

- [2] Für einige neuere, spektakuläre Beispiele siehe: a) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52–55; b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794–796; c) B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796–799; d) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 841.
- [3] a) S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 557–563; b) S. Ogo, S. Nakamura, H. Chen, K. Isobe, Y. Watanabe, R. H. Fish, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7151–7156; c) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669–1680.
- [4] Die Literatur über dreieckige Komplexe ist in Lit. [1] zusammengefaßt. Für einige neuere Beispiele siehe: a) S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 669–671; b) A. F. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538–4539; c) R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128–130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 119–121.
- [5] a) D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joá, A. Kathó, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1544–1564; b) K. Stünkel, W. Hoffmüller, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1365–1368; c) S. Ogo, H. Chen, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Organometallics* **1996**, *15*, 2009–2013; d) R. Krämer, K. Polborn, C. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–*200*, 415–420.
- [6] a) H. Chen, S. Ogo, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4993–5001; b) H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1590–1593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1514–1517, zit. Lit.
- [7] Diese Problematik kann entweder durch Verwendung von starren Liganden mit geeigneten Koordinations-Vektoren^[1a] umgangen werden oder durch Verwendung von flexiblen Liganden, die sich den sterischen Anforderungen anpassen können. Letzterer Ansatz ist oft mit niedrigen Ausbeuten verbunden.^[1]
- [8] R. L. N. Harris, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1329–1334.
- [9] M. Färber, H. Osiander, T. Severin, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 947–956, zit. Lit.
- [10] R. C. Rider, D. A. Hill, *Perspect. Bioinorg. Chem.* **1991**, *1*, 209–253.
- [11] a) R. Lang, K. Polborn, T. Severin, K. Severin, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck; b) R. Lang, A. Schörwerth, K. Polborn, W. Ponikwar, W. Beck, T. Severin, K. Severin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1384–1390.
- [12] a) G. Xiao, D. van der Helm, R. C. Hider, P. S. Dobbin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3265–3271; b) W. O. Nelson, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3153–3157.
- [13] Die für **2** (und **4**) durch In-situ-¹H NMR Experimente bestimmten Ausbeuten liegen $\geq 99\%$. Die unter *Experimentelles* angegebenen Werte beziehen sich auf Ausbeuten der isolierten Produkte.
- [14] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1488–1494.
- [15] Quadratische und kubische Aggregate mit $\{\text{Cp}^*\text{Rh}^{III}\}$ -Ecken wurden kürzlich von Rauchfuss et al. beschrieben: a) K. K. Klausmeyer, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2705–2711; b) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1808–1810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1694–1696.
- [16] Dreikernige $\{\text{Cp}^*\text{M}^{III}\}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit verbrückenden Aminocarboxylaten^[5] oder Nucleobasen^[3b, 6] wurden von den Arbeitsgruppen von Beck, Fish und Carmona beschrieben. Einige dieser „biometallorganischen“ Verbindungen können als Wirte für aromatische Aminosäuren wirken^[6] oder zeigen interessante katalytische Eigenschaften.^[5]
- [17] Chirale, vierkerige Metallamakrocyclen wurden von Stang et al. beschrieben: a) C. Müller, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9827–9837; b) P. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732–736.
- [18] Kristallstrukturanalysen: Allgemeines: Siemens CCD-Flächenzähler, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Semiempirische Absorptionskorrektur mit SADABS. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127378 (**2**) und CCDC-127377 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – Kristallstrukturanalyse von **2**·0.5 CHCl₃: Kristallgröße $0.02 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}^3$. Der Kristall wurde in Perfluorpolyetheröl präpariert, $T = 173 \text{ K}$, gelbe Prismen, hexagonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 19.6202(6)$, $c = 21.9013(9) \text{ \AA}$, $V = 7301.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.926 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 8.313 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung: 2θ von 3.04 zu 59.02, $-25 \leq h \leq 25$, $-24 \leq k \leq 24$, $-28 \leq l \leq 24$, 14 799 gesammelte Reflexe, 3515 unabhängige Reflexe, 2590 beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), max./min. Transmission 0.9215/0.8514, $R_1 = 0.0471$, $wR_2 = 0.1038$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 1.047$, max./min. Restelektronendichte 5.080/–2.994 e \AA^{-3} , Gewichtung: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0477P)^2 + 221.7031P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Für die Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet. Neben dem Iridiumatom befindet sich eine hohe Restelektronendichte (0.78 Å, 5.08 e \AA^{-3}). Das Lösungsmittelmolekül ist nur partiell besetzt ($\text{GOF} = 0.1666$). – Kristallstrukturanalyse von **4**·THF: Kristallgröße $0.20 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$. Der Kristall wurde in Perfluorpolyetheröl präpariert, $T = 183 \text{ K}$, rotes Prisma, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 35.694(2)$, $b = 14.6090(7)$, $c = 22.456(1) \text{ \AA}$, $\beta = 123.527(1)^\circ$, $V = 9761.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.550 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.970 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung: 2θ von 3.10 zu 58.60, $-44 \leq h \leq 44$, $-18 \leq k \leq 18$, $-27 \leq l \leq 28$, 28 663 gesammelte Reflexe, 9848 unabhängige Reflexe, 6759 beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), max./min. Transmission 0.9092/0.8296, $R_1 = 0.0356$, $wR_2 = 0.0797$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 0.943$, max./min. Restelektronendichte 1.013/–0.786 e \AA^{-3} , Gewichtung: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0488 P)^2 + 0.0000P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Für die Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet.
- [19] Es wurde gezeigt, daß die Bildung von dreikernigen Rhodiumkomplexen mit verbrückenden 9-Methylhypoxanthinliganden ausgehend von monomeren oder zweikernigen Komplexen pH-abhängig ist.^[6b]

