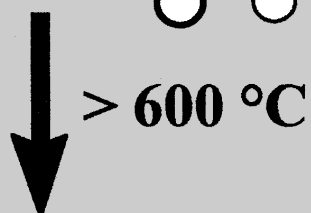
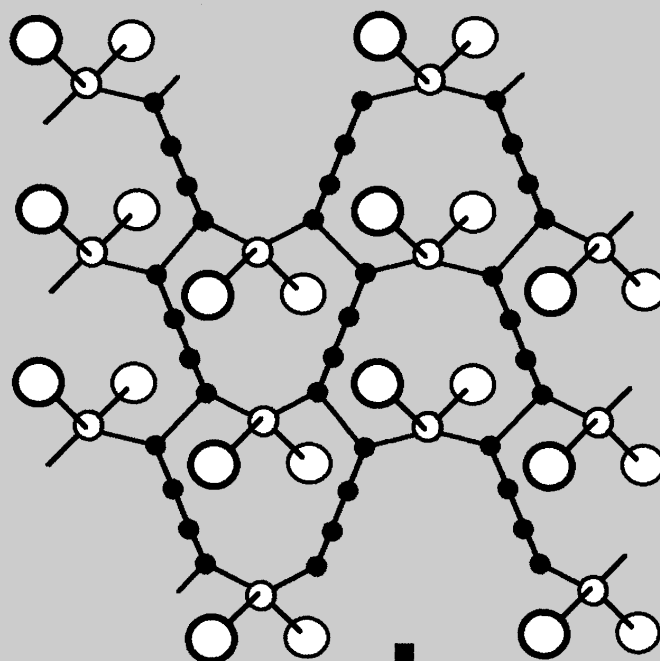
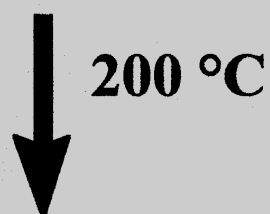
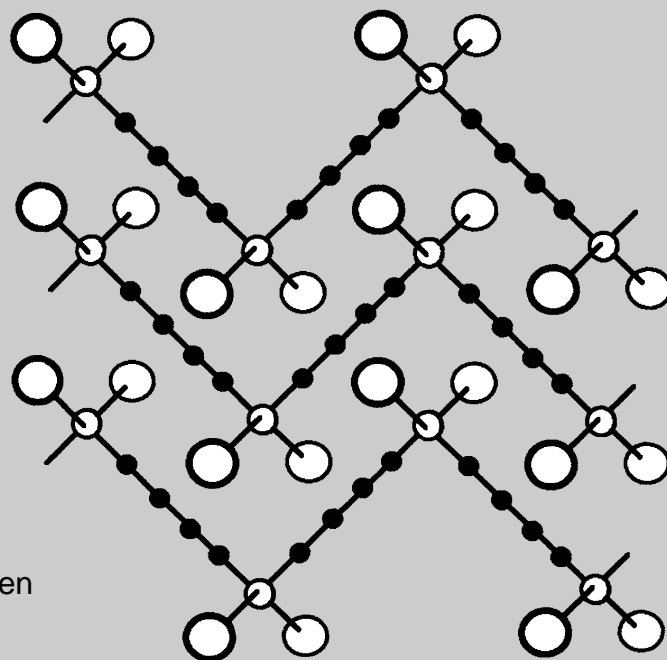


SiC-Bildung in einer  
durch Quervernetzung  
von Bisacetyleneinheiten  
aufgebauten Kohlen-  
stoffmatrix



# Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen

Robert J. P. Corriu\*

Die Entwicklung von Feststoffen aus molekularen Einheiten durch kinetisch kontrollierte Herstellungsverfahren ist eine der bedeutendsten Herausforderungen der Molekülchemie. Langfristig sollte es so möglich werden, Feststoffeigenschaften gezielt einzustellen. Hier wird über Beispiele berichtet, bei denen Feststoffe aus molekularen Vorstufen auf verschiedene Weisen hergestellt werden. So wird etwa die rheologisch kontrollierte Eintopfsynthese

von SiC beschrieben. Auch neuartige Keramiken können auf diese Weise aus molekularen Vorstufen hergestellt werden. Diese Mischkeramiken mit einander durchdringenden Netzen sind durch thermodynamisch kontrollierte chemische Synthesen nicht zugänglich. Die Chemie von Hybridmaterialien wird beschrieben, die durch Polymerisationen molekularer anorganischer Vorstufen entstehen. Diese Materialien sind aus folgenden Gründen sehr

interessant: 1) Die organische Komponente eröffnet vielfältige Möglichkeiten hinsichtlich Synthese, Struktur und Eigenschaften. 2) Die kinetische Synthesekontrolle ermöglicht es, Feststoffe mit jeder Art von Textur herzustellen. 3) Die Feststoffe neigen dazu, Nanostrukturen zu bilden.

**Stichwörter:** Keramiken • Materialwissenschaften • Nanostrukturen • Polymere • Silicium

## 1. Einleitung

Die Entwicklung der Chemie wird zunehmend von den Fortschritten in den Life Sciences sowie in den Materialwissenschaften bestimmt. Die klassischen Chemiefächer werden von diesen besonders wichtigen Forschungsrichtungen stark beeinflusst, und Schritt für Schritt wird eine Entwicklung deutlich, bei der die verschiedenen Teilgebiete der Chemie immer stärker miteinander überlappen, was durch die Notwendigkeit neuer Forschungsthemen bedingt wird. So wurde sowohl in der Feststoffchemie als auch in der Polymerchemie auf Methoden der physikalischen Chemie zurückgegriffen, und für diese Teildisziplin wurden sogar neue entwickelt. Bei der Entwicklung der modernen Katalyse spielen die Chemie und die physikalische Chemie von Oberflächen eine Rolle sowie die metallorganische Koordinationschemie und das Design von festen Katalysatorträgern. Die Molekülchemie, die von der gegenseitigen Befruchtung von Organischer und Hauptgruppenchemie profitiert, wird sich in den nächsten Jahren den Teilgebieten annähern, die sich mit der Entwicklung von Feststoffen beschäftigen.

Die Molekülchemie hat sich zur Entwicklung neuer chemischer Synthesen und zur Erklärung chemischer Reaktivitäten auf molekularem Niveau als sehr erfolgreich erwiesen. Viele Synthesemethoden wurden entwickelt, von denen einige beim schrittweisen Aufbau sehr komplexer Naturstoffe nützlich sind (etwa Vitamin B<sub>12</sub><sup>[1]</sup> und Palytoxin<sup>[2]</sup>). Auch wurden komplexe, rein anorganische Moleküle erfolgreich synthetisiert (z. B. Leiterpolymere,<sup>[3]</sup> Polysilahedrane,<sup>[4]</sup> aufwändige Phosphorringe<sup>[5]</sup>), und ebenso erfolgreich verliefen Synthesen von Clustern,<sup>[6]</sup> Polyoxometallat-Ionen<sup>[7]</sup> und Dendrimern.<sup>[8]</sup>

In den Materialwissenschaften und der Feststoffchemie werden Feststoffe hingegen klassisch durch thermodynamisch kontrollierte Synthesen hergestellt. Dagegen nutzt man bei organischen und anorganischen Molekülsynthesen kinetisch kontrollierte Reaktionen. Diese auf molekularem Niveau verlaufenden Synthesen sind mehrstufige Verfahren, die eine gute Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der Produktverteilungen voraussetzen. Bis jetzt wurden derartige Methoden bei Materialsynthesen nicht häufig verwendet. Polymer-synthesen hingegen, die stark auf dem molekularen Ansatz sowie der präzisen Kenntnis der Reaktionsmechanismen beruhen, sind eine Ausnahme.

Die Herstellung von Keramikfasern sowie die Abscheidung von metallorganischen Verbindungen aus der Dampfphase (chemical vapor deposition from organometallics, OMCVD) sind die ersten Versuche, Materialien aus molekularen Vorstufen herzustellen. Die Pionierarbeiten von Verbeeck und Winter<sup>[9]</sup> sowie Yajima et al.<sup>[10]</sup> sind sicher die ersten Ver-

[\*] Prof. R. J. P. Corriu  
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du solide – UMR 5637  
CC 007 – Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
Fax: (+33) 4-67-14-38-52  
E-mail: cmos@univ-montp2.fr

suche, Materialien ausgehend von einem einzigen Molekül aufzubauen. Sie konnten Filme und Fasern thermomechanisch sehr stabiler Materialien herstellen (Silicium- und Oxycarbid sowie Silicium- und Oxynitride).

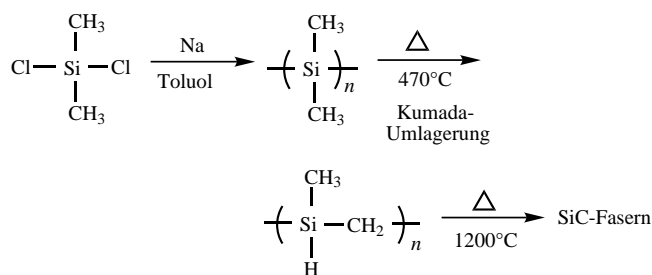
Viele interessante Möglichkeiten ergaben sich durch die Entwicklung der „sanften Chemie“ (chimie douce)<sup>[11, 12]</sup> sowie der Sol-Gel-Polymerisationen, die besonders gut zur Verknüpfung von Feststoff- und Molekülchemie geeignet sind.<sup>[13]</sup> So ist die Hauptherausforderung an die Molekülchemie heutzutage die auf molekularem Niveau beginnende Kontrolle der Eigenschaften von Feststoffen. Am ehrgeizigsten verfolgt man die Entwicklung einer Chemie, die die Kontrolle der Feststoffeigenschaften unter Verwendung einer schrittweise verlaufenden Synthese ermöglicht.

Hier werden die wichtigsten Ergebnisse beschrieben, die von meiner Arbeitsgruppe in den letzten zehn Jahren bei Versuchen zum Aufbau von Materialien und Nanostrukturen unter Verwendung von molekularen Vorstufen erarbeitet wurden. Diese Ergebnisse werden als Beispiele vorgestellt; weitere Ergebnisse wurden bereits publiziert.<sup>[22]</sup>

## 2. Herstellung von SiC-Filmen und -Matrices aus einem rheologisch kontrollierten Präkeramikpolymer

### 2.1. SiC-Fasern nach dem Yajima-Prozess

SiC-Fasern wurden mit der Entdeckung eines schrittweisen Syntheseverfahrens zugänglich, bei dem von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  ausgegangen wird.<sup>[9, 10]</sup> (Schema 1). Das Polydimethylsilan lagert sich beim Erhitzen zu einem Polycarbosilan um. Dieses Präkeramikpolymer wird stark erhitzt, wobei ein Polymer entsteht, dessen rheologische Eigenschaften es ermöglichen, (nach dem Erhitzen) Siliciumoxycarbidgefasern herzustellen. Dieses Verfahren muss als großer Syntheseerfolg gewertet werden, da nur auf diese Weise ein Material in Faserform erhältlich ist, das thermomechanisch enorm stabil ist (Nicalon-Fasern sind bis 1200 °C stabil). Aus chemischer Sicht liegt allerdings ein stöchiometrisches Verfahren vor, bei dem

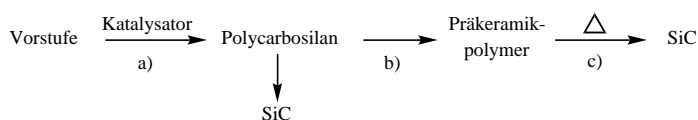


Schema 1. Yajima-Verfahren zur Herstellung von SiC-Fasern.

