

Wie man Keramiken und Gläser nach neuen Verfahren synthetisiert und welche organischen Bausteine und Übergangsmetallkomplexfragmente diese enthalten können – mehr dazu auf den folgenden Seiten.

Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse

Robert Corriu* und Dominique Leclercq

In diesem Übersichtartikel werden chemische Aspekte der Herstellung von Oxiden nach Sol-Gel-Methoden näher beschrieben. Der Molekülchemie bieten sich in diesem Forschungsbereich interessante Möglichkeiten, wovon einige hier vorgestellt werden: 1) Vorstufen mit funktionellen Gruppen zur gezielten Herstellung von Festkörpersystemen mit speziellen chemischen Eigenschaften werden beschrieben. 2) Eine neue, allge-

mein verwendbare Methode zur Synthese von Oxiden, die nichthydrolytische Gelbildung (Nonhydrolytic Gelation, NHG), wird vorgestellt. Bei dieser Methode können andere Sauerstoffdonoren als Wasser, z.B. Ether, Alkohole oder Alkoxide, verwendet werden. Der Mechanismus basiert auf der Spaltung der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung. 3) Organisch-anorganische Composite mit kovalenten Bindungen, das sind

über organische Reste kovalent verbundene Polysilasesquioxane, werden studiert. Anhand von Untersuchungen der chemischen Reaktivität kann gezeigt werden, daß der an sich amorphe Feststoff Teilstrukturen aufweist, die hauptsächlich von der Konstitution der organischen Komponente abhängen.

Stichworte: Materialsynthese · Molekülchemie · Composite · Sol-Gel-Prozesse

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten machte sowohl die Organische als auch die Anorganische Molekülchemie beträchtliche Fortschritte. Heute können Chemiker fast jede erdenkliche Struktur aufbauen. Die Synthese von Biomolekülen und die geplante Herstellung von Festkörpern mit bestimmten Eigenschaften sind aktuelle Zielsetzungen der chemischen Forschung.

Mit Ausnahme von Polymermaterialien werden die meisten Keramiken und Gläser durch Festkörperreaktionen hergestellt. Wichtige Ausnahmen, die auf molekülchemischen Verfahren beruhen, sind Synthesen von Keramiken durch Pyrolyse von metallorganischen Polymeren, wie die Herstellung von Siliciumcarbid-Fasern nach dem Yajima-Prozeß^[1], oder die Synthesen von Oxiden nach dem Sol-Gel-Verfahren^[2].

Die gezielte Herstellung von Festkörpern, deren Eigenschaften auf Molekülebene kontrolliert werden können, wird ohne Zweifel eine interessante Herausforderung für die Molekülchemie sein.

Für diese Aufgabe ist die siliciumorganische Chemie geradezu prädestiniert, da sie Molekülchemie und Festkörperchemie in idealer Weise verbindet. Silicium-Kohlenstoff-Bindungen sind sehr stabil, und siliciumhaltige Reste können in organischen Molekülen überall eingebaut werden. So lassen sich viele Polymersysteme und die unterschiedlichsten Materialien, von Oxi-

den bis Siliciden einschließlich thermomechanischer Keramiken herstellen.

Aus diesem Grund untersuchen wir schon seit 1986 siliciumorganische Verbindungen als potentielle Vorstufen für Festkörpersynthesen. In diesem Übersichtsartikel konzentrieren wir uns vorrangig auf die Chemie des Sol-Gel-Prozesses, ohne auf die physikalischen und materialwissenschaftlichen Aspekte einzugehen. Der molekülchemische Aspekt wird hervorgehoben, indem wir Synthesevorstufen sowie eine neue Variante des Sol-Gel-Verfahrens vorstellen und über eine neue Klasse von Materialien, die organisch verbrückten Polysiloxane, berichten.

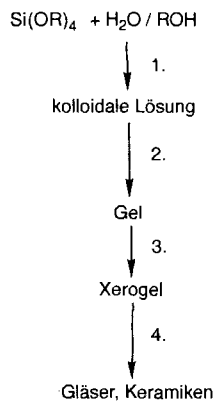
2. Sol-Gel-Chemie: allgemeine Bemerkungen

Sol-Gel-Prozesse sind ausführlich untersucht worden und haben sich mittlerweile zu einem Bestandteil der Materialwissenschaft entwickelt, da sie sich hervorragend zur Herstellung und Entwicklung von Materialien mit sehr spezifischen Eigenschaften eignen^[2].

Sol-Gel-Verfahren können in zwei Klassen eingeteilt werden, die von der Vorstufe abhängig sind; man unterscheidet anorganische (Chloride, Nitrate, Sulfide, usw.) und Alkoxid-Vorstufen. Das Verfahren mit Alkoxid-Vorstufen scheint das vielseitigere zu sein^[3]. Der wichtigste Schritt beim Sol-Gel-Prozeß ist die Bildung eines anorganischen Polymersystems, wobei die Vorstufe in einer Eintopfreaktion durch Hydrolyse in einen hochvernetzten Festkörper überführt wird (Schema 1).

Die Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem Alkohol führt zunächst zu Produkten mit Silanolgruppen, die unter Kon-

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. D. Leclercq
Laboratoire des précurseurs moléculaires de matériaux
UMR 44/case 007, Université Montpellier II
Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. + 67143888



Schema 1. Der Sol-Gel-Prozeß. 1. Hydrolyse/Kondensation. 2. Sol-Gel-Übergang. 3. Trocknung. 4. Verdichtung.

densation polymerisieren und als Sol (kolloide Dispersion von Teilchen in einer Flüssigkeit) vorliegen^[2]. Im weiteren Verlauf der Reaktion erhält man ein Gel (Verteilung einer flüssigen Phase in einem weitmaschigen Festkörperskelett). Diese Umwandlung wird als Sol-Gel-Übergang bezeichnet. Während des Alterungsprozesses können Gele spontan schrumpfen, was als Synärese (Ausschwitzen des Lösungsmittels) bezeichnet wird. Das anfänglich gut bewegliche Polykondensat verfestigt sich unter Bildung weiterer Bindungen und Verdrängung von Porenflüssigkeit. Die Trocknung des Gels durch Eindampfen unter Normalbedingungen führt zum sogenannten Xerogel. Wegen ihrer Porosität

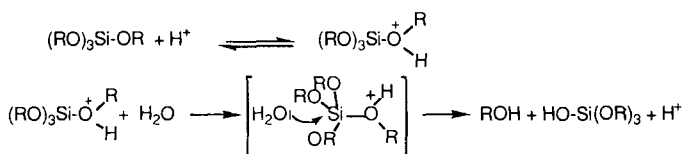
und großen Oberfläche werden Xerogele unter anderem als Trägermaterial für Katalysatoren und als Filter verwendet. Ebenso setzt man sie bei der Herstellung von Keramiken durch Sintern ein^[2]. Der Vorteil der molekülchemischen Verfahren zur Herstellung von Materialien besteht darin, daß die Vorstufen in Form von Monolithen, Filmen, Fasern oder Pulvern mit einheitlicher Partikelgröße direkt aus dem Gelzustand erhalten werden können. Der Übergang vom Xerogel zur Keramik beschäftigt hauptsächlich die Materialwissenschaftler, während die Umwandlung der Vorstufe in ein Gel zum Forschungsbe-

reich des Molekülchemikers zählt. Metallalkoxide sind sehr hydrolyseempfindlich^[4]. Die Hydrolyse der wenig reaktiven Tetraalkoxysilane, die eingehend untersucht worden ist, wird gewöhnlich katalytisch durchgeführt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß der pH-Wert in wäbrig-organischen Lösungen nicht genau definiert ist. Man

erhält lediglich einen Meßwert, der die Acidität und die Basizität der Mischung unvollkommen wiedergibt. Nur die von Hammett^[5] eingeführte H_0 -Funktion definiert die Protonenaktivität genau, die stark vom Verhältnis Wasser/organisches Lösungsmittel abhängt. Da wir uns schon früher damit beschäftigt haben, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden^[6].

Auch im Fall der Alkoxysilane ist der Mechanismus des Sol-Gel-Prozesses nur für die ersten Reaktionsschritte bekannt^[7]. Es erfolgt ein nucleophiler Angriff von Wasser am Siliciumatom. Der genaue Mechanismus ist jedoch abhängig vom verwendeten Katalysator. Drei Arten der Katalyse sind möglich: sauer, basisch (OH^-) und nucleophil (F^- , N -Methylimidazol, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), etc.).

1) Saure Katalyse: Zunächst wird eine Alkoxygruppe reversibel protoniert, wodurch sich deren Nucleofugie erhöht (Schema 2). Die nucleophile Substitution durch Wasser (oder durch eine Silanolgruppe) verläuft über einen fünffach koordinierten Übergangszustand.



Schema 2.

2) Basische Katalyse: Das nucleophile Hydroxidion reagiert mit dem Alkoxysilan unter Bildung einer fünffach koordinierten Zwischenstufe und Abspaltung einer Alkoxidgruppe, die wiederum unter Rückbildung des Katalysators mit Wasser reagiert (Schema 3). Dieser Mechanismus wurde kürzlich angezweifelt, da Basen auch als nucleophile Katalysatoren agieren können [siehe 3)]^[8].

Robert Corriu, geboren 1934 in Port-Vendres (Frankreich), promovierte 1961 an der Université de Montpellier. 1963 trat er eine Assistenzprofessur an der Université de Perpignan an, wechselte 1964 an die Université de Poitiers und ist seit 1969 Professor an der Université de Montpellier. Schwerpunkt seiner Forschung ist die Metallorganische Chemie: siliciumorganische, germaniumorganische und phosphororganische Verbindungen, Übergangsmetallkomplexe, hyperkoordinierte Silicium- und Phosphorverbindungen. Zur Zeit befaßt er sich intensiv mit der Chemie metallorganischer Polymere, die als Vorstufe für Feststoffe von Interesse sind. Er erhielt Auszeichnungen der Société Française de Chimie, (Prix SUE 1969 und Prix LEBEL 1985), der CNRS (Silbermedaille 1982) und der American Chemical Society (Kipping-Award 1984). 1991 wurde er in die Académie française des Sciences aufgenommen und erhielt 1992 den Alexander-von-Humboldt-Forschungspreis und 1993 den Max-Planck-Forschungspreis.

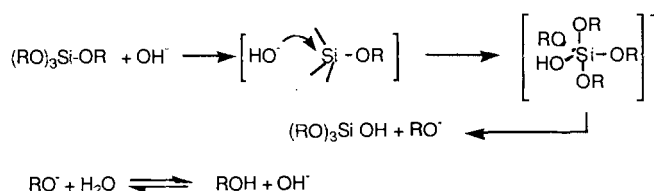


R. Corriu



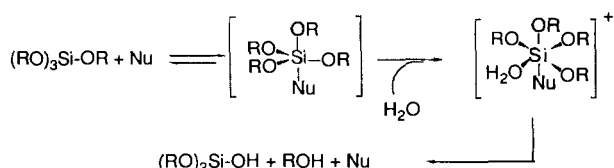
D. Leclercq

Dominique Leclercq, geboren 1952 in Fourmies (Frankreich), promovierte 1984 an der Université de Montpellier (II) mit einer Arbeit über den Mechanismus der nucleophilen Substitution an phosphororganischen Verbindungen. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Forschungszentrum von Rhône-Poulenc (Aubervilliers) wandte er sich der Synthese von Festkörpern aus metallorganischen Verbindungen zu. Sowohl die Herstellung nichttoxischer Keramiken durch Pyrolyse von Polycarbosilanen und Polysilazanen als auch die Synthese von Oxidkeramiken nach dem Sol-Gel-Prozeß gehören zu den Schwerpunkten seiner Forschungstätigkeit.



Schema 3.

3) Nucleophile Katalyse: Der nucleophile Katalysator (F^- , HMPA, *N*-Methylimidazol, *N,N*-Dimethylaminopyridin) lagert sich unter Bildung eines fünffach koordinierten Komplexes an das Alkoxysilan an. An diesem Siliciumkomplex erfolgt ein nucleophiler Angriff durch Wasser oder einer Silanolgruppe leichter als an dem vierfach koordinierten Siloxan (Schema 4). Es entsteht eine sechsfach koordinierte Zwischenstufe, die unter Rückbildung des Katalysators in Alkohol und Silanol zerfällt.



Schema 4. Nu = Nucleophil.

Dieser Mechanismus ist durch kinetische und stereochemische Untersuchungen^[9] und durch Berechnungen^[10] bewiesen worden. Auch das Hydroxidion kann als nucleophiler Katalysator reagieren^[8].

Diese Mechanismen beziehen sich jedoch nur auf den ersten Reaktionsschritt eines sehr komplexen Prozesses. Viele kinetische Untersuchungen befaßten sich mit dem ersten Abschnitt des Sol-Gel-Prozesses. Kinetische Analysen wurden unter Verwendung eines Modells (functional group model) durchgeführt, das die Berechnung von Gesamtgeschwindigkeitskonstanten erlaubt^[11]. Die einzige Studie über die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Einzelreaktionen der sauer katalysierten Hydrolyse von Silicaten wurde von Chojnowski et al. durchgeführt^[12], wobei insbesondere die Bedeutung der Alkoholyse im Gesamtprozeß hervorgehoben wurde. Viele Simulationen wurden durchgeführt, die verschiedene Hypothesen zur Erklärung der Form eines unter bestimmten experimentellen Bedingungen gebildeten Festkörpers lieferten^[13]. Dies sind aber nur empirische Verfahren zur Synthese von Festkörpern mit definierten Strukturen. Die geringste Veränderung der experimentellen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Konzentrationen, Art und Konzentration des Katalysators, externe Faktoren wie Ultraschallbehandlung oder Druck, etc.) wirkt sich stark auf die Beschaffenheit (spezifische Oberfläche, Größe und Verteilung der Poren, Dichte, Verarbeitbarkeit, etc.) des erhaltenen Festkörpers aus. Die detaillierte Kenntnis der chemischen Mechanismen, die eine Vorhersage und Steuerung der Eigenschaften der amorphen Endprodukte auf molekularer Ebene ermöglichen, stellt eine reizvolle Herausforderung für Molekülchemiker dar.

