zwei Äquivalenten *n*-Butyl-Lithium umgesetzt. Das erste Äquivalent deprotoniert die Amidgruppe, das zweite ein Proton in 9-Position (nach der Hälfte der Zugabe färbt sich die Lösung hellrot bis rosa). Es wurden hierbei Ausbeuten bis 93 % d. Th. an 9-Allyl-2-trifluoracetamidofluoren (**3**) erzielt, eine mehrfache Alkylierung tritt dabei nicht ein. Die anschließende Nitrierung (c) erfolgt in Anlehnung an [65,66]. Unter den dort geschilderten Bedingungen (45°C, Essigsäure,

Nitriersäure:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuss) entsteht jedoch hauptsächlich das zweifach-nitrierte Addukt 3,7-Dinitro-2-trifluoracetamidofluoren (**5**). Durch Einsetzen von reiner Salpetersäure in äquimolarer Menge (bei 0°C, Lösemittel: Trifluoressigsäure) kann fast selektiv in 7-Position nitriert werden. Die Ausbeute an 9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren (**4**) lag nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bei 70,8 % d. Th.

Die Hydrolyse des Trifluoracetamids (Abb. 3.32) (d) findet in heißer ethanolischer Lösung statt [66]. Nach Zugabe von 1%iger Natronlauge färbt das nun freie Amin die Lösung rot, der Umsatz ist weitgehend quantitativ (95,3 % d. Th.).

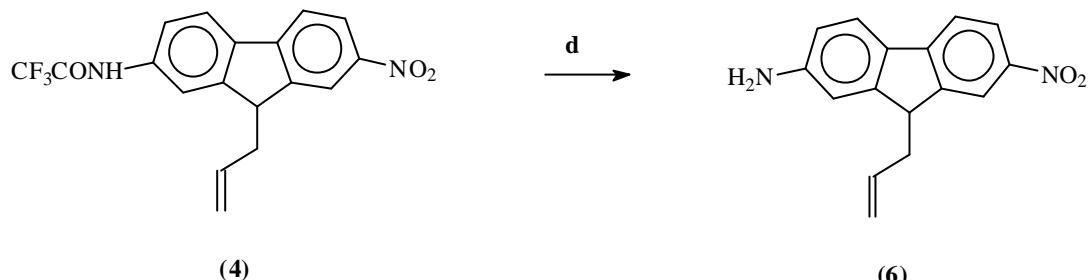


Abb. 3.32 Hydrolyse des Trifluoracetamids

**d Ethanol, 1%ige NaOH, Rückfluss**

Das nun freie Amin (**6**) ist für eine Hydrosilylierungsreaktion der Allylgruppe nicht geeignet, da die Wasserstoffatome an der Amino-Gruppe Nebenreaktionen hervorrufen (insbesondere findet Addition des Silans an den Stickstoff statt [67]). Aus diesem Grund wurde (**6**) zunächst methyliert (e) (Abb. 3.33).

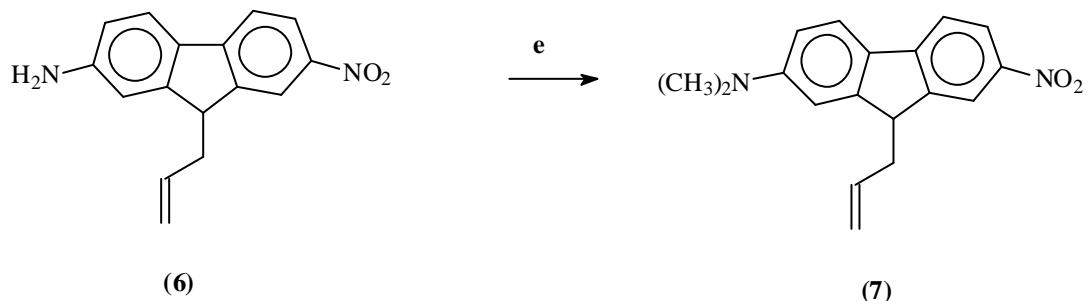


Abb. 3.33 Darstellung 9-Allyl-7-N,N-dimethylamino-2-nitrofluoren (7)

Während die Stufensynthese bis zur Hydrolyse (d) in recht hohen Ausbeuten verläuft (alle Ausbeuten liegen über 70% d. Th.), erweist sich die Methylierung (e) als außerordentlich schwierig. Diese wurde mit verschiedenen Alkylierungsmitteln ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [68,69], CH<sub>3</sub>I/Ag<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> [70], CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [71]) unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Variation des LSM, der Temperatur, des pH-Wertes). Zum Teil fand keine Reaktion statt, zum Teil nur in sehr geringen Ausbeuten. Unter schärferen Bedingungen wurden hauptsächlich, neben wenig Edukt, undefinierte Zersetzungprodukte gefunden. Beim Übergang zu größeren Ansätzen war nur die Umsetzung mit Trimethylphosphat reproduzierbar. Ein Grund für die Problematik ist, dass die Amino-Gruppe durch den elektronenziehenden Einfluss der Nitro-Funktion als Nucleophil nur begrenzt zur Verfügung steht.

Verschärft man die Reaktionsbedingungen, z.B. indem man stärker alkalisch arbeitet, so findet jedoch Zersetzung statt. Zudem kann in 9-Position ebenfalls deprotoniert werden, auch ein Einfluss der Allyl-Gruppe ist denkbar. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ansätze, die zum Produkt führen.

Edukte:	Reaktionsbedingungen:	Ausbeute:
3 mmol ( <b>6</b> ) 12 mmol CH <sub>3</sub> I	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> O, RT, 72h	17,2 % ( <b>7</b> )
1,4 mmol ( <b>6</b> ) 1,6 ml (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aceton, NaHCO <sub>3</sub> , Rückfluss, 4h	26 % ( <b>7</b> )
1,9 mmol ( <b>6</b> ) 0,5 ml CH <sub>3</sub> I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 160°C, 2h	24,4 % ( <b>7</b> )
8,5 mmol ( <b>6</b> ) 2 ml CH <sub>3</sub> I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 160°C, 3h	46,8 % ( <b>7</b> )

Die anschließende Kupplung von (7) wurde über eine Platin katalysierte Hydrosilylierungsreaktion [72] mit Triethoxysilan durchgeführt (f) (Abb. 3.34).

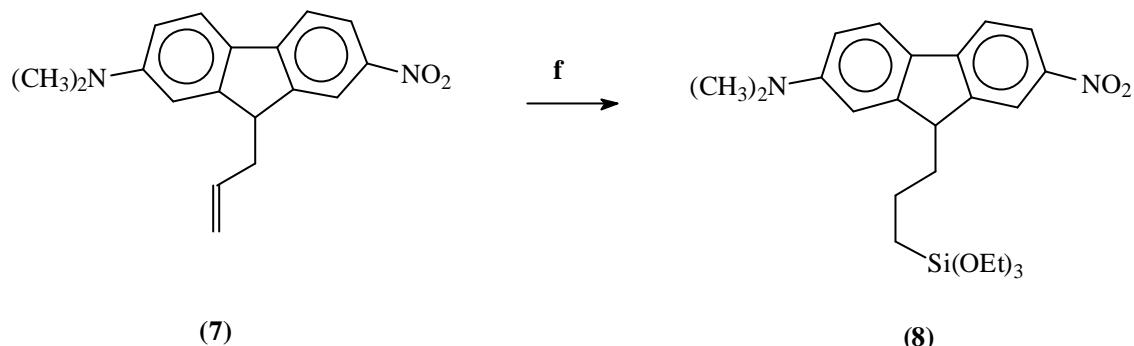


Abb. 3.34 Darstellung von 7-N,N-Dimethylamino-2-nitro-9-(3-triethoxysilyl)-propylfluoren (8)

**f** Toluol,  $\text{HSi(OEt)}_3$ , Karstedt-Kat, RT, 72 h

Der dafür notwendige Karstedt-Katalysator, Bis-(divinyltetramethyldisiloxo)-Platin, wurde in Anlehnung an [73,74] hergestellt. Dieser ermöglicht schon bei Raumtemperatur eine selektive  $\alpha$ -Addition des Silans an die Allyl-Gruppe. Bekannte Probleme, wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Addition [75,76], bzw. eine Isomerisierung des Olefins (hierbei tritt Umlagerung zur thermodynamisch stabileren, höher substituierten Verbindung statt) konnten damit ausgeschlossen werden. Die Darstellung ist dem experimentellen Teil zu entnehmen, der Umsatz lag nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung bei 83% bezogen auf noch vorhandene Allyl-Gruppe.

## 3.5 Metallsalzdotierung

### 3.5.1 Allgemeines

Für die Dotierung von Sol-Gel-Materialien gibt es eine Vielzahl von Verfahren. Ziel ist es dabei immer, Metallsalze in das anorganische Netzwerk einzubauen, um die optischen Eigenschaften (z.B. gefärbte Gläser) [77] oder die katalytische Aktivität [78,79] der Materialien zu beeinflussen.

Am häufigsten verbreitet ist dabei der Einbau von Übergangsmetallen während des Sol-Gel-Prozesses [80,81,82]. Dabei wird im Allgemeinen ein Metallsalz im Reaktionsmedium gelöst, wobei es in die Oxidmatrix eingebaut wird. Die Dotierung von oxidischen Nanopartikeln die über den Stöber-Prozess hergestellt werden, ist dabei lediglich von Wang et al. [78] bekannt. Hier wurde Kupfer(II)acetat zunächst in Ammoniumhydroxid gelöst und anschließend zur Reaktionslösung gegeben. Die dabei entstehenden Partikel haben größtenteils sphärische Gestalt, allerdings besitzen sie eine große Polydispersität.

Eine breite Anwendung findet auch der Einsatz von Precursor-Gemischen, hier wird der Hauptkomponente ein gewisser Teil an Fremdmetallalkoxid beigemengt. Dieses Verfahren eignet sich zudem für die Herstellung von Nanopartikeln, hierbei ist es wichtig, dass sich die Hydrolysegeschwindigkeit der Komponenten nicht wesentlich unterscheidet. Es wurden unter anderem Titanate [83], Stannate [84] und Borate [42] in die Kugeln eingebaut.

Neben der „in-situ“-Synthese von Metallsalz dotierten Sol-Gel-Materialien gibt es noch diverse Möglichkeiten um das Oxid nachträglich zu behandeln. Zu nennen ist hierbei z.B. das Imprägnieren von Kolloiden in einer Metallsalzlösung [18,85]. Hierbei findet eine Diffusion der Metallionen in die Porenstruktur des Materials statt. Auch die Diffusion von Metallen durch thermische Behandlung in die Oxidmatrix ist bekannt [86].

Eine weitere Möglichkeit bietet sich, wenn man das entsprechende Material durch geeignete Verbindungen modifiziert bzw. oberflächenfunktionalisiert. Von Ruhmann [87] ist z.B. die Komplexierung von Kupfer(II)- bzw. Nickel(II)salzen auf einer Kieselgelmatrix (Aerosil) bekannt. Dazu wurde die Kieselgeloberfläche zunächst mit Organyltrialkoxysilanen behandelt, welche komplexbildende funktionelle Gruppen tragen (z.B. Amine, Nitrile).

Im folgenden werden zwei Verfahren zur Metallsalzdotierung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln angewandt. Zunächst die „in-situ“-Dotierung von Kupfer(II)- und Cr(III)-Salzen während der Kugelsynthese, im weiteren die Komplexierung von Kupfer(II) auf oberflächenfunktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Kugeln.

### 3.5.2 Einbau während der Kugelsynthese

Die Synthese der Cu- und Cr-dotierten SiO<sub>2</sub>-Partikel erfolgt in Anlehnung an Wang et al. [78]. Das entsprechende Metallsalz wird dabei vor der Zugabe von TEOS in der Ethanol-Ammoniak-Wasser-Mischung gelöst. Für die Wahl des Metallsalzes gibt es zwei Limitierungen: Die meisten Übergangsmetalle fallen unter den ammoniakalischen Bedingungen der Stöbersynthese als schwerlösliche Hydroxide aus, dies schränkt die Auswahl an Metallsalzen erheblich ein. Die sich dabei bildenden Kristallisationskeime stören die Partikelbildung immens. Es bildet sich nach der TEOS-Zugabe undefinierbares Kondensat (Ausflockung). Zudem ist zu beobachten, dass ionische Komplexe (z.B. Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) die Ausfällung von SiO<sub>2</sub> ebenfalls beschleunigen, so dass sich einheitliche Partikel nicht bilden können.

Die hier eingesetzten Kupfersalze sind Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)acetat. Im Falle des CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O bildet sich in der Lösung vermutlich der ionische Hexaaminokomplex [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (dieser ist in stark ammoniakalisch wässrigen Lösungen bekannt [44]), auch Mischkomplexe, bei denen Wasser oder Ethanol teilweise komplexiert ist, sind denkbar, z.B. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (in schwächer ammoniakalischen wässrigen Lösungen). Für das Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (Grünspan) ist noch denkbar, dass die relativ stabilen Chelat-Liganden komplexiert bleiben, allerdings spricht die intensive Blaufärbung der Lösung für Aminokomplexe. Es ist z.B. das neutrale Dimer [Cu(ac)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [44] diskutierbar.

Aufgrund der angesprochenen Problematik von ionischen Additiven während der Synthese ist der Einsatz der Kupfer(II)salze auf 1mol% bezogen auf TEOS begrenzt. Höhere Konzentrationen führen zur Ausflockung des SiO<sub>2</sub>. Der Einbau der Salze in das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk ist dabei keineswegs quantitativ, bei der anschließenden Aufarbeitung (vergleiche experimenteller Teil) ist das Zentrifugat noch blau gefärbt. Das nach dem Waschen erhaltene Pulver ist

blass blau. Die nachfolgende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten der Proben.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
93	TEOS/CuSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	73	90		0.81	1.01
98	TEOS/Cu(ac) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	R = ca. 400	Nach	TEM		
123a	TEOS/Cu(ac) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	132	170		0.78	1.07

Die Proben 93 und 98 wurden in Gegenwart von 1mol% Kupfer, Probe 123a mit 0,3mol% hergestellt. Die Probe 98 konnte in der Lichtreuung aufgrund der Partikelgröße nicht vermessen werden, Abb. 3.35 zeigt die SEM- und TEM-Aufnahmen der Probe 98. Dabei zeigt sich eine relativ breite Größenverteilung.

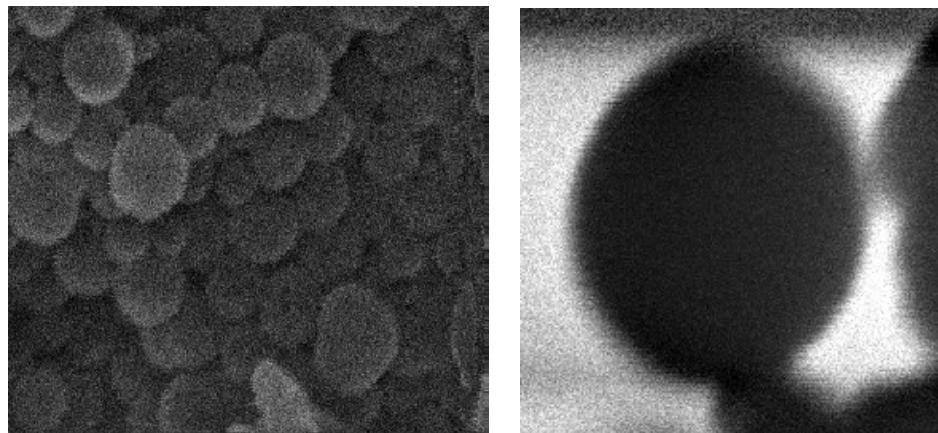


Abb. 3.35 SEM (links) und TEM (rechts) der Probe 98, die Bildbreite entspricht 6mm (links) bzw. 1nm (rechts)

Der durchschnittliche Partikelradius beträgt dabei R = 400 nm, es sind aber auch sehr kleine Kugeln (R < 100nm) zu erkennen.

Abb. 3.36 zeigt die EPR-Pulver-Aufnahmen der Probe 98, einmal getrocknet (untere Kurve) und einmal elektronenbestrahlt (obere Kurve), gemessen bei 9,8 GHz und 10K. Die untere Kurve zeigt das für Cu(II) in einer NH<sub>3</sub>-Ligandensphäre charakteristische Signal bei 345mT [78]. Sowohl eine Elektronenbestrahlung, wie auch eine thermische Behandlung der Probe führt zu einer deutlichen Rotverfärbung des zunächst blauen Pulvers. Für das Signal (353mT) der bestrahlten Probe (obere Kurve) wird die Bildung von diamagnetischen Cu(I)- bzw. Cu-Kolloiden verantwortlich gemacht [88].

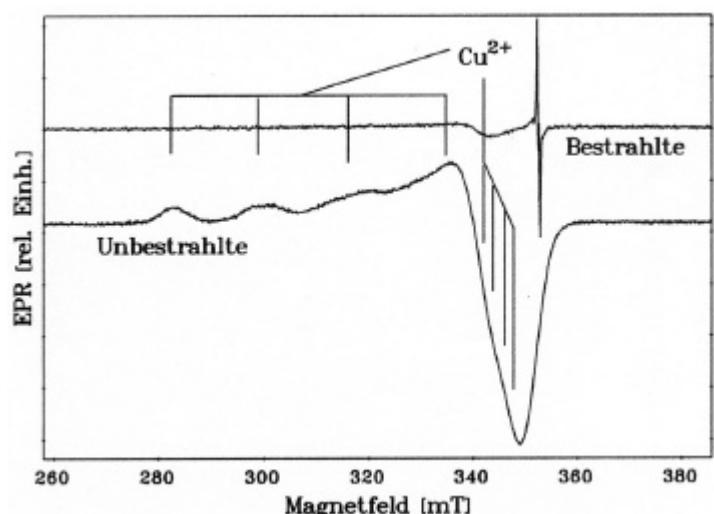


Abb.3.36: EPR-Spektren der Probe 98, einmal getrocknet (unteres Spektrum) und einmal elektronenbestrahlt (oberes Spektrum)[88]

Die Abb. 3.37 zeigt die STEM- und TEM-Aufnahmen der Probe 123a. Hier wurde nur ca. ein Drittel der Cu(II)acetat Menge von Probe 98 eingesetzt. Man erkennt deutlich eine viel engere Größenverteilung, auch die sphärische Gestalt der Partikel ist ausgeprägter. Die geringere Salzmenge führt zudem zu kleineren Kugeln, die im Rahmen der für diesen Konzentrationsbereich (vergleiche experimenteller Teil) typischen Größe liegen.