Natrium oder Kalium verwendet werden. Auch ein katalytisches Verfahren zur Herstellung des Polycarbosilans ist möglich.

### 2.2. Katalytischer Zugang zu Polycarbosilanen

Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von SiC unter Verwendung katalytischer Reaktionen wurde beschrieben (Schema 2). Das Polycarbosilan wird zunächst katalytisch



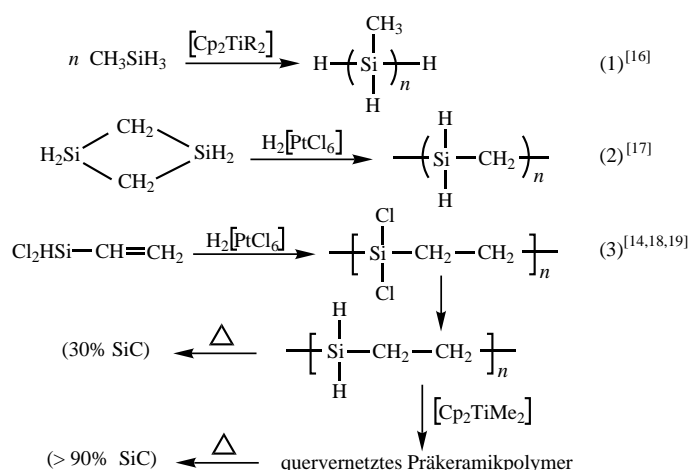
Schema 2. Allgemeiner katalytischer Zugang zu SiC.

hergestellt (Schritt a), bei der direkten Pyrolyse dieses Polymers kann die Ausbeute an SiC allerdings sehr gering sein.<sup>[14]</sup> Eine Quervernetzung (Schritt b) ist nötig, um ein Präkeramikpolymer zu erhalten, das in guten Ausbeuten und mit kontrollierbarer, zur Bildung von Filmen oder Fasern geeigneter Morphologie zu SiC umgesetzt werden kann (Schritt c).<sup>[15]</sup>

Es wurden drei auf Hydrosilanen basierende Routen erarbeitet (Schema 3). Bei den in den Reaktionen (1) und (2) gezeigten Systemen läuft die Quervernetzung nicht separat, sondern während der Pyrolyse ab. Bei der Reak-

*Robert Corriu, geboren 1934 in Port-Vendres (Frankreich), promovierte 1961 an der Universität de Montpellier in Physik. Er wurde 1963 Assistenzprofessor an der Universität de Perpignan, übernahm 1964 eine Professur an der Universität de Poitiers und ist seit 1969 Professor an der Universität de Montpellier. Seine Forschungsinteressen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie konzentrieren sich auf silicium-, germanium- und phosphororganische Verbindungen, Übergangsmetallkomplexe und Verbindungen mit hyperkoordinierten Silicium- und Phosphorzentren. Seit neuerem steht die Herstellung von Feststoffen aus molekularen Vorstufen im Vordergrund, wobei sich sein Hauptinteresse auf organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie auf die Synthese geordneter Feststoffe konzentriert. Er erhielt Preise von der französischen chemischen Gesellschaft (Prix Sue, 1969; Prix Lebel, 1985), vom CNRS (Silbermedaille, 1982) sowie von der American Chemical Society (Kipping Award, 1984). Er ist seit 1991 Mitglied der französischen Akademie der Wissenschaften sowie seit 1997 Mitglied der polnischen Akademie. 1992 erhielt er den Alexander-von-Humboldt-Forschungsspreis, 1993 den Max-Planck-Forschungsspreis und 1998 den Wacker-Silicium-Preis.*





Schema 3. Katalytische Synthesen von SiC.

tion (1) entsteht ein teilweise quervernetztes Polymer, das mit einer Ausbeute von 77 % in SiC überführt werden kann. Bei der Reaktion (2) beträgt die Ausbeute an SiC 96 %. Die Quervernetzung findet während der Mineralisierung statt.

Die Ausbeuten an SiC bei der Reaktion (3) unterscheiden sich hingegen deutlich, je nachdem, ob die Pyrolyse zusammen mit der Quervernetzung abläuft oder nicht.<sup>[20]</sup> Das Polymer  $(\text{SiH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  ist ein lösliches Polymer mit  $\text{SiH}_3$ - und  $\text{SiH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Endgruppen, die Polymerisationsgrade liegen in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen zwischen 20 und 95. Die Ausbeute an keramischem Material nach der Pyrolyse ist gering (etwa 30 %) und sogar noch niedriger, wenn keine Vinylendgruppen vorliegen.<sup>[20]</sup> Wie erwartet zersetzen sich die linearen, nicht quervernetzten Polymere bei der Pyrolyse,<sup>[18–20]</sup> ohne dass keramisches Material in akzeptablen Ausbeuten entsteht. Quervernetzt man aber unter Verwendung des Harrod-Katalysators,<sup>[16]</sup> wird reines SiC in guten Ausbeuten erhalten.<sup>[19]</sup>

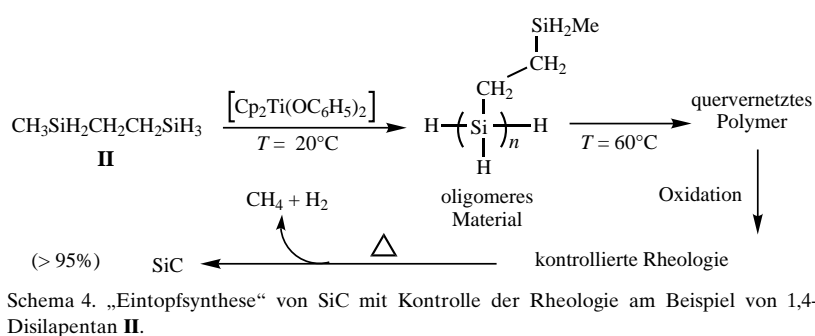
### 2.3. Ein Präkeramikpolymer mit kontrolliert eingestellten rheologischen Eigenschaften

Wir konnten Präkeramikpolymere mit kontrolliert eingestellten rheologischen Eigenschaften in einem Eintopfverfahren herstellen, das unter Verwendung sehr einfacher Polysilohydrocarbosilane entwickelt wurde: 1,4-Disilabutan **I**, 1,4-Disilapentan **II** und 2,5-Disilahexan **III**.<sup>[19–21]</sup>

Diese Vorstufen wurden unter Verwendung von Harrod-Katalysatoren  $[\text{Cp}_2\text{TiR}_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{OC}_6\text{H}_5$  etc.) quervernetzt. Im ersten, bei niedrigen Temperaturen durchgeführten Schritt entsteht ein aus Oligomeren bestehendes Material. Beim Erhöhen der Temperatur von Raumtemperatur auf 60 °C nimmt das Molekulargewicht zu, und das Material wird teilweise quervernetzt. Zur kontrollierten Einstellung der rheologischen Eigenschaften dieses Präkeramikpolymers kann der Katalysator durch kurzen Kontakt mit Luft vergiftet

werden. Diese Oxidation ist reversibel, denn das Medium wirkt wegen der vielen Si-H-Bindungen stark reduzierend. Auf diese Weise kann die Quervernetzung kontrolliert werden, sodass hinsichtlich ihrer Rheologie gezielt einstellbare Materialien (Filme oder Matrices) hergestellt werden können, bevor sie pyrolytisch in Keramiken umgewandelt werden. Interessant ist, dass mit allen Vorstufen reines SiC in guten Ausbeuten erhalten wird, ohne dass Kohlenstoff und Silicium im Überschuss eingesetzt werden.<sup>[21]</sup> In Schema 4 sind die mit **II** erhaltenen Ergebnisse gezeigt.

Diese Zusammenfassung über die Herstellung von Keramiken mit hoher thermomechanischer Stabilität, wie SiC, verdeutlicht das Potential der Molekülchemie. Der schrittweise Aufbau ist der einzig mögliche, um Keramikfilme und -fasern zu erhalten, die außergewöhnliche thermomechanische Eigenschaften aufweisen, wie SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowie die daraus abgeleiteten Siliciumoxycarbide bzw. -oxycarbonitri-



de. Seit der Entdeckung dieser Verfahren sind neue Vorstufen entwickelt und neue Keramiksarten beschrieben worden.<sup>[22]</sup>

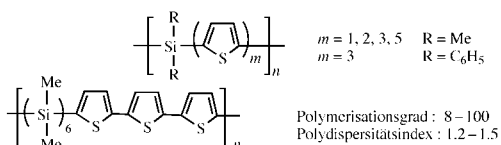
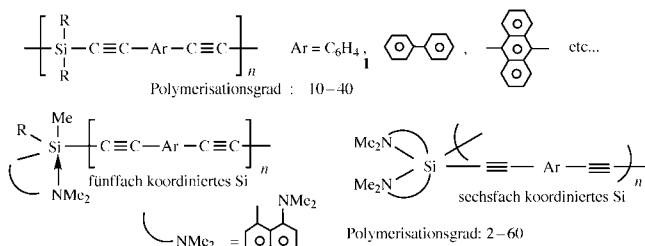
## 3. Aufbau von Keramiken in Kohlenstoffmatrices: Zugang zu Nanocompositmischkeramiken

### 3.1. Siliciumhaltige Polymere: Synthese und Leitfähigkeit

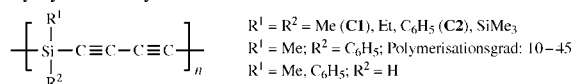
Bei unseren Arbeiten zur Synthese von siliciumhaltigen Polymeren haben wir drei Arten von Polymeren erhalten, in denen  $\text{SiR}_2$ -Einheiten ungesättigte organische Einheiten verbrücken (Schema 5). Die Leitfähigkeiten dieser Polymere betragen nach dem Dotieren zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ .<sup>[23–28]</sup> Die in Schema 5B aufgeführten Materialien weisen für die zweite und die dritte Harmonische  $\chi_2$  bzw.  $\chi_3$  nichtlineare optische Eigenschaften auf.<sup>[24c,d]</sup>

Die Polysilylenbisalkylene (Schema 5C) sind interessant, da sie trotz der zum Leiten des elektrischen Stromes ungünstigen Acetyleneinheiten Leitfähigkeiten zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  aufweisen. Weiterhin hängen die Werte von den an den Siliciumzentren befindlichen Gruppen ab. Mit  $\text{Ph}_2\text{Si}$  werden die höchsten Werte erhalten ( $3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ), die niedrigsten mit  $\text{Me}_2\text{Si}$  ( $8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ). Dies ist mit einer von den Siliciumatomen induzierten elektronischen Wechselwirkung in Einklang, die die Delokalisierung von Ladung erleichtert. Eine Erklärung der Leitfähigkeit mit einer

A) Polysilylenthienophenylene<sup>[22]</sup>

B) Polysilylenalkinylenphenylen<sup>[23]</sup>

C) Polysilylenbisalkinylen<sup>[24, 25]</sup>



Schema 5. Siliciumhaltige Polymere aus unserem Labor.