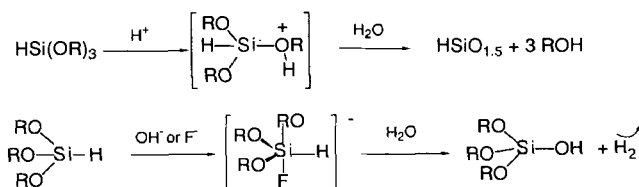
In diesem Artikel werden wir nicht auf die Chemie der Baueinheiten^[14] oder auf bekannte Mechanismusstudien des Sol-Gel-Übergangs^[2] eingehen. Wir richten unser Augenmerk

vielmehr auf 1) neue Vorstufen, 2) neue Synthesewege auf der Grundlage des Sol-Gel-Prozesses und 3) auf mit organischen Molekülen verbrückte Polysilasesquioxane.

3. Neue Vorstufen

3.1. HSi(OR)₃

Wird die Hydrolyse von HSi(OR)_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$) sauer katalysiert, bleibt die Si-H-Bindung erhalten, und man erhält ein Gel mit der Zusammensetzung $\text{HSiO}_{1.5}$ ^[15]. Bei basischer oder nucleophiler Katalyse wird unter Wasserstoffentwicklung Siliciumdioxid gebildet^[15] (Schema 5). Auch bei den Hydrido-



Schema 5. Hydrolyse von Trialkoxysilanen.

silicaten $[\text{HSi}(\text{OR})_4]^-$ führt die nucleophile Substitution nur zur Spaltung der Si-H-Bindung^[16]. Diese Reaktion kommt der nucleophilen Aktivierung der Si-H-Bindung gleich, die eine selektive und effiziente Reduktion ermöglicht^[17].

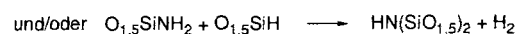
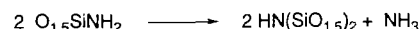
Das $\text{HSiO}_{1.5}$ -Gel weist die gleichen spektroskopischen Eigenschaften auf wie das kristalline Octahydrosilasesquioxan $[\text{HSiO}_{3/2}]_8$ ($\nu_{\text{Si-H}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{Si}} = -85$)^[18]. Im Gegensatz zu Silicagelen sind diese Gele nicht hydrophil. Dies lässt sich leicht durch das Fehlen von Silanolgruppen und das Vorhandensein von hydrophoben Si-H-Gruppen an der Geloberfläche erklären.

Die Reaktionen dieser Feststoffe beim Erhitzen sind interessant. In einer oxidierenden Atmosphäre wird erwartungsgemäß die Si-H-Bindung oxidiert und man erhält unter Gewichtszunahme Siliciumdioxid^[15, 19]. In einer Ammoniakatmosphäre bilden sich Siliciumoxynitride mit hohem Stickstoffgehalt (3 Gewichtsprozent)^[20]. Diese Reaktion, deren Mechanismus durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA/MS) bewiesen wurde, ist ein Dreistufenprozeß^[19, 20] (Schema 6). Der erste Schritt ist die Bildung von Silylamin-Gruppen

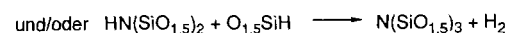
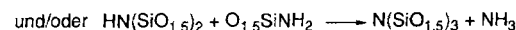
- Silylamin-Bildung (450°C):



- Silazan-Bildung (650°C):



- Trisilylamin-Bildung (1000°C):



Schema 6. Reaktion von $\text{HSiO}_{1,5}$ mit Ammoniak.

bei ungefähr 450 °C infolge Reaktion der Si-H-Bindung mit Ammoniak. Die Kondensationen dieser Silylamin-Gruppen untereinander oder mit Si-H-Gruppen oberhalb 650 °C führt zu Silazan-Gruppen. Diese können bei 1000 °C sowohl untereinander als auch mit Silylamin-Gruppen und Si-H-Gruppen reagieren, wobei Trisilylamine gebildet werden. Die Si-H-Gruppe kann also als funktionelle Gruppe angesehen werden.

Weitere interessante Reaktionen laufen beim Erhitzen unter Argon ab. Bei 350 °C findet eine sehr ungewöhnliche Umlagerung statt, die zur Bildung von SiH_4 führt, das massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte^[19,21]. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Festkörperspektrum des unter Argon auf 400 °C erhitzten Gels zeigt zwei Signale bei $\delta = -50$ und $\delta = -110$, die H_2SiO_2 - und SiO_4 -Einheiten zugeordnet werden können (Abb. 1). Bei höheren Temperaturen (570 °C) verschwindet das Signal der H_2SiO_2 -Einheiten. Die Bildung von Silan ist auf Umlagerungen im Festkörper zurückzuführen (Schema 7), die so-

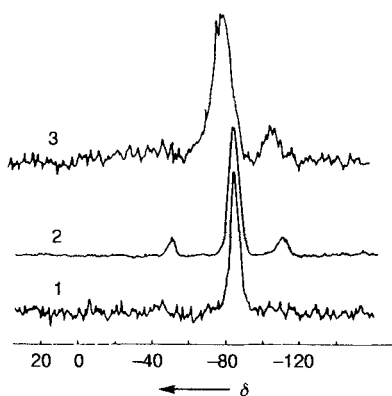
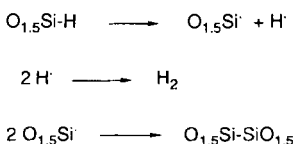


Abb. 1. ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von $\text{HSiO}_{1.5}$ -Gelen nach Erhitzen auf 1) 150 °C, 2) 405 °C, 3) 565 °C.



Schema 7. Umlagerung der Si-H- und Si-O-Bindungen in $\text{HSiO}_{1.5}$.

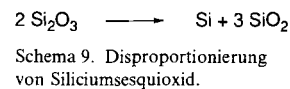
wohl an Luft als auch unter Ammoniak oder Argon ablaufen^[19]. Die Reaktion des Gels mit Ammoniak beginnt bei 450 °C, nachdem bei 350 °C Silan abgespalten wurde. Beim Erhitzen an der Luft kann Silan nicht nachgewiesen werden. Aber das bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) auftretende asymmetrische exotherme Signal und das massenspektrometrisch nachgewiesene Wasser deuten darauf hin, daß SiH_4 zwar entsteht, aber sofort exotherm oxidiert wird^[22]. Zwischen 450 °C und 900 °C wird Wasserstoff nachgewiesen. Unter Berücksichtigung des in Lösung zu erwartenden Verhaltens wurde



Schema 8. Bildung von Si_2O_3 durch Dehydrierung von $\text{HSiO}_{1.5}$.

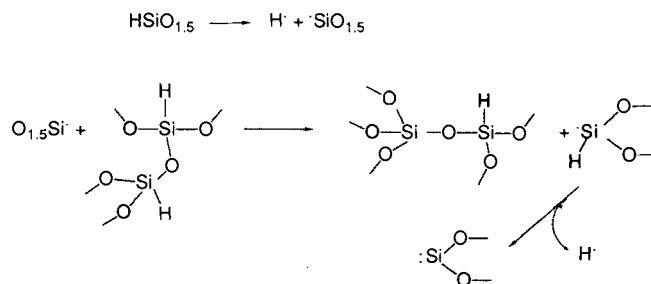
die Bildung von Siliciumsesquioxid Si_2O_3 mit Si-Si-Bindungen postuliert^[23] (Schema 8). Bei 1600 °C konnte durch Röntgenbeugung Cristobalit und kristallines Silicium nachgewiesen werden, deren Entstehung auf die Dis-

proportionierung von Si_2O_3 zurückgeführt worden ist^[23] (Schema 9).

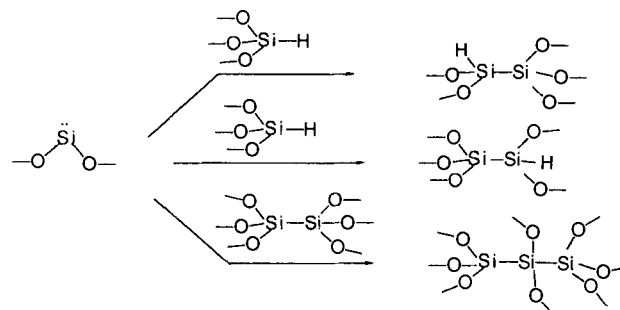


ESR-Spektren zeigen, daß zwischen 400 °C und 1200 °C pyrolysierte Proben O_3Si -, O_2SiSi -, OSi_2Si - und Si_3Si -Radikale enthalten (10^{17} ungepaarte Elektronen pro Gramm Gel)^[18]. Bei 500 °C enthält das Produkt vorwiegend Bereiche mit Si-Si- und solche mit Si-O-Bindungen, wie mit X-ray-Absorption-Near-Edge-Structure(XANES)-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Dies zeigt, daß während der thermischen H_2 -Abspaltung von $\text{HSiO}_{1.5}$ zwischen 400 °C und 900 °C die Si-Si-Bindungsbildung mit einer formalen Umlagerung der Si-Si- und Si-O-Bindungen konkurriert. Die ESR-Signale können den hierbei gebildeten tetraedrischen $\text{Si}(\text{Si}_x\text{O}_{4-x})$ -Einheiten zugeordnet werden.

Man darf annehmen, daß die Si-Si-Bindungsbildung nach dem Mechanismus der Thermolyse von Alkoxydisilan in Lösung abläuft, indem eine Umlagerung der Si-Si- und Si-O-Bindungen über Silandiyl-Zwischenprodukte erfolgt^[24]. Wegen der eingeschränkten Beweglichkeit der O_3Si -Radikale im Festkörper ist eine Rekombination weniger wahrscheinlich als eine Reaktion mit einem benachbarten Sauerstoffatom des $\text{HSiO}_{1.5}$ -Netzwerks (Schema 10). Das gebildete Silandiyl reagiert unter Si-Si-Bindungsbildung in einer Einschubreaktion mit einer Si-H-, Si-O- oder Si-Si-Bindung (Schema 11).



Schema 10. Die Bildung von Silandiylen.

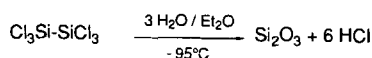


Schema 11. Einschubreaktionen von Silandiylen.

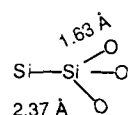
Bei der thermischen Dehydrierung von Hydrosilasesquioxid-Gelen werden keine stabilen Silicium- oder Silica-Phasen erhalten, sondern es wird eine Siliciumsesquioxid-Phase gebildet, die aus einer Mischung tetraedrischer $\text{Si}(\text{Si}_x\text{O}_{4-x})$ -Einheiten besteht^[18].

3.2. Si_2Cl_6

Die Synthese der definierten Verbindung Si_2O_3 mit nur einem tetraedrischen $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ -Platz erfordert eine Si-Si-Bindungsbildung bei tiefen Temperaturen. In einer einfachen Synthese dient Hexachlordisilan als Ausgangsverbindung^[25] (Schema 12).

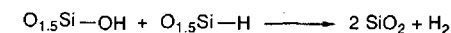
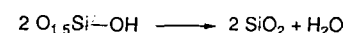
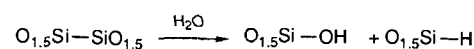
Schema 12. Synthese von Si_2O_3 .

Die Si-Si-Bindung wird bei einer neutralen oder sauren Hydrolyse nicht gespalten^[25]. Die Hydrolyse von Si_2Cl_6 liefert unter HCl-Abspaltung ein weißes, amorphes Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Si-Si-Bindungen bleiben zum größten Teil erhalten ($> 90\%$ der Theorie). Das Produkt Siliciums Sesquioxid wurde IR-spektroskopisch (sehr schwache Si-H-Streckschwingungsbande bei 2265 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{(\text{SiO}_{1.5})} = 875 \text{ cm}^{-1}$), ^{29}Si -MAS-NMR-spektroskopisch ($\delta = -71$, Halbwertsbreite: 954 Hz) und röntgenspektroskopisch (Absorptionskante bei 1840.5 eV ; Absorptionskanten von Si und SiO_2 bei 1836 eV bzw. 1844 eV) charakterisiert^[25]. Die

Abb. 2. Mittlere, mit EXAFS bestimmte Atomabstände in Si_2O_3 .

durch Extended-X-ray-Absorption-Fine-Structure (EXAFS)-Spektroskopie ermittelten mittleren Atomabstände in Si_2O_3 sind in Abbildung 2 angegeben. Die Struktur von Si_2O_3 ist kein wahlloses Gemisch siliciumähnlicher und SiO_2 -ähnlicher Tetraeder, sondern weist eine definierte Ordnung auf, wobei jedes Siliciumatom mit drei Sauerstoffatomen und einem Siliciumatom verknüpft ist^[25]. Die Verbindung enthält IR-Spektren zufolge jedoch ziemlich viel absorbiertes Wasser.

Die Reaktionen von Si_2O_3 beim Erhitzen wurden thermogravimetrisch/massenspektrometrisch (TGA/MS) und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Oberhalb 200°C werden Wasser und Wasserstoff freigesetzt. Wasser entsteht durch den Desorptionsprozeß und durch die Kondensation von Silanolgruppen, die durch Hydrolyse von Si-Si-Bindungen gebildet werden (siehe unten). Die H_2 -Entwicklung ist auf die Hydrolyse der Si-Si- und Si-H-Bindungen zurückzuführen (Schema 13).

Schema 13. Hydrolyse der Si-Si-Bindung in Si_2O_3 .