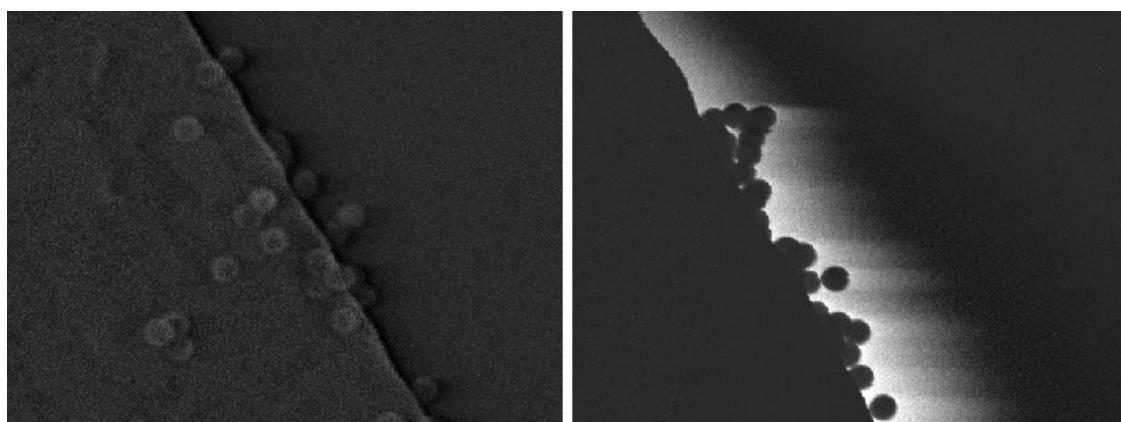


Abb. 3.37 STEM (links) und TEM (rechts) der Probe 123a, die Bildbreite entspricht bei beiden Aufnahmen 10nm

Chrom(III)salze bilden im Gegensatz zu Cu(II) im Reaktionsmilieu der Stöbersynthese keine stabilen Aminokomplexe aus. Das Chrom muss deshalb in einer gegenüber NH<sub>3</sub> und OH<sup>-</sup> stabilen Ligandensphäre koordiniert sein. Diese Voraussetzung ist beim Chrom(III)acetylacetonat aufgrund des zweizähnigen Liganden erfüllt. Gibt man das Salz zu der Ethanol/Ammoniak-

Wasser-Mischung bildet sich eine klare rote Lösung aus. Die nachfolgende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten der in Gegenwart von Cr(acac)<sub>3</sub> hergestellten Proben.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
95	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	65	83		0.78	1.02
97	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	63	80		0.79	1.01
108	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	86	109		0.79	1.03

Bei den Proben 95 und 97 wurde dabei 1mol% Cr(acac)<sub>3</sub> bei Probe 108 23mol% des Cr-Salzes, bezogen auf die TEOS-Menge, eingesetzt. Es spricht nun vieles dafür, dass es sich bei dem in Lösung vorliegenden Salz tatsächlich um den neutralen Cr(acac)<sub>3</sub>-Komplex handelt. Zum einen zeigen alle Proben eine sehr gute Größeneinheitlichkeit, zum anderen zeigt die Probe 108, die in Gegenwart von erheblich mehr Chrom hergestellt wurde, nur einen sehr geringen Größeneffekt. Die Partikelradien liegen zudem alle im Größenbereich von undotierten Proben. Die Formfaktoren weisen auf Partikel mit einer ausgeprägt sphärischen Gestalt hin. Abb. 3.38 zeigt die TEM-Aufnahme von Probe 97, die erkennbaren Versetzungen stammen aus Störungen während der Bilddigitalisierung.

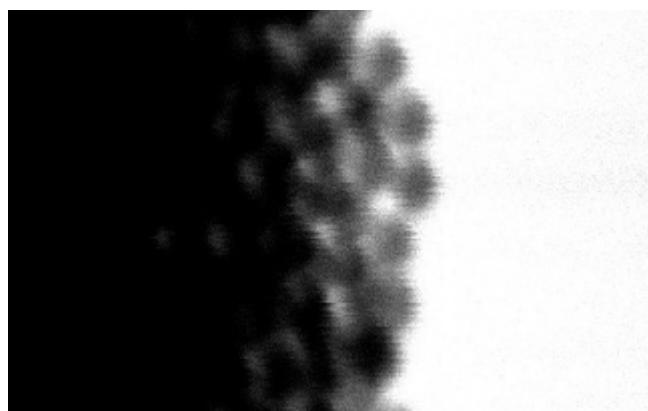


Abb. 3.38 TEM-Aufnahme von Probe 97, die Bildbreite entspricht 5  $\mu\text{m}$

Verglichen mit den Kupferproben finden also viel geringere Wechselwirkungen mit der SiO<sub>2</sub>-Matrix statt. Der nach dem Waschen erhaltene Feststoff zeigt kaum sichtbare Färbung von Cr(III). Es ist also davon auszugehen, dass infolge der sehr geringen Interaktion, wenn überhaupt, nur sehr wenig Cr in das

Netzwerk eingebaut wurde. Dass sich etwas eingebaut hat, zeigen die nachfolgenden spektroskopischen Untersuchungen. Die Abb. 3.39 zeigt das Photolumineszenzspektrum von Probe 97, diese wurde vor der Aufnahme bei 1000°C gesintert. Die Messung wurde nach Anregung durch einen Argon-Ionen-Laser (460nm) bei 4,2K durchgeführt. Zu erkennen ist die für Cr(III), in einem oktaedrischen Ligandenfeld, charakteristische Bande ( $E^2 - ^4A_2$ ) bei 685nm [89].

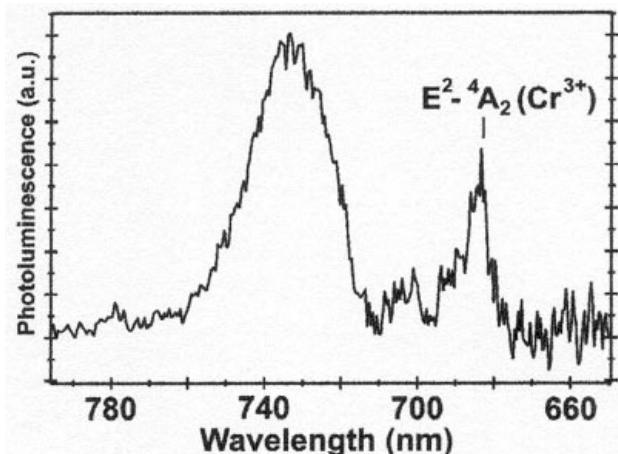


Abb. 3.39 Photolumineszenzspektrum von Probe 97 [88]

Die Abb. 3.40 und 3.41 zeigen die EPR-Spektren von Probe 97, einmal im Nieder-Feld-Bereich bei 10K und 9,8GHz, und einmal im Hoch-Feld-Bereich bei 10K und 9,8GHz.

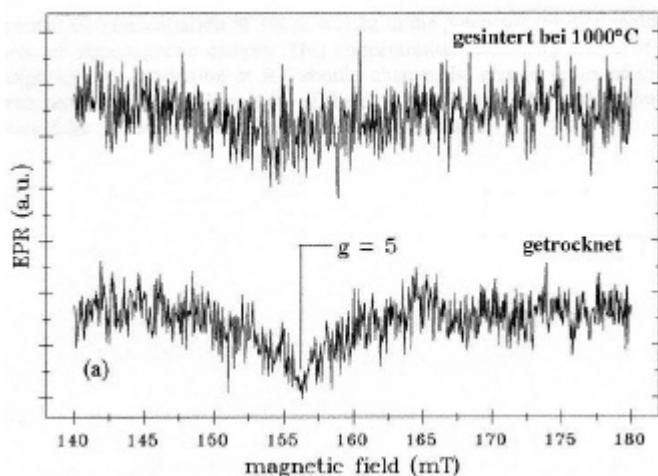


Abb. 3.40 EPR-Spektren im Nieder-Feld-Bereich von Probe 97 vor und nach der Sinterung bei 1000°C [88]

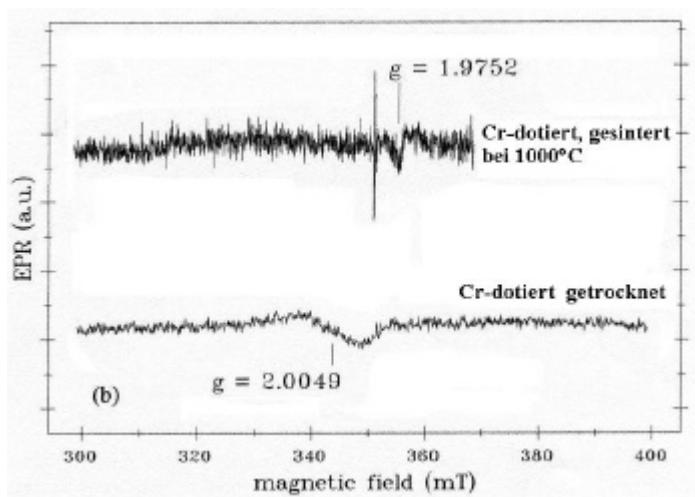


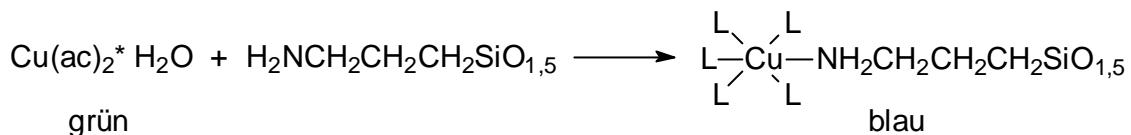
Abb.3.41: EPR-Spektren im Hoch-Feld-Bereich von Probe 97 vor und nach der Sinterung bei 1000°C [88]

Die getrocknete Probe zeigt ein sehr schwaches asymmetrisches Signal bei  $g = 5$  (Abb. 3.41, untere Kurve) und eine breitere Linie bei  $g = 2,0049$  (Abb. 3.41, untere Kurve). Die Linie bei  $g = 5$  ist für Cr(III) in Gel-Gläsern bekannt [90]. Der Ursprung der breiten Bande könnte auf antiferromagnetisch gekoppelten Cr(III)-Cr(III)-Paaren oder einem Cr(V) in tetraedrischer Koordination zurückzuführen sein. Nach einer Temperaturbehandlung bei 1000°C sind beide Linien (obere Kurven) nicht mehr vorhanden.

### 3.5.3 Komplexierung auf der Oberfläche

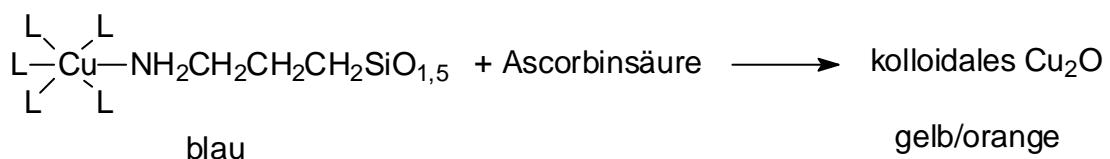
Die Komplexierung von Kupfer(II)acetat auf der Kugeloberfläche erfolgte in Anlehnung an [87]. Dazu wurde eine SiO<sub>2</sub>-Kugelprobe mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan gemäß **AAV1** oberflächenbehandelt (Probe 118a). Der Partikelradius beträgt ca.  $R = 110\text{nm}$  (nach TEM). Die getrocknete Probe wurde anschließend in einer Lösung von Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O in Ethanol dispergiert. Die zuvor grüne Lösung färbt sich dabei blau, dies ist auf eine Komplexierung der Cu-Ionen mit dem 3-Aminopropyl-Liganden zurückzuführen. Bei einer Blindprobe mit unbehandelten SiO<sub>2</sub>-Kugeln wurde keine Verfärbung beobachtet. Dementsprechend zeigt eine ethanolische Lösung aus dem Monomer 3-Aminopropyltrimethoxysilan und Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O eine deutliche Blaufärbung. Nach anschließendem Waschen und Zentrifugieren erhält man ein blass blau eingefärbtes Pulver (Probe 118b). Die genaue

Synthesevorschrift ist dem experimentellen Teil zu entnehmen. Das folgende Reaktionsschema zeigt den prinzipiellen Reaktionsverlauf:



L = Amin, Wasser und Acetat

Wie in Kapitel 3.5.2 gezeigt, bietet es sich bei Übergangsmetallen an, deren optische Eigenschaften durch Variation der Oxidationsstufe bzw. durch die Art der Koordination zu beeinflussen. So ist die Rotverfärbung der Kupfer(II)probe 98 bei Elektronenbestrahlung oder thermischer Behandlung auf die Bildung von kolloidalen Kupferclustern zurückzuführen [88]. Für die oberflächlich komplexierte Kupferprobe bietet sich hier eine chemische Behandlung an. So wurde Probe 118b wiederum in Ethanol dispergiert und anschließend mit einer Lösung aus Ascorbinsäure in Ethanol versetzt. Das Redoxpotential von Ascorbinsäure reicht aus, um Cu(II) zu Cu(I) zu reduzieren [44]. Dabei färbt sich die Dispersion intensiv orange.



Nach Aufarbeitung erhält man ein blass orange gefärbtes Pulver (Probe 118f). Die Farbe ist charakteristisch für Cu<sub>2</sub>O. Zudem ist von dieser Verbindung bekannt, dass sie aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit auch im feuchten Zustand gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff stabil ist [44]. Die nachfolgende Abb. 3.42 zeigt die STEM-Aufnahmen von Probe 118a (links) und 118f (rechts). Im rechten Bild ist deutlich eine partikuläre Struktur am Rand der Kugeln zu erkennen. Diese wird dem kolloidalen Cu<sub>2</sub>O zugeordnet, die Clustergröße beträgt nur einige Nanometer. Es ist nicht bekannt, ob die Struktur schon vor der Aufnahme vorhanden war, oder ob sie sich erst unter den Aufnahmebedingungen (Vakuum, Elektronenstrahl) bildet.

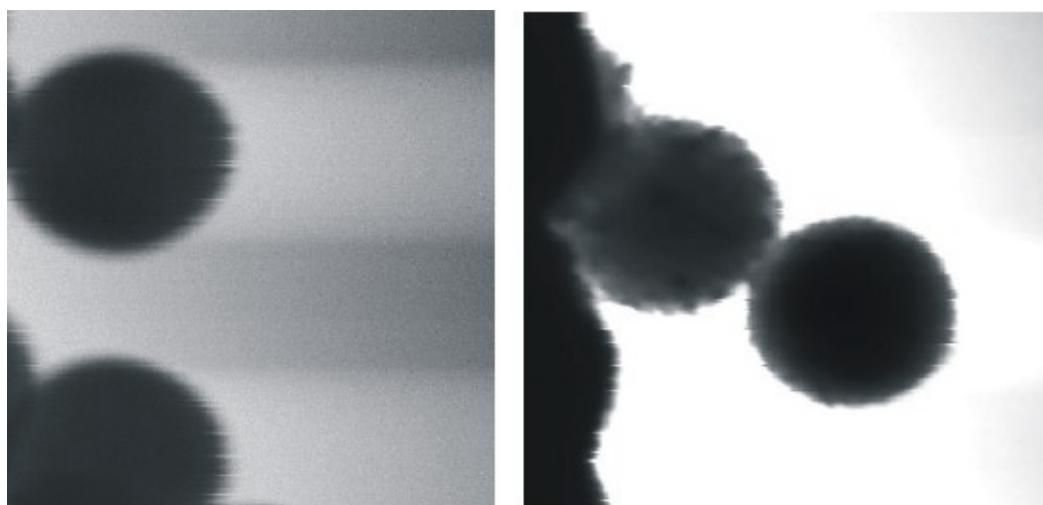
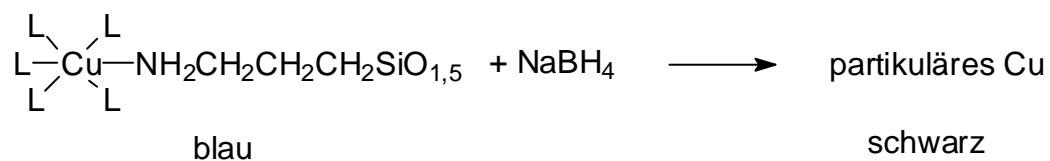


Abb. 3.42 STEM-Aufnahmen der Proben 118a (links) und 118f (rechts), die Bildbreite entspricht jeweils 500nm

Das oben beschriebene Verfahren der Reduktion der Cu(II)-Probe wurde in gleicher Weise mit NaBH<sub>4</sub> durchgeführt (vergleiche experimenteller Teil). Das Reduktionsvermögen von NaBH<sub>4</sub> reicht aus, um Cu(II) zu elementarem Cu(0) umzusetzen [44]. Nach der Zugabe einer NaBH<sub>4</sub>-Lösung in Ethanol färbt sich die Reaktionslösung grau, nach Aufarbeitung erhält man ein graues Pulver (Probe 118e).



Die Abb. 3.43 zeigt die SEM-Aufnahme von Probe 118e. Neben den SiO<sub>2</sub>-Kugeln (dunkel) erkennt man Zäpfchen-förmige Strukturen (hell), diese werden Kupferpartikeln zugeordnet, welche sich schon bei der Reduktionsreaktion oder erst bei der Trocknung gebildet haben. Bei einer Rasterelektronenaufnahme (SEM) erscheinen Strukturen mit guter Leitfähigkeit hell (hier Cu), mit schlechter Leitfähigkeit (SiO<sub>2</sub>) dunkler. Dementsprechend ist es bei einer Transmissionsaufnahme genau umgekehrt. Ob sich noch Cu auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche befindet, ist nicht zu erkennen.