Ladungsübertragung von Kette zu Kette kann ausgeschlossen werden, denn bei dieser Annahme sollte das Dimethylpolymer **C1** am besten leiten, da es die höchste Kristallinität<sup>[29]</sup> sowie die kleinsten Abstände zwischen den Acetylenketten aufweist (4.6 Å). Das phenylierte Polymer **C2** sollte weniger gut leitend sein, da wegen des sterischen Anspruchs der Phenylgruppen die Abstoßung zwischen den Polymerketten zunimmt und die Ladungsübertragung von Kette zu Kette daher nicht möglich sein sollte. Die experimentellen Ergebnisse belegen eindeutig, dass zur Erhöhung der Leitfähigkeiten aromatische Substituenten am besten geeignet sind.

### 3.2. Untersuchungen zur Überführung von Polydimethylsilylenbisalkylenen in Keramiken

Das zweifach methylierte Polymer **C1** (siehe Schema 5) wurde unter Argon pyrolysiert.<sup>[30]</sup> Interessanterweise liegt ein Produkt mit einem Si:C-Verhältnis von 1:5 vor. Beim Erhitzen auf 1400 °C kristallisiert  $\beta$ -SiC, und die Analyse ergab die Zusammensetzung SiC/4C. Bei der Pyrolyse entstanden keine gasförmigen siliciumhaltigen Produkte, nur CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> (Abbildung 1).

Differentialthermoanalysen (DTA) zufolge gibt es einen scharfen exothermen Übergang bei 200 °C (Abbildung 1). Dieser tritt vor der Abgabe von CH<sub>4</sub> (450 °C) und H<sub>2</sub> (550–600 °C) auf. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass lineare Vorstufenpolymere bei der Pyrolyse zu kurzen flüchtigen Einheiten depolymerisieren, ist eine Quervernetzung immer nötig, um Keramiken in guten Ausbeuten zu erhalten.<sup>[14, 31, 36]</sup> Berücksichtigt man diese Ergebnisse sowie die durch Elementaranalyse, thermogravimetrische Analyse (TGA) und DTA erhaltenen, kann man sich den Ablauf am

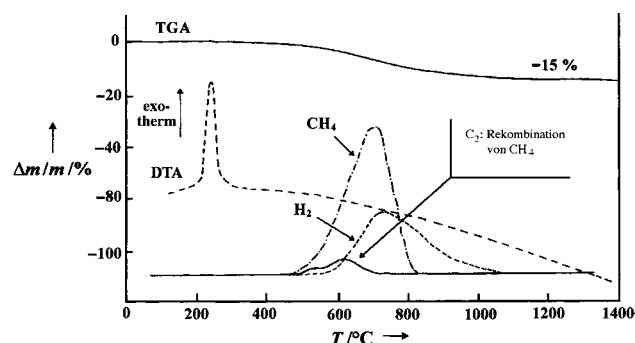
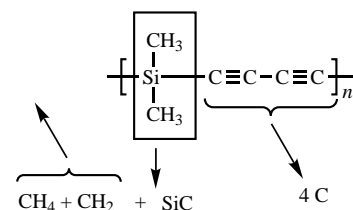


Abbildung 1. TGA- und DTA-Kurven des Polymers **C1** bei der Pyrolyse.  
DTA = Differentialthermoanalyse

besten so vorstellen, wie in Schema 6 gezeigt ist. Die vier Kohlenstoffatome enthaltende Einheit sollte aus den Bisacetyleneinheiten entstehen und das SiC unter Eliminierung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  aus den  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen. Der exotherme Übergang bei  $200^\circ\text{C}$  sollte daher auf die Bildung einer Kohlenstoffmatrix hinweisen, die durch 1,4-Additionen der Bisacetyleneinheiten entsteht, was bereits bei ähnlichen Systemen nachgewiesen wurde.<sup>[32]</sup> Diese Umwandlung ist wahrscheinlich der Schlüsselschritt, der zu einem quervernetzten Material führt, das die Bildung von SiC unterstützt.



Schema 6. Postulierter Mechanismus der SiC-Bildung aus **C1**.

Wir versuchten dies zu belegen, indem wir prüften, ob die Bildung von SiC mit der Gegenwart von Bisacetyleneinheiten im Molekül in Zusammenhang steht: Mit dem gesättigten Polymer  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4]_n$  erhielten wir kein SiC, und das teilweise ungesättigte Polymer  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$  lässt sich zu weniger als 40 % der theoretischen Menge zu SiC umsetzen.<sup>[29]</sup> Im Fall des Polymers **C1** konnte die Bildung der Kohlenstoffmatrix sowohl IR- als auch  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-spektroskopisch (CP-MAS = cross-polarization magic angle spinning) nachgewiesen werden. Dabei ließ sich die Umwandlung von sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen in sp<sup>2</sup>-hybridisierte nachweisen, was der Umsetzung von  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten in Enine und Butatriene bei 200 °C entspricht, wobei die Kohlenstoffmatrix schließlich oberhalb 400 °C vervollständigt wird.<sup>[30]</sup>

In Übereinstimmung damit stellten wir fest, dass die exotherme Umwandlung stark vom sterischen Anspruch der an den Siliciumatomen befindlichen Gruppen abhängt. Bei **C1** liegt Röntgenpulveraufnahmen (XRD) zufolge ein Gitter vor, in dem der Abstand zwischen den sich wiederholenden Diacetylenrückgratsträngen 4.6 Å beträgt.<sup>[29, 30]</sup> Die Kristallinität nimmt in der Reihenfolge Me > Ph > SiMe<sub>3</sub> ab, wie röntgenpulverdiffraktometrisch festgestellt wurde, und die Quervernetzungstemperaturen nehmen dieselbe Reihenfolge ein (200, 225–315 bzw. 350 °C; Abbildung 2).

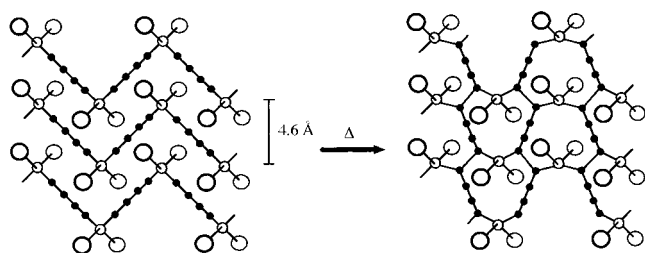
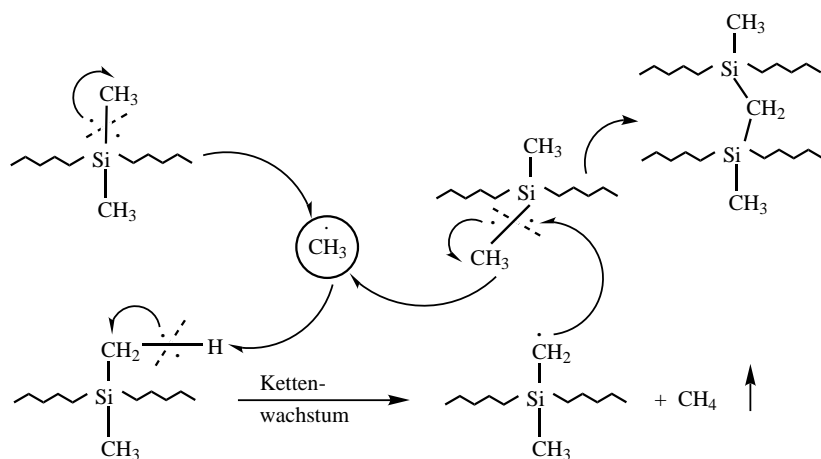


Abbildung 2. Darstellung des Quervernetzungsprozesses.

Wegen dieser Quervernetzung zwischen den  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Ketten reagieren die Dimethylsilyleinheiten miteinander unter Bildung eines SiC-Netzes. Obwohl die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen chemisch isoliert sind, befinden sie sich in einer fixierten Position innerhalb der Kohlenstoffmatrix, was ihre Reaktion miteinander unter Eliminierung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  ermöglicht. In diesem Fall verläuft die Quervernetzung nicht über funktionelle Gruppen an SiC. Ein möglicher, die Keramikbildung erläuternder Mechanismus ist in Schema 7 gezeigt.<sup>[30]</sup>

Schema 7. Mechanismus der  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Kettenbildung.

Initiiert wird die Reaktion durch Bildung eines  $\text{CH}_3\cdot$ -Radikals, das durch Spaltung einer  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bindung entsteht. Die Reaktion mit  $\text{H}\cdot$  führt zur Bildung von  $\text{CH}_4$  und einem  $\text{SiCH}_2\cdot$ -Radikal, das die Entstehung von  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Einheiten sowie die Regenerierung des  $\text{CH}_3\cdot$ -Radikals ermöglicht (Wachstumsschritt).

Der Wasserstoff entwickelt sich bei höheren Temperaturen ( $> 500^\circ\text{C}$ ). Dies kann mit der Spaltung von C-H-Bindungen und der anschließenden Reaktion des  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Radikals mit einem Si-Atom in der Nähe erklärt werden. Diese Reaktion verläuft unter Spaltung der Bindung zwischen diesem Atom und der ungesättigten vernetzten Kohlenstoffmatrix. Auf diese Weise bildet sich das SiC-Netz über  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Einheiten.