Visualisierung von Oberflächengelierungen bei einem dotierten Sol-Gel-Glas

Germain Puccetti* und Roger M. Leblanc

Sol-Gel-Materialien sind Alternativen zu organischen Polymeren und weisen den Vorteil auf, bei Raumtemperatur hergestellt werden zu können. Dies macht sie für Dotierungen mit biologischen Materialien besonders interessant.^[1, 2] Viele Untersuchungen der Chemie von Sol-Gel-Materialien zielen darauf ab, die anfängliche Solzusammensetzung so einzustellen, daß die Hydrolyse- und die Kondensationsreaktionen mit Blick auf den gewünschten Verwendungszweck des Endprodukts steuerbar sind. An dünnen Filmen durchgeführte In-situ-Untersuchungen der Veränderungen eines Sol-Gels basieren auf optischen (Fluoreszenz, Interferometrie) und mechanischen Eigenschaften (Spannung) und liefern Informationen über makroskopische Eigenschaften, aus denen man auf die Prozesse bei der Bildung des hergestellten Materials zurückschließt.^[3–5] Die Herstellung dünner Filme hängt besonders stark von den vorangegangenen chemischen Prozessen ab, was am großen Einfluß der äußeren Bedingungen liegt, die auf die große Oberfläche einwirken (Luftfeuchtigkeit, Verdampfung des Solvens).^[6–8]

[*] Dr. G. Puccetti, Prof. Dr. R. M. Leblanc
Center for Supramolecular Science and Department of Chemistry
University of Miami
P.O. Box 249118 Coral Gables, FL 33124-0431 (USA)
Fax: (+1) 305-284-1880
E-mail: gppuccett@umiami.ir.miami.edu

Wir berichten hier erstmals über tiefenaufgelöste In-situ-Untersuchungen der oberflächennahen Bereiche eines Materials während dessen Übergang vom Sol-zum Gelzustand. Das organische Farbstoffmolekül β -Carotin dient als Sonde für chemische Veränderungen, die während des Sol-Gel-Übergangs auftreten. Die Tiefenanalyse belegt eine eindeutig andere chemische Veränderung an der Oberfläche des Materials als im Inneren. Dies führen wir auf die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und Luft zurück.