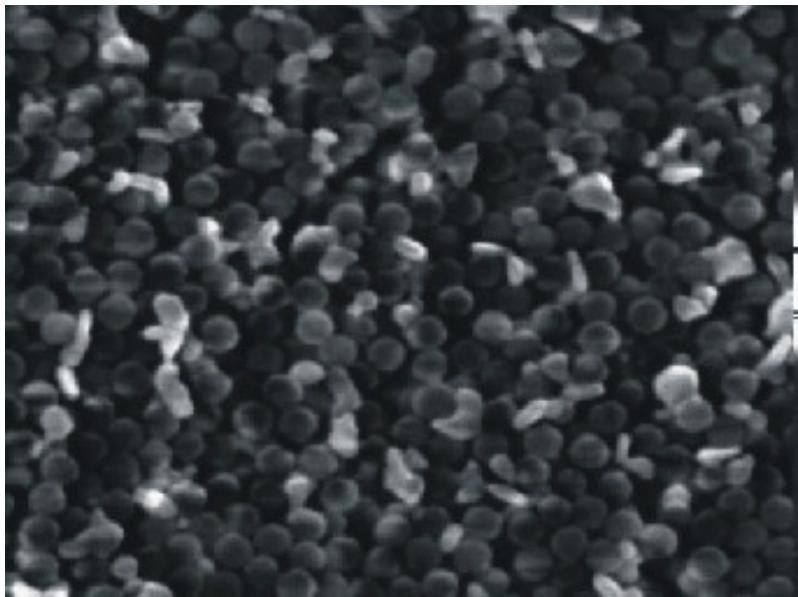


Abb. 3.43 SEM-Aufnahme von Probe 118e, die Bildbreite entspricht 10mm

## 4 TiO<sub>2</sub>-Partikel

### 4.1 Allgemeines

Nano- oder mikroskalige Titandioxidpartikel werden im Tonnenmaßstab in der Pigmentindustrie hergestellt (Rutil-Weißpigment). Der vergleichsweise große Brechungsindex von TiO<sub>2</sub> (z.B. Rutil: n = 2,63 [91]) sorgt dabei für ein großes Streuvermögen und somit für eine hohe Deckkraft der Farben. Die Herstellung erfolgt großtechnisch über das Hydrothermalverfahren [92,93,94] oder über Aerosolverfahren in Flammreaktoren [7]. Die Partikel besitzen prozesstechnisch bedingt jedoch eine breite Größenverteilung.

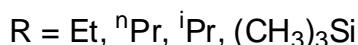
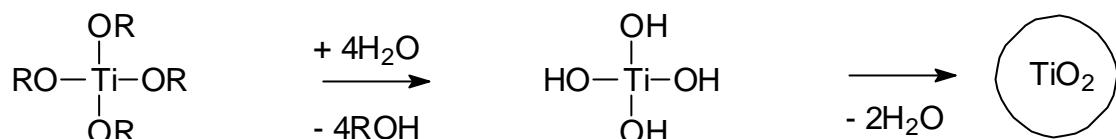
Über den Sol-Gel-Prozess sind ebenfalls TiO<sub>2</sub>-Partikel zugänglich. Bei den meisten Verfahren wird ein Titanalkoxid in Wasser oder diversen Alkoholen in einem sauren Milieu (z.B. Salpetersäure, Essigsäure) umgesetzt [95,96,97]. Für die Ammoniumhydroxid katalysierte Synthese von TiO<sub>2</sub>-Partikeln aus Tetraethyltitannat sind weitere Verfahren bekannt [98,99].

Im Folgenden wird eine Möglichkeit vorgestellt, TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bzw. SiO<sub>2</sub>-Kern/TiO<sub>2</sub>-Schale-Partikel über einen modifizierten Stöber-Prozess herzustellen.

### 4.2 TiO<sub>2</sub>-Kernpartikel

Für die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden verschiedene Titanetraalkoxide bzw. Titanetrtrimethylsiloxid als Precursor eingesetzt. Um die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten anzupassen, musste die Stöbersynthese der Reaktivität der Titanate angepasst werden. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Derivate liegen in der Reihenfolge: Ti(OEt)<sub>4</sub> > Ti(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub> > Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> > Ti(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> >> Si(OEt)<sub>4</sub>. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Derivate konnte am einfachsten über die Wasserkonzentration gesteuert werden. Dazu wurden Ammoniak-Lösungen in trockenem Alkohol hergestellt, das Titanat in diesen gelöst und unter Rühren geringe Mengen von Ethanol/Wasser-Mischungen langsam hinzugeropft. Gibt man das Wasser zu schnell hinzu kommt es zu einer deutlichen Ausfällung. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung infolge der Kolloibildung. Auf diese Weise wurden TiO<sub>2</sub>-

Kolloide im Größenbereich von  $R_h = 75\text{nm} - 153\text{nm}$  hergestellt (vergleiche **AAV2**, experimenteller Teil). Das folgende Schema gibt den prinzipiellen Reaktionsverlauf wieder:



Die sich bei der Reaktion bildende Dispersion ist sehr instabil. Bei der Aufarbeitung durch Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol (Neutralisation) kommt es zur Aggregation der Partikel. Auch ein längeres Stehenlassen der Dispersion in der Mutterlösung führt zur Ausflockung eines Feststoffes. Dies hat zur Folge, dass eine Vermessung in der Lichtstreuung nach Aufarbeitung nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund wurden fast alle Proben nach dem Prinzip der Oberflächenbeschichtung (vergleiche Kapitel 3.2) nach **AAV2** stabilisiert. Dazu wird der Reaktionslösung nach der Partikelbildung zusätzlich Wasser zugesetzt (zur Korrelation der Hydrolysegeschwindigkeit von Alkoxy silanen) und anschließend 10mol% n-Propyltrimethoxysilan bzw. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in Ethanol hinzutropft. Diese Beschichtungen führen zu einer guten Stabilisierung der Partikel auch nach der Neutralisation. Einige Proben wurden auch unbehandelt vermessen. Dies ist möglich, wenn man aus der frisch hergestellten Dispersion eine Probe entnimmt, und diese in Ethanol verdünnt.

Über die Steuerung der Partikelgröße durch Konzentrationsparameter ist nur wenig bekannt. Eine Variation der Wasserkonzentration bei Ansätzen mit  $\text{Ti(OEt)}_4$  führte zu keinen signifikanten Ergebnissen. Dies ist plausibel, da die Wasserzugabe langsam verläuft, die Konzentration also kaum Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Einen Eindruck der Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit auf die Partikelgröße liefert Abb. 4.1. Hier wurden bei gleichen Konzentrationsparametern die vier verschiedenen Titanate (Proben 73a-d) umgesetzt.

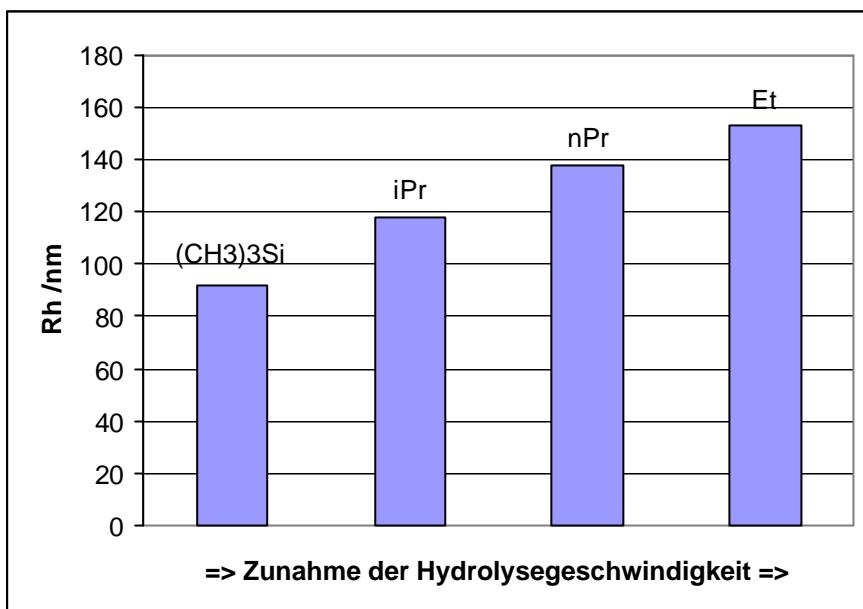


Abb. 4.1 Abhängigkeit zwischen Hydrolysegeschwindigkeit und Partikelgröße

Die resultierende Partikelgröße korreliert mit den unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten der Derivate. In diesem Konzentrationsbereich ist die Abhängigkeit genau umgekehrt, wie für SiO<sub>2</sub>. Die nachfolgende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten der Derivate.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
73a	Ti(OEt) <sub>4</sub> + MEMO	121	153		0.79	1.002
73b	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	110	138		0.8	1.06
73c	Ti(O <i>t</i> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	96	118		0.81	1.1
73d	Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	71	92		0.77	1.09

Die Ergebnisse aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung decken sich gut. Der Formfaktor  $\rho$  weist auf Partikel mit ausgeprägt sphärischer Gestalt hin. Die Größenverteilung der Kolloide liegt zwischen einem PDI von 1,002 und 1,1, im Mittel ergaben sich tendenziell größere Polydispersitäten als bei der Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln. Die Konzentrationsparameter und die lichtstreuexperimentellen Daten aller hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Die folgende Abb. 4.2 zeigt das <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 101 ( $R_h = 88\text{nm}$ ), einer mit  $\text{Ti(O}^{\text{i}}\text{Pr)}_4$  hergestellten und mit MEMO beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Probe.

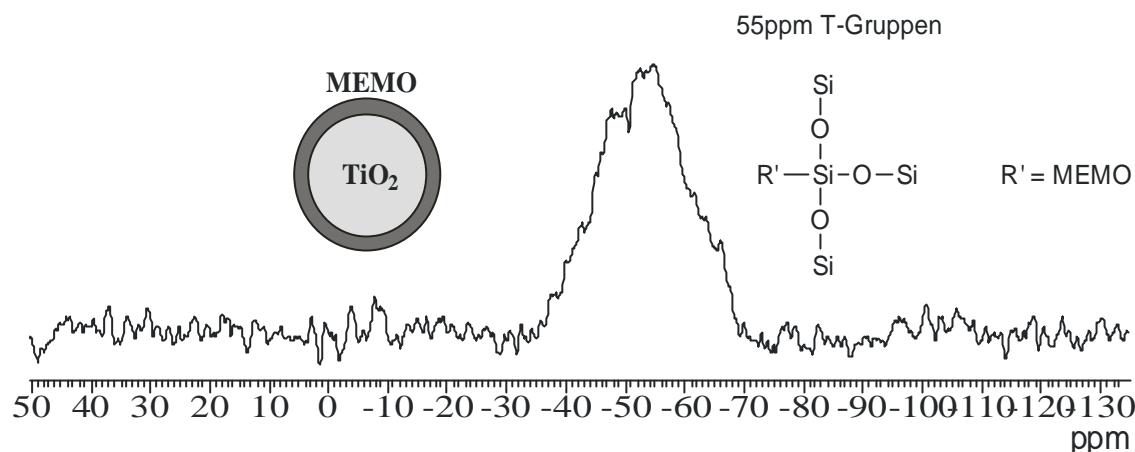


Abb. 4.2 <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 101

Es sind zwei breite Signale bei 48 ppm und 55 ppm zu erkennen, evtl. gibt es noch zwei wenig ausgeprägte Schultern bei ca. 42 ppm und 63 ppm. Die Signale beweisen zunächst die Anwesenheit eines MEMO-Kondensats, nicht aber eine tatsächliche Beschichtung auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche. Es ist unklar, welche der unterschiedlichen Signale von Si-O-Si, Si-O-H oder Ti-O-Si-Gruppen verursacht werden. Allerdings spricht die Signalvielfalt, ebenso wie das oben genannte stark veränderte Dispersionsverhalten für eine tatsächliche Oberflächenbeschichtung.

<sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Untersuchungen (siehe Abb. 4.3) ergaben zusätzlich, dass unter den ammoniakalischen Bedingungen der Reaktion, der Methacrylsäureester nicht angegriffen/hydrolysiert wird.

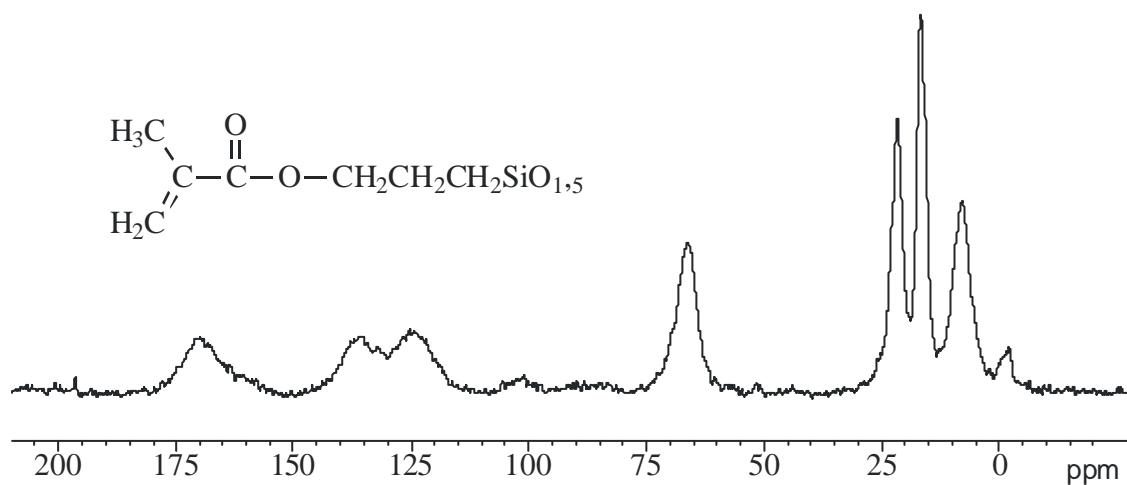


Abb. 4.3 <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 101

Man erkennt sowohl die drei Signale der Propylgruppe (5ppm – 25ppm) sowie die der Methacryloxygruppe (67ppm: -CH<sub>3</sub>, 120ppm – 140ppm: H<sub>2</sub>C=C-, 170ppm: O-C=O).

Während die Charakterisierung der Partikel in Dispersion in der DLS und SLS zu sehr eindeutigen Ergebnissen führt, gehen diese mit Aufnahmen der getrockneten Proben nicht konform. Bei TEM-Aufnahmen der TiO<sub>2</sub>-Partikel wird eine Umlagerung der Probe beobachtet. Dabei „schmilzt“ das Material nach kurzer Zeit im Elektronenstrahl des Mikroskops zu undefinierbarem Kondensat. Bei SEM-Aufnahmen lässt sich eine partikuläre Struktur erkennen, allerdings sind die Strukturen um einiges kleiner als die Ergebnisse aus der Lichtstreuung vermuten lassen. Die Abb. 4.4 zeigt die SEM-Aufnahmen von Probe 101, diese wurde zuvor mit Gold bedampft (ohne Goldbedampfung sind die Strukturen noch viel undeutlicher).

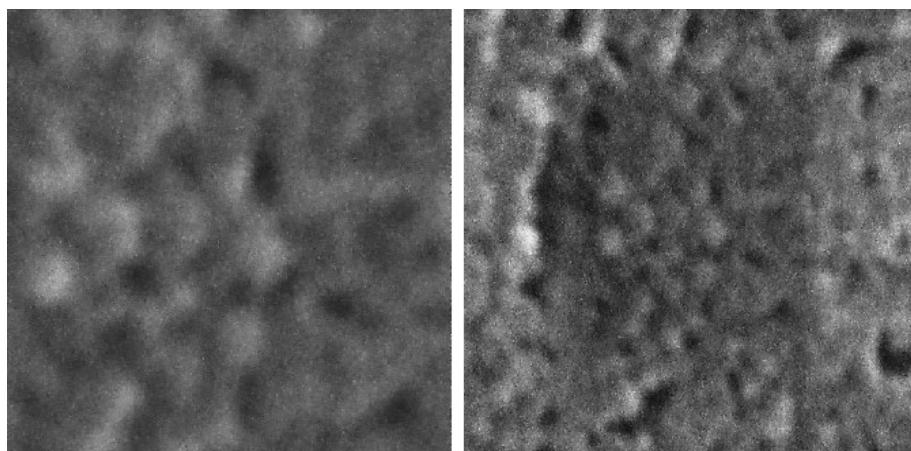


Abb. 4.4 SEM-Aufnahme von Probe 101, die Bildbreite entspricht 1μm (links) bzw. 5μm (rechts)

Bei dem beschriebenen Sachverhalt wird deutlich, dass es zu einer Umlagerung während der Trocknung kommt. Dabei ist unklar, welchen Einfluss die bei der Probenaufnahme nötigen Umstände haben. Sowohl bei der Probenvorbereitung (Goldbedampfung) wie auch im Mikroskop wird ein Vakuum angelegt, dies kann die Struktur, z.B. durch Herausdiffundieren von Lösemittelmolekülen entscheidend beeinflussen. Eine Methode zur Probenaufnahme, die ohne Vakuum auskommt, ist die Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM). Die Probe muss vor der Aufnahme lediglich auf einem

Objekträger getrocknet werden. Die Abb. 4.5 zeigt die AFM-Aufnahmen von Probe 101.