Ganz gleich, welche Substituenten das Siliciumatom trägt ( $\text{SiMe}_2$ ,  $\text{SiEt}_2$ ,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Me}$ ), es wird mit hohen Ausbeuten in SiC überführt (95–99%). Führt man die Synthese der Keramik unter  $\text{NH}_3$  durch, entsteht bei  $600^\circ\text{C}$  amorphes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als einziges Produkt, da die Kohlenstoffmatrix in Form von HCN oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  entfernt wird.<sup>[30, 33]</sup>

### 3.3. Entwicklung von Mischmetallcarbidkeramiken

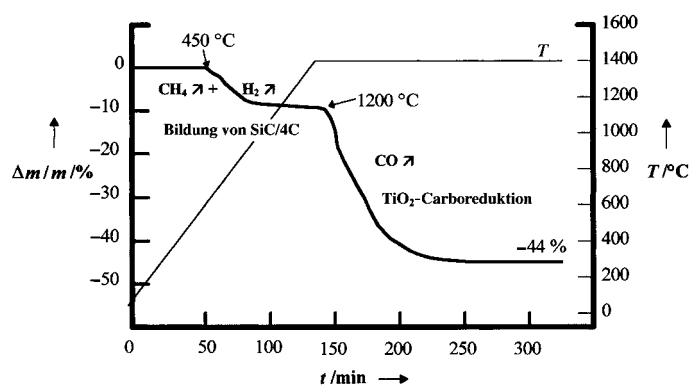
Die grundlegende Idee war, den im Überschuss vorhandenen Kohlenstoff im Material zur carbothermischen Reduktion von Oxiden zu nutzen, um Mischmetallcarbide in Form von Keramiken zu erhalten.<sup>[34]</sup> Dies sollte ein zu verwirklichendes Ziel sein, da die SiC-Bildung und die carbothermische Reduktion bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen ablaufen: Bei  $450\text{--}750^\circ\text{C}$  entsteht SiC und oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  laufen carbothermische Reduktionen ab,<sup>[35]</sup> wobei diese Temperatur stark von den experimentellen Bedingungen abhängt.<sup>[36]</sup>

Wir wollten untersuchen, ob Mischkeramiken durch Nutzen dieser Temperaturunterschiede zwischen der SiC-Bildung und der carbothermischen Reduktion hergestellt werden können. Weiterhin eröffnete die Bildung der Kohlenstoffmatrix mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen interessante Möglichkeiten, da das SiC von einer Matrix aus  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen umgeben und diese bei carbothermischen Reduktionen potentiell sehr effektiv ist. Diese Route ist deshalb so interessant, weil zwei Keramiken kinetisch kontrolliert nacheinander in einem Verfahren hergestellt werden

können. Es ist ein sich von den klassischen, unter Nutzung von Pulvern als Reaktanten durchgeführten Methoden, die thermodynamisch kontrolliert ablaufen, völlig abweichendes Verfahren.

Die neue Methode sei am Beispiel  $\text{TiO}_2$  beschrieben.  $\text{TiO}_2$ -Pulver ( $1\text{--}5\ \mu\text{m}$  Korngröße) wurde mit einer THF-Lösung des Polymers **C1** unter Ultraschallbehandlung gemischt (0,5 h). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter Argon pyrolysiert. Die exotherme Umwandlung läuft bei  $210^\circ\text{C}$  unter Bildung der Kohlenstoffmatrix ab. Nach der Pyrolyse liegt ein Material vor, das einem gemischten SiC/TiC-Carbid entspricht, dessen Partikel EDAX-Analysen (EDAX = energy-dispersive x-ray spectroscopy) zufolge alle dasselbe Si:Ti-Verhältnis von 3:4 aufweisen. In

Abbildung 3 ist die TGA-Kurve und die beim TGA-Experiment erhaltene Gasanalyse gezeigt. Zwischen  $450$  und  $800^\circ\text{C}$  entstehen  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ . Diese Gasentwicklung weist auf die Bildung von SiC aus den  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen hin, die kovalent an

Abbildung 3. TG-Analyse der **C1**/ $\text{TiO}_2$ -Dispersion unter Argon.

die Kohlenstoffmatrix gebunden sind. Oberhalb von 800 °C entsteht SiC, und das Röntgenpulverdiffraktogramm belegt die Anwesenheit von TiO<sub>2</sub>. Die Eliminierung von CO, die auf die carbothermische Reduktion hinweist, findet zwischen 1200 und 1400 °C und damit bei viel niedrigeren Temperaturen statt, als für carbothermische Reduktionen von TiO<sub>2</sub> mit anderen Reduktionsmitteln berichtet wurde (1700–1900 °C).<sup>[34]</sup>

Die carbothermische Reduktion von TiO<sub>2</sub> zwischen 1000 und 1400 °C kann röntgenpulverdiffraktometrisch verfolgt werden. Bei 1000 °C wird nur das Beugungsmuster von TiO<sub>2</sub> erhalten. Bei 1200 °C lassen sich TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie wenig Titanoxycarbid (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>) nachweisen.<sup>[37]</sup> Vollständig wird TiO<sub>2</sub> bei 1300 °C entfernt: Nur Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> bleiben übrig. Die Temperaturzunahme geht einher mit einer Abnahme an Reflexen von Oxiden sowie einer Zunahme an Reflexen, die von Oxycarbiden stammen. Nach 2 h liegen Röntgenpulverdiagrammen zufolge nur TiC sowie SiC vor, wie anhand schwächerer Reflexe deutlich wird.

Carbothermische Reduktionen sind Reaktionen, die generell und unabhängig vom vorliegenden Oxid zwischen 1200 und 1400 °C ablaufen, sogar, wenn refraktorische Materialien vorliegen wie ZrO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub>, die gewöhnlich carbothermische Reduktionen zwischen 2000 und 2500 °C eingehen<sup>[36]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Synthese von SiC-Metallcarbidkeramiken durch Pyrolyse von C1/Metalloxid-Dispersionen im Argonstrom.

Polymer [SiMe <sub>2</sub> C <sub>4</sub> ] (Äquiv.)	Metalloxid (Äquiv.)	Ausb. an Keramik [%] <sup>[a]</sup>	Stöchiometrie der Keramik <sup>[b]</sup> (MC [%])
3	TiO <sub>2</sub> (4)	56 (56.5)	3 SiC/4 TiC (66.7)
3	ZrO <sub>2</sub> (4)	62 (65.5)	3 SiC/4 ZrC <sup>[c]</sup> (77.4)
3	HfO <sub>2</sub> (4)	71 (76.0)	3 SiC/4 HfC <sup>[d]</sup> (86.4)
13	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (8)	52 (52.2)	13 SiC/4 V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (64.8)
7	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	62 (62.1)	7 SiC/8 NbC (74.9)
7	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	72 (72.6)	7 SiC/8 TaC (84.6)
7	MoO <sub>3</sub> (8)	59 (58.7)	7 SiC/4 Mo <sub>2</sub> C (74.4)
1	WO <sub>3</sub> (1)	69 (69.8)	SiC/WC (85.0)
7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8)	35 (38.6)	7 SiC/4 B <sub>4</sub> C (44.1)
3	SiO <sub>2</sub> (4)	49 (50.0)	SiC (–)

[a] Theoretische Werte. [b] IR-spektroskopisch sowie röntgenpulverdiffraktometrisch bestimmt. MC = Metallcarbid-Analyseergebnis. [c] Zur vollständigen Umwandlung von ZrO<sub>2</sub> in ZrC wurde die Pyrolysezeit auf 5 h erhöht. [d] Zur vollständigen Umwandlung von HfO<sub>2</sub> in HfC wurde die Pyrolysezeit auf 7 h erhöht.

### 3.4. Bildungsmechanismen gemischter Carbide

Die auf die Kohlenstoffmatrix zurückzuführenden Einflüsse und die Bildung der Matrix um die Oxidpartikel sind die Triebkräfte dieser Reaktionen. Chemisch kann dies belegt werden, indem die Ergebnisse von Keramiksynthesen verglichen werden, bei denen das Oxid vor und nach der Bildung der Kohlenstoffmatrix zugemischt wurde. Im Fall von TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> verläuft die carbothermische Reduktion dann vollständig, wenn die Kohlenstoffmatrix in Gegenwart der Oxidpartikel gebildet wird. Beim anderen Verfahren (Mischen des Oxids mit dem quervernetzten Polymer) wurden

hingegen 30 % des TiO<sub>2</sub> und 70 % des ZrO<sub>2</sub> nicht in TiC bzw. ZrC umgewandelt.

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen, die nach der Quervernetzung aufgenommen wurden, belegen, dass die TiO<sub>2</sub>-Partikel in der Kohlenstoffmatrix eingebettet sind (Abbildung 4). Weiterhin veränderte sich das TiO<sub>2</sub> beim Erwärmen auf 800 °C nicht, und SiC-Nanopartikel sind zu erkennen. Die Oxidkörner sind eng beieinander in die Kohlenstoffmatrix eingebettet, was die gegenüber den Literaturwerten niedrigeren Temperaturen erklärt, bei der die Carbo-reduktion abläuft.

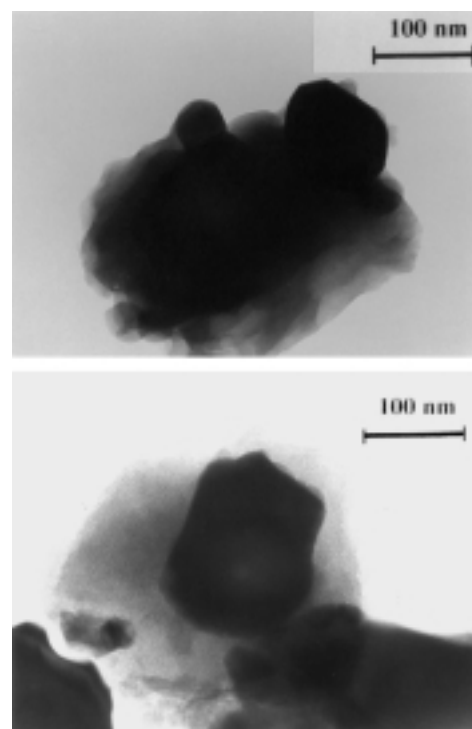
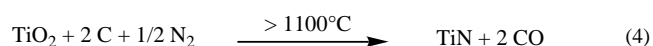


Abbildung 4. TEM-Aufnahmen von a) TiO<sub>2</sub>/C1 bei 300 °C und b) TiO<sub>2</sub>/SiC/4C bei 800 °C.

### 3.5. Herstellung von SiC-Metallnitrid-Mischkeramiken

Es ist bekannt, dass die carbothermische Reduktion einiger Metalloxide unter N<sub>2</sub> Nitride liefert.<sup>[36]</sup> Diese Reaktionen laufen bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C ab, wie für TiO<sub>2</sub> in Gleichung (4) gezeigt ist.<sup>[38]</sup>



Wir synthetisierten die Keramik im Stickstoffstrom und erhielten Mischkeramiken aus SiC und Metallnitriden (Tabelle 2).<sup>[34–39]</sup> Interessanterweise liegen die Ausbeuten nahe an den theoretischen Werten. In allen Fällen laufen die Reaktionen verglichen mit bereits beschriebenen Reaktionen<sup>[36]</sup> bei niedrigeren Temperaturen und schneller ab.

Auch Mischungen aus Carbiden und Nitriden sind möglich, da diese Keramiken auf verschiedene Weisen erhältlich sind.

Tabelle 2. Synthese von SiC-Metallnitrid-Keramiken durch Pyrolyse von C1/Metalloxid-Dispersionen im Stickstoffstrom.

Polymer (Äquiv.)	Metalloxid (Äquiv.)	Ausb. an Keramik [%] <sup>[a]</sup>	Stöchiometrie der Keramik <sup>[b]</sup> (MN [%])
1	TiO <sub>2</sub> (2)	64 (62)	SiC/2 TiN (75.6)
1	ZrO <sub>2</sub> (2)	66 (71)	SiC/2 ZrN (84.0)
1	HfO <sub>2</sub> (2)	84 (81)	SiC/2 HfN (90.6)
5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	58 (57)	5 SiC/8 VN (72.2)
5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	71 (66)	5 SiC/2 Nb <sub>4</sub> N <sub>3,92</sub> (81.0)
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	49 (53)	3 SiC/8 BN (62.3)
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	62 (62)	3 SiC/8 AlN (73.2)
1	SiO <sub>2</sub> (2)	62 (59)	SiC/ <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (70.0)

[a] Theoretische Werte in Klammern. [b] IR-spektroskopisch sowie röntgenpulverdiffraktometrisch bestimmt. MN = Metallnitrid-Analyseergebnis.