Die Photoakustikspektroskopie (PAS) beruht auf der optischen Anregung eines Materials und der Messung der hervorgerufenen Wärmeabgabe. Trotz der einfachen Grundlagen lassen sich durch PAS viele Vorgänge untersuchen, die bei der Umwandlung von absorbiertem Licht in Wärme auftreten. Mehrere Faktoren, die direkt oder indirekt die Energieumwandlung beeinflussen, können identifiziert werden: a) der Lichtabsorptionskoeffizient, b) die Energieabgabe auf molekularer Ebene, c) die Anregung und der Wärmetransfer auf die molekulare Umgebung, d) die Wärmeleitung und e) die räumliche Verteilung mikroskopischer Wärmequellen in dem Material. Die Charakterisierung eines Materials durch PAS wird von drei Hauptmaterialeigenschaften bestimmt: 1) die Lichtabsorptionsverteilung (Beer-Gesetz), 2) die thermische Diffusion und 3) die Dicke des zu untersuchenden Materials.^[9, 10]

Sol-Gel

Die relativen Bedeutungen der erwähnten Faktoren können durch Wahl der Probenbedingungen modifiziert und einige dieser Faktoren können unter bestimmten Bedingungen vernachlässigt werden.^[11] In den im folgenden beschriebenen Untersuchungen gelang es durch Verwendung dünner Proben und geringer Konzentrationen an Dotierungen, drei der fünf Faktoren zu vernachlässigen, so daß nur noch zwei Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf das Meßsignal haben: der Energietransfer von β -Carotin auf dessen Mikroumgebung (c) und die sich ändernden thermischen Eigenschaften der Probe (d). Einer früheren Untersuchung zufolge sind die Veränderungen der thermischen Eigenschaften der Probe während des Sol-Gel-Übergangs gegenüber dem Einfluß der Energieübertragung klein.^[11] Das Meßsignal wird daher maßgeblich nur von der Effizienz, mit der Wärme von den β -Carotinmolekülen auf deren Mikroumgebungen übertragen wird, abhängen. Dieses Dotierungsmolekül wurde wegen seiner sehr hohen Stabilität in Sol-Gel-Materialien gewählt und da es die ihm zugeführte Anregungsenergie nahezu vollständig in Form von Wärme abgibt.^[12-14]

Zunächst wurde anhand einer Probe von etwa 1 mm Dicke die chemische Alterung von Bulk-Sol-Gel-Materialien untersucht. Die tiefenabhängige Wärmeemission, die dem Meßsignal der gepulsten PAS-Anregung (PPAS = pulsed photo-acoustic spectroscopy) entnommen wurde, ist in Abbildung 1b über der Zeit aufgetragen. Darüber hinaus ist das klassische PPAS-Signal ($\Delta p_{\max}, t_{\max}$) zum Vergleich aufgeführt (Abbildung 1a). Untersuchungen der Dynamik des Dotierungsagens an einem Tetramethoxysilan(TMOS)/Dimethylaminopyridin(DMAP)-Sol-Gel ergaben, daß die Solphase durch Polymere zunehmender Kettenlänge charakterisiert ist, was zu einer zunehmenden Viskosität des Mediums führt.^[15]