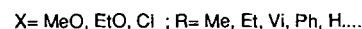
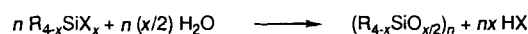
Das NMR-Spektrum des festen Rückstands ähnelt dem von hydratisiertem Silicagel. Dieses bildet sich beim Erhitzen infolge Hydrolyse der Si-Si-Bindungen durch das absorbierte Wasser. Eine ähnliche Spaltung von Si-Si-Bindungen durch absorbiertes NH_3 trat bei der Synthese von Triimidodisilan durch Ammonolyse von Si_2Cl_6 auf^[26]. Der hydrophile Charakter von Siliciums Sesquioxid erlaubt keine Untersuchung der Metastabilität.

3.3. Siliciumorganische Vorstufen

Siliciumoxycarbide sind durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)^[27-38] und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie^[28-38] charakterisiert worden. Man kann das System als Composit bezeichnen, das aus einer Siliciumoxycarbid-Phase mit der Zusammensetzung $\text{SiC}_x\text{O}_{(1-x/2)}$ und freiem Kohlenstoff (einer aus überschüssigem Kohlenstoff gebildeten Phase) besteht. Die C-Atome sind in dieser Siliciumoxycarbid-Phase nur an Si-Atome unter Bildung von $\text{C}(\text{Si}_4)$ -Einheiten gebunden, während die O-Atome Si-O-Si-Brücken bilden.

Siliciumoxycarbide treten auch an der Grenzfläche zwischen Siliciumcarbid-Substraten und den durch Oxidation hergestellten Siliciumdioxid-Oberflächen auf^[34]. Nicalon-Keramikfasern, die durch Pyrolyse eines oxidativ quervernetzten Polycarbosilans produziert werden, bestehen aus β -Siliciumcarbid und Graphitkristalliten, die in ein Siliciumoxycarbid-Glas eingelagert sind^[35]. Die Pyrolyse der durch Hydrolyse von Organosilanen erhaltenen Polysiloxan-Gele scheint wegen der oberhalb 1400°C einsetzenden carbothermischen Reduktion ein vielseitiges Syntheseverfahren für Siliciumoxycarbid-Gläser oder Siliciumcarbid zu sein^[31, 33, 42, 43].

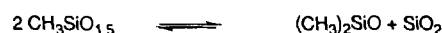
Viele Polysiloxan-Vorstufen verschiedener Zusammensetzung und Struktur sind aus Alkoxy- oder Chlorsilanen mit nichthydrolysierbaren Substituenten wie Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Hydro-Gruppen durch Hydrolyse/Kondensation synthetisiert worden (Schema 14). An diesen Alkylgruppen tritt



Schema 14. Synthese von Polysiloxan-Vorstufen.

jedoch während der Pyrolyse eine β -Eliminierung auf, so daß das Endprodukt den gleichen Kohlenstoffgehalt aufweist wie das Pyrolyseprodukt der Vorstufe mit CH_3 -Gruppe. Der hohe Kohlenstoffgehalt des Pyrolyserückstands der Vorstufen mit ungesättigten Substituenten (Phenyl, Vinyl) ist auf die Bildung einer nur Kohlenstoff enthaltenden Phase zurückzuführen.

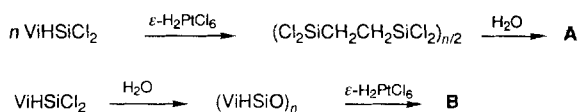
Gegenwärtig ist nur die Zusammensetzung eines Oxycarbids genauer bekannt. Sie hängt nicht von dem C/Si-Verhältnis in den Vorstufen ab, da ein großer Teil des Kohlenstoffs in einer aus überschüssigem Kohlenstoff gebildeten Phase vorliegt. Das O/Si-Verhältnis des Oxycarbids ist gegenüber dem des Gels immer etwas erhöht, da neben der Bildung von Si-O-Si-Brücken auch Umlagerungen der Si-C- und Si-O-Bindungen stattfinden, die zu flüchtigen Organosilanen und SiO_4 -Gruppen führen^[20, 39] (Schema 15). Das O/Si-Verhältnis der meisten beschriebenen Polysiloxane beträgt ungefähr 1.5. Nach dem Erhitzen auf ca. 1000°C unter Argon werden Siliciumoxycarbid-Phasen mit O/Si-Verhältnissen zwischen 1.5 und 1.8 erhalten.



Schema 15. Umlagerung von Si-C- und Si-O-Bindungen.

Eine Änderung der Zusammensetzung der Siliciumoxycarbidge-Phase kann einfach durch Erniedrigen des O/Si-Verhältnisses erreicht werden. Aber eine Herabsetzung des O/Si-Verhältnisses hat auch eine verminderte Si-O-Si-Brückenbildung zur Folge, was wiederum den Vernetzungsgrad des Polysiloxangels senkt und dadurch die Bildung von flüchtigen Organosilanen begünstigt. Die dadurch bedingte Änderung der Gelzusammensetzung führt zu einer geringen Pyrolyseausbeute. Die Ausbeute an keramischem Material nach der Pyrolyse von linearen Polysiloxanen ($O/Si = 1$), wie Polydimethylsiloxan ($(Me_2SiO)_n$), ist wegen der Entwicklung von flüchtigen cyclischen Oligomeren zu vernachlässigen. Um gute Vorstufen mit niedrigen O/Si-Verhältnissen zu erhalten, müssen die Si-O-Si-Brücken durch andere Brücken ersetzt werden, damit eine Verminderung des Vernetzungsgrads kompensiert wird^[28, 31].

In diesem Zusammenhang wurden Verfahren entwickelt, in denen Verbindungen mit Si-Si-Bindungen, wie Dimethyltetrachlorsilan $MeCl_2SiSiCl_2Me$, und „Disilanrückstand“ $S(CH_3)_xCl_{6-x}Si_2$, ein Produkt der Methylchlorsilan-Synthese (Reaktion von Methylchlorid mit Cu/Si ^[31]), oder das aus Vinyldichlorsilan durch Hydrosilylierung synthetisierte Poly(dichlorsilyl)ethylen ($Cl_2SiCH_2CH_2SiCl_2$)^[28] als Vorstufen eingesetzt worden sind. Ausgehend von Vinyldichlorsilan wurden zwei Vorstufen unbekannter Zusammensetzung **A** und **B** erhalten: Hydrosilylierung mit anschließender Hydrolyse/Kondensation führte zu **A**, während **B** durch umgekehrte Reaktionsfolge erhalten wurde (Schema 16). So konnten Siliciumoxycarbidge-



Schema 16. Synthese der Vorstufen **A** und **B**.

Phasen mit O/Si-Verhältnissen zwischen 1.3 und 1.14 hergestellt werden. Der höhere Sauerstoffgehalt des Oxycarbidgeglases, das aus den Disilan-Vorstufen erhalten wurde, beruht auf einer partiellen Hydrolyse der Si-Si-Bindungen und vor allem auf Umlagerungen, die zur Bildung von Siliciumdioxid und flüchtigen, kohlenstoffreichen, oligomeren Silanen führen. Tatsächlich beträgt der Verlust an Siliciumverbindungen während der Pyrolyse 2–20%^[31]. Die Zusammensetzung der Oxycarbidge-Phase kann durch die Wahl der Vorstufe variiert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung von Oxycarbidgephasen, die aus verschiedenen Vorstufen synthetisiert wurden.

Vorstufe	<i>T</i> [°C] [a]	Gelzusammensetzung	Oxycarbidgezusammensetzung
$MeSiO_{1.5}$	900	$SiO_{1.69}C_{0.8}$	$SiO_{1.69}C_{0.15}$ (+ 0.65 C)
SiO_2/Me_2SiO	970	$SiO_{1.75}C_{0.37}$	$SiO_{1.75}C_{0.12}$ (+ 0.25 C)
$MeSiO_{1.5}/Me_2SiO$	970	$SiO_{1.57}C_{0.66}$	$SiO_{1.57}C_{0.21}$ (+ 0.45 C)
$Me_2Si_2O_2$	1000	$SiO_{1.29}C_{0.77}$	$SiO_{1.29}C_{0.36}$ (+ 0.41 C)
S [b]	1000	$SiO_{1.26}C_{0.76}$	$SiO_{1.26}C_{0.37}$ (+ 0.39 C)
A [c]	900	$SiO_{1.29}C_{1.42}$	$SiO_{1.29}C_{0.36}$ (+ 1.06 C)
B [c]	900	$SiO_{1.14}C_{1.74}$	$SiO_{1.14}C_{0.43}$ (+ 1.31 C)

[a] *T* = Pyrolysetemperatur. [b] **S** = „Disilanrückstand“. [c] **A** und **B** siehe Schema 16.

Anhand von ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren und Röntgen-Photoelektronenspektren kann gezeigt werden, daß sich die Verteilung der fünf tetraedrischen SiO_xC_{4-x} -Einheiten mit der Zusammensetzung der Oxycarbidgephase ändert^[28, 40]. Wenn das O/Si-Verhältnis kleiner wird, wächst die relative Anzahl der C-reichen Tetraeder. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Spektren (Abb. 3) zeigt, daß die Siliciumoxycarbidge-Phase

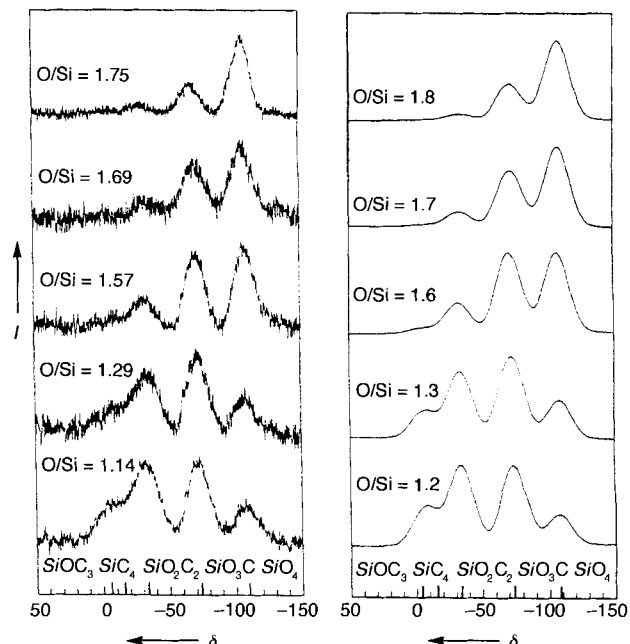


Abb. 3. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Siliciumoxycarbidgegläsern mit verschiedenen O/Si-Verhältnissen; links: gemessen; rechts: simuliert unter Annahme einer zufälligen Verteilung der Si-O- und Si-C-Bindungen.

unabhängig von der Zusammensetzung als eine einzige Phase mit rein zufällig verteilten Si-O- und Si-C-Bindungen anzusehen ist^[38]. Die Vorstufe bestimmt zwar die Zusammensetzung des Glases, aber die nähere Umgebung der Siliciumatome hängt allein von dem O/Si-Verhältnis ab und steht nicht in Bezug zur Struktur der Vorstufe.

Beim Erhitzen verändert sich die Besetzungsverteilung der SiO_xC_{4-x} -Einheiten beträchtlich; unmittelbar bevor die carbothermische Reduktion eintritt, zwischen 1200 °C und 1350 °C, nehmen die Intensitäten der SiO_4 - und SiC_4 -Signale zu^[40]. Dieses Verhalten unterstreicht die Metastabilität der Siliciumoxycarbidgephasen, die dazu neigen, in die thermodynamisch stabilen Phasen Siliciumcarbid und Siliciumdioxid überzugehen. Man hat diese Phasentrennung auf eine Fortsetzung der Umlagerungen der Si-O- und Si-C-Bindungen zurückgeführt. Die Phasentrennung zeigt auch, daß die Reduktion oberhalb 1400 °C eher einer Reduktion von Siliciumdioxid durch überschüssigen Kohlenstoff als einer Reduktion der Siliciumoxycarbidge-Phase ähnelt. Gasförmiges Siliciummonoxid SiO soll als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion auftreten^[41, 42] (Schema 17).



Schema 17. Carbothermische Reduktion von SiO_2 .

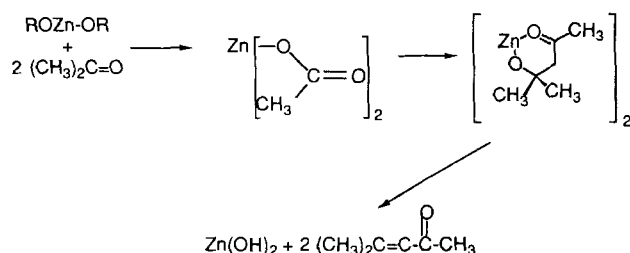
In Siliciumgläsern mit einem Überschuß an Kohlenstoff (C/O-Verhältnis > 1.5) wird SiO_2 in SiC umgewandelt und der überschüssige Kohlenstoff verbleibt im Rückstand^[33]. Das bedeutet, daß die Reaktion von gasförmigem SiO mit Kohlenstoff sehr schnell abläuft. Ist der Kohlenstoffüberschuß sehr gering (< 0.2 C), findet keine Reduktion statt; die reine Siliciumoxycarbid-Phase ist bis 1500 °C thermisch stabil^[43]. Bei einem Überschuß, der für eine vollständige Umsetzung von SiO zu SiC nicht ausreicht, wird eine große Menge Siliciummonoxid freigesetzt^[38].