Ein Abbau des Polymers **C1** unter Stickstoff führt nur zu SiC, und die Bildung von Metallnitriden läuft bei höheren Temperaturen ab. Im Fall einiger Metalle wie Ti und Zr ist die beste Erklärung die direkte Reaktion von Stickstoff am Metall.<sup>[34b], 36, 38, 39]</sup> Im Fall von Silicium kann das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> allerdings durch Reaktion von N<sub>2</sub> mit Suboxiden gebildet werden, die als Intermediate bei der carbothermischen Reduktion entstehen, denn es ist bekannt, dass Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> weder durch Umsetzung von N<sub>2</sub> mit dem Polymer noch mit SiC in diesem Temperaturbereich erhältlich ist. Identifiziert wurde das Produkt röntgenpulverdiffraktometrisch. In Abbildung 5 sind Pulverdiffraktogramme der  $\beta$ -SiC- und einer hexagonalen HfN-Keramik gezeigt.

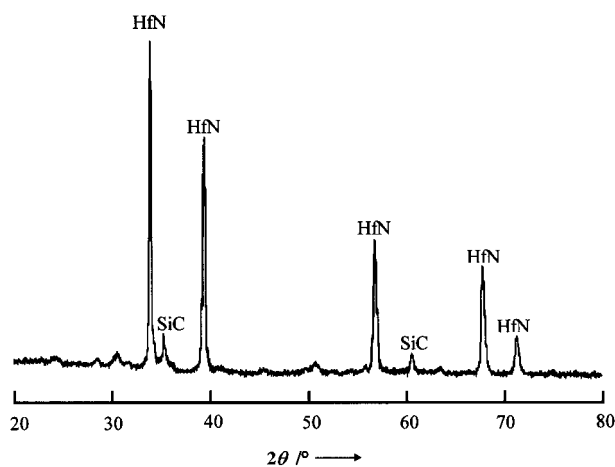
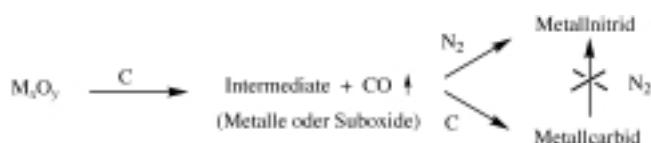


Abbildung 5. Röntgenbeugungsmuster einer SiC-HfN-Keramik.

Zunächst bilden sich demnach, wie in Schema 8 gezeigt ist, bei der carbothermischen Reduktion die Metalloxide und/oder Suboxide als Intermediate.<sup>[36, 38]</sup> Führt man die Reaktion unter Argon durch kann der im Überschuss vorhandene



Schema 8. Postulierter Mechanismus der Metallnitridbildung.

Kohlenstoff mit diesen Intermediaten unter Bildung von Metallcarbiden reagieren. Unter Stickstoff ist die Reaktion mit dem Metall (oder in einigen Fällen die Reaktion mit den Suboxiden) schneller, denn: 1) Die Grenzfläche zwischen Gas und Feststoff ermöglicht effizientere Reaktionen als die zwischen zwei Feststoffen. 2) Die Produkte sind thermodynamisch stabiler.<sup>[36]</sup> Unter diesen Bedingungen werden nur die Metallnitride erhalten; vermutlich bilden sich durch Reaktion von Stickstoff mit Carbiden keine Nitride.

### 3.6. Charakterisierung der erhaltenen Mischkeramiken

Die bei den Keramiksynthesen erhaltenen Oxide entstanden in Form von Pulvern mit Partikelgrößen im Submikrometerbereich. Die erhaltenen Analysen belegen, dass die Partikelgrößenverteilungen in den Endprodukten größer sind als in den Ausgangsmaterialien. Den IR-Spektren zufolge ist Silicium ausschließlich in Form von SiC anwesend (830 cm<sup>-1</sup>), und weder SiO<sub>2</sub> (1000–1200 cm<sup>-1</sup>)<sup>[40]</sup> noch andere Oxide (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> etc.) wurden nachgewiesen.

So entstehen beispielsweise bei der Pyrolyse des **C1**/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gemischs unter Argon dem Röntgenpulverdiagramm (Abbildung 6) zufolge nur Carbide ( $\beta$ -SiC und NbC), was auf eine vollständige Umwandlung der Oxide durch carbothermische

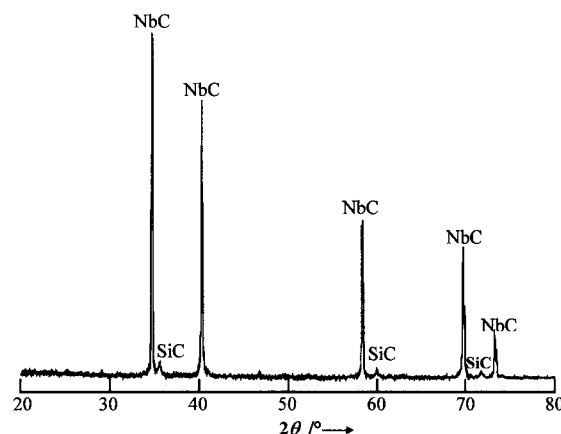


Abbildung 6. Röntgenbeugungsmuster einer SiC-NbC-Keramik.

Reduktion hinweist (weder FT-IR-spektroskopisch noch röntgenpulverdiffraktometrisch lässt sich nach der Synthese Oxid nachweisen). Das Röntgenpulverdiagramm belegt, dass SiC sowie Carbide (oder Nitride) entstehen. Die SiC-Reflexe sind allerdings breiter und schwächer als die der Carbide (oder Nitride), die durch die carbothermische Reduktion entstehen. Daraus lässt sich schließen, dass beide Keramiken als getrennte Phasen vorliegen. Die durch die carbothermische Reduktion entstehenden kristallinen Domänen sind allerdings größer als die  $\beta$ -SiC-Kristalle, wie sich transmissionselektronenmikroskopisch leicht feststellen lässt.

Eine feste Lösung oder eine Legierung können als Strukturen ausgeschlossen werden, da die Röntgenbeugungsmuster beider Komponenten in den Beugungsdiagrammen enthalten sind. Entweder liegt daher eine Mischung aus SiC- und Carbidpartikeln (oder Nitridpartikeln) vor oder Partikel, die



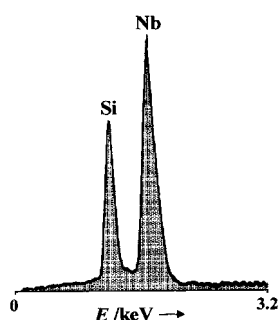


Abbildung 7. EDAX-Spektrum einer SiC-NbC-Keramik, das zeigt, dass das ursprüngliche Si:Nb-Verhältnis von 7:8 auch im Produkt vorliegt.

beide Keramiken enthalten. Um dies unterscheiden zu können, haben wir das EDAX-Diagramm der Körner aufgenommen und ausgewertet (Abbildung 7). Es zeigte sich, dass das Si:Metall-Verhältnis des Produkts gleich dem des Ausgangsmaterials ist. Auch ist es an allen untersuchten Punkten aller zur Analyse verwendeten Partikel recht konstant. Diese Ergebnisse belegen, dass keine Legierung vorliegt, da sonst nicht die Röntgenbeugungsmuster beider Komponenten vorhanden wären. Allerdings sind die erhaltenen Keramiken auch keine Mischungen aus  $\beta$ -SiC-Körnern und solchen des anderen Metallcarbids (oder -nitrids). Es liegt eine Zwischensituation vor: Das Pulver ist chemisch homogen und alle Körner weisen dieselbe chemische Zusammensetzung auf. Es lassen sich allerdings kristalline Bereiche finden, die den Schluss zulassen, dass jedes Korn ein durch die carbothermische Reduktion entstandenes Agglomerat aus Kristallen beider Komponenten ist ( $\beta$ -SiC und Carbid oder Nitrid). Die Legierung bildet sich nicht, da die Kristalle nicht den gleichen Kristallinitätsbereich haben und da die recht niedrige Temperatur weder die Bildung der Legierung noch eine Phasentrennung ermöglicht.

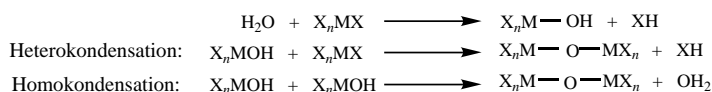
Im Vergleich mit dem Fall des Mischens von Polymeren<sup>[41]</sup> konnte festgestellt werden, dass die erhaltenen Produkte gemischte Keramiken mit sich gegenseitig durchdringenden Netzen sind. Verwendet man allerdings die Terminologie der Keramikwissenschaften,<sup>[42]</sup> so ist die Bezeichnung Nanocompositkeramik angemessener.

Die in Abschnitt 3 aufgeführten Ergebnisse belegen, dass der Aufbau von Feststoffen aus molekularen Einheiten netzartige Materialien zugänglich macht. Herstellbar sind diese Nanocompositkeramiken oder sich durchdringenden Netze<sup>[42]</sup> nur unter Verwendung einer kinetisch kontrollierten schrittweisen Synthese und unter Kontrolle der chemischen Umsetzungen während der gesamten Synthese. So bildet sich  $\beta$ -SiC (kubisch, Diamantstruktur) bei recht niedrigen Temperaturen (unterhalb 800 °C). Die carbothermische Reduktion lieferte eine zweite Keramik bei einer Temperatur, bei der die Umwandlung von  $\beta$ -SiC in  $\alpha$ -SiC (hexagonal) nicht möglich ist. Da diese Umwandlungen in einer Kohlenstoffmatrix ablaufen, die durch Quervernetzung von  $C_4$ -Einheiten erhalten wurde, sind die beiden Keramiken im selben Partikel vorhanden, ohne das thermodynamisch kontrollierte Reaktionen beteiligt sind. Diese noch nie zuvor beschriebene Situation kann nur über eine kinetische Reaktionsführung erreicht werden.

#### 4. Sol-Gel-Chemie

Zur „sanften Chemie“<sup>[11, 12]</sup> zählen die Sol-Gel-Verfahren,<sup>[13]</sup> die hydrolytischen Polykondensationen entsprechen,

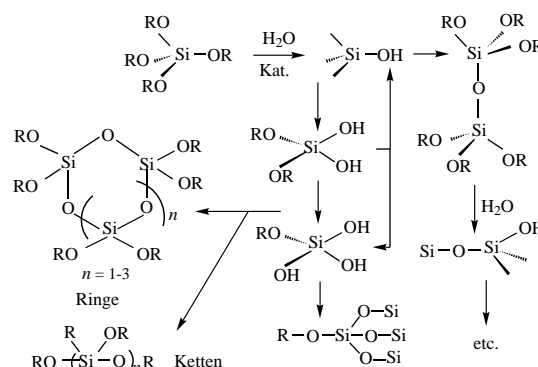
in denen die Abgangsgruppen am Metallzentrum durch nucleophilen Angriff von  $H_2O$  substituiert werden, wobei ein Metallhydroxid entsteht, das über Homo- oder Heterokondensationen zu Produkten mit Metalloxidbindungen reagiert (Schema 9).<sup>[43]</sup>



Schema 9. Hydrolytische Kondensationen von Metallalkoxiden.