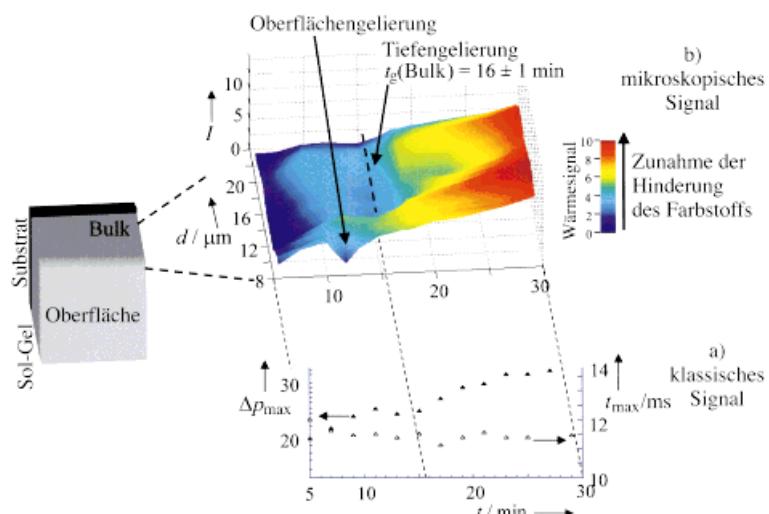


Abbildung 1. Sol-Gel-Prozesse an der Oberfläche und im Inneren einer dicken Probe.
 a) Auftragung des klassischen PPAS-Meßsignals (Δp_{\max} und t_{\max}) gegen die Zeit t ;
 b) Auftragung des tiefenanalysierten, aus dem PPAS-Meßsignal in a) erhaltenen Signals gegen die Zeit t und die Tiefe d (entspricht μ_D) im oberen Teil der Abbildung. In der Darstellung der Probe (links) sind das Innere des Materials und die von der Umgebung beeinflußte Oberfläche dunkel- bzw. hellgrau wiedergegeben.

Eine makroskopische Gelierung tritt durch die Bildung einer langreichweitigen Netzstruktur aus den längeren Polymer- spezies ein. Dieser Vorgang führt zu einer vorübergehenden Abnahme der Hinderung (lokale Viskosität) um die Dotierungsmoleküle, so daß das β -Carotin in einer solvensartigen Umgebung vorliegt.

Dem tiefenaufgelösten Signal (Abbildung 1b) zufolge laufen zwei Prozesse ab: einer in der Nähe der Oberfläche (Tiefe $< 11 \mu\text{m}$) sowie einer im Inneren (Tiefe $> 11 \mu\text{m}$). Dieser Befund konnte dem globalen, mit klassischer PPAS erhaltenen Meßsignal nicht entnommen werden. An der Oberfläche geliert die Probe schneller als im Inneren (Gelierungszeiten $t_g = 12$ bzw. 16 min). Dies ist die Folge der Verdampfung des Solvens (Alkohol) an der Oberfläche: Die geringere Methanolmenge führt zu einer höheren TMOS-Vorstufenkonzentration, was einem höheren molaren Anfangsverhältnis entspricht. Eine schnellere Verdampfung an der Oberfläche bedingt demnach eine höhere Reaktivität als Folge der lokalen Zunahme der Vorstufenkonzentration. In tiefen Bereichen des Sol-Gels (Tiefe $> 12 \mu\text{m}$) verläuft die Gelierung recht gleichmäßig. Dies ist mit dem Vorliegen eines reinen Grenzflächeneffekts in Einklang und zeigt, daß die Solvensverdampfung nur die Oberflächenschicht mit einer Dicke von $10 - 12 \mu\text{m}$ betrifft. Die Abwesenheit eines Übergangsbereichs der Gelierung in einer Tiefe von ca. $11 \mu\text{m}$ könnte das Ergebnis eines Solvens-Konzentrationsgradienten sein, wobei das Gelinnere die Rolle des Solvensreservoirs übernimmt, das die Oberflächenregionen mit dem Solvens versorgt – ein Vorgang, der von hohen Verdampfungs geschwindigkeiten vorangetrieben wird. Die bei einer Tiefe von $14 - 18 \mu\text{m}$ und bei Gelierungszeiten zwischen 18 und 24 min auftretende Mulde bei den Meßergebnissen ist möglicherweise auf eine durch die dichte Siliciumoberfläche bedingte Ansammlung von Solvensmolekülen zurückzuführen.