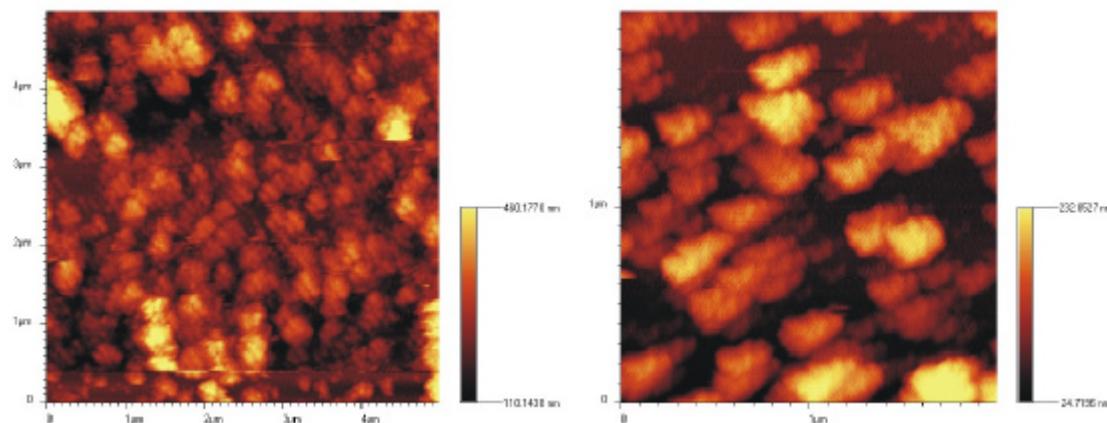


Abb. 4.5 AFM-Aufnahme von Probe 101, die Bildbreite entspricht 5  $\mu\text{m}$  (links) und 2  $\mu\text{m}$  (rechts)

Zu erkennen sind partikuläre Überstrukturen, deren Durchmesser (ca. 200-300nm) liegt im ungefähren Größenbereich wie aus der Lichtstreuung ( $R_h = 88\text{nm}$ ). Des Weiteren sind diese wenig kugelförmig. Man sieht aber auch, dass sich diese Partikel aus kleineren Strukturen zusammensetzen (ca. 50nm). Bei der Trocknung unter Normaldruck kommt es also auch zu Umlagerungen des Materials, diese gestalten sich anders als im Vakuum.

Eine Bestimmung des spezifischen Volumens der Probe 101 (vergleiche experimenteller Teil) vor und nach der Trocknung bei 60°C ergab, dass die Partikel um mindestens 30% schrumpfen. Das heißt, dieser Anteil besteht aus Lösemittel. Wird die Flüssigkeit entfernt, kommt es zu starken Umlagerungen im Netzwerk. Wahrscheinlich erhöht sich dabei der Kristallisationsgrad der Probe, denn kugelförmige Strukturen können nur von sehr amorphen Systemen gebildet werden. Wie in Abb. 4.5 ersichtlich ist, haben die Strukturen mit einer Kugel nicht mehr viel gemein.

Zudem ließen sich die getrockneten Proben, trotz Behandlung im Ultraschallbad nicht mehr vollständig dispergieren.

Der Brechungsindex der dispergierten Partikel liegt bei allen Proben außerhalb des messbaren isorefraktiven Bereichs, die Proben zeigten auch in reinem Benzylalkohol ( $n = 1,538$ ) noch einen starken Streuvermögen.

### 4.3 SiO<sub>2</sub>-Kern- / TiO<sub>2</sub>-Schalepartikel

Interessant ist es auch, das in Kapitel 3.1 beschriebene Verfahren der Cokondensation auf TiO<sub>2</sub>-Systeme zu übertragen. Dazu sollte das Titanat auf bereits vorhandenen SiO<sub>2</sub>-Kugeln, ähnlich wie bei den Proben 64 und 66 (vergleiche Kapitel 3.2) auf die Partikelloberfläche aufkondensiert werden. Zum einen könnten die SiO<sub>2</sub>-Partikel als Kondensations-/Kristallisationskeime für das Titanat dienen, welche bereits eine hohe Monodispersität besitzen. Zum anderen bietet ein solches Core/Shell-System die Möglichkeit, den effektiven Brechungsindex der Partikel durch die Schichtdicke, bzw. das Mengenverhältnis von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> gezielt zu steuern. Für die SiO<sub>2</sub>-Keimpartikel wurden dazu Kugelansätze gemäß **AAV1** hergestellt. Anschließend wird eine Titanatlösung in Ethanol mittels eines Perfusors eingeleitet. Die Zugabe muss dabei sehr langsam erfolgen, um zu verhindern, dass sich neue Partikel bilden. Die erhaltene Dispersion wird anschließend zur Stabilisierung mit 10mol% MEMO oberflächenbehandelt. Die nachfolgende Tabelle zeigen die lichtstreuexperimentellen Daten der Versuchsreihe 85, anschließend wird die Reihe 87 vorgestellt, die genaue Synthesevorschrift ist dem experimentellen Teil (**AAV4**) zu entnehmen.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
85a	85 + MEMO	91	111		0.82	1.05
85b	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	101	132		0.77	1.09
85c	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	108	136		0.79	1.03
85f	85 + Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> /Gly + MEMO	112	131		0.85	1.02

Bei Probe 85b wurde ein Äquivalent Ti(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, bei Probe 85c die vierfache Menge (bezogen auf die Ausgangsstoffmenge an TEOS) hinzutropft. Bei Probe 85f wurde Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> als Cokondensat eingesetzt. Um die Hydrolysegeschwindigkeit des Isopropylats zu verringern, wurde zur zugeführten Lösung zusätzlich ein Äquivalent Ethylenglykol beigemengt (Versuche ohne Ethylenglycol führten zur deutlichen Ausflockung des TiO<sub>2</sub>). Die hydrodynamischen Radien sind in allen drei Fällen nur ca. 20 -25nm größer als der Radius der Keimpartikeln (85a), dies ist zwar eine signifikante Größen-

änderung, allerdings würde man nach dem Kugelmodell, besonders bei Probe 85c, größere Radien erwarten. Dies gilt unter der Annahme, dass das TiO<sub>2</sub>-Kondensat einen ähnlichen Raumbedarf hat wie SiO<sub>2</sub>. Wahrscheinlich war die Oberflächenreaktion nicht vollständig, d.h. es hat sich zusätzlich Kondensat gebildet.

Bei TEM-Untersuchungen der Proben wurde wiederum eine Umlagerung des Materials im Elektronenstrahl beobachtet, dabei schmolzen die Partikel zu kompakten Gebilden zusammen, in denen die SiO<sub>2</sub>-Kugeln zu sehen waren. Bei SEM-Aufnahmen wurden die getrockneten Proben zunächst mit Gold bedampft. Abb. 4.6 und 4.7 zeigen die Aufnahmen von Probe 85b und 85f.

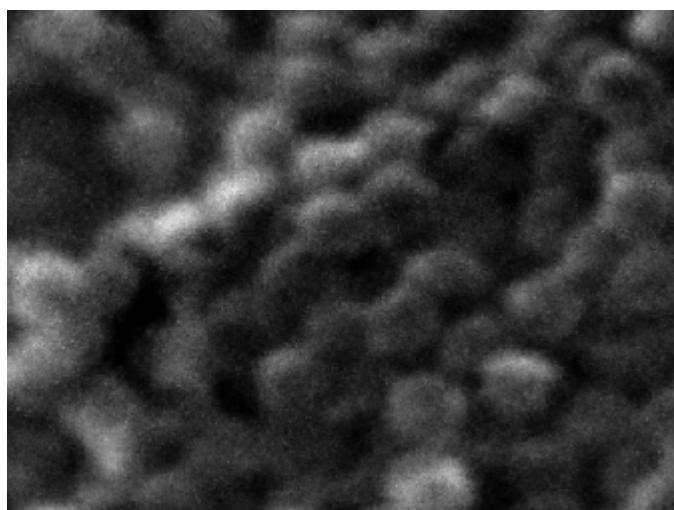


Abb. 4.6 SEM-Aufnahme von Probe 85b die Bildbreite entspricht 1  $\mu\text{m}$

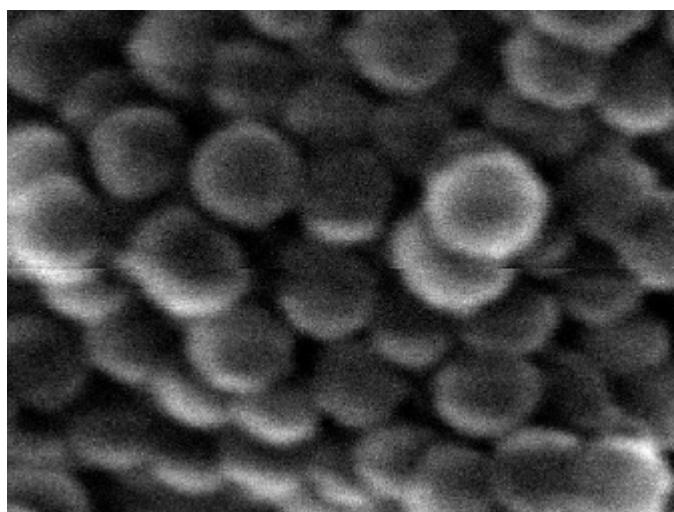


Abb. 4.7 SEM-Aufnahme von Probe 85f die Bildbreite entspricht 1  $\mu\text{m}$

Bei Probe 85b ist neben den (sehr kleinen) SiO<sub>2</sub>-Kugeln auch nicht näher definierbares Kondensat zu sehen. Dieses wird auf den Trocknungsvorgang im

Vakuum zurückgeführt. Bei Probe 85f sieht man diskrete Kugeln welche im Vergleich zu Probe 85b in Abb. 4.6 viel größer erscheinen. Eine durch die Trocknung verursachte Umlagerung des TiO<sub>2</sub> ist nicht zu erkennen. Das bei der Probe eingesetzte Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> bildet wahrscheinlich ein sehr kompakteres (stabileres) Netzwerk.

Die folgende Abb. 4.8 zeigt das <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 85f.

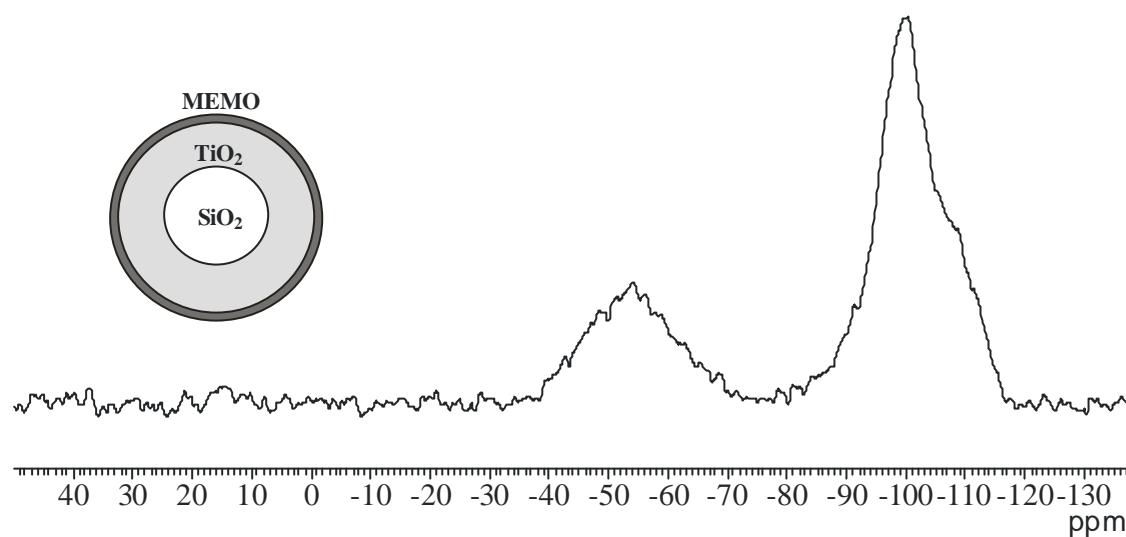


Abb. 4.8 <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 85f

Neben den Q<sup>4</sup>- und Q<sup>3</sup>-Einheiten (90 – 115 ppm) sieht man noch ein breites Signal der T-Gruppen des Methacrylats. Eine solche Signalintensität für die oberflächenbeschichteten Organysilane wurde bei reinen SiO<sub>2</sub>-Partikeln nie beobachtet (vergleich Kapitel 3.2). Dies kann folgende Gründe haben: Die spezifische Oberfläche (bezogen auf SiO<sub>2</sub>) der Partikel ist durch das aufkondensierte Titanat nun viel größer, so dass eine größere Menge an MEMO mit dem TiO<sub>2</sub> reagieren kann. Andererseits ist es möglich, dass das Monomer in eine viel porösere TiO<sub>2</sub>-Struktur eindiffundiert, und zusätzlich in den Poren reagiert. Wiederum eine andere Ursache kann die Struktur der Probe haben. Das Methacrylat befindet sich auf der Partikelloberfläche und ist somit vom SiO<sub>2</sub>-Kern relativ weit entfernt. Aus diesem Grund kommt es bei der Messung zu einem stärkeren Signalkontrast.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die lichtstreuexperimentellen Daten von Versuchsreihe 87. Anstelle von Ethanol wurde das Ti(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in n-Pentan über einen Perfusor zur Reaktionslösung gegeben. Dies hatte den Zweck, die

Reaktion des Titanats zu verlangsamen, bzw. den Kontakt mit Wasser und Ammoniak herauszuzögern und so das Titanat homogener zu verteilen.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(kff) [nm]	r	PDI
87a	87 + MEMO	56	73		0.78	1.01
87b	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	74	95		0.78	1.04
87c	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	101	121		0.83	1.06
87d	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	127	164		0.77	1.08

Das Stoffmengenverhältnis von TEOS zu Ti(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> beträgt bei Probe 87b 1:1, bei 87c 1:2 und bei 87d 1:4. Die hydrodynamischen Radien sowie Trägheitsradien werden gemäß der zugeführten Stoffmenge größer. Die Formfaktoren der Proben weisen dabei auf eine ausgeprägt sphärische Gestalt hin. Weiterhin sieht man, dass die Monodispersität der Partikel mit wachsendem TiO<sub>2</sub>-Anteil abnimmt. Der Partikelradius der SiO<sub>2</sub>-Keime ist in diesem Fall kleiner, d.h. die reaktionsfähige spezifische Oberfläche ist größer.

Die nachfolgende Abb. 4.9 zeigt die Contin Analyse der dynamischen Lichtstreuung der vier Proben. Man erkennt wiederum, dass die Partikelradien zunehmen. Außerdem sieht man, dass es sich bei allen Proben um unimodale Systeme handelt, das heißt, es liegt nur eine Partikel sorte vor.

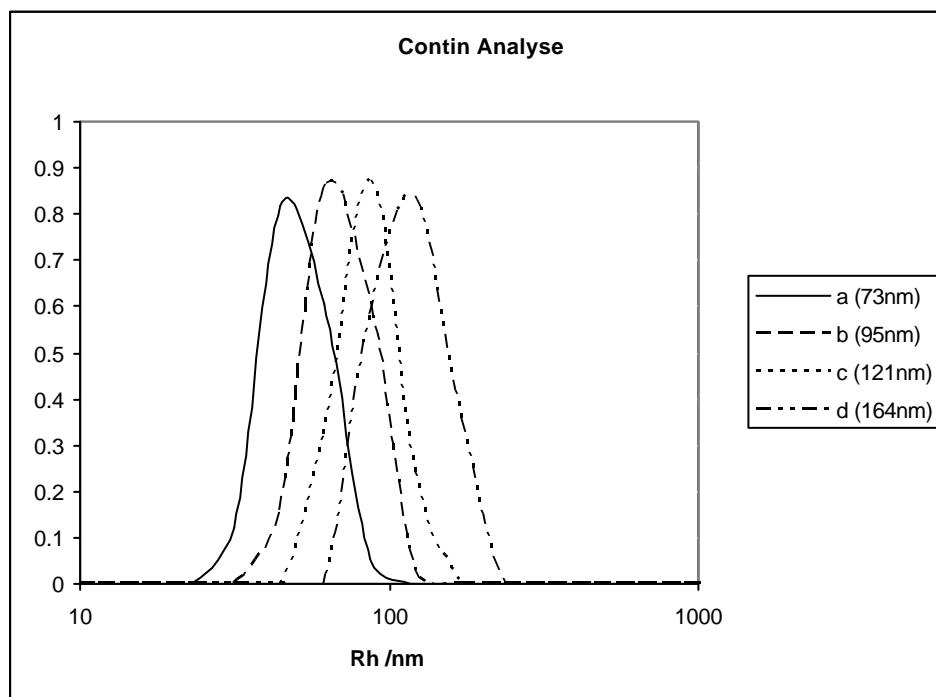


Abb. 4.9 Contin Analyse der Proben 87a-d

Abb. 4.10 zeigt das <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 87c. Neben den Q-Gruppen des SiO<sub>2</sub>-Kerns (ca. 115 – 90 ppm), sieht man die Signale der T-Gruppen (ca. 70 – 40 ppm) und ein neues Signal bei ca. 15 ppm. Letzteres wird der Trimethylsilyl-Gruppe (M-Gruppe) von nicht vollständig kondensiertem TiO<sub>2</sub> zugeordnet.

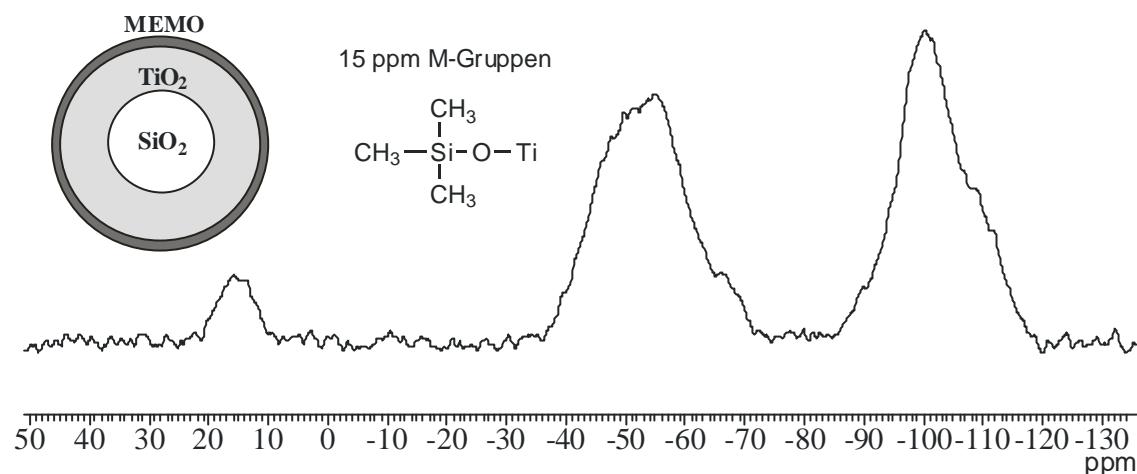


Abb. 4.10 <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum von Probe 87c

Die Signalintensität der T-Einheiten ist in diesem Fall noch viel größer als bei Probe 85f (Abb. 4.8). Dieses korreliert mit dem etwa doppelt so großen TiO<sub>2</sub>-Anteil und wird auf die oben genannten Gründe zurückgeführt.