Hydrolytische Polymerisationen sind an vielen Metallzentren und mit vielen Abgangsgruppen X ablaufende Reaktionen; X können etwa Halogenide, Sulfide, Alkoxide und Nitride sein. Am häufigsten werden allerdings die Alkoxide verwendet, und am häufigsten wurden Siliciumverbindungen untersucht, die zu Silicamaterialien reagieren.<sup>[44, 45]</sup>

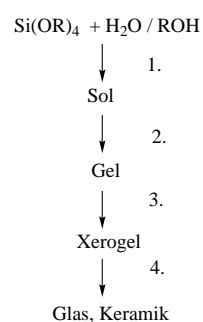
Es muss darauf hingewiesen werden, dass Polykondensationen immer nach recht komplexen Mechanismen ablaufen, was sogar für die am einfachsten geltende  $SiO_2$ -Bildung zutrifft.<sup>[46]</sup> In Schema 10 sind die ersten Schritte dieses



Schema 10. Darstellung der Komplexität von hydrolytischen Polykondensationen in Sol-Gel-Systemen.

komplexen Prozesses verdeutlicht. Geht die Polykondensation weiter, wird sie noch komplexer, da viele Reaktionen konkurrierend zueinander ablaufen: Umverteilung, Ringschluss und Ringöffnung. Schließlich bilden sich Kolloide, die zur Solbildung führen. Durch Koagulation dieser Kolloide entstehen während der Gelierung Xerogele.

Die Details des Polymerisationsmechanismus sind nicht gut bekannt, und nur wenige verlässliche Kinetikdaten über die ersten Schritte wurden beschrieben.<sup>[47]</sup> Auch ist es schwierig, die beschriebenen Experimente zu vergleichen, da die meisten Autoren den pH-Wert als Kriterium für die Acidität und Basizität der Reaktionsmedien verwenden, obwohl seit Hammett bekannt ist, dass nur die  $H_0$ -Funktionen gelten, wenn in wässrig-organischen Medien gearbeitet wird.<sup>[48]</sup> Weiterhin wurde festgestellt, dass sich der Feststoff erst nach einigen sehr komplexen Reaktionsschritten bildet:<sup>[13b]</sup> Vorstufe  $\rightarrow$  Oligomere  $\rightarrow$  Polymere  $\rightarrow$  Kolloide  $\rightarrow$  Sol  $\rightarrow$  Gel. Die Eigenschaften des fertigen Feststoffs sind nicht vorhersagbar, da weder die Art noch das



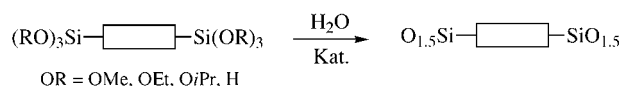
Schema 11. Allgemeines Schema einer Sol-Gel-Synthese: 1. Hydrolyse/Kondensation; 2. Sol-Gel-Übergang; 3. Trocknung; 4. Verdichtung.

Ausmaß der für jeden der Reaktionsschritte geltenden Einflüsse bekannt sind.

Trotz des Mangels an genauen Kenntnissen über die Gelbildung ist dieses Forschungsteilgebiet sehr interessant, da es viele Möglichkeiten für die Herstellung von Materialien eröffnet. In Schema 11 ist die hohe Effizienz von Sol-Gel-Verfahren zur Feststoffherstellung verdeutlicht. Besonders interessant für Molekülchemiker ist diese Herstellungsmethode deshalb, weil man bei Raumtemperatur und unter ähnlichen experimentellen Bedingungen arbeiten kann, die in der anorganischen und der organischen Synthese üblich sind. Aus diesem

Grund wurden derartige Verfahren als „sanfte Chemie“ bezeichnet.<sup>[11, 12]</sup>

In früheren Übersichtsartikeln haben wir die Sol-Gel-Chemie neuartiger Vorstufen und nichthydrolytische Gelierungsmethoden beschrieben.<sup>[13g, 49]</sup> Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf organisch-anorganische Hybridmaterialien.<sup>[49–55]</sup> Rasch vergrößert sich die Zahl der auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten, und viele Möglichkeiten stehen offen. In Abschnitt 5 werden wir uns mit der Herstellung nanostrukturierter Materialien beschäftigen, die durch Aufbau einer anorganischen Matrix um eine organische Baueinheit entstehen, wobei von einer molekularen Vorstufe ausgegangen wird (Schema 12).



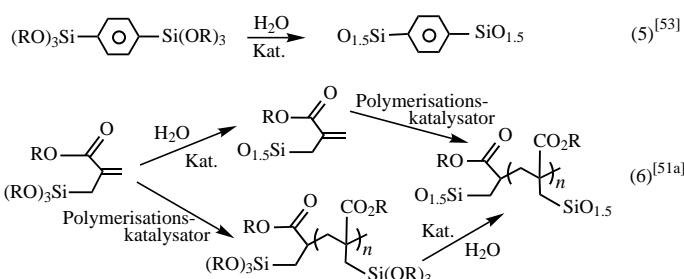
Schema 12. Eine Methode zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien aus molekularen Vorstufen.

## 5. Organisch-anorganische Hybridmaterialien: Umfang und Grenzen

### 5.1. Nanostruktur- (Einkomponenten-) und Nanocomposit- (Mehrkomponenten-) Hybridmaterialien: Definitionen

Die Bezeichnung „organisch-anorganisches Material“ wird häufig und für viele verschiedene Feststoffarten verwendet. Die meisten Möglichkeiten bieten Mehrkomponentenmaterialien, die gewöhnlich durch Mischen von organischen Molekülen und Polymeren mit Metallalkoxiden erhältlich sind. Synthetisiert werden die Materialien durch Polykondensation der Alkoxide zu Oxiden unter Verwendung von Sol-Gel-Methoden. Obwohl die meisten dieser Systeme homogen (einphasig) erscheinen, zählen sie zu den Mehrkomponentensystemen, da sie unter Verwendung klassischer Trenntechniken (z.B. Waschen mit einem organischen Lösungsmittel) in zwei Phasen getrennt werden können. Dage-

gen weisen alle Systeme, in denen die Komponenten über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind, andere Eigenschaften auf. Gleich, welche Trennmethode angewendet wird, immer erscheinen die Materialien einphasig: Durch analytische Methoden lassen sie sich nicht trennen, da alle Atome kovalent gebunden sind. So sind etwa zwei Hybride, von denen eines durch Polykondensation einer molekularen Vorstufe als Baueinheit<sup>[53]</sup> (Schema 13, Reaktion (5)) und ein zweites durch Polymerisation organischer Einheiten in einer



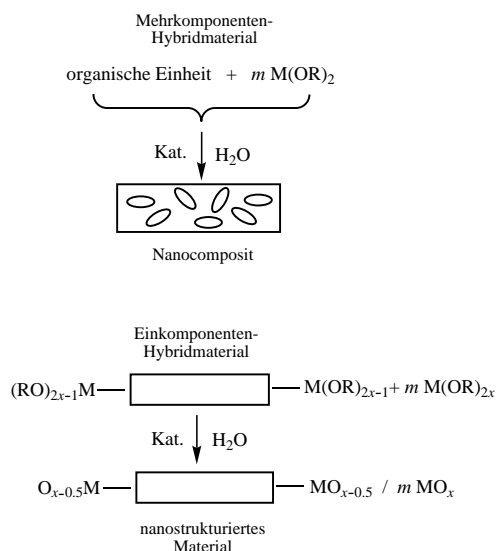
Schema 13. Zwei mögliche Syntheserouten für Einkomponentenfeststoffe. Kat. =  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

Oxidmatrix<sup>[51a]</sup> (Reaktion (6)) erhalten wurden, beides Mehrkomponentensysteme und können als Nanostrukturmaterialien angesehen werden. Offensichtlich weisen aber beide Materialien sehr verschiedene Homogenitäten auf und sind kurz- und mittlereichweitig anders aufgebaut (Schema 13). Im Fall von Reaktion (6) führen die beiden Syntheserouten zu sehr verschiedenen Feststoffen. Ist die Polymerisation der erste Schritt, enthält das Material durch hydrolytisch polykondensierte  $\text{Si(OR)}_3$ -Gruppen quervernetzte Polymerketten. Läuft hingegen zunächst die Polykondensation ab, führt die Polymerisation zu verbundenen  $\text{RSiO}_{1.5}$ -Clustern.

Degegen entsprechen durch Mischen organischer Einheiten mit einem oder mehreren Alkoxiden erhaltene Hybridmaterialien nach der Oxidbildung durch Polykondensation der Vorstufen Nanocompositen.<sup>[50, 51]</sup> Diese Feststoffe können mit klassischen Trenntechniken – etwa Waschen – in verschiedene Komponenten gespalten werden. Die Bezeichnung Nanocomposit scheint für diese Materialien die am besten geeignete.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Gibb-Regel kaum anwendbar ist, da alle diese Feststoffe unter kinetischer Kontrolle entstehen (siehe Abschnitt 6). Sie sind weit entfernt vom Gleichgewicht und können nicht als stabile Phasen angesehen werden. Die meisten dieser Feststoffe sind nicht kristallin und weisen die Eigenschaften amorpher Materialien auf, wobei die Morphologien von den experimentellen Bedingungen abhängen.

Hier beschreiben wir die nanostrukturierten Materialien, die zu den aus molekularen Vorstufen aufgebauten organisch-anorganischen Einkomponentenhybridmaterialien zählen, wobei die Vorstufen durch hydrolytische Polykondensationen miteinander vernetzt werden (Schema 14). Die Herstellung von Einkomponentenhybridmaterialien nach der in Schema 14 gezeigten Art wird von der Chemie der Baueinheit bestimmt. Bedingungen sind das Vorhandensein nicht hydrolysierbarer und nicht oxidierbarer kovalenter Bindungen



Schema 14. Darstellung der Unterschiede zwischen nanostrukturierten Materialien und Nanocompositen: Im Falle von Nanocompositen (oben) sind die organischen Einheiten in die Oxidmatrix eingelagert und können von dieser abgetrennt werden. Bei nanostrukturierten Materialien (unten); das Rechteck steht für eine organische Baueinheit) wird ein homogenes System gebildet, in dem die organischen Einheiten kovalent an die Matrix gebunden sind und daher nicht von dieser abgetrennt werden können.

zwischen der organischen Einheit und der Oxidmatrix sowie das Vorhandensein von  $M(OR)_{2x-1}$ -Gruppen in den Baueinheiten, um die Bildung der Oxidmatrix durch hydrolytische Polykondensationen zu ermöglichen.