In einem zweiten Experiment wurde eine dünne Probe (ungefähr 80 µm, Abbildung 2) verwendet, um den Beitrag

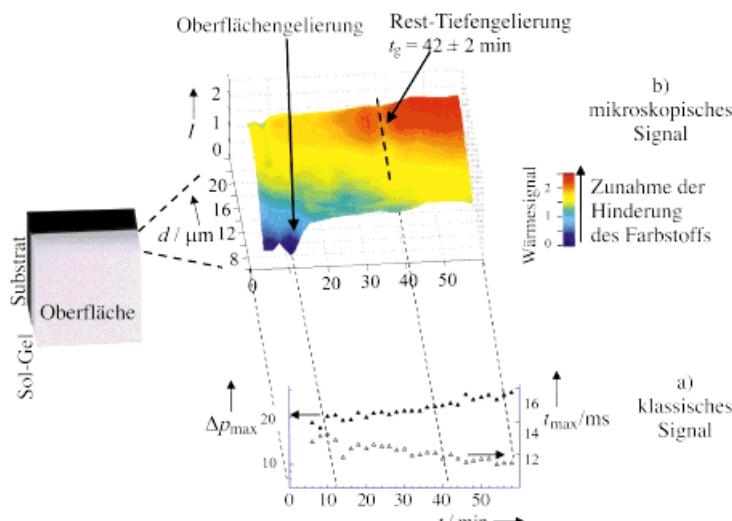


Abbildung 2. Ein dünner Film als Modell für im wesentlichen als Oberflächen anzusehende Sol-Gel-Materialien: a) Auftragung des klassischen PPAS-Signals (Δp_{\max} und t_{\max}) gegen die Zeit t ; b) Auftragung des tiefenanalysierten, aus dem PPAS-Meßsignal in a) erhaltenen Signals gegen die Zeit t und die Tiefe d (entspricht μ_D) im oberen Teil der Abbildung. Die gesamte Probe ist hellgrau dargestellt, um zu verdeutlichen, daß die Veränderungen des Materials von Oberflächeneffekten beeinflußt werden.

der Gelierung im Inneren zu vermindern und den der Gelierung an der Oberfläche zu erhöhen. Die niedrige Anfangsviskosität des Sols ermöglichte es, eine homogene Schicht durch einfaches Auftröpfen auf den Saphirträger abzuscheiden. Wegen der geringeren Schichtdicke sollten Solvenceinflüsse bei dieser Probe nur begrenzt auftreten. Um eine bessere zeitliche Auflösung zu erzielen, wurde der Sol-Gel-Übergang durch Halbieren der DMAP-Konzentration verlangsamt. Im Unterschied zur im ersten Experiment verwendeten Bulk-Probe wies der Film einen klaren Übergang in Oberflächennähe auf. Der zeitlichen Änderung des Tiefenprofils (Abbildung 2b) zufolge findet an der Oberfläche eine gut definierte Veränderung statt ($t_g = 13 \text{ min}$). Eine schwach ausgeprägte Bulk-Gelierung kann nach etwa 42 min festgestellt werden (dies ließ sich auch in einem Laborexperiment nachvollziehen, bei dem sich die Probe in einem Kolben befand), was bestätigt, daß unsere Annahme, daß ein Film ein gutes Modell für eine Oberfläche ist und der Film unabhängig vom Material im Inneren der Probe gelert, zutrifft. Die ähnlichen Werte beider Oberflächengelierungen weisen darauf hin, daß im wesentlichen beide Vorgänge von der Konzentrationszunahme der Vorstufen abhängen. Das Fehlen von Übergängen in tieferen Schichten ist ein Hinweis darauf, daß nach den ersten Gelbildungsschritten kaum chemische Veränderungen eintreten. Die sehr schnelle Verarmung an Lösungsmittelmolekülen führt zu einer feststoffartigen Umgebung der Dotierungsmoleküle. Die Amplitude des klassischen Meßsignals, Δp_{\max} (Abbildung 2a), nimmt mit der Alterungszeit auf ähnliche Weise zu wie das der klassischen Messung. Dieses Ergebnis ist eine Folge der fortschreitenden Bildung eines Feststoffnetzes, das die Wärme besser aus dem Inneren an die Oberfläche leiten kann.^[8]

Unter Verwendung eines vereinfachten Modells und durch Übertragung der Ergebnisse in ein Tiefenprofil der mikroskopischen Wärmeemission können Informationen erhalten

werden, die im Gesamtsignal nicht erkennbar sind. Diese Analyse ergab, daß sich der Sol-Gel-Übergang an der Oberfläche deutlich von dem im Inneren unterscheidet und dies hauptsächlich von einer Verdichtung der Vorstufenmoleküle herrührt. Unseres Wissens ist dies der erste In-situ-Nachweis der deutlich verschiedenen Gelierungen an der Oberfläche und im Inneren eines Sol-Gel-Materials. Eine In-situ-Verfolgung könnte für Anwendungen von dünnen Filmen aus Sol-Gel-Materialien etwa in integrierten optischen Bauteilen oder bei in Biosensorfilmen vorliegenden Enzymen von besonderer Bedeutung sein.