Bei TEM- und SEM-Untersuchungen der Proben kam es wiederum zu den genannten Phänomenen, bedingt durch die Trocknung, bzw. das Anlegen eines Vakuums. SiO<sub>2</sub>-Kugeln sind durch das TiO<sub>2</sub>-Kondensat untereinander „verklebt“ (Abb. 4.11).

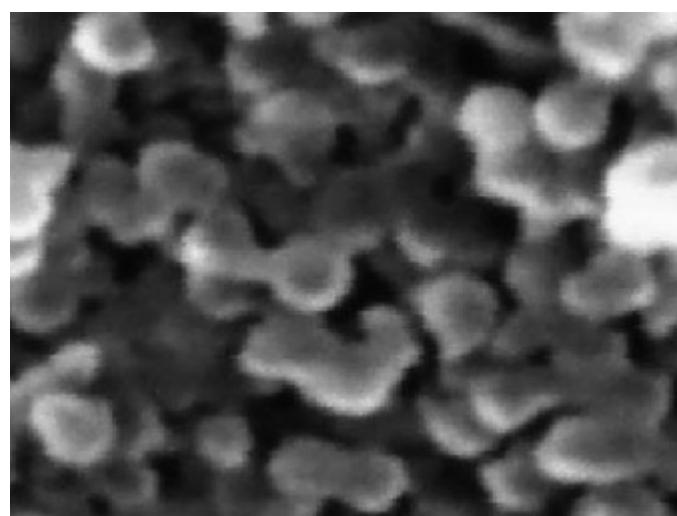


Abb. 4.11 SEM-Aufnahme Probe 87c, die Bildbreite beträgt 2 μm

## 5 Zusammenfassung

Für die Herstellung der monodispersen SiO<sub>2</sub>-Kugeln musste zunächst die Partikelgröße sowie die Größenverteilung gesteuert werden. Dazu wurden bekannte Prinzipien aus dem Modell des Stöber-Prozesses auf die jeweilige Anforderung übertragen. Durch die Variation von verschiedenen Reaktionsparametern wie die Eingangskonzentrationen, Lösemittel sowie Temperatur konnte die resultierende Partikelgröße grob, durch das Prinzip der Cokondensation feiner, eingestellt werden.

Die nachträgliche Aufkondensation von Organyltrialkoxysilanen bzw. -trichlorsilanen auf die Kugeloberfläche erweist sich als gutes Instrument, um die Partikel in Bezug auf das Dispergier- und Sedimentationsverhalten chemisch zu beeinflussen. Die Partikeleigenschaften wurden dabei je nach eingesetztem Silan von sehr hydrophob bis hydrophil variiert, um unterschiedlichen Anforderungen für einen Sedimentations- bzw. Kristallisationsprozess gerecht zu werden. Mit einer Reihe von Organylsilanen wurde dabei das Sedimentationsverhalten in verschiedenen Dispersionsmedien studiert. Zudem ermöglichen hydrophobe Partikel die homogene Einbettung dieser in eine Kunststoffmatrix.

Die Oberflächenmodifizierung der Partikel eröffnet zudem die Möglichkeit, durch geeignete funktionelle Gruppen nachträglich die verschiedensten Oberflächenreaktionen zu realisieren (Reaktion mit Farbstoffen, Komplexierung von Metallen). Zudem bietet sie unter Umständen den Weg, bereits sedimentierte Partikel nachträglich chemisch zu verknüpfen (z.B. die Polymerisation von MEMO).

Bei SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde der Einbau von Farbstoffen auf zwei verschiedenen Wegen realisiert. Zum einen konnte Rhodamin B durch geeignete Funktionalisierung der Partikel auf die Oberfläche gebunden werden, zum anderen konnten Kugeln mit Farbstoffen, die eine polykondensierbare Gruppe tragen, erfolgreich beschichtet werden. Mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-amino-propyltriethoxysilan wurde ein solcher auch in die SiO<sub>2</sub>-Matrix eingebunden. Durch die Herstellung von 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro-)fluorenyl)-

propyltriethoxysilan konnte zudem ein weiteres Chromophor auf die gleiche Weise aufkondensiert und untersucht werden. Die optischen Eigenschaften der Partikel wurden dabei mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie intensiv studiert.

Der Einbau von Übergangsmetallen in SiO<sub>2</sub>-Partikeln während der Stöbersynthese wurde exemplarisch für Cu(II) und Cr(III) realisiert. Dabei hat sich gezeigt, dass sich ionische Verbindungen (Cu(II)-Komplexe) sehr gut in die Oxidmatrix einbauen. Eine zu hohe Konzentration jedoch stört die Partikelbildung, bzw. führt zu sehr polydispersen Systemen. Der nichtionische Cr(III)-Komplex ließ sich aufgrund der geringen Wechselwirkung nur in Spuren einbauen. Die Untersuchung der dotierten Partikel wurde aufgrund der geringen Konzentrationen mit Hilfe der EPR- bzw. Photolumineszenz-Spektroskopie durchgeführt.

Mit der Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel bzw. SiO<sub>2</sub>-Kern/TiO<sub>2</sub>-Schale-Partikel wurde ein zweites partikuläres Oxid untersucht. Dazu wurde die Kinetik des Stöber-Prozesses an die Anforderungen des Precursors angepasst. Zudem konnten die Dispersionen durch die Behandlung mit hydrophoben Organylsilanen (MEMO, PrS) stabilisiert werden. Während die Untersuchungen in der Lichtstreuung zu sehr eindeutigen Ergebnissen in Bezug auf Größe und Gestalt der Partikel führten, konnten diese durch Aufnahmen der Elektronenmikroskopie nur bedingt bestätigt werden. Bei der Trocknung, insbesondere im Vakuum, kommt es zu starken Umlagerungen der Oxidmatrix, dies ist auf den geringen Kondensationsgrad bzw. der hohen Porösität der Partikel in Dispersion zurückzuführen. In Hinblick auf Kristallisationsprozesse ist dieses Verhalten unbefriedigend, allerdings eröffnet es für SiO<sub>2</sub>-Kern/TiO<sub>2</sub>-Schale-Partikel ein neues Feld: Die Herstellung von inversen Opalen, bei denen das TiO<sub>2</sub> ein optisch dichteres Netzwerk um die SiO<sub>2</sub>-Kugeln ausbildet.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Verwendete Chemikalien und Lösemittel

##### **ABCR:**

Tetraethylorthosilikat, *n*-Propyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Thiopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 5-Hexenyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Octadecyltrichlorsilan, Triethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, Perfluoroctyltrimethoxysilan, 3-Dimethylaminopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrichlorsilan, 2-(1-Pyridyl)-ethyltrichlorsilan, Trimethylchlorosilan, Tetraethyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetra-*n*-propyltitanat, Tetrakistrimethylsilyltitanat

##### **Aldrich:**

Trifluoressigsäure, Trifluoressigsäureanhydrid, Trimethylphosphat, 2-Aminofluoren, Ammoniumchlorid

##### **Fluka:**

Allylbromid, *n*-Butyl-Lithium (1,6M in Hexan), Salpetersäure (65%), Methyliodid, Fluoren, Natrium, Magnesium, Kupfer-II-acetat-monohydrat, Kupfer-II-sulfat-hexahydrat, Chrom-III-acetat

##### **Freundliche Chemikalienspenden:**

Rhodamin B, DCC, N-Hydroxysuccinimid

##### **Merck:**

Benzylalkohol

##### **Plano:**

LR-White

##### **Wacker:**

3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

##### **Zentrales Chemikalienlager Universität Paderborn:**

Ethanol, Methanol, *i*-Propanol, Toluol, Diethylether, Dichlormethan, *n*-Pantan, Tetrahydrofuran, Aceton, Magnesiumsulfat, Ethylenglycol, Nitromethan

### 6.1.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 300
	Messfrequenz:
	$^1\text{H}$ -NMR: 300,135 MHz
	$^{13}\text{C}$ -NMR: 75,476 MHz
	$^{29}\text{Si}$ -NMR: 59,625 MHz
Elektronenmikroskopie:	Hitachi H-600 Electron Microscope
IR-Spektroskopie:	FT-IR Spektrometer Nicolet 510P
UV/Vis-Spektroskopie: 2101 PC	HIMADZU UV/Vis-Spektrophotometer UV-
Fluoreszenz-Spektroskopie:	PERKIN-ELMER MPF-4
Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 8430
Elementaranalyse:	PERKIN-ELMER Elemental Analyzer 2400
Lichtstreuapparatur:	ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System

## 6.2 Herstellung der SiO<sub>2</sub> Nanopartikel

Je nach gewünschter Partikelgröße werden unterschiedliche Konzentrationen an Ammoniak, Wasser und Tetraethylorthosilikat verwendet. Die entsprechenden Stöchiometrien sowie die resultierende Partikelgröße bzw. deren lichtstreuexperimentellen Daten ist den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

### 6.2.1 Oberflächenbeschichtung

#### AAV1

In einem Einhalskolben wird zu einer Mischung aus Ethanol, Ammoniak und Wasser unter starkem Rühren mittels eines Tropftrichters mit Druckausgleich TEOS schnell hinzu gegeben und mit wenig Ethanol nachgewaschen. Nach einigen Minuten trübt sich die Reaktionslösung infolge der Kolloidbildung. Nach ca. einer Stunde ist die Reaktion beendet. Sollen die entstandenen Partikel beschichtet werden, so wird an dieser Stelle eine Lösung des entsprechenden Trichlor- bzw. Trialkoxyorganylsilans in trockenem Ethanol langsam hinzugeropft. Nach Rühren über Nacht wird aufgearbeitet. Dazu wird die Kolloidlösung durch mehrmaliges (mind. 3mal) Abzentrifugieren und Dispergieren in Ethanol von der Mutterlösung getrennt. Danach wird der Niederschlag wiederum in wenig Ethanol aufgeschlemmt und der Vermessung zugeführt.

**Ansatz:** 100g Ethanol, 12,5ml Ammoniaklösung (25%), 6,3mmol TEOS, 0,6mmol Trichlor- bzw. Trialkoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
29a	TEOS + APS	125	157	163	0.8	1.04
71	TEOS + TFPS	118	148		0.8	1.01
72	TEOS + TFPS	112	141		0.79	1.04
76	TEOS + MEMO (in <sup>1</sup> PrOH)*	139	168		0.83	1.03
78	TEOS + PrS	80	99		0.81	1.01
88	TEOS + MEMO (in MeOH)*	26	33		0.79	1.07
92	TEOS + PFOS	56	74		0.76	1.02
112a	TEOS + MEMO	166	197	183	0.84	1.01
114a	TEOS + MEMO	142	157	177	0,8	1.01

**Ansatz:** 200g Ethanol, 25ml Ammoniaklösung (25%), 12,6mmol TEOS, 1,2mmol Trichlor- bzw. Trialkoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
1	TEOS + CIPS	123	148	150	0.82	1.05
2	TEOS + CIPS	123	145		0.85	1.03
3	TEOS + CIPS	134	157	155	0.85	1.02
4	TEOS + CIPS	140	152	152	0,92	1.06
5	TEOS + CIPS (50°C)**	138	170	171	0.81	1.06
6	TEOS + CIPS (70°C)**	67	84		0.8	1.023
7	TEOS + APS	122	150	149	0.81	1.03
9	TEOS + CIPS	124	143		0.87	1.04
10	TEOS + CIPS	160	189	183	0.84	1.02
11	TEOS + CIPS	137	165	170	0.83	1.002
12	TEOS + CIPS	125	149	149	0.84	1.09
13	TEOS + DPAPS	143	165	162	0.86	1.02
P15	TEOS + APS	128	159	154	0.81	1.09
17	TEOS + MSPS	96	120		0.8	1.06
18	TEOS + 5-HexenylSiCl <sub>3</sub>	142	174		0.82	1.02
19	TEOS + APS	119	135		0.88	1.02
23	TEOS + APS (52°C)**	114	140		0.81	1.007
24	TEOS + APS (78°C)**	92	110		0.83	1.02
25	TEOS + APS	115	142	155	0.81	1.27
28	TEOS + FLPS	135	159	171	0.85	1.02
30	TEOS + MEMO	101	118		0.85	1.04
32	TEOS + FLTMNOPS	127	155	155	0.82	1.008
45	TEOS + PhS	138	170	162	0.81	1.01
52	TEOS + ODS	150	190		0.79	1.03

**Ansatz:** 800g Ethanol, 100ml Ammoniaklösung (25%), 50,4mmol TEOS, 4,8mmol Trichlor- bzw. Trialkoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
31	TEOS + PrS	136	160	155	0.85	1.006
48	TEOS + MEMO	109	136		0.8	1.03
51	TEOS + MEMO	94	115		0.82	1.0005

**Ansatz:** 1000g Ethanol, 100ml Ammoniaklösung (25%), 63mmol TEOS, 6,3mmol Trichlor- bzw. Trialkoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
64	TEOS + PrS	43	52		0.83	1.05
66	TEOS + PrS	46	56		0.82	1.07
67	TEOS + MEMO	75	99		0.77	1.03
85	TEOS + MEMO	91	111		0.82	1.05
87	TEOS + MEMO	56	73		0.78	1.01
90	TEOS + MEMO	65	85		0.77	1.01
91	TEOS + MEMO (in MeOH)*	26	31		0.84	1.04
106	TEOS	165	188	198	0,87/0,83	1.01

**Ansatz:** 1000g Ethanol, 100ml Ammoniaklösung (25%), 126mmol TEOS, 12,6mmol Trichlor- bzw. Trialkoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
105	TEOS + MEMO	246	255	281	0,96/0,87	1.01
110	TEOS	144	164	171	0.84	1.01
121	TEOS	208	285		0.73	1.15

\* Es wurde Methanol bzw. Isopropanol anstelle von Ethanol eingesetzt.

\*\* Die Reaktionen wurden nicht bei Raumtemperatur sondern bei den angegebenen Temperaturen durchgeführt.

## 6.3 Herstellung der Metallsalz dotierten SiO<sub>2</sub> Nanopartikel

### 6.3.1 Dotierung mit Kupfer(II)sulfat

In einem Einhalskolben werden zu einer Mischung aus 100g Ethanol, 12,5g Ammoniaklösung (25%) wird 0,06mmol CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung färbt sich dabei tiefblau. Unter starkem Rühren wird nun mittels eines Tropftrichters mit Druckausgleich TEOS schnell hinzu gegeben und mit wenig Ethanol nachgewaschen. Nach einigen Minuten trübt sich die Reaktionslösung infolge der Kolloidbildung. Nach Rühren über Nacht wird die Dispersion solange zentrifugiert und der Niederschlag aufgeschlämmt, bis die überstehende Lösung farblos erscheint (ca. 4mal).

**Ansatz:** 100g Ethanol, 12,5g Ammoniaklösung (25%), 0,06mmol CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O, 6,3mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
93	TEOS/CuSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	73	90		0.81	1.01

### 6.3.2 Dotierung mit Kupfer(II)acetat

Hier verfährt man analog zu dem Ansatz mit CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O.

**Ansatz:** 1000g Ethanol, 125g Ammoniaklösung (25%), 0,63mmol Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, 63mmol TEOS.

Probe 98: Der Radius der entstanden Partikel beträgt nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen ca. 400nm.

**Ansatz:** 200g Ethanol, 25g Ammoniaklösung (25%), 0,2mmol Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, 63mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
123a	TEOS/Cu(ac) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	132	170		0.78	1.07

### 6.3.3 Dotierung mit Chrom(III)acetylacetonat

Hier verfährt man analog zu dem Ansatz mit CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O.

**Ansatz:** 100g Ethanol, 12,5g Ammoniaklösung (25%), 0,06mmol Cr(acac)<sub>3</sub>, 6,3mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
95	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	65	83		0.78	1.02

**Ansatz:** 1000g Ethanol, 125g Ammoniaklösung (25%), 0,63mmol Cr(acac)<sub>3</sub>, 63mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
97	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	63	80		0.79	1.01

**Ansatz:** 200g Ethanol, 25g Ammoniaklösung (25%), 2,9mmol Cr(acac)<sub>3</sub>, 12,6mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
108	TEOS/Cr(acac) <sub>3</sub>	86	109		0.79	1.03

### 6.3.4 Oberflächenkomplexierung und Reduktion

#### Probe 118a:

Die Oberflächenbeschichtung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan erfolgt gemäß AAV1.

**Ansatz:** 1000g Ethanol, 125g Ammoniak (25%), 63mmol TEOS, 6,3mmol 3-Aminopropyltrimethoxysilan

#### Probe 118b:

1,2g von Probe 118a, welche zuvor bei 60°C getrocknet wurde, werden in einem 250ml Rundkolben in 100g Ethanol aufgeschlämmt und für mindestens 1h im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend gibt man 15ml einer bei

Raumtemperatur gesättigten Lösung von Cu(ac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (ca. 100mg) in Ethanol hinzu, die Dispersion färbt sich dabei blau. Man röhrt für 20h und arbeitet anschließend durch Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol auf, bis die überstehende Lösung keine Färbung mehr aufweist. Nach Trocknung bei 60°C erhält man ein blaues Pulver

**Probe 118e:**

150mg von Probe 118b werden in einem 100ml Rundkolben mit 30g Ethanol aufgeschlämmt und im Ultraschallbad für 1h dispergiert. Anschließend tropft man langsam eine Lösung von 60mg NaBH<sub>4</sub> in 10ml Ethanol hinzu, die Dispersion färbt sich dabei schwarz-grau. Nach Rühren über Nacht wird der Feststoff durch mehrmaliges Zentrifugieren und Abdekantieren von der Reaktionslösung getrennt. Man erhält nach Trocknung ein graues Pulver.

**Probe 118f:**

150mg von Probe 118b werden 100ml Rundkolben in 30g Ethanol aufgeschlämmt und im Ultraschallbad für 1h dispergiert. Anschließend tropft man langsam eine Lösung von 193mg Ascorbinsäure in 10ml Ethanol hinzu, die Dispersion färbt sich dabei orange. Nach Rühren über Nacht wird der Feststoff durch mehrmaliges Zentrifugieren und Abdekantieren von der Reaktionslösung getrennt. Man erhält nach Trocknung ein orange-gelbes Pulver.