4. Neue Synthesemethoden nach dem Sol-Gel-Verfahren

Die Hydrolyse und die Kondensation von Tetraalkoxysilanen $(\text{RO})_4\text{Si}$ führen problemlos zu monolithischen Gelen (das sind Gele, die aus einem Stück bestehen). Dagegen ergeben die viel reaktiveren Metallalkoxide im allgemeinen Niederschläge^[3]. Zur Herstellung monolithischer Gele hat man verbesserte Verfahren entwickelt, die einerseits auf einer Abschwächung der Reaktivität der Metallalkoxide durch chemische Modifizierung (Alkoholaustausch, Addition von Carbonsäuren oder β -Diketonen), andererseits auf einer Steuerung der Wasserkonzentration (Alkoholdehydratisierung, Veresterung, Micellen-Mikroemulsionen) basieren^[3, 44, 45].

Die unterschiedliche Reaktivität von Alkoxysilanen und Übergangsmetallalkoxiden gegenüber Hydrolyse und Kondensation erschwert auch die Kontrolle der Zusammensetzung und Homogenität von nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten binären Oxiden^[46].

Um der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Metallalkoxide entgegenzuwirken, mußten neue Kondensationsreaktionen entwickelt werden, die die Bildung einer Metall-Sauerstoff-Metall-Brücke ohne Hydrolyse ermöglichten. Hierzu gehört die Reaktion von Aceton mit einem Zinkalkoxid, die über einen intermediären Ketolat-Komplex zu einem aus Zinkoxid, Alkohol und Mesityloxid bestehenden Gel führt^[47] (Schema 18).

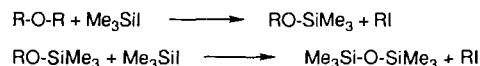


Schema 18. Reaktion von Aceton mit Zinkalkoxiden.

Diese Reaktion ist auf basische Metallalkoxide, die die Ketolisierung eines Ketons bewirken können, beschränkt. Die Kondensationsreaktion eines Acetoxysilans mit Metallalkoxiden unter Esterabspaltung^[48] führt ebenfalls zu einer M-O-M-Brücke (Schema 19). In der organischen Chemie ist die Etherspaltung durch Iodtrimethylsilan unter Bildung von Alkyljodid und Hexamethyldisiloxan schon länger bekannt^[49] (Schema 20). Hierbei reagiert das aus dem Ether und Iodsilan gebil-

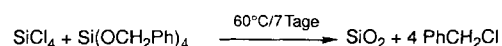


Schema 19. Synthese von Si-O-M-Einheiten durch Estereliminierung.



Schema 20. Etherspaltung mit Me_3SiI .

dete Alkoxysilan mit weiterem Iodsilan zu einem Siloxan. Der gleiche Reaktionstyp liegt der von Gerrard et al. publizierten Bildung von Siliciumdioxid durch Erhitzen von Tetrachlorsilan mit Tetrabenzoyloxysilan zugrunde^[50] (Schema 21). Die Alkoxygruppen können auch in situ durch Reaktion von Metallhalogeniden mit Benzaldehyd erzeugt werden^[51] (Schema 22).

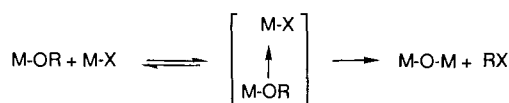


Schema 21. Bildung von SiO_2 aus SiCl_4 und Tetrabenzoyloxysilan.



Schema 22. Reaktion von Metallhalogeniden mit Benzaldehyd.

Diese Reaktionen zeigen, daß ausgehend von Metallhalogeniden und verschiedenen Sauerstoffdonoren wie Alkoxiden, Ethern oder Benzaldehyd M-O-M-Brücken-haltige Produkte synthetisiert werden können. Die Brückenbildung ist auf einen nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms am Metallzentrum des Halogenids zurückzuführen (Schema 23). Das allgemeine



Schema 23. Kondensation von Metallalkoxiden mit Metallhalogeniden.

Prinzip des nichthydrolytischen Prozesses ist die Spaltung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung anstelle einer Metall-Sauerstoff-Bindung. Dieses Verfahren wurde zur Herstellung von Einkomponenten- und Zweikomponenten-Gele angewandt^[52].

4.1. Einkomponenten-Gele

4.1.1. Kieselgele

Siliciumtetrachlorid reagiert nicht mit Tetraethoxysilan (TEOS), Diethylether oder Diisopropylether, aber mit Sauerstoffdonoren, die stärker elektronenschiebende Alkylgruppen aufweisen^[50, 53, 54]. Kieselgele können nach dem nichthydrolytischen Gelbildungs(NHG)-Verfahren durch Reaktion von SiCl_4 mit Dibenzylether, Benzaldehyd oder Tetrabenzoyloxysilan erhalten werden (Tabelle 2).

Ein wesentlicher Nachteil des NHG-Prozesses ist der beim Calcinieren auftretende hohe Gewichtsverlust, der auf den ho-

Tabelle 2. BET-Oberfläche S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] von nach dem NHG-Verfahren bei 110°C mit Sauerstoffdonoren hergestelltem Silica.

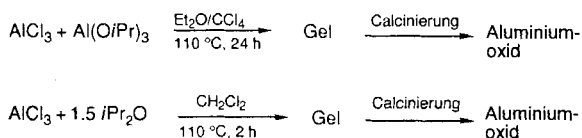
Sauerstoffdonor	t [a]	S
$\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$	15	731
PhCHO	2	265
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4$	8	500

[a] t = Gelierungszeit [d].

hen Anteil an organischem Rückstand zurückgeführt werden kann. So beträgt der Gewichtsverlust eines aus SiCl_4 und $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4$ gebildeten Gels beim Calcinieren 73%. Dieser Nachteil wird jedoch dadurch wieder wettgemacht, daß durch die Verwendung von Lewis-Säuren als Katalysatoren auch kommerziell verfügbare Verbindungen wie Tetraethoxysilan und Diethylether im NHG-Prozeß als Edukte eingesetzt werden können^[55]. In Gegenwart von FeCl_3 als Katalysator reagiert Siliciumtetrachlorid mit Tetraisopropoxysilan, Tetraethoxysilan, Diisopropylether oder Diethylether unter Bildung von Kieselgelen^[55].

4.1.2. Aluminiumoxid-Gele

Erhitzen einer Lösung von Aluminiumchlorid mit Aluminiumtriisopropoxid (stöchiometrische Mengen) oder mit Diisopropylether (1.5 Äquivalente) führt zur Bildung von monolithischem Aluminiumoxidgel^[56] (Schema 24). Das Aluminiumchlorid wurde als Ether-Komplex in Lösung gebracht. Es ist bemerkenswert, daß die Gelbildung mit Diisopropylether schneller verläuft als mit Aluminiumtriisopropoxid (Tabelle 3).



Schema 24. Herstellung von Aluminiumoxid nach dem NHG-Verfahren.

Tabelle 3. BET-Oberflächen S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] von nach dem NHG-Verfahren aus AlCl_3 und Sauerstoffdonoren erhaltenen Aluminiumoxiden.

Sauerstoffdonor	t [a]	$\Delta m/m$ [%] 200–1000 °C	Ausbeute [%]	XRD	S [b]
$\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$	24	35	86	amorph	370
$1.5\ i\text{Pr}_2\text{O}$	2	45	92	amorph	400

[a] t = Gelierungszeit [h]. [b] Bestimmt bei 650°C . XRD = Röntgenpulverdiagramm von bei 500°C calcinierten Proben.

Der thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsverlust während der Calcinierung und die Ausbeute an Aluminiumoxid ist, unabhängig vom verwendeten Sauerstoffdonor, annähernd gleich. Von besonderem Interesse ist der amorphe Charakter des gebildeten Aluminiumoxids. Beim hydrolytischen Sol-Gel-Prozeß werden hydratisierte kristalline Aluminiumoxid-Gele erhalten^[57]. Unter unseren Bedingungen ist eine Kristallisation hydratisierter Phasen wie Boehmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) nicht möglich. Auch nach fünfstündiger Calcinierung bei 750°C blieb das Alu-

miniumoxid amorph, und bei dieser Temperatur calcinierte Proben wiesen spezifische Oberflächen von ca. $300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ auf. Die Bildung von kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde erst nach fünfstündigem Erhitzen auf 850°C beobachtet. Zum Vergleich: Hydratisierte Aluminiumoxid-Gele, die durch Hydrolyse von Alkoxiden erhalten werden, kristallisieren unter Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im allgemeinen unterhalb 500°C ^[57].

Ein weiterer Unterschied gegenüber dem hydratisierten Aluminiumoxid ist der hohe Anteil an fünffach koordinierten Aluminiumatomen, die in aus AlCl_3 und Aluminiumtriisopropoxid hergestellten Gelen ^{27}Al -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden^[58]. Aluminiumoxide weisen meistens vierfach oder sechsfach koordinierte Al-Atome auf, fünffache koordinierte hingegen nur sehr selten^[59]. Die Bereiche mit fünffach koordinierten Al-Atomen sind thermisch bis zur oberhalb 750°C einsetzenden Kristallisation von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabil. Die Fünffachkoordination ist darauf zurückzuführen, daß Aluminiumchlorid und Aluminiumtriisopropoxid in Lösung einen dreikernigen Komplex bilden, in dem ein Al-Atom fünffach und die beiden anderen vierfach koordiniert sind^[60] (Abb. 4). Dieser Komplex ist auch nach Dreiviertel der Reaktionszeit in der Reaktionslösung noch nachzuweisen^[58].

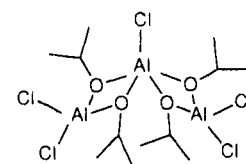
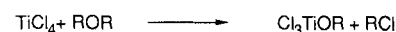


Abb. 4. Struktur des aus Aluminiumchlorid und Aluminiumtriisopropoxid erhaltenen dreikernigen Komplexes.

4.1.3. Titandioxid-Gele

Die Rolle des Sauerstoffdonors im NHG-Prozeß wurde durch die Umsetzung von Titantetrachlorid mit Titanisopropoxid oder mit Ethern wie Tetrahydrofuran (THF), Di-*n*-propylether, Diisopropylether, Diethylether und Dimethoxyethan (DME) (ohne Lösungsmittel, stöchiometrische Mengen) untersucht^[61]. Durch Additionsreaktionen entstehen Feststoffe der Zusammensetzung ROTiCl_3 (Schema 25), die unterhalb von 110°C



Schema 25.

schmelzen, woraus geschlossen werden kann, daß die Reaktionen in einer homogenen flüssigen Phase stattfanden.

In allen Fällen dauert die Gelbildung erheblich länger als unter hydrolytischen Bedingungen (Tabelle 4). Die Gelierungs-

Tabelle 4. Eigenschaften von bei 110°C in geschlossenen Ampullen aus TiCl_4 und Ethern erhaltenen Titanoxiden [a].

Sauerstoffdonor	t [b]	Chloralkan	$\Delta m/m$ [%]	Ausbeute [%]	XRD [c]	XRD 1000 °C %A %R
THF	60	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	18	89	A	57 43
$n\text{Pr}_2\text{O}$	70	$n\text{PrCl}$ (86%) $i\text{PrCl}$ (14%)	16	81	A	89 11
$i\text{Pr}_2\text{O}$	12	$i\text{PrCl}$	16	95	A	86 14
Et_2O	17	EtCl	22	74	A	42 58
DME	85	–	47	80	A	0 100
$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	12	$i\text{PrCl}$	14	90	A	100 0

[a] A = Anatase; R = Rutile. [b] t = Gelierungszeit [h]. [c] XRD = Röntgenpulverdiagramm von bei 500°C calcinierten Proben.

zeit hängt vom Sauerstoffdonor ab und nimmt in folgender Reihenfolge zu: $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4 \approx i\text{Pr}_2\text{O} < \text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < n\text{Pr}_2\text{O} < \text{DME}$. Als Nebenprodukte wurden Alkylchloride in der Synäseflüssigkeit nachgewiesen (mit Isomerisierung von Propylchlorid im Fall von Di-*n*-propylether).

Sowohl die Abwesenheit von 1,2-Dichlorethan in der Synäseflüssigkeit (das leicht flüchtige Methylchlorid ist nicht nachweisbar) eines aus einer Umsetzung mit DME erhaltenen Gels als auch der große Gewichtsverlust ($\Delta m/m = 47\%$) beim Calcinieren ist darauf zurückzuführen, daß TiCl_4 und DME unter Abspaltung von CH_3Cl zu einem Ethylen-verbrückten TiO_2 -Gel reagieren (Schema 26).



Schema 26. Herstellung eines alkylverbrückten Polysiloxangels.

Nach dem Calcinieren (oberhalb 500°C) wurde Titandioxid in hohen Ausbeuten erhalten (74–95%). Nach dem Glühen bei 500°C liegt TiO_2 in der Anatasmodifikation vor. Beim Erhitzen auf 1000°C wandelt sich diese in Rutil um, was bei dem aus DME erhaltenen Gel vollständig verläuft, während das aus $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ hergestellte Titandioxid bei dieser Temperatur immer noch als Anatas vorliegt. Diese Tatsache ist von besonderem Interesse, da die Umwandlung von Anatas in Rutil von entscheidender Bedeutung für die Porosität und Oberfläche des Materials ist^[62]. Bei der Verwendung als Membran zum Beispiel wird dieser Modifikationswechsel durch Dotieren gehemmt^[62].

4.2. Zweikomponenten-Gele

4.2.1. Allgemeines

Bei der Herstellung binärer Gele treten infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Metallalkoxide hydrolysieren und kondensieren, bezüglich der Zusammensetzung und Homogenität der Gele Probleme auf^[63].

Der NHG-Prozeß scheint aufgrund der besonderen Kondensationsreaktion sehr gut zur Herstellung binärer Oxide geeignet zu sein^[64]. Zudem ist durch gezielte Kombination der Vorstufen jede Gelzusammensetzung theoretisch denkbar, vorausgesetzt die Anzahl der Chlorsubstituenten entspricht genau der Menge an Alkylgruppen R in den Alkoxiden $\text{M}(\text{OR})_n$ oder in den Ethern R_2O . Umlagerungen der Metallchloride und Metallalkoxide könnten jedoch zu heterogenen Gelen führen, deren Zusammensetzungen schwierig zu kontrollieren wären.