Die Siliciumchemie bietet die besten Lösungen für dieses Problem. Si-C-Bindungen sind stabile Verbindungen zwischen der organischen Einheit und der Oxidmatrix. Mit einer trifunktionellen  $SiX_3$ -Gruppe wird die  $SiO_2$ -Matrix durch hydrolytische Polykondensationen zugänglich. Trialkoxysilylgruppen  $Si(OR)_3$  ( $R = Et, Me, iPr$ ) werden am häufigsten verwendet.<sup>[53–55]</sup> Aber auch  $SiCl_3$ -<sup>[56]</sup> und  $SiH_3$ -Gruppen<sup>[57]</sup> können Silicamatrices ergeben.

Das Interesse an Siliciumverbindungen beruht auch auf der sehr leichten Bildung von Silicaten und Polysiloxanen durch Hydrolyse funktioneller, an den Siliciumzentren befindlicher Gruppen. Weiterhin ist die Si-C-Bindung gegenüber Hydrolyse und Oxidation sehr beständig, und außerdem ist die organische Siliciumchemie sehr weit entwickelt, sodass viele Möglichkeiten zur Einführung siliciumhaltiger funktioneller Gruppen in ein als molekulare Baueinheit dienendes organisches Molekül zur Verfügung stehen.<sup>[58]</sup>

In diesem Teil dieser Übersicht konzentrieren wir uns auf nanostrukturierte Materialien, die aus Vorstufen mit mindestens zwei Si-C-Bindungen erhalten wurden. Einkomponentenhybride mit nur einer Si-C-Bindung werden in Abschnitt 5.2 beschrieben.

## 5.2. Einkomponentenhybride mit nur einer Si-C-Bindung

Dieser Fall ist der am häufigsten untersuchte, da Einkomponentensysteme funktionalisierte Oberflächen aufweisen,

die für katalytische Reaktionen und Trennverfahren sehr nützlich sind.<sup>[59]</sup> Dieses Gebiet wurde in einem Übersichtsartikel beschrieben.<sup>[52]</sup>

Interessant ist, dass sich der organische Teil der Vorstufe nach der Bildung des Feststoffs hauptsächlich an der Oberfläche befindet. Dies lässt sich anhand von TOF-SIMS-Spektren (TOF-SIM = *time of flight secondary ion mass spectroscopy*) zeigen. Bei allen untersuchten Feststoffen konnten durch TOF-SIMS-Spektren spezifische organische Fragmente nachgewiesen werden.<sup>[60]</sup> Einige Beispiele sind in Tabelle 3 gezeigt.

Die durch TOF-SIMS-Spektren erhaltenen Ergebnisse können interessanterweise durch andere experimentelle Ergebnisse – etwa die Hydrophilie und/oder die chemische Reaktivität – bekräftigt werden. Die Hydrophilie von Silasesquioxanen ( $RSiO_{1.5}$ ) ist gering. Dies kann leicht mit dem Vorhandensein von hydrophoben organischen Gruppen an der Oberfläche der Feststoffe anstelle von hydrophilen OH-Gruppen erklärt werden, die man bei  $SiO_2$  erwarten würde.<sup>[60, 61, 63]</sup>

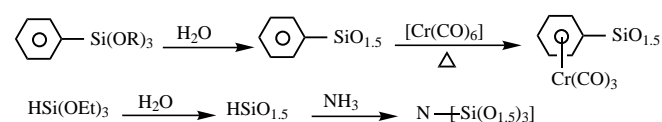
Die chemische Reaktivität erhärtet diese Ergebnisse: Die an der Oberfläche befindlichen Gruppen R sind chemisch zugänglich und hochreaktiv. Zwei Beispiele seien genannt: die leichte Komplexierung von Phenylgruppen durch

Tabelle 3. Hauptfragmentationen in den TOF-SI-Massenspektren verschiedener Gele.<sup>[a]</sup>

Hybridgel	Ionen
$CH_3SiO_{1.5}$	<b>15</b> ( $CH_3$ ) <sup>+</sup> , <b>43</b> ( $SiCH_3$ ) <sup>+</sup>
$ICH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$	<b>127</b> I <sup>+</sup> , 141 ( $ICH_2$ ) <sup>+</sup> , 155 ( $ICH_2CH_2$ ) <sup>+</sup> (negative Ionen: <b>127</b> I <sup>−</sup> , <b>254</b> I <sup>2−</sup> )
$H_2NCH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$	<b>30</b> ( $CH_2=NH_2$ ) <sup>+</sup> , 44 ( $H_2NCH_2CH_2$ ) <sup>+</sup>
$[1-(NMe_2CH_2)_2-(SiO_{1.5})_2]C_6H_4$	<b>58</b> ( $CH_2=NMe_2$ ) <sup>+</sup> , 134 ( $C_6H_5CH_2NMe_2$ ) <sup>+</sup>
$C_6H_5NHCH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$	<b>106</b> ( $CH_2=NHC_6H_5$ ) <sup>+</sup>
$(C_6H_5)_2PCH_2CH_2SiO_{1.5}$	<b>109</b> ( $C_6H_5PH$ ) <sup>+</sup> , 123 ( $C_6H_5PCH_2$ ) <sup>+</sup> <b>183</b> ( $C_{12}H_8P$ ) <sup>+</sup> , 185 [ $(C_6H_5)_2P$ ] <sup>+</sup>
$Fe[(\eta^5-C_5H_4)(SiO_{1.5})][\eta^5-C_5H_5]$	<b>56</b> Fe <sup>+</sup> , 121 ( $C_5H_5Fe$ ) <sup>+</sup> (negative Ionen: 65 ( $C_5H_5$ ) <sup>−</sup> )
$Fe[(\eta^5-C_5H_3)(SiO_{1.5})(CH_2NMe_2)][\eta^5-C_5H_5]$	<b>56</b> Fe <sup>+</sup> , <b>58</b> ( $CH_2=NMe_2$ ) <sup>+</sup> , <b>121</b> ( $C_5H_5Fe$ ) <sup>+</sup>

[a] Die Hauptfragmente sind fett gedruckt.

$Cr(CO)_3$  bei Phenylsilasesquioxanen<sup>[62]</sup> und die Umwandlung von  $HSiO_{1.5}$  in Oxynitrid einfach durch Reaktion im Ammoniakstrom (Schema 15).<sup>[63]</sup>



Schema 15. Chemischer Nachweis für oberflächengebundene organische Gruppen.

## 5.3. Charakterisierung von nanostrukturierten Materialien

Hybridmaterialien werden auf drei Ebenen charakterisiert. Die erste entspricht der klassischen Charakterisierung des

Feststoffs anhand makroskopischer Eigenschaften (Granulometrie, spezifische Oberfläche, Porosität, Dichte, Hydrophilie etc.). Mit diesen Daten kann die *Textur* des Materials bestimmt werden, was einer Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften des amorphen Feststoffs entspricht.

Bei Hybridnanostrukturen müssen allerdings auch die mikroskopischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Es gibt die *molekulare* Ebene, die den organischen Teil des Feststoffs sowie den Grad der Polykondensation um das Siliciumzentrum betrifft. Die organischen Einheiten können im Feststoff darüber hinaus kurz- bis mittelfeucht geordnet vorliegen. Daher gibt es auch die *strukturelle* Ebene, die Informationen über die relative Anordnung der organischen Einheiten im Feststoff enthält.

Wir beschreiben diese drei Ebenen nacheinander. In den Abschnitten 6 und 7 werden die Charakterisierung der Textur sowie Belege beschrieben, die auf mögliche strukturelle Organisation im Feststoff hinweisen.

Betrachten wir zunächst die Charakterisierung auf der molekularen Ebene: Anhand von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektren können die im Feststoff vorhandenen molekularen Einheiten identifiziert werden, während aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren Informationen über den Grad der Polykondensation des Silicanetzes erhältlich sind. Zwei Beispiele: a) Die beiden unterschiedlichen Vorstufen **D** und **E** können zur Herstellung zweier nanostrukturierter Materialien verwendet werden, wobei **E** durch Umsetzung von **D** mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  erhalten wurde (Schema 16). Nach der Polykondensation werden aus **D** und **E** die nanostrukturierten Materialien **D'** bzw. **E'** erhalten.<sup>[57b, 64]</sup> Anhand von  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren kann der Grad der Polykondensation ( $T^y$ ) an den Siliciumzentren festgestellt (Abbildung 8) und gezeigt werden, dass dieser stark von den experimentellen Bedingungen abhängt (siehe Abschnitt 6). Diese Methode ermöglicht quantitative Bestimmungen, wenn keine Kreuzpolarisation verwendet wird.<sup>[65]</sup> Anhand von  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren können alle Kohlenstoffatome der organischen Einheit nachgewiesen werden. b) Bei unseren Untersuchungen zur kontrollierten

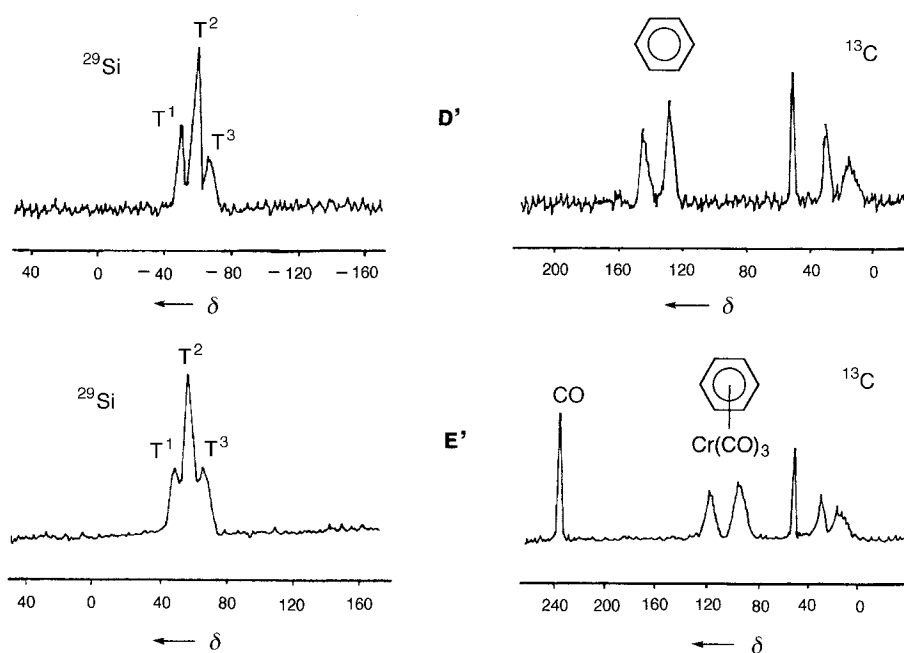
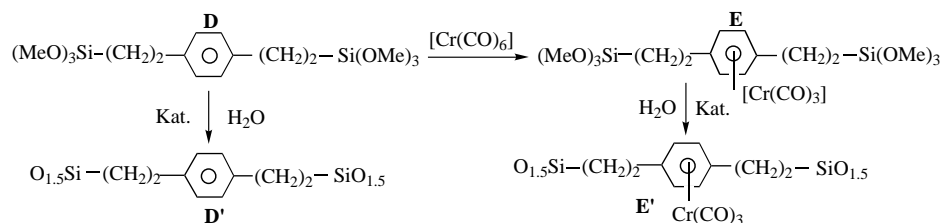


Abbildung 8.  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **D'** und **E'**. Der  $T^y$ -Wert (Polykondensationsgrad) eines C-gebundenen Siliciumzentrums beschreibt die Zahl der über  $\text{SiOSi}$ -Bindungen gebundenen Tetraeder:  $\text{C-Si}(\text{OSi})_y(\text{OR})_{3-y}$ .