## 6.4 Einbau von Farbstoffen

### 6.4.1 Oberflächenkupplung mit Rhodamin B

a) Kupplung auf der Kugeloberfläche:

In einem 100ml Rundkolben wird in 40ml Nitromethan 100mg der Kugelprobe 19, 70mg Rhodamin B (0,14mmol), 29mg Dicyclohexylcarbodiimid (0,14mmol) und 17mg N-Hydroxysuccinimid (0,14mmol) gelöst und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Produkt durch mehrmaliges Zentrifugieren und Dispergieren, bis die überstehende Lösung farblos erscheint (2mal in Nitromethan, 2mal in Ethanol), von der Reaktionslösung getrennt.

**Ansatz:** 100g Ethanol, 12,5g Ammoniaklösung (25%), 6,3mmol TEOS, 0,6mmol 3-Aminopropytrimethoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS) [nm]	Rh(DLS) [nm]	Rh(SLS) [nm]	r	PDI
19	TEOS + APS	119	135		0.88	1.02
19b	TEOS + APS + Rhodamin B	123	151	150	0.81	1.06

**UV** (EtOH/BzOH 45:55):  $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$  (Probe 19b)

b) Kupplung des Rhodamin B mit 3-Aminopropytrimethoxysilan und anschließende Kondensation:

In einem 250ml Rundkolben wird in 150ml Nitromethan 958mg Rhodamin B (2mmol), 413mg Dicyclohexylcarbodiimid (2mmol) 230mg N-Hydroxysuccinimid (2mmol) und 314mg 3-Aminopropytrimethoxysilan gelöst und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Niederschlag in 25ml trockenem Ethanol gelöst. Diese erhaltene Lösung wird zu einem SiO<sub>2</sub>-Kugelansatz getropft und für weitere 24h gerührt. Danach wird das Produkt durch mehrmaliges Zentrifugieren und Dispergieren, bis die überstehende Lösung farblos erscheint (ca. 5mal in Ethanol), von der Reaktionslösung getrennt.

**Ansatz:** 2mmol 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 2mmol Rhodamin B, 2mmol Dicyclohexylcarbodiimid, 2mmol N-Hydroxysuccinimid, 200g Ethanol, 25g Ammoniaklösung (25%), 12,6mmol TEOS.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
49	TEOS + RhB-APS	118	146		0.81	1.03

**UV** (EtOH/BzOH 45:55):  $\lambda_{\max} = 570\text{nm}$

#### 6.4.2 Oberflächenkupplung mit 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan

Hier verfährt man nach AAV1

**Ansatz:** 200g Ethanol, 25g Ammoniaklösung (25%), 12,6mmol TEOS, 1,2mmol 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
32	TEOS + FLTMNOPS	127	155	155	0.82	1.008

**UV** (EtOH/BzOH 45:55):  $\lambda_{\max} = 432\text{nm}$

#### 6.4.3 Oberflächenkupplung mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan

Hier verfährt man nach AAV1

**Ansatz:** 200g Ethanol, 25g Ammoniaklösung (25%), 12,6mmol TEOS, 1,2mmol 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltrimethoxysilan.

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
13	TEOS + DPAPS	143	165	162	0.86	1.02

**UV** (Toluol):  $\lambda_{\max} = 360\text{nm}$

#### 6.4.4 Core/Shell-Systeme mit 3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan

##### Probe 14 und 16:

Die Herstellung der Proben 14 und 16 erfolgt gemäß **AAV1**. Anstelle von TEOS wird ein Gemisch von TEOS/DPAPS (M1/M2) zur Reaktionslösung gegeben, nach 2h erfolgt eine Oberflächenbeschichtung mit weiterem DPAPS (Mco). Die Mengenverhältnisse und Konzentrationen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

##### Ansatz:

Nr.	Probe	m(Et OH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
14	TEOS/DPAPS + DPAPS	200	0.368	1.04	6.3	6.3	1.2
16	TEOS/DPAPS + DPAPS	200	0.368	1.04	11.4	1.2	1.2

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
14	TEOS/DPAPS + DPAPS	83	99		0.84	1.06
16	TEOS/DPAPS + DPAPS	135	145	162	0.93	1, 03

**UV** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}} = 360\text{nm}$  (Probe 14)

**UV** (Toluol):  $\lambda_{\text{max}} = 340\text{nm}$  (Probe 16)

##### Probe 20 und 62:

Im Falle der Proben 20 und 62 wird gemäß **AAV1** DPAPS (M1) zur Reaktionslösung gegeben. Nach einiger Zeit bildet sich ein intensiv gelbes Kolloid. Man lässt über Nacht röhren und tropft eine 5%ige Lösung von TEOS in trockenem Ethanol langsam hinzu. Nach weiteren 2h Röhren erfolgt wiederum ein Oberflächenbeschichtung mit CIPS (Probe 20) bzw. PrS (Probe 62). Nach Röhren über Nacht wird nach **AAV1** aufgearbeitet.

**Probe 129a-c:**

Es wird ein Gemisch aus TEOS und DPAPS (M1/M2) zur Reaktionslösung gegeben. Es bildet sich ein gelbes Kolloid. Nach Rühren über Nacht wird der Reaktionsansatz halbiert. Eine Hälfte (129a) wird gemäß **AAV1** aufgearbeitet und der Vermessung in der Lichtstreuung zugeführt. Zu der zweiten Hälfte tropft man ein 5%ige Lösung von TEOS in trockenem Ethanol (129b, M1), nach weiteren 2h Rühren wird gemäß **AAV1** mit CIPS (129c, Mco) beschichtet und nach Rühren über Nacht aufgearbeitet.

**Ansatz:**

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
20	DPAPS + TEOS + CIPS	200	0.368	1.04	10.1	12.6	1.2
62	DPAPS + TEOS + PrS	50	0.092	0.26	2.22	3.15	0.3
129a	TEOS/DPAPS	200	0.368	1.04	10.1	2.5	
129b	129a + TEOS	100	0.184	0.52	12.6		
129c	129b + CIPS	100	0.092	0.26			2

## Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
20	DPAPS + TEOS + CIPS	141	191		0.74	1.24
62	DPAPS + TEOS + PrS	172	187		0.91	1.04
129a	TEOS/DPAPS	155	170		0.91	1.08
129b	129a + TEOS	nicht	vermessen			
129c	129b + CIPS	169	190	198	0.85	1.08

**UV (Toluol):**  $\lambda_{\max} = 355\text{nm}$  (Probe 20)

**UV (Toluol):**  $\lambda_{\max} = 355\text{nm}$  (Probe 62)

**UV (Toluol):**  $\lambda_{\max} = 370\text{nm}$  (Probe 129a)

**UV (Toluol):**  $\lambda_{\max} = 350\text{nm}$  (Probe 129c)

## 6.5 Synthese des Fluorenylfarbstoffes

### 6.5.1 Synthese von 2-Trifluoracetamidofluoren

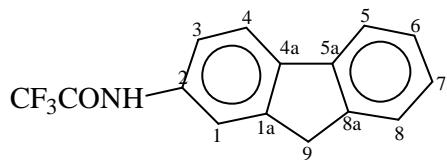
In einem 10ml Einhalskolben wird 2-Aminofluoren (**1**) (200mg, 1,1mmol) in 2ml Trifluoressigsäure gelöst und unter Rühren bei 0°C 0,5ml Trifluoressigsäureanhydrid hinzugeropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag von (**2**). Nach 30min. Rühren wird der Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 283mg (92,9% d. Th.)

#### Moleküldaten:

2-Trifluoracetamidofluoren (**2**)

weißer faseriger Feststoff



(2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm von TMS) = 3,91 (s, 2 H, 9-H), 7,27 – 7,55 (m, 5 H, 4-H – 8-H), 7,76 (d, 1 H, 3-H), 7,85 (s, 1 H, 1-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm von TMS) = 36,8 (t, 9-C), 117,3; 119,2; 119,6; 120,1; 124,8; 126,7; 126,7 (d, 1-C, 3-C, 4-C, 5-C, 6-C, 7-C, 8-C), 121,4 (s, CF<sub>3</sub>), 129,8; 133,5; 140,0; 140,6; (s, 1a-C, 4a-C, 5a-C, 8a-C), 143,1 (s, 2-C), 144,4 (s, CO).-

**UV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 290 nm

### 6.5.2 Synthese von 9-Allyl-2-trifluoracetamidofluoren

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gasanschluss und Septum wird 2-Trifluoracetamidofluoren (6,5 g, 23,5 mmol) in abs. THF (300 ml) gelöst und im Acetonbad mit flüssigem Stickstoff auf -78°C herabgekühlt. Dann wird langsam eine 1,6 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in Hexan hinzugeropft (32,26 ml, 51,6

mmol). Nach der Hälfte der Zugabe färbt sich die Lösung gelb. Man lässt noch 15 min rühren und gibt dann schnell Allylbromid (2,23 ml, 25,8 mmol) hinzu (Verfärbung zu schwach rosa). Nach weiteren 30 min Röhren wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) hydrolysiert (blassgrün-Färbung) und man lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und mit Diethylether (150 ml) versetzt, man trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (150ml) aus. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit dest. Wasser (200 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man (**3**) als weißen Feststoff.

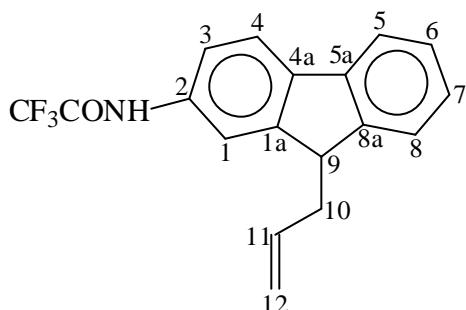
Ausbeute: 7,13 g, (95,9 % d. Th.)

### Moleküldaten:

**9-Allyl-2-trifluoracetamidofluoren (3)**

weißer Feststoff

**Smp:** 134,5°C



(3)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm von TMS) = 2,75 (dd, 2 H, 10-H), 4,04 (t, 1 H, 9-H), 5,02 (dd, 2 H, 12-H), 5,70 (m, 1 H, 11-H), 7,28 - 7,87 (m, 7 H, 1-H, 3-H - 8-H).-

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm von TMS) = 37,2 (d, 9C), 46,8 (t, 10-C) 117,5; 119,9; 120,1; 120,7; 124,9; 127,4; 127,6 (d, 1-C, 3-C, 4-C, 5-C, 6-C, 7-C, 8-C), 117,9 (t, 12-C), 123,5 (s,  $\text{CF}_3$ ), 133,0; 133,6; 139,2; 139,8 (s, 1a-C, 4a-C, 5a-C, 8a-C), 135,3 (d, 11-C), 146,7 (s, 2-C), 148,0 (s, CO).-

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3278  $\text{cm}^{-1}$  (CON-H), 3155 (C-H-arom.), 3114 (C-H-arom.), 3062 (C-H-arom.), 2933 (C-H-aliph.), 2905 (C-H-aliph.), 1701 (CO), 1455, 1149 (C-F), 742, 727.-

**UV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$

**MS** (70 eV)  $m/z$  (%): 317 (50) [ $\text{M}^+$ ], 277 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Allyl}$ ], 228 (6), 206 (14) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CON}$ ], 190 (9), 165 (7), 152 (32), 48 (15), 41 (15).-

### Elementaranalyse

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}$	Ber.	N 4,4 %	C 68,1 %	H 4,4 %
	Gef.	N 4,5 %	C 68,1 %	H 4,4 %

### 6.5.3 Synthese von 9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer wird 9-Allyl-2-trifluoracetamidofluoren (**3**) (2,25 g, 7,1 mmol) in Trifluoressigsäure (80 ml) gelöst und bei 0 °C eine Lösung von Salpetersäure (65 %, 0,54 ml, 7,8 mmol) in Trifluoressigsäure (20 ml) unter Rühren hinzugeropft. Die Temperatur sollte 5 °C nicht überschreiten. In der tiefblauen Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach 30 Min. gibt man das Reaktionsgemisch in ca. 500 ml Eiswasser, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht noch mit wenig Eiswasser nach und trocknet im Hochvakuum.

Das Rohprodukt ist noch mit dem zweifach nitrierten Addukt (9-Allyl-2,6-dinitro-7-trifluoracetamidofluoren) verunreinigt. Die Trennung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$  90/10).

1. Fraktion: 9-Allyl-2,6-dinitro-7-trifluoracetamidofluoren (**5**)
2. Fraktion: 9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren (**4**)

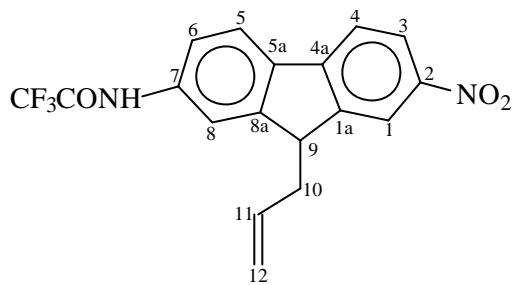
Ausbeute: 1,92 g (**4**) (77,4 % d. Th.)

### Moleküldaten:

9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren (**4**)

gelber Feststoff

**Smp:** 168,2°C



**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 2,80 (dd, 2 H, 10-H), 4,14 (t, 1 H, 9-H), 5,05 (dd, 2 H, 12-H), 5,65 (m, 1 H, 11-H), 7,58 (d, 1 H, 4-H), 7,80-7,87 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 7,99 (s, 1 H, 8-H), 8,31 (d, 1 H, 3-H), 8,41 (s, 1 H, 1-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 36,7 (t, 10-C), 46,9 (d, 9C), 116,8; 119,6; 119,7; 119,9; 121,8; 123,4 (d, 1-C, 3-C, 4-C, 5-C, 6-C, 8-C), 118,4 (t, 12-C), 119,8 (s,  $\text{CF}_3$ ), 133,5 (d, 11-C), 135,5; 136,7; 138,2; 139,7 (s, 1a-C, 4a-C, 5a-C, 8a-C), 146,2 (s, 7-C), 147,6 (s, 2-C), 149,7 (s, CO).-

**IR** (KBr):  $\nu \neq$  3319  $\text{cm}^{-1}$  (CON-H), 3148 (C-H-arom.), 3101 (C-H-arom.), 3074 (C-H-arom.), 2996 (C-H-aliph.), 2938 (C-H-aliph.), 2873 (C-H-aliph.), 1732 (CO), 1692, 1560 ( $\text{NO}_2$ ), 1326 (C- $\text{NO}_2$ ), 1195, 1168 (C-F), 1076, 922, 827, 739.-

**UV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 351 \text{ nm}$

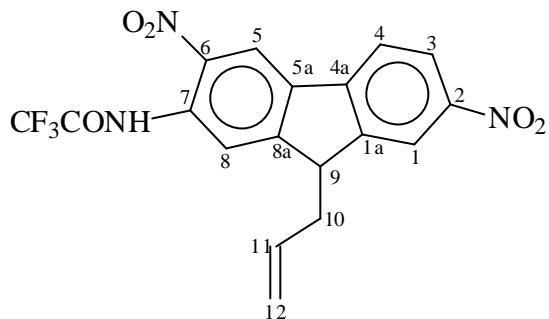
**MS** (70 eV) m/z (%): 363 (7) [ $\text{M}^+$ ], 323 (17) [ $\text{M}^+ - \text{Allyl}$ ], 292 (4), 276 (8), 179 (4), 152 (9), 84 (20), 69 (7), 49 (100).-

### Elementaranalyse

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	Ber.	N 7,7 %	C 59,7 %	H 3,6 %
	Gef.	N 7,9 %	C 59,5 %	H 3,3 %

**9-Allyl-2,6-dinitro-7-trifluoracetamidofluoren (5)**

gelber Feststoff

**(5)**

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 2,87 (dd, 2 H, 10-H), 4,30 (t, 1 H, 9-H), 5,08 (dd, 2 H, 12-H), 5,61 (m, 1 H, 11-H), 7,95 (d, 1 H, 4-H), 8,38 (d, 1 H, 3-H), 8,46 (s, 1 H, 1-H), 8,75 (s, 1 H, 8-H), 9,03 (s, 1 H, 5-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 36,6 (t, 10-C), 47,6 (d, 9C), 118,2; 118,5; 120,1; 120,7; 123,8 (d, 1-C, 3-C, 4-C, 5-C, 8-C), 119,4 (t, 12-C), 124,5 (s, CF3), 132,4 (d, 11-C), 133,6; 136,2; 136,6; 136,8; (s, 1a-C, 4a-C, 5a-C, 8a-C), 140,5 (s, 7-C), 143,9; 147,7 (s, 2-C), 156,3 (s, CO).-

**IR** (KBr):  $\nu \geq 3313 \text{ cm}^{-1}$  (CON-H), 3081 (C-H-arom.), 2967 (C-H-aliph.), 2901 (C-H-aliph.), 2842 (C-H-aliph.), 1733 (CO), 1592, 1521 ( $\text{NO}_2$ ), 1340 ( $\text{C-NO}_2$ ), 1203, 1151 (C-F), 914, 821, 736.-

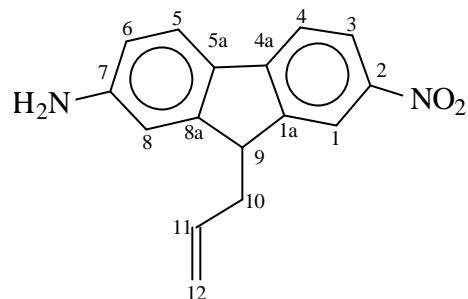
**6.5.4 Synthese von 9-Allyl-7-amino-2-nitrofluoren**

In einem 50 ml Zweihalskolben wird 9-Allyl-2-nitro-7-trifluoracetamidofluoren (**4**) (300 mg, 0,83 mmol) in Ethanol (8 ml) in der Wärme gelöst und anschließend mit NaOH (7ml, 1 %ig in Ethanol) versetzt. Man erhitzt für 1 h unter Rückfluss, dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Die abgekühlte Lösung wird mit dest. Wasser (20 ml), sowie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 ml) versetzt, die org. Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden noch mit dest. Wasser (20ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