4.2.2. Das System $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Aus den Metallchloriden und einem Ether oder aus einem Metallchlorid und einem Metallalkoxid wurden verschiedene binäre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gele synthetisiert, deren Al/Si-Verhältnis von 0.39 bis 10.52 reicht (Tabelle 5).

Alle Gele waren monolithisch (Tabelle 6). Nach dem Calcinieren an Luft betrug die Gesamtausbeute an binären Oxiden 92–100% (Tabelle 6). Durch Röntgenbeugung konnte nachge-

Tabelle 5. Molare Zusammensetzung von aluminium- und siliciumhaltigen Lösungen, die zur Gelbildung verwendet werden.

Nr.	AlCl_3	$\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$	SiCl_4	$\text{Si}(\text{O}i\text{Pr})_4$	$i\text{Pr}_2\text{O}$	Lösungsmittel
1	2	0	1.86	3.31	0	CH_2Cl_2
2	6	0	2.4	0	12.7	$\text{CCl}_4/\text{Et}_2\text{O}$
3	3	3	1.04	0.99	0	$\text{CCl}_4/\text{Et}_2\text{O}$
4	10.5	0	1	0	17.8	CH_2Cl_2

Tabelle 6. Eigenschaften von nach dem NHG-Verfahren erhaltenen Aluminosilicat-Gele und BET-Oberflächen S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] calcinierter Gel-Proben.

Nr.	t [a]	Al/Si [b]	Al/Si [c]	$\Delta m/m$ [d] [%]	Ausbeute	S [e]
1	< 18 h (RT)	0.39	0.46 ± 0.005 (700)	29	100%	706 (700)
2	< 20 min (110°C) [f]	2.5	2.2 ± 0.02 (900)	41	92%	237 (900)
3	< 2 h (110°C) [f]	3.0	3.17 ± 0.03 (900)	28	100%	234 (900)
4	< 2 h (110°C) [f]	10.5		33	100%	367 (800)

[a] t = Gelierungszeit. [b] Molares Verhältnis in der Ausgangslösung. [c] Mit EDX-Spektroskopie bestimmtes molares Verhältnis in Oxid nach der Calcinierung. Werte in Klammern = Calcinierungstemperaturen [$^\circ\text{C}$]. [d] Gewichtsverlust nach TGA in Luft. [e] Werte in Klammern = Calcinierungstemperaturen [$^\circ\text{C}$]. [f] Gelierung in verschlossener Ampulle.

wiesen werden, daß auch nach dem Erhitzen auf 700°C amorphe Gele vorliegen. Ihre spezifischen Oberflächen wurden nach der BET-Methode im amorphen Zustand bestimmt. Die Zusammensetzung der calcinierten Gele, die durch Energie-dispersive-X-ray(EDX)-Spektroskopie ermittelt wurden, waren fast identisch mit denen der Ausgangslösungen. Dies war auch wegen der hohen Ausbeuten zu erwarten. Beim NHG-Prozeß kann somit die Zusammensetzung der binären Oxide durch die Stöchiometrie der Ausgangslösung kontrolliert werden.

Die Homogenität der binären Oxide wurde mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen des Siliciumatoms eines gegebenen SiO_4 -Tetraeders sind von der Anzahl der mit diesem über gemeinsame Ecken verknüpften Siliciumatome abhängig. Ersetzt man die vier benachbarten Siliciumatome nacheinander durch Aluminiumatome in der Reihenfolge $\text{Si}[4\text{Si}]$, $\text{Si}[\text{Al}, 3\text{Si}]$, $\text{Si}[2\text{Al}, 2\text{Si}]$, $\text{Si}[3\text{Al}, \text{Si}]$, $\text{Si}[4\text{Al}]$, so ist mit jedem eintretenden Aluminiumatom eine Tieffeldverschiebung des Signals von ca. $\Delta\delta = 5$ zu beobachten^[65].

Die ^{29}Si -NMR-Spektren verschiedener synthetisierter Aluminosilicate sind in Abbildung 5 wiedergegeben. Vergleicht man die ^{29}Si -chemische Verschiebung des Si-reichen Oxids (Gel 1, zentriertes Signal bei $\delta = -102$) mit der des Al-reichen Oxids (Gel 4, zentriertes Signal bei $\delta = -84$), so ist eine regelmäßige Tieffeldverschiebung festzustellen, die auf die Bildung von Si-O-Al-Brücken zurückzuführen ist. Diese Tieffeldverschiebung spiegelt die Zunahme an Si-O-Al-Brücken wider, wobei die Verteilung der Si- und Al-Atome rein zufällig ist.

Die Untersuchung der Kristallisation mit DTA ist eine weitere Möglichkeit, die Homogenität eines Zweikomponentengels zu bestimmen. Die Kristallisationstemperatur eines binären Oxids bekannter Zusammensetzung hängt stark von der Homogenität des Ausgangsgels ab. Im $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System ist Mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, die einzige Verbindung mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Es ist bekannt, daß die Kristallisation eines

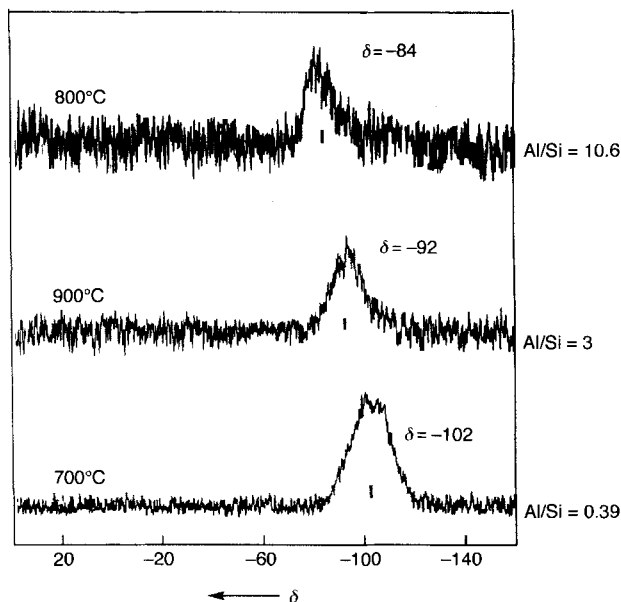
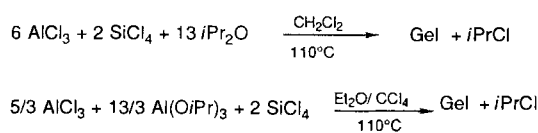


Abb. 5. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Alumosilicaten mit verschiedenen Al/Si-Verhältnissen.

Gels zur Herstellung von Mullit (premulлите gel) durch Überstrukturbildung beeinflusst wird^[66]. So kristallisiert bei 980 °C tetragonaler Mullit aus, wenn das Gel auf atomarer Ebene homogen ist. Ist es nur im Nanometerbereich homogen, kristallisiert bei der gleichen Temperatur eine Spinellphase aus, während Mullit erst bei 1200 °C erhalten wird.

Um die Homogenität nichthydrolytischer Gele mit stöchiometrischer Mullit-Zusammensetzung zu untersuchen, wurden unter Verwendung von Diisopropylether und Aluminiumisopropoxid als Sauerstoffdonoren zwei Gele hergestellt^[67] (Schema 27). Ihre Umsetzung zu Mullit wurde durch DTA, Röntgen-



Schema 27. Herstellung von Gelen zur Synthese von Mullit.

beugung (XRD) und MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt. Das DTA-Diagramm des mit dem Ether hergestellten Gels weist ein scharfes exothermes Signal bei ca. 1000 °C auf, das auf die Kristallisation von tetragonalem Mullit hindeutet. Das andere Gel zeigt bei dieser Temperatur ein verbreitertes Signal, das auf Spinnellbildung zurückzuführen ist. Die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren beider bei 900 °C calcinierten Gele sind annähernd gleich. Ein breites, bei $\delta = -92$ zentriertes Signal läßt auf eine zufällige Al,Si-Verteilung in den Proben schließen. Dies zeigt, daß die DTA einen genaueren Aufschluß über die Homogenität von Mullit-Gelen gibt als die NMR-Festkörperspektroskopie.

Der nichthydrolytische Sol-Gel-Prozeß, bei dem Metallchloride mit Sauerstoffdonoren unter Kondensation reagieren, ist ein sehr allgemeines Verfahren, das nur durch die Unlöslichkeit einiger Metallchloride in organischen Lösungsmitteln eingeschränkt wird. Die größten Vorteile dieses Verfahrens sind: 1) Die Herstellung von nichthydratisierten Oxiden und von Oxi-

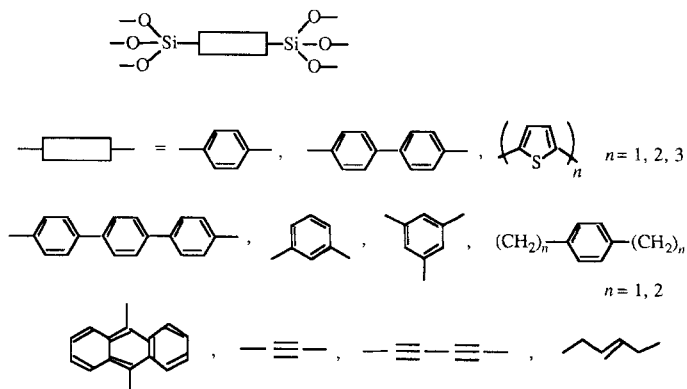
den mit niedrigem Gehalt an OH-Gruppen bei niedrigen Temperaturen. 2) Eine verbesserte Steuerung der Homogenität und Stöchiometrie von Multikomponent-Oxiden. 3) Der Zugang zu neuen Strukturen unter Erhalt des komplexen Molekülgerüsts der gelösten Vorstufen.

5. Organisch-anorganische Composite

Die organisch-anorganischen Composite erfreuen sich wachsenden Interesses^[68, 69]. Sie umfassen sowohl organische Polymere mit eingebauten anorganischen Oxiden als auch Festkörper, die aus einem anorganischen Wirtsgitter und eingelagerten organischen Polymeren oder Molekülen bestehen.

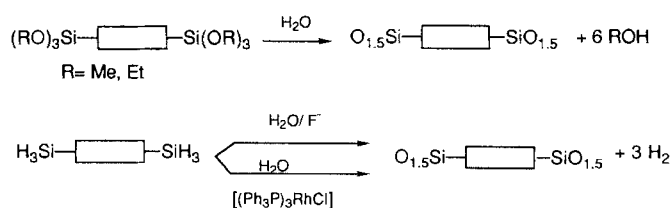
Die Herstellung von Polymeren, in denen organische Moleküle kovalent an Siliciumdioxid gebunden sind, eröffnet dem Chemiker interessante Perspektiven. Die organischen Reste können sich im Innern des Festkörpers oder nur an dessen Oberfläche befinden^[70–72]. Ist in der Siliciumalkoxid-Vorstufe nur ein organischer Substituent über eine C-Si-Bindung gebunden, so führt die Hydrolyse der Si(OR)₃-Gruppe zu quervernetzten Feststoffen, bei denen die meisten organischen Gruppen an der Oberfläche lokalisiert sind. Ein Übersichtsartikel, der sich mit diesem Polymertyp befaßt, wurde kürzlich veröffentlicht^[69e].

Eine Anordnung des organischen Abstandshalters im Innern des Polysiloxangerüsts tritt auf, wenn die organische Gruppe über mindestens zwei kovalente Bindungen im polymeren Festkörper verknüpft ist. Die verwendeten Abstandshalter sind in Schema 28 abgebildet.



Schema 28. Organische Brückenkomponenten in Polysiloxangelen.

In den meisten Fällen wurden die Gele durch Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OMe})_3$ oder $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -Gruppen erhalten, aber auch Verbindungen mit SiH_3 -Gruppen, deren Hydrolyse durch Fluoridionen oder $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ katalysiert wurde, sind verwendet worden^[71b] (Schema 29). Die Untersuchung der Feststoffe mittels



Schema 29. Gelbildung aus bissilylierten Vorstufen.

Cross-Polarisation-Magic-Angle-Spinning (CP-MAS)-NMR-Spektroskopie hat ergeben, daß im Gel intakte organische Gruppen und Si-C-Bindungen vorliegen; eine Spaltung der Si-C-Bindungen hätte zur Bildung von leicht nachweisbaren RO-Si(OSi)₃- und Si(OSi)₄-Einheiten geführt. Die Bezeichnung dieser Einheiten erfolgt in Anlehnung an die Siliconchemie und basiert auf der Funktionalität der Vorstufe (Me₃SiOR [M], Me₂Si(OR)₂ [D], MeSi(OR)₃ [T] und Si(OR)₄ [Q]) und auf der Anzahl der Si-O-Si-Bindungen ($T^2 = \text{CSi(OSi)}_2\text{OR}$)^[39]. Der Grad der Kondensation wurde anhand der ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren quantitativ bestimmt^[70b]. Er hängt sehr stark vom verwendeten Katalysator ab. Saure Katalysatoren ergeben einen niedrigeren Kondensationsgrad (65–75%) als basische (89–90%). Die spezifische Oberfläche von Feststoffen ist von den experimentellen Bedingungen (Lösungsmittel, Katalysatoren, Konzentrationen und Funktionalität der Vorstufen) abhängig^[71]. Im Fall der mit organischen Molekülen verbrückten Polysiloxane hat der organische Rest ebenso einen starken Einfluß. Aus den Angaben in Tabelle 7 ist dieser Einfluß der organischen Komponente auf die spezifische Oberfläche des Produkts zu ersehen.