Experimentelles

Die Sol-Gel-Materialien bestanden aus Tetramethoxsilan/Wasser/Ethanol/Dimethylaminopyridin im Molverhältnis 1/7/4/ x und waren mit β -Carotin dotiert (10^{-4} M in Lösung). Stellte man x auf 0.002 und 0.001 ein, erhielt man für das Innere der Materialien t_g -Werte von 16 bzw. 42 min. Das Meßverfahren ist in Lit. [16] beschrieben. Zur Herstellung dicker Filme wählten wir die Tropfabscheidung, da diese die Herstellung der Proben in der Meßzelle und Messungen in sehr kurzen Zeiten ermöglicht. Die Verlässlichkeit der Abscheidung und damit die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurden durch Abscheiden eines Tropfens mit einem Volumen von 60 μL mit einer kalibrierten Mikropipette auf eine geneigte PAS-Zelle geprüft. Ein kleines Auffangbecken um das leicht hervorstehende Saphirfenster nimmt die überschüssige Solflüssigkeit auf und unterstützt so die Bildung reproduzierbarer Filmdicken. Diese Abscheidungsmethode wurde mit der Tauchbenetzung (dip coating) dünner Quarzplättchen verglichen, wobei sich zeigte, daß die erste Methode wegen der kürzeren Probenvorbereitungszeiten Ergebnisse zu früheren Zeitpunkten liefert. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit betrugen bei allen Experimenten 19 °C bzw. 60% (relative Luftfeuchtigkeit).

Die PPAS wurde zur Aufnahme zeitaufgelöster Spektren genutzt, wobei die Proben mit Strahlung der Wellenlänge 532 nm angeregt wurden. Wir wählten eine Probe der Dicke 1 mm und eine Konzentration von 10^{-4} M für das Dotierungsgens, um das Material als thermisch dick und optisch durchlässig zu charakterisieren. Aus dem PPAS-Meßsignal erhaltene Fourier-Spektren ergaben eine $1/f$ -Abhängigkeit (f = Fourier-Frequenz). Das PAS-Signal ist im Fourier-Raum auch der Effizienz der Umwandlung der Energie des absorbierten Lichts in die über die Dicke $z(f) = \mu_D(f)$ des untersuchten Materials integrierte freigesetzte Wärme η proportional.^[10, 17, 18]

Man kann dann den lokalen Signalbeitrag bei einer bestimmten Tiefe $z_i + \delta z/2$ durch Differenzieren der PAS-Signale, die den beiden Nachbarschichten der Dicken $z_i = \mu_D(f_i)$ und $z_i + \delta z = \mu_D(f_{i+\delta i})$ ($0 < \delta z \ll z_i, f_i > f_{i+\delta i}$) [Gl. (1)] entsprechen, durch Verwendung eines klassischen Mischungsverhältnisses für $\eta(f_{i+\delta i})$ und $\eta(f_i)$ (Abbildung 3) erhalten.

$$\eta(\delta z) = \frac{1}{\Delta \mu_D} \mu_D(f_{i+\delta i}) \left[\eta(\Delta p(f_{i+\delta i}), f_{i+\delta i}, \rho_{i+\delta i}, k_{i+\delta i}, C_{i+\delta i}) - \frac{\mu_D(f_i)}{\mu_D(f_{i+\delta i})} \eta(\Delta p(f_i), f_i, \rho_i, k_i, C_i) \right] \quad (1)$$

Mehrere Schritte sind bei der Bestimmung des Tiefenprofils nötig: Das zeitaufgelöste Signal muß durch Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Signal ($\Delta p(f)$) umgewandelt werden. Das lokale Wärmeignal η muß dazu durch Differenzieren zwischen Nachbarschichten bestimmt werden (Abbildung 3), und die Fourier-Frequenz f muß unter Berücksichtigung der thermischen Eigenschaften des Materials ($\mu_D(f) = (k/\rho C)^{0.5}$) mit der Tiefe μ_D in Beziehung gesetzt werden.