**Moleküldaten:**

dunkelroter Feststoff

**Smp.:** 126,5°C



**(6)**

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 2,73 (dd, 2 H, 10-H), 3,99 (t, 1 H, 9-H), 5,03 (dd, 2 H, 12-H), 5,68 (m, 1 H, 11-H), 6,75 (d, 1 H, 6-H), 6,90 (s, 1 H, 8-H), 7,61 (d, 1 H, 4-H), 7,63 (d, 1 H, 5-H), 8,24 (d, 1 H, 3-H), 8,31 (s, 1 H, 1-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 37,3 (t, 10-C), 46,6 (d, 9-C), 107,8 (d, 6-C), 111,8 (d, 8-C), 118,1 (d, 4-C), 118,2 (t, 12-C), 120,1 (d, 1-C), 122,5 (d, 5-C), 124,1 (d, 3-C), 127,3 (s, 7-C), 134,5 (d, 11-C), 144,8; 146,3; 148,4; 151,2 (s, 1a-C, 4a-C, 5a-C, 8a-C), 150,6 (s, 2-C).-

**IR** (KBr):  $\nu \geq 3471 \text{ cm}^{-1}$ , 3371 (N-H), 1604 ( $\text{NO}_2$ ), 1577, 1512, 1321 ( $\text{C}-\text{NO}_2$ ), 1096, 821, 724.-

**UV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 402 \text{ nm}$

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$

**MS** (70 eV) m/z (%): 266 (12) [ $\text{M}^+$ ], 225 (10) [ $\text{M}^+ - \text{Allyl}$ ], 179 (6), 84 (22), 49 (100), 41 (5).-

**Elementaranalyse**

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	N 10,5 %	C 72,2 %	H 5,3 %
	Gef.	N 9,9 %	C 67,8 %	H 4,6 %

### 6.5.5 Darstellung von 9-Allyl-7-N,N-dimethylamino-2-nitrofluoren

#### a) mit Dimethylsulfat

9-Allyl-7-amino-2-nitrofluoren (**6**) (380 mg, 1,4 mmol) wird in Aceton (12 ml) gelöst und NaHCO<sub>3</sub> (6 g) sowie Dimethylsulfat (1,6 ml) hinzu gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit NaOH (20ml, 10 %ig in dest. Wasser) versetzt und 1h erhitzt. Nach Abkühlen überführt man die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter, schüttelt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20 ml) aus, wäscht die vereinigten org. Phasen mit dest. Wasser (2x30 ml), trocknet über MgSO<sub>4</sub> und engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung erfolgt über Dickschichtchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

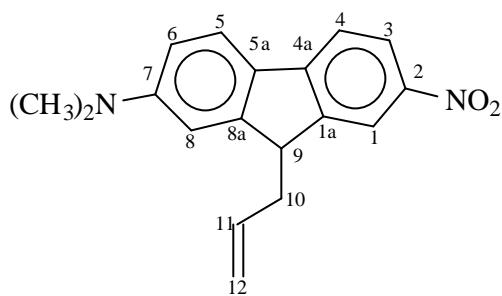
#### b) mit Methyliodid/ Trimethylphosphat

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Destillationsapparatur, Innenthermometer und Septum wird 9-Allyl-7-amino-2-nitrofluoren (**6**) (2,26 g, 8,5 mmol) in Trimethylphosphat (15 ml) gelöst und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 g) versetzt. Anschließend gibt man Methyliodid (2 ml) hinzu und destilliert den Überschuss wieder ab, bis die Temperatur 160°C erreicht hat. Nach Abkühlen auf RT wird dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Nach Abkühlen gibt man Ammoniak-Lösung (18 ml, 25 %) hinzu, dabei entsteht ein rot-brauner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit Ammoniak-Lösung, danach mit dest. Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

#### Moleküldaten:

roter Feststoff

**Smp:** 78,3°C



(7)

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 2,66 (dd, 2 H, 10-H), 2,99 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3,89 (t, 1 H, 9-H), 4,96 (dd, 2 H, 12-H), 5,63 (m, 1 H, 11-H), 6,68 (d, 1 H, 6-H), 6,79 (s, 1 H, 8-H), 7,50 (d, 1 H, 4-H), 7,56 (d, 1 H, 5-H), 8,13 (d, 1 H, 3-H), 8,21 (s, 1 H, 1-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 36,4 (t, 10-C), 39,5 (q,  $\text{CH}_3$ ), 45,8 (d, 9-C), 106,7 (d, 8-C), 110,9 (d, 6-C), 116,8 (t, 12-C), 117,2 (d, 4-C), 118,7 (d, 1-C), 121,1 (d, 5-C), 122,8 (d, 3-C), 133,7 (d, 11-C), 126,2 (s, 7-C), 143,9 (s, 4a-C), 145,3 (s, 1a-C), 147,6 (s, 2-C), 149,8 (s, 8a-C), 150,5 (s, 5a-C).-

**IR** (KBr):  $\nu \geq 3075 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-arom.), 2920 (C-H-aliph.), 2872 (C-H-aliph.), 2849 (C-H-aliph.), 1604 ( $\text{NO}_2$ ), 1498, 1319 (C- $\text{NO}_2$ ), 1074, 800, 746.-

**UV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$

**MS** (70 eV)  $m/z$ (%): 294 (100) [ $\text{M}^+$ ], 253 [ $\text{M}^+ - \text{Allyl}$ ], 205 (4), 163 (4).-

### Elementaranalyse

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	N 9,5 %	C 71,5 %	H 6,1 %
	Gef.	N 9,1 %	C 72,7 %	H 6,1 %

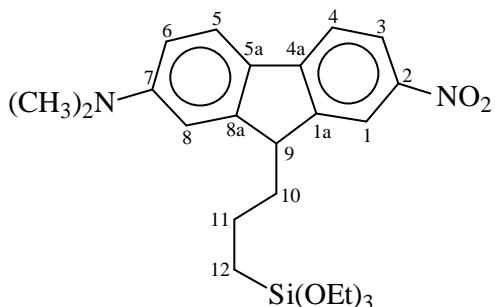
### 6.5.6 Synthese von 3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro-)fluorenylpropyltriethoxysilan

Das Olefin (4 mmol) wird unter Argon in abs. Toluol (50 ml) gelöst und mit einer Lösung von (*Divinyltetramethyldisiloxo*)<sub>2</sub>Pt in Toluol (6  $\mu\text{l}$ , 2,5 %) sowie mit dem Silan (6 mmol) versetzt. Zur Aktivierung des Katalysators wird für ca. 30 Sekunden getrocknete Luft eingeleitet. Nach einiger Zeit bildet sich ein dunkler Niederschlag von kolloidalem Platin. Die Reaktionslösung wird bei RT gerührt, bis kein Olefin mehr vorhanden ist, bzw. sich die Konzentration nicht

mehr ändert (Reaktionskontrolle  $^1\text{H-NMR}$ ). Nach Beendigung der Reaktion wird das LSM sowie noch vorhandenes Silan im Hochvakuum entfernt.

### Moleküldaten:

roter Feststoff



(8)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = 0,90 (t, 2 H, 12-H), 1,24 (t, 9 H,  $\text{CH}_3$  OEt), 1,45 (m, 2 H, 11-H), 2,04 (m, 2 H, 10-H), 3,08 (s, 6 H,  $\text{N-CH}_3$ ), 3,85 (q, 6 H,  $\text{CH}_2$  OEt), 3,98 (t, 1 H, 9-H), 6,80 (d, 1 H, 6-H), 6,85 (s, 1 H, 8-H), 7,61 (d, 1 H, 4-H), 7,67 (d, 1 H, 5-H), 8,22 (d, 1 H, 3-H), 8,26 (s, 1 H, 1-H).-

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm von TMS) = -45,78 (-Si(OEt)<sub>3</sub>).-

### 6.5.7 Synthese des Karstedt-Katalysators Bis-(divinyltetramethyl-disiloxo-)Platin

In einem 10 ml Einhalskolben wird  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,37 g, 0,9mmol), Divinyltetramethyldisiloxan (3 g, 1,6 mmol) und Ethanol (0,45 g, 9,8 mmol) vermischt und bei 60°C für eine Stunde gerührt. Danach werden 0,5g  $\text{NaHCO}_3$  hinzugegeben und für weitere 4 h bei 60°C, dann bei RT 12 h gerührt. Der entstandene Niederschlag von NaCl wird abgesaugt, mit wenig Toluol gewaschen und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 321 mg (68 % d. Th.)

## 6.6 Synthese der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

### AAV2

In einem Rundkolben wird zu einer wasserfreien Lösung von Ammoniak in Ethanol das Titan-tetraalkoxid bzw. -tetratrimethylsiloxid (M1) gegeben und für 5 Minuten gerührt. Danach erfolgt die langsame Zugabe einer 2%igen Lösung von Wasser in Ethanol mittels eines Tropftrichters mit Druckausgleich. Nach einiger Zeit trübt sich die Reaktionslösung je nach Derivat und Wassermenge infolge der Kolloidbildung. Im Falle einer gewünschten Oberflächenbeschichtung wird zur Reaktionslösung Wasser hinzugesetzt. Anschließend wird eine Lösung von n-Propyltrimethoxysilan bzw. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Mco) in trockenem Ethanol mittels eines Tropftrichters hinzu gegeben. Nach 24h wird aufgearbeitet. Dazu wird die Kolloidlösung durch mehrmaliges (mind. 3mal) Abzentrifugieren und Dispergieren in Ethanol von der Reaktionslösung getrennt. Danach wird der Niederschlag wiederum in wenig Ethanol aufgeschlemmt und der Vermessung zugeführt.

Die entsprechenden Ansätze und deren lichtstreuexperimentellen Daten sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

#### **Ansatz:** Titan-tetraethoxid:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
53	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	200	0.321	0.03	12.6		1.2
54	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	200	0.321	0.015	12.6		1.2
55	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	200	0.321	0.045	12.6		1.2
59	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	200	0.575	0.069	12.6		1.2
60	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	100	0.161	0.035	6.3		0.6
61	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	123	0.197	0.051	7.75		0.74
65	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	100	0.161	0.035	6.3		0.6
68	Ti(OEt) <sub>4</sub> + MEMO	25	0.041	0.019	1.43		0.14
73a	Ti(OEt) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.067	6,3		0,6

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
53	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	110	140		0.79	1.08
54	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	115	148		0.78	1.05
55	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	97	111		0.87	1,08-1,1
59	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	100	110		0.91	1.08
60	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	104	136		0.76	1.06
61	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	97	120		0.81	1.09
65	Ti(OEt) <sub>4</sub> + PrS	60	75		0.8	1.08
68	Ti(OEt) <sub>4</sub> + MEMO	68	82		0.83	1.1
73a	Ti(OEt) <sub>4</sub> + MEMO	121	153		0.79	1.002

**Ansatz:** Titantetra-n-propoxid:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
73b	Ti(O <sup>Pr</sup> ) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.067	6.3		0.6

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
73b	Ti(O <sup>Pr</sup> ) <sub>4</sub> + MEMO	110	138		0.8	1.06

**Ansatz:** Titantetra-i-propoxid:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
73c	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.067	6.3		0.6
100	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.067	6.3		0.6
101	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	1000	1.64	0.67	63		6.3
111a	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	200	0.325	0.056	12.6		
122	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	1000	1.64	0.67	63		
130a1	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	1000	1.64	0.67	63		
130a2	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	1000	1.64	0.67	63		

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
73c	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	96	118		0.81	1.1
100	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	81	101		0.8	1.1
101	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> + MEMO	71	88		0.81	1.1
111a	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub>	95	117		0.81	1.07
122	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub>	92	117		0.79	1.08
130a1	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub>	72	91		0.79	1.09
130a2	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub>	87	107		0.81	1.07

**Ansatz:** Titanetetrtrimethylsiloxid:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
73d	Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.067	6.3		0.6

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
73d	Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	71	92		0.77	1.09

## 6.7 Herstellung der NH<sub>3</sub>/Alkohol-Lösungen

### AAV5

In einem Rundkolben gibt man trockenen Alkohol (hier wurde MeOH, EtOH oder <sup>t</sup>PrOH eingesetzt) und leitet über ein Gaseinleitungsrohr NH<sub>3</sub> ein. Das NH<sub>3</sub>-Gas wird dabei zuvor über einen Gastrockner geleitet. Die Alkohol-Lösung erwärmt sich dabei bis zur Sättigung. Nach dem Abkühlen werden zur Konzentrationsbestimmung jeweils drei 10ml-Proben mit 100ml dest. Wasser verdünnt und mit 0,1molarer HCl gegen Methylrot titriert. Für die Kugelansätze wird dann mit Alkohol bis zur gewünschten Konzentration verdünnt.

## 6.8 Synthese der SiO<sub>2</sub> Cokondensate

### AAV3

In einem 2l Rundkolben wird zu einer Mischung aus 1000g Ethanol und 125g wässriger Ammoniaklösung unter starkem Rühren 63mmol TEOS schnell hinzugegeben. Nach einigen Minuten trübt sich die zuvor klare Lösung infolge der Kolloidbildung. Aus der nun vorhandenen Kugeldispersion werden jetzt jeweils 100g Portionen (M1) in 250ml Rundkolben abgewogen und eine weitere Kondensation mit TEOS (M2) durchgeführt. Hierzu wird jeweils eine 5%ige Lösung aus TEOS in trockenem Ethanol mittels eines Tropftrichters (Proben 64/66) bzw. eines Perfusors (Proben 67, Flussrate: 12ml/h) eingeleitet. Anschließend wird, wie unter **AAV1** beschrieben, eine Oberflächenbeschichtung mit nPropyltrimethoxysilan bzw. mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Mco) durchgeführt. Die entsprechenden Konzentrationen sowie die lichtstreuexperimentellen Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

**Ansatz:** Nr. 64:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
64a	64 + PrS	100	0.164	0.46	5.6		0.6
64b	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	4.8	1
64c	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
64d	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	19.2	2.5
64e	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	33.7	4
64f	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	48.1	5.4
64g	64 + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	72.2	7.8

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
64a	64 + PrS	43	52		0.83	1.05
64b	64 + TEOS + PrS	54	66		0.78	1.05
64c	64 + TEOS + PrS	57	72		0.79	1.06
64d	64 + TEOS + PrS	66	85		0.77	1.01
64e	64 + TEOS + PrS	71	91		0.78	1.03
64f	64 + TEOS + PrS	80	100		0.8	1.01
64g	64 + TEOS + PrS	84	114		0.74	1.06

**Ansatz:** Nr. 66:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
66a	TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6		0.6
66b	66a + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
66c	TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6		0.6
66d	66c + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
66e	TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6		0.6
66f	66e + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
66g	66e + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	48.1	5.4
66h	66e + TEOS + PrS	100	0.164	0.46	5.6	96.2	10.2

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
66a	TEOS + PrS	46	56		0.82	1.07
66b	66a + TEOS + PrS	58	75		0.77	1.06
66c	TEOS + PrS	45	57		0.79	1.08
66d	66c + TEOS + PrS	62	83		0.75	1.1
66e	TEOS + PrS	51	62		0.82	1.1
66f	66e + TEOS + PrS	60	79		0.76	1.09
66g	66e + TEOS + PrS	93	120		0.78	1.02
66h	66e + TEOS + PrS	119	140		0.85	1.02

**Ansatz:** Nr. 67:

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
67a	67 + MEMO	100	0.164	0.46	5.6		0.6
67b	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	9.6	1.5
67c	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	19.2	2.5
67d	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	38.5	4.4
67e	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	67.3	7.3
67i	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	4.8	1
67j	67 + TEOS + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	28.9	3.5

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
67a	67 + MEMO	75	99		0.77	1.03
67b	67 + TEOS + MEMO	125	132		0.94	1.01
67c	67 + TEOS + MEMO	143	153		0.93	1.07
67d	67 + TEOS + MEMO	148	175		0.84	1.04
67e	67 + TEOS + MEMO	161	190		0.83	1.06
67i	67 + TEOS + MEMO	94	123		0.76	1.08
67j	67 + TEOS + MEMO	151	168		0.86	1.04

## 6.9 Synthese der SiO<sub>2</sub>-Core / TiO<sub>2</sub>-Shell Systeme

### AAV4

Die Synthese der SiO<sub>2</sub> Kerne erfolgt gemäß **AAV1** (Ansatz: 1000g Ethanol, 125g Ammoniaklösung, 63mmol TEOS). Aus der nun vorhandenen Kugeldispersion werden jetzt jeweils 100g bzw. 50g Portionen (M1) in 250ml Rundkolben eingewogen. Die Proben 85a und 87a werden mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Mco) beschichtet. Bei den Proben 85b, c sowie 87b, c, d erfolgt eine Cokondensation mit Titanetetratrimethylsiloxid (M2). Dazu wird eine 5%ige Lösung des Titanats in trockenem Ethanol (85) bzw. n-Pantan (87) hergestellt und mittels eines Perfusors (Spritzenpumpe) in die Reaktionslösung geleitet. Bei Probe 85c wurde die Reaktionslösung zuvor mit Ethanol auf die Hälfte verdünnt. Die Flussrate entspricht 12ml/h. Zur Probe 85f wird eine 5%ige Lösung aus Titanetra-i-propoxid (M2) sowie ein Äquivalent Ethylenglycol in trockenem Ethanol nach dem gleichen Verfahren eingeleitet. Nach 24h Rühren wird analog eine Oberflächenbeschichtung mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Mco) durchgeführt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt wiederum nach **AAV1**.