Einige dieser Feststoffe sind hochporöse Materialien mit sehr großen spezifischen Oberflächen (bis zu 1260 m² g⁻¹). Bei Aus-

gangsverbindungen mit aliphatischen Ketten beeinflusst die Kettenlänge die Porosität und spezifische Oberfläche des Polykondensats. Lange Ketten (mehr als 10 CH₂-Gruppen) führen zu harzartigen, porenlosen Feststoffen ohne spezifische Oberfläche. Kürzere Ketten ergeben unter bestimmten Bedingungen mesoporöse Festkörper. Es ist jedoch nicht möglich, die Porosität eines Produkts allein durch die Wahl der Ausgangsverbindung vorherzubestimmen. Jeder Parameter, der während der Polykondensation die Kinetik der Substitutionsreaktion am Si-Atom verändert, beeinflusst die Bildung und damit auch die Porosität des Produkts. Der Einfluß der experimentellen Bedingungen auf die Struktur des Polykondensats ist aus Tabelle 7 zu ersehen.

5.1. Anwendungsmöglichkeiten

Da das Forschungsgebiet der anorganisch-organischen Composite relativ neu ist, sind bis jetzt nur wenige Anwendungsmöglichkeiten erforscht worden. Poröse Polysiloxane mit Phenylen-Brücken haben als Wirtsmatrix für CdS-Halbleiterpartikel Verwendung gefunden, indem CdS-Nanopartikel gleichmäßig in das Wirtsgitter eingelagert worden sind. Ebenso sind durch Komplexbildung zwischen den Phenylen-Brücken und Cr(CO)₃-Gruppen und nachfolgendem Erhitzen kristalline Cr⁰-Nanocluster im Gel erzeugt worden^[70c].

Man hat, ausgehend von Terphenylen- und Anthracen-verbrückten Organosilanen, fluoreszierende Xerogele hergestellt^[70b]. Filme mit nichtlinearen optischen Eigenschaften sind aus Vorstufen synthetisiert worden, die ein organisches Farbstoffmolekül als Brücke enthalten^[70f].
















Durch Hydrolyse eines Gemischs von 1,1-Bis(trimethoxysilyl)ferrocen und Tetramethoxysilan wurde ein Gel erhalten, das Ferrocen-Brücken aufweist^[72a]. Dieses Material wurde als Elektrode verwendet, die unter aeroben Bedingungen gegenüber vielen Lösungsmitteln stabil ist.

5.2. Nahordnung in mit organischen Molekülen verbrückten Polysiloxanen

Das Interesse an den amorphen Polysiloxanen, die über organische Moleküle verbrückt sind, erstreckt sich nicht nur auf deren intrinsische physikalische Eigenschaften (elektronische, optische, magnetische, etc.), die vermutlich mit den organischen Resten zusammenhängen. Es stellt sich auch die Frage, ob die Molekülstruktur eine gewisse Nahordnung im Feststoff bedingt.

Diese Frage ist zur Zeit schwer zu beantworten, da die Möglichkeiten, ein amorphes System zu charakterisieren, beschränkt sind. Multikern-NMR- und Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XANES, EXAFS) eignen sich nur zum Nachweis und Bestimmung der Lokalstruktur einer amorphen Substanz. Informationen zur Ordnung der Struktur innerhalb mittlerer Reichweiten liefern diese Methoden genausowenig wie die Röntgenbeugung, die nur bei der Strukturaufklärung von kristallinen Verbindungen mit Fernordnung gute Dienste leistet. Die Small-Angle-X-ray-Scattering (SAXS)-Methode erlaubt zwar die Untersuchung der Struktur, aber bis jetzt wurden da-

Tabelle 7. Gelierungsbedingungen für verschiedene Vorstufen und BET-Oberflächen S [m² g⁻¹] der calcinierten Gele.

Nr.	Vorstufe	c [a]	Solv. [b]	Katalysator [c]	t [min] [d]	S
1	Si(OMe) ₃	3	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	10 ⁻¹	1030
2		1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	10	516
3		1	THF	NH ₄ F (10 ⁻³)	1	493
4	Si(OMe) ₃	0.5	THF	NH ₄ OH (2.6)	45	1260
5		0.5	THF	NH ₄ OH (10 ⁻²)	95	380
6		0.5	THF	HCl (5 × 10 ⁻³)	600	129
7		0.5	MeOH	HCl (10 ⁻²)	95	770
8	(CH ₂) ₂ Si(OMe) ₃	0.5	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻²)	45	5
9		0.5	MeOH	NH ₄ OH (10 ⁻²)	8 × 10 ⁴	4
10		0.5	THF	NH ₄ F (10 ⁻²)	3900	7
11		0.5	THF	NH ₄ OH (10 ⁻²)	360	0
12	(CH ₂) ₂ Si(OMe) ₃	0.5	THF	HCl (10 ⁻²)	30	8
13		1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	15	685
14		1	THF	NH ₄ F (10 ⁻³)	15	19
15	(MeO) ₃ Si(CH ₂) ₄ Si(OMe) ₃	3	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	60	325
16		1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	2 × 10 ⁴	0
17		0.1	MeOH	NH ₄ OH (2.6)	30	977
18	(MeO) ₃ Si(CH ₂) ₆ Si(OMe) ₃	1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	3	433
19	(MeO) ₃ Si(CH ₂) ₈ Si(OMe) ₃	1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	20	0
20	(MeO) ₃ Si(CH ₂) ₁₂ Si(OMe) ₃	1	MeOH	NH ₄ F (10 ⁻³)	1	0
21		0.5	THF	Bu ₄ NF (10 ⁻³)	300	1000
22		0.5	THF	(Ph ₃ P) ₃ RhCl (10 ⁻³)	10 ⁴	54
23	(CH ₂) ₂ SiH ₃	0.5	THF	Bu ₄ NF (10 ⁻³)	35	0
24		0.5	THF	(Ph ₃ P) ₃ RhCl (10 ⁻³)	30	100

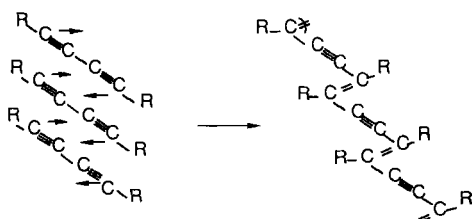
[a] c = Konzentration [mol L⁻¹]. [b] Solv. = Solvens. [c] Werte in Klammern = Katalysatorkonzentration [mol L⁻¹]. [d] t = Gelierungszeit.

mit nur fraktale Dimensionen von Compositmaterialien untersucht^[69d, g].

Man hat deshalb die chemische Reaktivität der organischen Gruppen in dem silicatischen Grundgerüst näher untersucht, um einen Einblick in den Aufbau von amorphen Polysiloxanen mit Teilstrukturen (Übergänge zwischen amorpher Struktur und Kristallstruktur) zu bekommen^[71, 72, 82, 85, 86]. Dazu wurden in Polysiloxane funktionelle organische Brückenkomponenten eingebaut, die untereinander oder mit zugefügten Reagentien eine spezifische und selektive Reaktion eingehen, die leicht spektroskopisch zu verfolgen ist. Die allgemeine Vorgehensweise bestand darin, daß eine entsprechende Vorstufe hergestellt und durch Hydrolyse in ein Gel überführt wurde. Die organische Komponente und die Si-C-Bindungen wurden ¹³C- und ²⁹Si-CP/MAS-NMR-spektroskopisch im Produkt nachgewiesen.

5.2.1. Quervernetzung von Diinen im Gel

Wegen ihrer sehr selektiven Reaktivität wurden Diin-Einheiten als funktionelle Brücken ausgewählt. Die Polymerisation von Diacetylen-Gruppen verläuft topochemisch^[73–75], d. h. eine bestimmte Anordnung der Dreifachbindungen untereinander muß gegeben sein. Die Diin-Einheiten müssen parallel zueinander ausgerichtet sein, damit eine 1,4-Addition unter Bildung von Enin-Einheiten stattfinden kann^[76] (Schema 30).

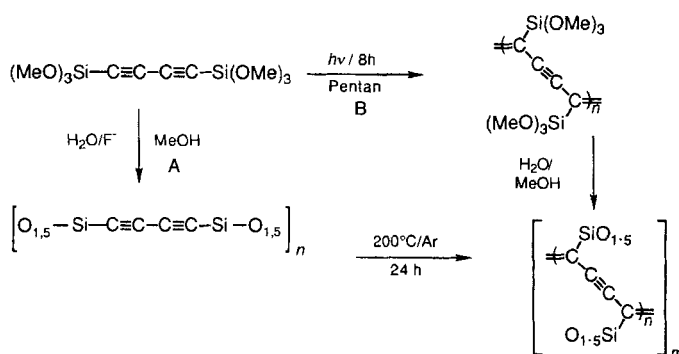


Schema 30. Topochemische Polymerisation von Diacetylen-Einheiten.

Aus 1,4-Bis(trimethoxysilyl)buta-1,3-diin ist ein Gel hergestellt worden (¹³C-NMR: $\delta = 79.4$ und 87.8 (C-C≡C-Si), IR: $\tilde{\nu} = 2202$ und 2091 cm⁻¹). Nach dem Erhitzen auf 200 °C unter Argon konnte die Bildung von Enin-Einheiten und die damit verbundene Quervernetzung im Festkörper spektroskopisch nachgewiesen werden (¹³C-NMR: $\delta = 133$, ²⁹Si-NMR: $\delta = -74$, IR: $\tilde{\nu} = 2169$ cm⁻¹)^[77].

Sowohl die Gelbildung mit anschließender thermischer Vernetzungsreaktion (Weg A) als auch die durch Bestrahlung induzierte Polymerisation der Ausgangsverbindung mit anschließender Gelbildung (Weg B) führten zum gleichen Endprodukt (Schema 31).

Ein Vergleich dieser Polymerisation mit der Quervernetzungsreaktion von $[-SiR_2-C\equiv C-C\equiv C-]_n$ -Polymeren, deren DTA-Verhalten sehr stark vom Ordnungszustand abhängt^[76], ist sehr interessant. Im DTA-Diagramm kristalliner Polymere dieses Typs (R = Me, Et) tritt bei 200 °C ein scharfes Signal auf, das auf die Vernetzungsreaktion zurückgeführt werden kann. Schwach kristalline (R = Ph) oder nichtkristalline Polymere (R = SiMe₃) werden dagegen erst im Bereich von 250 °C bis 350 °C quervernetzt. Aus Abbildung 6 ist zu ersehen, daß die



Schema 31. Synthese von Gelen mit Acetyleneinheiten.

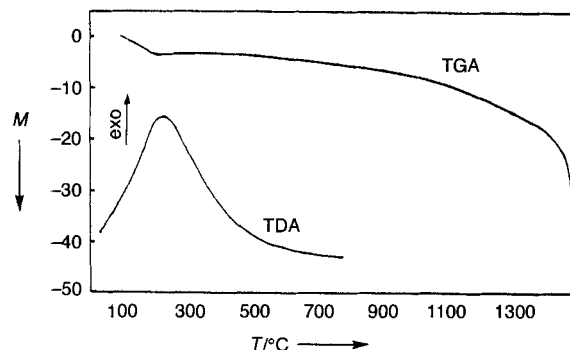


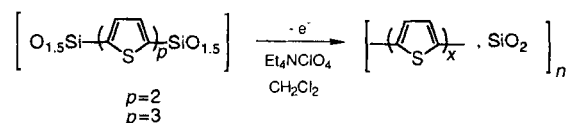
Abb. 6. TGA und TDA-Kurven von Diin-Gruppen enthaltenden Gelen. M = Masseverlust [%].

Quervernetzung der Gele bei niedrigeren Temperaturen einsetzt: Die DTA-Kurve zeigt eine exotherme Umwandlung zwischen 120 und 350 °C mit einem Maximum bei 250 °C.

Die Leichtigkeit, mit der die 1,4-Addition bei relativ niedrigen Temperaturen abläuft, läßt auf eine parallele Ausrichtung der Diin-Einheiten schließen, was wiederum auf die Bildung von Teilstrukturen innerhalb des Polysiloxanetzwerks hindeutet.

5.2.2. Polymerisation von Thiophen-Einheiten in der Matrix

Polythiophene werden durch Elektropolymerisation erhalten^[78], wobei silylierte Thiophene besonders gute Vorstufen sind^[79, 80]. Es wurden Polymere erhalten, in denen die Thiophen-Einheiten untereinander vorwiegend über die α -Position verknüpft sind^[84]. Gele aus bissilylierten Mono-, Bis- und Terthiophenen sind hergestellt worden^[82]. Die Struktur der Vorstufen bleibt im Festkörper ¹³C- und ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren zufolge erhalten. Die elektrochemische Oxidation der an Elektroden abgeschiedenen Gelfilme führt zu einer schnellen Polymerisation der Thiophen-Einheiten innerhalb des Netzwerks^[82] (Schema 32). Die chemische Oxidation mit FeCl₃/CHCl₃ ist ebenfalls möglich^[82]. Das Polythiophen kann nicht isoliert werden; daß es im Film vorliegt, wurde durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen ($\tilde{\nu} = 1458, 1220, 1171, 1047, 700, 682$ und 652 cm⁻¹)^[82].



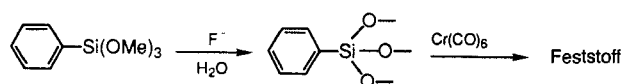
Schema 32. Elektropolymerisation von Gelen mit Thiophenbrücken.

Der Mechanismus der oxidativen Polymerisation silylierter Thiophene setzt voraus, daß die Thiophen-Einheiten nahe beieinander sind^[81]. Die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit deutet auf die Bildung von Thiophen-Aggregaten mit einer gewissen regelmäßigen Geometrie hin. Es ist unmöglich, das Polymer vom Feststoff abzutrennen, was auf das Vorhandensein der $O_{1.5}Si$ -Endgruppen zurückgeführt wird. Die Thiophen-Einheiten liegen in dem Gel in einem mehr oder weniger aggregierten Zustand vor, und die Oxidation führt durch Verknüpfung nah beieinander liegender Einheiten zur Bildung polymerer Bereiche.