Die Signalanalyse wurde an einer gemischten Methanol/Alkoxid-Probe durchgeführt (Dichte $\rho = 0.9 \text{ g mL}^{-1}$, thermische Leitfähigkeit $k = 2.5 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Wärmekapazität $C = 2.0 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Die erhaltene lokale Wärmeabgabe („mikroskopisches Signal“) wird gegen die Tiefe aufgetragen, die aus thermischen Diffusionslängen berechnet wurde. Etwa durch Oberflächengradienten bedingte Änderungen der thermischen

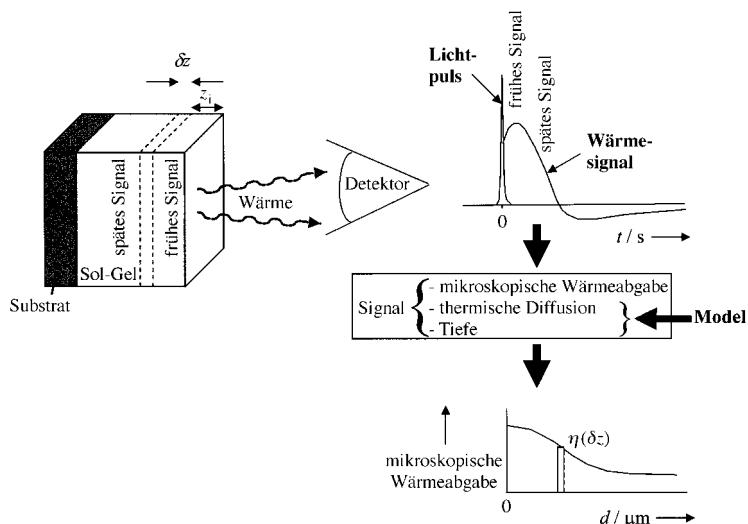


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Signals von der Tiefe der Wärmeabgabe im Sol-Gel-Material. Das Gesamtsignal wird durch eine schnelle Fourier-Transformation und unter Verwendung eines Modells in ein Signal der mikroskopischen Wärmeabgabe umgewandelt und gegen d aufgetragen. Das lokale, tiefenaufgelöste Signal einer Schicht in der Tiefe $z_i + \delta z/2$ ist das Ergebnis der Differenzierung von Signalen von zwei benachbarten Schichten der Dicken z_i und $z_i + \delta z$.

Parameter haben kaum einen Einfluß auf die Meßergebnisse. Zum Vergleich wurde der zeitliche Verlauf der PPAS-Gesamtsignale ($\Delta p_{\max}(t)$) und die Verzögerung der Pulsmaxima, t_{\max}) abgebildet.^[11]

Der Einfluß der tiefenabhängigen thermischen Eigenschaften auf das Signal wurde ebenfalls untersucht, wobei die Zusammensetzung (zwischen der eines vorwiegend aus Alkoxid bestehenden Materials und der des zuvor verwendeten Mischmaterials) exponentiell über eine Dicke von 12 µm (die aus der vorangegangenen Analyse erhalten worden war) variiert wurde. Die Ergebnisse weichen allerdings kaum von den aufgeführten ab und sind daher hier nicht wiedergegeben. Schließlich war auch jede Zunahme an Lichtabsorption in der Nähe der Oberfläche der Probe als Folge einer höheren Konzentration an Dotierungsagens vernachlässigbar, wie aus dem bereits beschriebenen Befund hervorgeht, nach der die auf die Tiefe bezogenen Signalamplituden sich nicht wesentlich änderten (Abbildung 1).