### Ansatz: Nr. 85

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H <sub>2</sub> O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
85a	85 + MEMO	100	0.164	0.46	5.6		0.6
85b	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	5.6	1.2
85c	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.082	0.23	2.8	8.4	1.2
85f	85 + Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> /Gly + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	5.7	1.2

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
85a	85 + MEMO	91	111		0.82	1.05
85b	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	101	132		0.77	1.09
85c	85 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	108	136		0.79	1.03
85f	85 + Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> /Gly + MEMO	112	131		0.85	1.02

**Ansatz:** Nr. 87

Nr.	Probe	m(EtOH)	n(NH3)	n(H2O)	n(M1)	n(M2)	n(Mco)
		[g]	[mol]	[mol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]
87a	87 + MEMO	100	0.164	0.46	5.6		0.6
87b	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	100	0.164	0.46	5.6	5.6	1.2
87c	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	50	0.082	0.23	2.8	5.6	0.9
87d	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	50	0.082	0.23	2.8	11.2	1.4

Daten aus der DLS/SLS:

Nr.	Probe	Rg(SLS)	Rh(DLS)	Rh(SLS)	r	PDI
		[nm]	[nm]	[nm]		
87a	87 + MEMO	56	73		0.78	1.01
87b	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	74	95		0.78	1.04
87c	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	101	121		0.83	1.06
87d	87 + Ti(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + MEMO	127	164		0.77	1.08

## 6.10 Volumen-/Dichte-Bestimmungen

### **SiO<sub>2</sub> (Probe 31):**

Zur Bestimmung des spezifischen Volumens werden dreimal jeweils ca. 1g der Probe 31 in einen 10ml Messkolben gegeben und mit trockenem Ethanol aufgefüllt. Zur Probenvorbereitung wurde diese über Nacht bei 60°C getrocknet. Nach Behandlung für 30min. im Ultraschallbad wird wiederum auf 10ml aufgefüllt (ein paar Tropfen). Die Volumendifferenz der 10ml ergibt ein mittleres spezifisches Volumen der Partikel von  $V = 0,62\text{cm}^3/\text{g}$ . Das entspricht einer mittleren Dichte in Ethanol von  $\rho = 1,61\text{g/cm}^3$ .

### **TiO<sub>2</sub> (Probe 101):**

Nach Trocknung bei 60°C:

Es wird dreimal ca. 1g der getrockneten Probe 101 in einen 10ml Messkolben gegeben und mit Ethanol aufgefüllt. Nach Behandlung für 30min. im Ultraschallbad wird wiederum auf 10ml aufgefüllt. Die Volumendifferenz der 10ml ergibt ein mittleres spezifisches Volumen der Partikel von  $V = 0,54\text{cm}^3/\text{g}$ . Das entspricht einer mittleren Dichte in Ethanol von  $\rho = 1,86\text{g/cm}^3$ .

Vor der Trocknung:

Dreimal ca. 3g einer Dispersion der Probe 101 wird in einen 10ml Messkolben gegeben, mit Ethanol aufgefüllt und wiederum im Ultraschallbad für 30min. behandelt. Anschließend werden die Dispersionen über Nacht getrocknet und der Rückstand gewogen. Man füllt wieder mit Ethanol auf, dispergiert im Ultraschallbad bis zur Volumenkonstanz. Aus der Differenz der benötigten Ethanol-Einwaagen erhält man die spezifischen Volumina. Die TiO<sub>2</sub>-Dispersionen vor der Trocknung haben danach ein mittleres Volumen von  $V = 0,76\text{cm}^3/\text{g}$ , das entspricht einer Dichte in Ethanol von  $\rho = 1,34\text{g/cm}^3$ . Bei der Trocknung der TiO<sub>2</sub>-Partikel kam es also zu einem Volumenverlust bzw. einer Dichtezunahme von 28%.

## 6.11 Lichtstreuexperimente

Sämtliche Lichtstreuexperimente wurden mit der Apparatur ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System der Firma ALV Vertriebsgesellschaft durchgeführt. Diese bietet die Möglichkeit zur simultanen Messung der dynamischen und statischen Lichtstreuung. Als Laser kam ein Neodym-Yttriumaluminiumgranat-Laser zum Einsatz. Er liefert vertikal polarisiertes Licht der Wellenlänge 1064nm, welches mit einem Frequenzverdoppler auf 532nm mit 100mW moduliert wird. Die Proben wurden in Quarzglasküvetten in Ethanol bei 298,15K in frisch über Natrium destilliertem Ethanol vermessen. Dabei wurde die Intensität des gestreuten Lichts in Relation zur Intensität des Primärstrahls bei 13 Winkeln in 10° Schritten in einem Bereich von 30° bis 150° erfasst. Zur Auswertung der dynamischen Lichtstreuung kam die Software ALV5000E-Win Version 1.4.8.5 zum Einsatz. Die Auswertung der Korrelationsfunktion erfolgte über einen Kumulant-Fit. Dieser liefert Information über den hydrodynamischen Radius ( $R_h(DLS)$ ) sowie der Polydispersität (PDI). Die Ergebnisse wurden mit einer Contin-Analyse (regularisierter Fit) verglichen. Die Auswertung der statischen Lichtstreuung erfolgte mit Hilfe der Software ALV / Static & Dynamic FIT and PLOT Version 4.31. Dabei wird die Streuintensität (bzw. die appARENTE Molmasse) gegen den Streuvektor ( $q^2 + kc$ ) aufgetragen. Der Linearteil der Streukurve (Guinier-Plot) liefert dabei die Information des Trägheitsradius bzw. Gyrationradius ( $R_g(SLS)$ ). Ab einer Partikelgröße von ca.  $R = 150\text{nm}$  liefert der Zimm-Plot in dem genannten Winkelbereich ein Maximum. Aus der Lage dieses Maximums wird der Partikelradius ( $R_H(SLS)$ ) ermittelt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Rössler, A.; Skillas, G.; Pratsinis, S.E. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 1, 32-41.
- [2] Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1562.
- [3] Gleiter, H. *Phys. Stat. Sol.* **1992**, 172, 41.
- [4] Pratsinis, S.E. *Prog. Energy. Combust. Sci.* **1998**, 24, 197.
- [5] Schaefer, D.; Hurd, A.J. *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, 12, 876.
- [6] Kühner, G. "What is Carbon Black?", Firmenschrift Degussa AG, Frankfurt am Main.
- [7] "Aerosil", Firmenschrift Degussa AG, Frankfurt am Main.
- [8] El-Aasser, M.S.; Guo, J.S.; Vanderhoff, J.W. *J. Polym. Sci. A* **1989**, 27, 697.
- [9] Antonietti, M.; Bremser, W.; Müschenborn, W.; Rosenauer, C.; Schupp, B.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1991**, 24, 6636.
- [10] Esquena, J.; Tadros, Th.F.; Kostarelos, K.; Solans, C. *Langmuir* **1997**, 13, 6400-6406.
- [11] Jungmann, N.; Schmidt, M.; Maskos, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 8347-8353.
- [12] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- [13] Joannopoulos, J.D.; Villeneuve, P.R.; Fan, S.H. *Nature* **1997**, 386, 143.
- [14] Holtz, J.H.; Holtz, J.S.W.; Munro, C.H.; Asher, S.A. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 780.
- [15] Yang, P.D.; Rizvi, A.H.; Messer, B.; Chmelka, B.F. Whitesides, G.M.; Stucky, G.D.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 427.
- [16] Matijevic, E. *Langmuir* **1986**, 2, 12-20.
- [17] Gellermann, C.; Storch, W.; Wolter, H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 173-176.
- [18] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. "Sol-Gel Science" **1990**, Academic Press, Inc., San Diego.
- [19] Gellermann, C.; Wolter, H. *GAK* **2000**, 10, 712-717.
- [20] Dörfler, H.-D. "Grenzflächen- und Kolloidchemie" **1990**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

- [21] Chu, B. "Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice" **1994**, Academic Press, London.
- [22] Berne, B.J.; Pecora, R. "Dynamic Light Scattering" **2000**, Dover Publications, New York.
- [23] Nanalytics, Gesellschaft für Kolloidalanalytic mbH, Berlin.
- [24] Sanders, J. *Nature* **1964**, 204, 1151.
- [25] J.V.Sanders, "The Chemistry of Silica" 1979, Wiley, New York.
- [26] Joannopolous, J.D.; Meade, R.D.; Winn, J.N. "Photonic Crystals: Molding the flow of light" Princeton University Press.
- [27] van Blaaderen, A.; Wiltzius, P. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 833.
- [28] Winkler, H. Diplomarbeit, Universität Paderborn **2001**.
- [29] Míguez, H.; Meseguer, F.; López, C.; Mifsud, A.; Moya, J.S. *Langmuir* **1997**, 13, 6009-6011.
- [30] Gilbert, M. Diplomarbeit, Universität Paderborn **2003**.
- [31] Jiang, P.; Bertone, J.F.; Hwang, K.S.; Colvin, V.L. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
- [32] Norris, D.J. *NEC Reserch Institute*, **2002**.
- [33] Soukoulis, C. M. "Photonic Band Gap Materials" **1996**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [34] van Blaaderen, A. *MRS Bull.* **1998**, 23, 39.
- [35] Yablonovitch, E. *Scientific American* **2001**, 12, 47.
- [36] Xiong, Y.; Pratsinis, S.E. *J. Aerosol Sci.* **1991**, 22, 637.
- [37] Bergna, H.E. "The Colloid Chemistry of Silica" **1994**, Adv. Chem. Series, 234, Am. Chem. Soc., Washington D.C.
- [38] Ingebrethsen, B.J.; Matijevic, E.; Hodgson, A.W.; Aiken, A.F. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 95, 228.
- [39] van Helden, A.K.; Jansen, J.W.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 81, 354-368.
- [40] Bogush, G.H.; Zukoski, C.F. in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Mackenzie, J.D.; Ulrich, D.R. **1988**, Wiley, New York.
- [41] Tan, C.G.; Bowen, B.D.; Epstein, N. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 118, 290-293.
- [42] Fegley, B.; Barringer, E.A. in "Better Ceramics Through Chemistry", **1984**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., North-Holland, New York.

- [43] van Helden, A.K.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *76*, 418-433.
- [44] Holleman, A.F.; Wiberg, E. "Lehrbuch der Anorganischen Chemie" **1985**, 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.
- [45] LeCloux, A.J.; Bronckart, J.; Noville, F.; Dodet, C.; Marchot, P.; Pirard, J.P. *Colloids and Surfaces*, **1986**, *19*, 359-374.
- [46] LaMer, V.K.; Dinegar, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847-4854.
- [47] Matsoukas, T.; Gulari, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 252-261.
- [48] Bogush, G.H.; Dickstein, G.L.; Lee, P.; Zukoski, C.F. in "Better Ceramics Through Chemistry III", **1988**, North-Holland, New York.
- [49] Okubo, T.; Kobayashi, K.; Kuno, A.; Tsuchida, A. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 483-487.
- [50] Philipse, A.P.; Vrij, A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5634-5643.
- [51] Matsoukas, T.; Gulari, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 13-21.
- [52] Okubo, T.; Miyamoto, T.; Umemura, K.; Kobayashi, K. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 1236-1240.
- [53] Ben Quada, H.; Hommel, H.; Legrand, A. P.; Balard, H.; Papirer, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *122*, 441-449.
- [54] Bridger, K.; Vincent, B. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1017-1021.
- [55] Edwards, J.; Lenon, S.; Toussaint, A. F.; Vincent, B. *ACS Symp. Ser.* **1984**, *240*, 281-296.
- [56] Schomaker, E.; Zwarteveld, A.-J.; Challa, G.; Capka, M. *Polym. Commun.* **1988**, *29*, 158-160.
- [57] van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 354-368.
- [58] Philipse, A. P.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *128*, 121-136.
- [59] van Blaaderen, A.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1-18.
- [60] Badley, R. D.; Ford, W. T.; McEnroe, F. J.; Assink, R. A. *Langmuir* **1990**, *6*, 729-801.
- [61] Weast, R.C.; Selby, S.M. "Handbook of Chemistry and Physics", **1967**, *48th. Ed.*, The Chemical Rubber Co.
- [62] Imhof, A.; Megens, M.; Engelberts, J.J.; de Lang, D.T.N.; Sprik, R.; Vos, W.L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1408-1415.
- [63] Verhaegh, N.A.M.; van Blaaderen, A. *Langmuir*, **1994**, *10*, 1427-1438.
- [64] Saunders, C.R.; Hamilton, C.S. *Am. Soc.* **1932**, *54*, 638.

- [65] Namkung, M.J.; Fletcher, T.L. *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 740.
- [66] Kuhn, W.E.; Fieser, I.F.; Walker, J.T. *Org. Synth.*, **1955**, Coll. Vol. II, 447.
- [67] Larock, R.C. "Comprehensive Organic Transformations", 1989, VCH Verlag Weinheim.
- [68] Hünig, S. *B. 85*, **1952**, 1056.
- [69] H. Gilman, I. Banner, *Am. Soc.*, **1940**, 62, 344.
- [70] Pan, H.L.; Fletcher, T.L. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3639.
- [71] Buchner, W.; Wolfsberger, W. *Zeitschr. f. Naturforschung* **1977**, 32b, 967.
- [72] Lewis, L.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5998.
- [73] Karstedt, B.D. U.S. Patent 3.775.452, **1973**.
- [74] Lewis, L.N. "Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions", **1992**, Chem. Ser., W.R. Moser, 541.
- [75] Torres, G.; Medec, P.-J.; Marechal, E. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 203.
- [76] Torres, G.; Medec, P.-J.; Marechal, E. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2789.
- [77] Paulose, P.I.; Jose, G.; Thomas, V.; Jose, G.; Unnikrishnan, N.V.; Warrier, M.K.R. *Bulletin of materials science* **2002**, 25, 69-74.
- [78] Wang, W.; Asher, S.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12528-12535.
- [79] de Sousa, E.M.B. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 873-877.
- [80] Abidi, N.; Deroide, B.; Zanchetta, J.V.; Bourret, D.; Elmkami, H.; Rumori, P. *Physics and Chemistry of Glasses*, **1996**, 37, 149-154.
- [81] Morita, M.; Kajiyama, S.; Kai, T.; Rau, D.; Sakurai, T. *J. Luminescence*, **2001**, 94, 91-95.
- [82] Yanez-Limon, J.M.; Perez-Robles, J.F.; Gonzalez-Hernandez, J.; Vorobiev, Y.V. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 18, 207-217.
- [83] Ingebrethsen, B.J.; Matijevic, E. *J. Aerosol Sci.* **1980**, 11, 271.
- [84] Gellermann, C.; Storch, W.; Wolter, H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 520, 185-190.
- [85] Ramesh, S.; Cohen, Y.; Aurbach, D.; Gedanken, A. *Chem. Phys. Letters* **1998**, 287, 461-467.
- [86] Göpel, W.; Ziegler, C. "Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen", **1996**, B.G. Teubner Verlags-gesellschaft, Leipzig.

- [87] Ruhmann, W. "Charakterisierung von Cu- und Ni-Komplexen auf chemisch modifiziertem Siliziumdioxid", **1980**, Dissertation, München.
- [88] Friedel, B. Diplomarbeit, Universität Paderborn **2003**.
- [89] Abragam, A.; Bleaney, B. "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", **1970**, Oxford University Press, London.
- [90] Strek, W.; Deren, P.J.; Lukowiak, E.; Hanuza, J.; Drulis, H.; Bednarkiewicz, A.; Gaishun, V. *Journal of non-crystalline solids* **2001**, 288, 56-65.
- [91] Mineralienlexikon
- [92] Yanagisawa, K.; Ovenstone, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7781.
- [93] Wang, C.C.; Ying, J.Y. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3113.
- [94] Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, M.F. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1361.
- [95] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, M.P. Pilani, *Langmuir* **1992**, 8, 1049.
- [96] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5649.
- [97] J. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109  
C.B. Murray, D. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- [98] US Patent No. CN 1296917 A, **2001**.
- [99] Park, S.K.; Kim, K.D.; Kim, H.T. *J. Indust. Engin. Chem.* **2000**, 6, 365-371.
- [100] De, G.; Karmakar, B.; Ganguli, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2289-2293.
- [101] Moran, C.E.; Hale, G.D.; Halas, N.J. *Langmuir* **2001**, 17, 8376-8379.
- [102] van Blaaderen, A.; Vrij, A *Langmuir* **1992**, 8, 2921-2931.
- [103] Herzog, B.; Katzenstein, A.; Quass, K.; Stehlin, A.; Luther, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 271, 136-144.

## **Abkürzungsverzeichnis**

Zu den Tabellenwerken:

Die Angabe der Probe gibt neben der Abkürzung der entsprechenden Precursor/Reagenzien auch deren Chronologie während der Herstellung wieder. Ein '+' kennzeichnet dabei eine nachträgliche Reaktion (z.B. M1 + Mco), ein '/' kennzeichnet die Reaktion eines Gemisches (z.B. M1/M2)

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Abs.	Absorption
aliph.	aliphatisch
APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
c	Konzentration
CIPS	3-Chlorpropyltriethoxysilan
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAPS	3-Dimethylaminopropyltrimethoxysilan
DPAPS	3-(2,4-Dinitrophenyl)-aminopropyltriethoxysilan
eq.	Äquivalent
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FLALNODM	3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan
FLPS	3-Fluorenylpropyltrichlorsilan
FLTMNOPS	3-(9-(7-N,N-Dimethylamino-2-nitro)-fluorenyl)-propyltriethoxysilan
gef.	gefunden
Gly	Ethylenglycol
HDP	hexagonal dichteste Packung

<sup>i</sup> PrOH	Isopropanol
KDP	kubisch dichteste Packung
LM	Laufmittel
LSM	Lösemittel
m	Masse
M	Molmasse
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Molmassenmittel
$M_z$	Zahlenmittel
n	Stoffmenge bzw. Brechungsindex
n-Buli	n-Butyllithium
<sup>n</sup> PrOH	n-Propanol
ODS	Octadecyltrichlorsilan
PDI	Polydispersitätsindex
PFOS	Tetradecafluoroctyltrichlorsilan
PhS	Phenyltrichlorsilan
PrS	n-Propyltrimethoxysilan
PyES	2-(2-Pyridyl)-ethyltrichlorsilan
q	Streuvektor
$R_g$	Gyrationsradius
$R_h$	hydrodynamischer Radius
RhB	Rhodamin B
RT	Raumtemperatur
SEM	scanning electron microscopy
SLS	statische Lichtstreuung
STEM	scanning transmission electron microscopy
TEM	transmission electron microscopy
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFPS	3,3,3-Trifluorpropyltrichlorsilan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

$\eta$  Viskosität

$\rho$  Formfaktor bzw. Dichte

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Paderborn, den 23. Februar 2004

Carsten Blum