Da die Mobilität innerhalb des Festkörpers eingeschränkt ist und die Polymerisation durch Kombination zweier Radikale nach bekannten sterischen Voraussetzungen abläuft, nimmt man an, daß die Polymerbildung nur deswegen erfolgt, weil ziemlich regelmäßig geordnete Thiophen-Aggregate vorliegen, die sich schon während des Gelierungsprozesses bilden^[82].

5.2.3. Komplexierung aromatischer, an das Polysiloxannetzwerk gebundener Gruppen

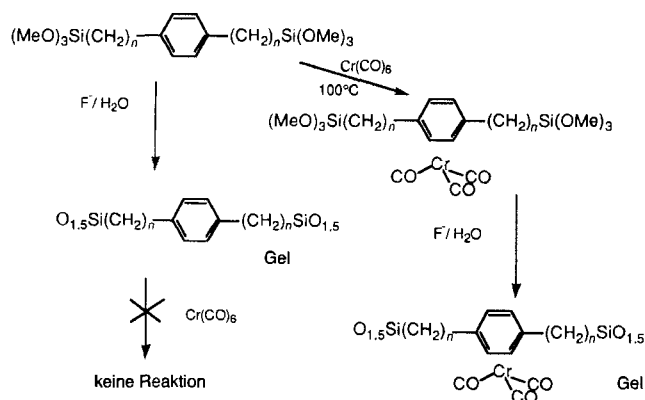
Aromatische Organosilane reagieren leicht mit Hexacarbonylchrom zu $Cr(CO)_3$ -Komplexen^[83, 84]. Mit Hilfe dieser Reaktion wurde die Reaktivität der an das Siliciumoxid-Netzwerk gebundenen Phenylgruppen untersucht^[85]. Die Einführung von $Cr(CO)_3$ -Resten in Gele, die aus monosilylierten Phenylverbindungen hergestellt worden sind, ist möglich, da sich die meisten Phenylgruppen an der Oberfläche des Silicagerüsts befinden^[85] (Schema 33). Die an der Oberfläche lokalisierten Phenylgrup-



Schema 33. $Cr(CO)_3$ -komplexiertes Phenylsilasesquioxan.

pen erklären auch die ausgeprägte Hydrophobie dieser Festkörper. Die Komplexbildung wurde IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt und durch TGA- und EDX-Untersuchungen quantitativ bestimmt^[85].

Aus bissilylierten Phenylverbindungen^[70, 71] lassen sich zwar Gele mit $Cr(CO)_3$ -komplexierten Phenylengruppen herstellen, aber die Komplexbildung muß vor der Gelbildung stattfinden^[85] (Schema 34). Die Reaktionsfolge ist nicht umkehr-



Schema 34. Reaktionen von Phenylengruppen-haltigen Gelvorstufen mit $Cr(CO)_6$ und nachfolgender Gelbildung (rechte Seite). Der umgekehrte Reaktionsverlauf (linke Seite) ist nicht möglich.

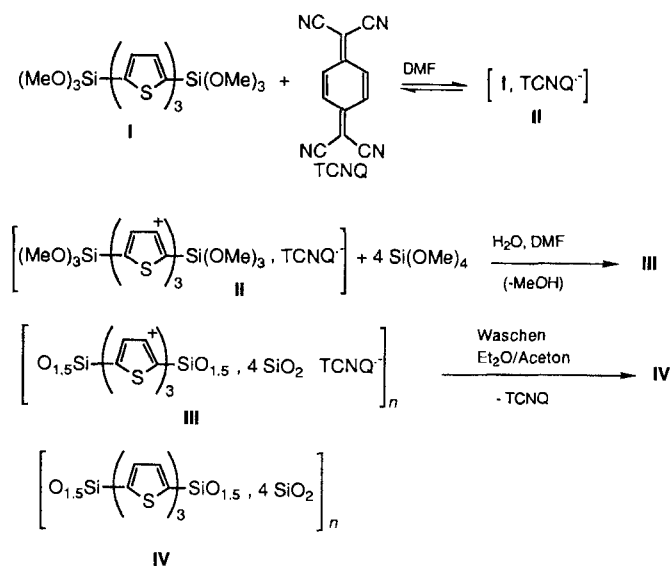
bar: Es ist nicht möglich, die Phenyleneinheit im Gel zu komplexieren. Man folgerte daraus, daß der größte Teil der Phenylengruppen im Innern des Feststoffs angeordnet ist und somit für eine chemische Reaktion nicht verfügbar ist. Dies steht in Einklang mit der beobachteten Hydrophilie der Gele mit *p*-Phenyleneinheiten^[85].

Das chemische Verhalten dieser Gele ist jedoch stark von der Vorstufe abhängig; eine mit starren Phenylengruppen führt zu hydrophilen Gelen ($Si-OH$ an der Oberfläche), wobei die im Innern des Festkörpers abgeschirmten organischen Einheiten keine chemischen Reaktionen eingehen. Ein Austausch der 1,4-Phenylengruppe durch die flexiblere Phenylen-1,4-bis(ethylen)-Gruppe verändert die Eigenschaften des Produkts völlig: Das Gel ist hydrophob und reagiert mit $Cr(CO)_6$, da sich die Phenylengruppen an der Oberfläche des Festkörpers befinden.

Die räumliche Anordnung der organischen Einheiten in den Kondensationspolymeren wird durch die Konstitution der Ausgangsverbindungen beeinflusst.

5.2.4. Festkörper mit Charge-Transfer-Komplexen

Die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen organischen Einheiten für die Struktur der nach dem Gelverfahren hergestellten Feststoffe wird durch den Einschluß von Charge-Transfer-Komplexen in die Gele veranschaulicht^[82]. In Schema 35



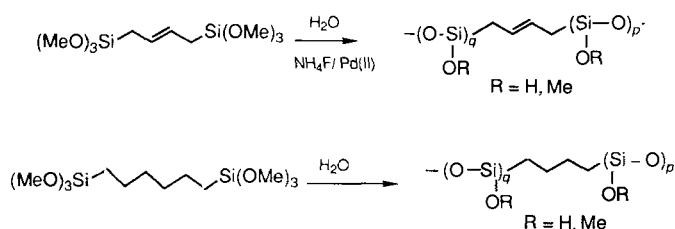
Schema 35. CT-Komplex aus Terthiophen und TCNQ in einem Polysiloxangel.

wird die Einlagerung von Charge-Transfer-Komplexen, die aus einem bissilylierten Terthiophen und 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) aufgebaut sind, in das Silicagerüst beschrieben. Durch Absorptionsspektroskopie ($\lambda = 855, 752, 684 \text{ nm}$) und Leitfähigkeitsmessungen ($\kappa = 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) wurden diese Komplexe im Gel nachgewiesen. Auch wenn diese Wechselwirkungen sehr schwach sind, sind sie doch stark genug, um die Struktur des amorphen Festkörpers maßgeblich zu beeinflussen.

5.2.5. Steuerung der Festkörperbildung durch intermolekulare Wechselwirkungen

Alle Faktoren, die den Verlauf der Polykondensationsreaktion verändern können, sind von Bedeutung. Um den drastischen Effekt kinetischer Faktoren auf die Festkörperbildung zu veranschaulichen, sind die Auswirkungen eines Templateffekts auf die Gelbildungsgeschwindigkeit und Festkörperstruktur untersucht worden.

Die Polykondensation der olefinischen Trialkoxysilane $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OMe})_3$ ($n=1, 2$) nach dem Sol-Gel-Verfahren in Gegenwart von Pd^{II} -Komplexen ist untersucht worden^[71, 86] (Schema 36). Man hat dieses System



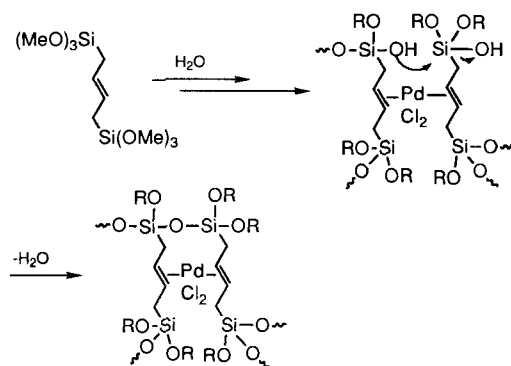
Schema 36. Gelbildung mit ungesättigten und gesättigten Trialkoxysilanen.

wegen der ausgeprägten Koordinationsfähigkeit der C-C-Doppelbindungen an Pd-Zentren^[87] (Templateeffekt) ausgewählt und mit dem Verhalten der gesättigten Ausgangsverbindung $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OMe})_3$ verglichen.

In allen Fällen wurde ein transparentes Gel erhalten, und ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die Si-C-Bindung auch im Feststoff erhalten bleibt.

Während Variationen der experimentellen Bedingungen keine signifikanten Veränderungen der Netzwerkstruktur auf molekularer Ebene erkennen ließen, traten bei der Kinetik der Gelbildung erhebliche Unterschiede auf. In Gegenwart von Pd^{II} -Verbindungen war die Gelbildungszeit um fast zwei Größenordnungen kürzer (Tabelle 8). Die Reaktion der gesättigten Ausgangsverbindung wurde durch die Pd^{II} -Verbindungen nicht beeinflusst. Höchstwahrscheinlich beruht die Pd^{II} -Aktivierung auf einem vom Metallzentrum ausgehenden Templateffekt. Die Bildung eines η^2 -Olefinkomplexes ermöglicht eine intramoleku-

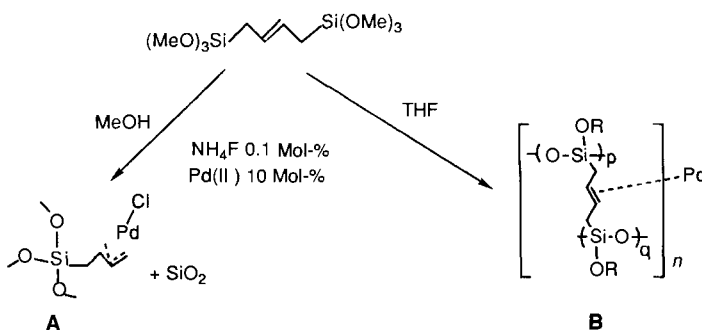
lare Kondensation in der Koordinationssphäre des Pd-Zentrums (Schema 37). Durch die Fixierung im Komplex ist eine ideale räumliche Anordnung der Monomere gegeben, die die Bildung von Siloxanbrücken begünstigt. Die Beschleunigung der Polykondensation kann somit auf den Templateffekt des Palladiumzentrums zurückgeführt werden. Der Einfluß des Palladiums auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der Gele ist beschrieben worden^[86].



Schema 37. Pd^{II} -aktivierte Gelbildung.

80–100% des Palladiums war in dem aus dem ungesättigten Monomer synthetisierten Gel gebunden und blieb auch im Xerogel erhalten. Dagegen waren in dem aus dem gesättigten C_6 -Monomer hergestellten Gel nur wenige Pd-Zentren nachzuweisen.

Die Pd-enthaltenden Gele zeigten keine katalytische Aktivität bei Hydrierungen, da die Pd-Zentren innerhalb des Silicatnetzwerks vollständig abgeschirmt sind (siehe Teilstruktur **B** in Schema 38). Die Kondensation verlief in Methanol völlig an-



Schema 38. Einfluß des Lösungsmittels auf die katalytische Aktivität von Pd^{II} -Katalysatoren. **A** und **B** siehe Text.

ders als in THF. In Methanol wurden die Si-C-Bindung gespalten und η^3 -Allyl-Palladiumkomplexe gebildet^[88]. Der Festkörper mit den vorwiegend an der Oberfläche lokalisierten η^3 -Allyl-Palladiumkomplexen ist ein sehr wirkungsvoller Hydrierkatalysator (siehe Teilstruktur **A** in Schema 38).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die räumliche Struktur von Feststoffen, die durch Gelierung von Organosilanen mit mindestens zwei C-Si(OR)₃-Bindungen erhalten werden, sehr stark von der Natur der organischen Reste abhängig ist. Die organischen Bereiche können sowohl an der Oberfläche

Tabelle 8. Gelherstellung mit ungesättigten und einer gesättigten Bis(trimethoxysilyl)-Vorstufe.

Vorstufe	Zusätze	Menge [a]	t [min] [b]
$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OMe})_3$	NH_4F	10^{-3}	29×10^3
	$\text{NH}_4\text{F}/\text{Li}_2\text{PdCl}_4$	$10^{-3}/5 \times 10^{-2}$	90
	Li_2PdCl_4	5×10^{-2}	75
	$\text{NH}_4\text{F}/\text{LiCl}$	$10^{-3}/10^{-1}$	50×10^3
	$\text{NH}_4\text{F}/(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$	$10^{-3}/5 \times 10^{-2}$	30
$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$	NH_4F	10^{-3}	1×10^4
	$\text{NH}_4\text{F}/\text{Li}_2\text{PdCl}_4$	$10^{-3}/5 \times 10^{-2}$	120
$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OMe})_3$	NH_4F	10^{-3}	2.9×10^3
	$\text{NH}_4\text{F}/\text{Li}_2\text{PdCl}_4$	$10^{-3}/5 \times 10^{-2}$	2.9×10^3

[a] Zugesetzte Menge an Additiv [mol] bezogen auf die eingesetzte Menge an Vorstufe.
[b] t = Gelierungszeit.

als auch im Innern des Festkörpers lokalisiert sein, wobei sie in dem amorphen Polysiloxangerüst zur Bildung einer Teilstruktur führen können. Die Untersuchung der chemischen Reaktivität der organischen Komponenten gibt Aufschluß über diese Bereiche, die einen gewissen Ordnungsgrad aufweisen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Sol-Gel-Prozesse eröffnen im Bereich der Chemie ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet, das man als Sol-Gel-Chemie bezeichnen könnte. Die Chemie der Synthesebausteine oder neue Oxidsynthesen unter besonderer Berücksichtigung der Chemie organisch-anorganischer Composite sind nur zwei Beispiele von vielen Forschungsmöglichkeiten, die sich dem Molekülchemiker in diesem Bereich eröffnen.