Eingegangen am 19. März 1999 [Z13191]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3235–3237

Stichwörter: Farbstoffe • Gläser • Photoakustikspektroskopie • Sol-Gel-Verfahren

- [1] J. D. Jordan, R. A. Dunbar, F. V. Bright, *Anal. Chem.* **1996**, *67*, 2436.
- [2] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, M. Ottolenghi, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1605.
- [3] J. I. Zink, B. S. Dunn, B. C. Dave, F. Akbarian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *435*, 187.
- [4] B. C. Dave, B. S. Dunn, F. Leroux, L. F. Nazar, H. P. Wong, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *435*, 611.
- [5] F. Nishida, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1640.
- [6] L. C. Klein, *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes, Park Ridge, **1988**.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York, **1989**.
- [8] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [9] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 64.
- [10] A. Mandelis, B. S. H. Royce, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 4330.
- [11] Die zeitabhängige thermische Durchlässigkeit einer Sol-Gel-Probe wurde durch PPAS unter Anregung einer Schicht aus schwarzem Kohlenstoff bestimmt, die mit der Probe in Kontakt war. Die Signalintensitäten wichen um weniger als 5% von denen des

Gesamtsignals ab. Demzufolge haben die thermischen Eigenschaften nur einen geringen Einfluß auf das Meßsignal. G. Puccetti, R. M. Leblanc, *J. Non Cryst. Solids*, im Druck.

- [12] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 328.
- [13] F. Nishida, J. M. McKiernan, B. Dunn, J. I. Zink, C. J. Brinker, A. J. Hurd, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1640.
- [14] L. R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-gel Glasses*, Springer, Berlin, **1995**.
- [15] P. Griesmar, C. Sanchez, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Mol. Eng.* **1991**, *1*, 205.
- [16] G. Puccetti, R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1731.
- [17] D. L. Balageas, J. C. Krapez, P. Cielo, *J. Appl. Phys.* **1986**, *59*, 348.
- [18] G. Puccetti, R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 9002.

Ein stabiler, umweltfreundlicher Katalysator für die hochselektive Hydroformylierung**

Albertus J. Sandee, Lars A. van der Veen, Joost N. H. Reek, Paul C. J. Kamer, Martin Lutz, Anthony L. Spek und Piet W. N. M. van Leeuwen*

Die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden ist aufgrund ihrer potentiell hundertprozentigen Atomökonomie ein eindrucksvolles Beispiel für einen effizienten und sauberen Prozeß.^[1] In der industriellen Produktion von C₄- und C₅-Aldehyden, bei denen die Regioselektivität bezüglich der wertvolleren linearen Aldehyd-Produkte kritisch ist, werden Rhodium-Triphenylphosphoran-Komplexe als Katalysatoren eingesetzt. Die Produkte werden vom Katalysator durch Destillation abgetrennt, wobei der Katalysator in einer unerwünschten Nebenreaktion zerstört wird. Zudem eignet sich die Destillation nicht für schwerer flüchtige Produkte oder Feinchemikalien mit hohen Siedepunkten.

Die Anwendung von Zweiphasensystemen, in denen die wässrige Phase den gelösten Katalysator enthält, ermöglicht ein unkompliziertes Abtrennen der Produkte. Hierzu wurde durch die Ruhrchemie/Rhône-Poulenc ein Prozeß mit dem

[*] Prof. Dr. P. W. N. M. van Leeuwen, A. J. Sandee, L. A. van der Veen, Dr. J. N. H. Reek, Dr. P. C. J. Kamer Institute of Molecular Chemistry
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-525-6456
E-mail: pwnm@anorg.chem.uva.nl
Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde vom Innovation Oriented Research Program (IOP-Katalyse) und vom Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO) (M.L., A.J.S.) unterstützt. Wir danken Dr. A. Kentgens für die Durchführung der Festkörper-NMR-Experimente, Dr. J. W. Niemantsverdriet und L. Coulier für die Hilfe bei den XPS-Messungen, H. Geurts für die Hilfe bei den TEM-Untersuchungen und J. Elgersma für die Arbeiten zu den Rh-Analysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.