Wir haben in unserem Übersichtsartikel drei Schwerpunkte gesetzt: 1) Wir haben neue funktionalisierte Vorstufen vorgestellt, die die Einführung reaktiver Zentren in einen Feststoff durch Polykondensation bei gemäßigten Temperaturen (300–450 °C) erlauben. Die so synthetisierten Polykondensate gehen die Folgereaktionen ein, die auch in Lösung auftreten, jedoch mit völlig verändertem Reaktionsverlauf, was auf die eingeschränkte Mobilität der reaktiven Zentren im Feststoff zurückzuführen ist. Es sind metastabile Phasen wie Siliciumsesquioxid Si_2O_3 , Siliciumoxynitrid und Siliciumoxycarbid erhalten worden. 2) Ein neues allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese von Oxiden ist beschrieben worden. In diesem Sol-Gel-Verfahren wird das bei der „anorganischen Polymerisation“ normalerweise verwendete H_2O durch andere Sauerstoffdonoren wie z.B. Ether ersetzt. Das Verfahren scheint besonders interessant für die Synthese von im atomaren Bereich homogenen Multikomponentenoxiden. 3) Mit organischen Molekülen verbrückte Polysiloxane wurden unter dem Gesichtspunkt untersucht, inwieweit die Struktur des organischen Teils der Vorstufe einen bestimmten Ordnungszustand in dem Festkörper bedingen kann. Mit Hilfe von Untersuchungen der chemischen Reaktivität konnte eine Zusammenlagerung der organischen Einheiten innerhalb des Feststoffs nachgewiesen werden. Die Struktur und Morphologie der Produkte sind auch von der Art des organischen Rests erheblich abhängig.

Eingegangen am 10. Juli 1995 [A 122]
Übersetzt von Dr. Dieter Brunner, Weinheim

- [1] a) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* **1975**, 931; b) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *ibid.* **1975**, 1209.
- [2] S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, **42**, 403; C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**; L. C. Klein, *Ann. Rev. Sci.* **1985**, 227; *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, Noyes, Park Ridge, NJ, **1988**; L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, **90**, 33; C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *ibid.* **1993**, 93, 1205.
- [3] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progr. Solid State Chem.* **1988**, **18**, 259.
- [4] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, **1978**, zit. Lit.
- [5] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, **54**, 2721.
- [6] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (Hrsg.: J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich), Wiley, Chichester, **1988**, 113.
- [7] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1950**, **69**, 61; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, **72**, 5705; W. T. Grubb, *ibid.* **1954**, **76**, 3408; C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London, **1960**.
- [8] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, **10**, 3200.
- [9] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, **150**, 27; *ibid.* **1978**, **154**, 33; *ibid.* **1980**, **186**, 25.
- [10] D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, **23**, 1378; J. J. Harland, J. S. Payne, R. O. Day, R. R. Holmes, *ibid.* **1987**, **26**, 760; R. Damrauer, L. W. Burggraf, L. P. Davis, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, **110**, 6601; L. P. Davis, L. W. Burggraf, M. S. Gordon, *ibid.* **1988**, **110**, 3056; J. A. Deiters, R. R. Holmes, *ibid.* **1990**, **112**, 7197.
- [11] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, **99**, 359; **1988**, **107**, 35; B. D. Kay, R. A. Assink, *ibid.* **1988**, **104**, 112.
- [12] J. Chojnowski, M. Cypriak, K. Kazmierski, K. Rozga, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, **125**, 40.
- [13] R. K. Iler, *Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [14] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, **107**, 8262; W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, **73**, 3; W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi, *ibid.* **1988**, **121**, 1; P. C. Cagle, W. G. Klemperer, C. A. Simmons, *ibid.* **1990**, **180**, 29; b) F. J. Feher, K. J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, **30**, 880; F. J. Feher, K. J. Weller, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 9686; F. J. Feher, K. J. Weller, *Chem. Mater.* **1994**, **6**, 7; c) P. A. Agaskar, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, **111**, 6858; *Inorg. Chem.* **1990**, **29**, 1603; *Colloids Surf.* **1992**, **63**, 131; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1024.
- [15] M. Pauthe, J. Phalippou, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, **113**, 21.
- [16] R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, Q. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, **198**–200, 705.
- [17] R. Corriu, R. Perz, C. Reyé, *Tetrahedron* **1983**, **39**, 999.
- [18] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, A. M. Flanck in *Chemical Processing of Advanced Materials* (Hrsg.: L. L. Hench, J. K. West), Wiley, **1992**, **5**, 143; V. Belot, R. Corriu, A. M. Flanck, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux in *Eurogel '91* (Hrsg.: S. Vilminot, R. Nass, H. Schmidt), Elsevier, Saarbrücken, **1992**, **7**, 77.
- [19] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **1991**, **3**, 127.
- [20] M. Pauthe, J. Phalippou, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, **125**, 187, 195.
- [21] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, **9**, 1052.
- [22] H. J. Emeleus, K. J. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1182.
- [23] G. H. Wagner, A. N. Pines, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, **44**, 321.
- [24] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, **81**, 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, **8**, 469.
- [25] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, A. M. Flanck, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, **127**, 207.
- [26] M. Billy, *Bull. Soc. Fr.* **1961**, 1550.
- [27] L. Porte, A. Sartre, *J. Mater. Sci.* **1989**, **24**, 271; P. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, *ibid.* **1992**, **27**, 4243.
- [28] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Mater. Res. Symp. Proc.* **1994**, **346**, 351.
- [29] H. Zhang, C. G. Pantano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **73**, 958; *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.* **1992**, **271**, 795.
- [30] F. Babonneau, K. Thorne, J. D. Mackenzie, *Chem. Mater.* **1989**, **1**, 554.
- [31] V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, **144**, 287; *ibid.* **1992**, **147**, 148, 52.
- [32] F. Babonneau, L. Bois, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, **147**, 148, 280.
- [33] G. T. Burns, R. B. Taylor, Y. Xu, A. Zangvil, G. Zank, *Chem. Mater.* **1992**, **4**, 1313.
- [34] F. Babonneau, G. D. Soraru, G. D'Andrea, S. Dire, L. Bois, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.* **1992**, **271**, 789.
- [35] R. Pampuch, W. S. Ptak, S. Jonas, I. Stoch, *Mater. Sci. Monogr.* **1980**, **6**, 435.
- [36] J. Lipowitz, H. A. Freeman, R. T. Chen, E. R. Prack, *Adv. Ceram. Mater.* **1987**, **2**, 121.
- [37] G. M. Renlund, S. Prochazka, R. H. Doremus, *J. Mater. Res.* **1991**, **6**, 2716, 2723.
- [38] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Sci.* **1995**, **30**, 2313.
- [39] V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Polym. Sci. A* **1992**, **30**, 613.
- [40] V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, **176**, 33.
- [41] J. J. Biernacki, G. P. Wotzak, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, **72**, 122.
- [42] N. Klinger, E. L. Strauss, K. L. Komarek, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, **49**, 369.
- [43] G. D. Soraru, G. D'Andrea, R. Camprotrini, F. Babonneau, G. Mariotto, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, **78**, 379.
- [44] A. Léaustic, R. E. Riman, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, **135**, 259.
- [45] C. Guizard, M. Stitou, A. Larbot, L. Cot, J. Rouvière, *Mater. Res. Soc. Proc. Ser.* **1988**, **121**, 115.
- [46] K. Kamiya, S. Sakka, Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.* **1980**, **15**, 1765.
- [47] S. K. Goel, M. Y. Chiang, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Mater. Res. Soc. Proc. Ser.* **1992**, **271**, 3.

- [48] J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, G. Yap, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 157; J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1041; M. Iwasaki, A. Yasumori, S. Shibata, M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 25; M. Jansen, E. Guenther, *Chem. Mater.* **1995**, 2110.
- [49] T. L. Ho, G. A. Olah, *Synthesis* **1977**, 417; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3761.
- [50] W. Gerrard, J. V. Jones, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1690.
- [51] M. E. Jung, A. B. Mossman, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3698.
- [52] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 146, 301; *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 673; *Chem. Mater.* **1992**, 4, 961.
- [53] R. Schwartz, W. Kucher, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 169.
- [54] W. Gerrard, K. D. Kilburn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 307.
- [55] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] S. Acosta, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 170, 234.
- [57] K. Wafers, C. Misra in *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technol. Alcoa, PA **1987**, Paper 19.
- [58] S. Acosta, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 25.
- [59] a) R. C. T. Slade, J. C. Southern, I. M. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 563; b) F. R. Chen, J. G. Davis, J. J. Fripiat, *J. Catal.* **1992**, 133, 263; c) T. E. Wood, A. R. Siedle, J. R. Hill, R. P. Skarjune, C. J. Goodbrake, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 180, 97.
- [60] A. I. Yanovskii, V. A. Kozunov, N. Ya. Turova, N. G. Furmanova, Yu. T. Stuchkov, *Dokl. Chem. Engl. Transl.* **1979**, 244, 119.
- [61] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346, 339.
- [62] K. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1141.
- [63] S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42, 403.
- [64] S. Acosta, P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346, 43.
- [65] C. Engelhart, D. Michel in *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, **1987**, S. 147–149.
- [66] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 6667, zit. Lit.
- [67] S. Acosta, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346, 345.
- [68] Für eine allgemeine Übersicht siehe: *Hybrid Organic-inorganic Composites*, *ACS Symp. Ser.* **1994**, 585; *New J. Chem.* **1994**, 18, 989–1117.
- [69] a) H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 32, 327; „Inorganic and Organometallic Polymers”: H. K. Schmidt, *ACS Symp. Ser.* **1988**, 360, 333; c) H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 180, 961, zit. Lit.; d) J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 81, zit. Lit.; e) U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010; f) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431; g) Die fraktale Dimension eines Objektes ist der Faktor, der die Masse m des Objekts mit dem Radius r gemäß $m \sim r^{df}$. df wird fraktale Dimension genannt. Für dichte sphärische Teilchen (euklidische Objekte) ist $df = 3$; für fraktale Objekte gilt $2 < df < 3$.
- [70] a) K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 574; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6700, zit. Lit.; c) K. M. Choi, K. J. Shea, *ibid.* **1994**, 116, 9052; d) *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3207; e) K. M. Choi, J. C. Hemminger, K. J. Shea, *ibid.* **1995**, 99, 4720; f) H. W. Oviatt, K. J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W. H. Steier, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 493.
- [71] a) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1217–1224; b) *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 87.
- [72] a) P. Audebert, P. Calas, G. Cerveau, R. J. P. Corriu, N. Costa, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 372, 275; b) G. Cerveau, R. J. P. Corriu, N. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, 163, 226.
- [73] J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. J. L. Henner, A. Jean, T. Kuhlman, F. Garnier, A. Yassar, *Organometallics* **1992**, 11, 2500.
- [74] a) H. Bässler, V. Enkelmann, H. Sixl, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 63; b) R. R. Chance, G. N. Pattel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, 16, 859; c) R. R. Chance, G. N. Pattel, E. A. Turi, Y. P. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1307; d) A. O. Patil, D. D. Deshpande, S. S. Talwar, A. B. Biswas, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 1155; e) J. Kato, K. Nakamura, S. Yamazaki, T. Amano, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1989**, 27, 1853.
- [75] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, A. Jean, P. H. Mutin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C3; b) R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. J. L. Henner, A. Jean, P. H. Mutin, *Organometallics* **1992**, 11, 2507.
- [76] R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. J. L. Henner, R. J. Fourcade, *Organomet. Chem.* **1993**, 449, 111.
- [77] A. J. Melreyer, R. H. Baughmann, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1989**, 27, 1853, zit. Lit.
- [78] a) F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 513; b) F. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711, zit. Lit.
- [79] a) M. Lemaire, W. Büchner, R. Garreau, H. Hoa, A. Guy, J. Roncali, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 312, 547; b) *ibid.* **1990**, 281, 293; c) J. Roncali, A. Guy, M. Lemaire, R. Garreau, H. Hoa, *ibid.* **1991**, 312, 277.
- [80] a) S. K. Ritter, R. E. Nofle, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 872; b) H. Matsuda, Y. Taniki, K. Kaeriyama, *J. Polym. Sci. A* **1992**, 30, 1667; c) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 254.
- [81] J. L. Sauvajol, C. Chorro, J. P. Lère-Porte, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Synth. Met.* **1994**, 62, 233.
- [82] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, C. Chorro, J. P. Lère-Porte, J. L. Sauvajol, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 15.
- [83] M. Moran, I. Cuadrado, M. C. Pascual, C. M. Casado, J. Losada, *Organometallics* **1992**, 11, 1210.
- [84] K. M. Choi, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1067.
- [85] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 793.
- [86] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 987.
- [87] a) G. N. Schrauzer, S. Eichler, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 550; b) G. N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eichler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 28; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 185; c) J. S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 262; d) A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1514; e) J. K. Kochi, *Organometallics Mechanism and Catalysis*, Academic Press, London, **1978**, S. 429.
- [88] a) J. M. Kligman, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 73; b) T. Hayashi, H. Ito, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4605; c) T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 736; d) R. J. P. Corriu, N. Escudie, C. Guérin, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, C7; e) T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Iwata, Y. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 398; f) K. Fugani, K. Ohsima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 2509; g) S. Ogoshi, W. Yoshida, K. Ohe, S. Murai, *Organometallics* **1992**, 12, 578.