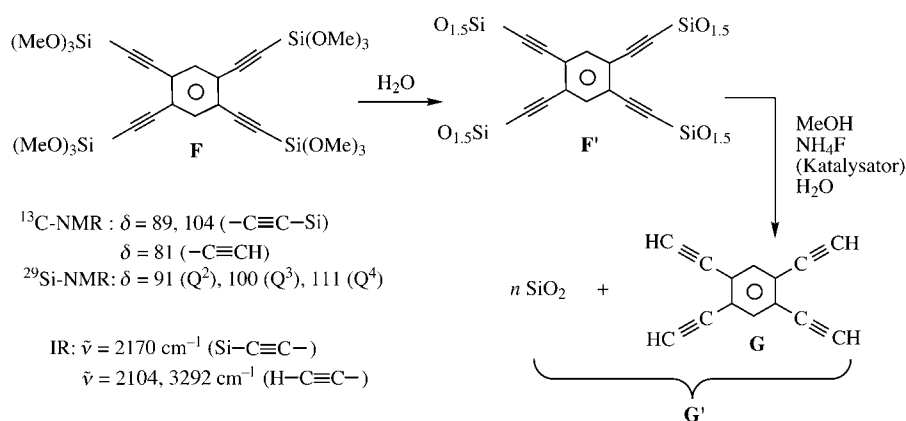
Eliminierung von organischen Einheiten aus Hybridmaterialien nutzen wir polyethinylierte aromatische Systeme, die chemisch induzierte selektive Eliminierungen der organischen Einheiten ermöglichen, wobei  $\text{NH}_4\text{F}$  als Katalysator verwendet wird<sup>[57]</sup> (siehe Abschnitt 8). In Schema 17 ist dies am Beispiel eines Tetraethinylbenzols gezeigt. Aus der Vorstufe **F** entsteht das nanostrukturierte Material **F'** durch hydrolytische Polykondensation. Nach der Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{F}$  als Katalysator (2 %) in Gegenwart von  $\text{MeOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht das Molekül **G**.<sup>[66]</sup>

Interessanterweise konnte in diesem Fall **G** trotz Anwendung unterschiedlicher Trenntechniken nicht von  $\text{SiO}_2$  abgetrennt werden. Allerdings ermöglichten die IR- und NMR-Spektren der Feststoffe **F'** und **G'** (Silicamaterial, das das Molekül **G** enthält) den zweifelsfreien Nachweis der Spaltung der  $\text{Si-C}\equiv\text{C}$ -Einfachbindung sowie das Vorhandensein von **G** in der Silicamatrix. Die T-Einheiten wurden vollständig in Q-Einheiten umgewandelt, wie das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum besonders eindrucksvoll deutlich macht.<sup>[65]</sup> (Der  $Q^x$ -Wert eines Siliciumzentrums beschreibt die Zahl der mit dem betreffenden  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder direkt verbundenen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder:  $\text{Si}(\text{OSi})_x(\text{OR})_{4-x}$ ,  $x=0-4$ ; der  $T^y$ -Wert ist analog bei C-gebundenem Siliciumzentrum ( $\text{C-Si}(\text{OSi})_y(\text{OR})_{3-y}$ ,  $y=0-3$ ) zu verstehen.) Sowohl im IR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum fehlen die  $\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Signale, stattdessen sind  $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Signale vorhanden (Schema 17).

In bisher allen untersuchten Fällen ist die organische Einheit immer an das Silicanetz gebunden, ohne umgesetzt worden zu sein.<sup>[53-55]</sup> Die Si-C-Bindung ist sta-



Schema 16. Herstellung der nanostrukturierter Materialien **D'** und **E'**.



Schema 17. Nachweis des in  $\text{SiO}_2$  eingekapselten Moleküls **G**.

bil genug, um ein homogenes nanostrukturiertes Material zu ergeben, in dem die an zwei  $\text{SiO}_{1.5}$ -Einheiten gebundenen organischen Einheiten als elementare Baueinheiten verteilt sind. Feststoff-NMR-Spektren zufolge werden die Baueinheiten während der Feststoffherstellung chemisch nicht verändert.

Nur wenn die Si-C≡C-Einfachbindungen nucleophil von H<sub>2</sub>O und unter Aktivierung von F<sup>-</sup> nucleophil angegriffen werden, treten Si-C-Bindungsspaltungen auf.<sup>[57]</sup> Dies wird im Abschnitt 8 diskutiert.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren, denen die Polykondensationsgrade entnommen werden können, weisen von Feststoff zu Feststoff sehr große Unterschiede auf, die stark von der Art der organischen Einheit abhängen. Dies wird detaillierter in Abschnitt 6 beschrieben.

Die meisten der bis heute erhaltenen und charakterisierten nanostrukturierten Materialien sind in Schema 18 aufgeführt; die Bisacetylenstrukturen werden in Abschnitt 8 beschrieben.

## 5.4. Feststoffcharakterisierung

Die Feststoffcharakterisierung kann in zwei Gruppen unterteilt werden: Zur ersten Gruppe zählen makroskopische Eigenschaften, die die Textur des Feststoffs beschreiben wie spezifische Oberfläche, Granulometrie, Porosität, Dichte, Hydrophilie. Diese, die kinetische Reaktionsführung widerspiegelnden Eigenschaften werden im nächsten Abschnitt beschrieben (Abschnitt 6). Die Strukturen der Feststoffe, die aus den Wechselwirkungen zwischen den organischen Einheiten und deren möglichen Anordnungen im Feststoff hervorgehen, werden detaillierter in Abschnitt 7 beschrieben.

## 6. Nanostrukturierte Materialien: kinetische Kontrolle der Feststoffsynthese

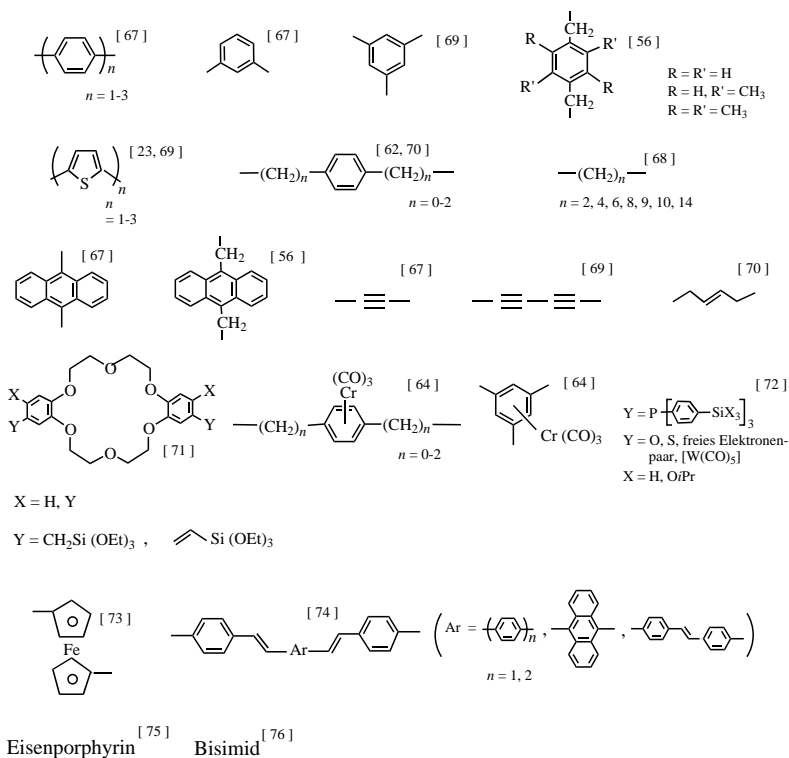
### 6.1. Kinetische Kontrolle der Textur

Es ist bekannt, dass die Texturen von Oxidmaterialien, die durch Sol-Gel-Verfahren hergestellt wer-

den, stark von den experimentellen Bedingungen abhängen.<sup>[43–47]</sup> Die Gelierzeit, die spezifische Oberfläche, die Porosität, die granulometrischen und andere Eigenschaften ändern sich in Abhängigkeit von den bei der hydrolytischen Polymerisation verwendeten Bedingungen (z. B. Konzentration von Reaktanten und Katalysatoren, Solventien). Die erhaltenen Feststoffe sind thermodynamisch instabil.<sup>[43]</sup>







Im Fall von aus Baueinheiten entstandenen nanostrukturierten Materialien ist der Einfluss noch stärker, da die Art der organischen Einheiten eine wichtige Rolle bei den Polykondensationen spielen und weil die Polymerisationen im Fall von zweifach silylierten Vorstufen an sechs SiX-Gruppen ablaufen (oder an noch mehr SiX-Gruppen, wenn tri- oder andere polysilylierte Vorstufen verwendet werden). Die Textur des Feststoffs hängt von allen Parametern ab, die auch die Kinetik der Polykondensation beeinflussen, wie in Tabelle 4 anhand einiger Beispiele gezeigt ist. Es wird ersichtlich, dass die Textur eine Funktion des Katalysators,<sup>[77a,b]</sup> der Konzentration der Reagentien,<sup>[77a,b]</sup> der Abgangsgruppen,<sup>[56, 57]</sup> der organischen Spacer,<sup>[77a,b]</sup> der Solventien<sup>[77a,b]</sup> sowie der Temperatur ist.<sup>[77a]</sup>

Diese Ergebnisse machen die sehr enge Beziehung zwischen den makroskopischen Eigenschaften, die die Textur des Feststoffs beschreiben, und den mikroskopischen Parametern deutlich, die die Kinetik aller an der Entstehung des Feststoffs



Schema 18. Beispiele von in nanostrukturierten Materialien enthaltenen organischen Einheiten.

Tabelle 4. Beziehung zwischen kinetischen Parametern und Texturen von Hybridmaterialien.

Vorstufe	<i>c</i> [mol L <sup>-1</sup> ]	Solvens	Katalysator <sup>[a]</sup>	<i>t</i> <sup>[b]</sup> [min]	<i>S</i> <sup>[c]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
(MeO) <sub>3</sub> Si-  -Si(OMe) <sub>3</sub>	0.5	MeOH	NH <sub>4</sub> F (10 <sup>-2</sup> )	60	558
	1	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	4	1050
	0.5	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	160	550
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	4	1240
	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	135	370
	0.5	THF	NH <sub>4</sub> F (10 <sup>-2</sup> )	10	388
(MeO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -  -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	0.5	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	720 <sup>[d]</sup>	< 10
	0.5	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	45	< 10
	1	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	10 <sup>[d]</sup>	< 10
	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	< 5	565
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	2	531
	0.5	THF	NH <sub>4</sub> F (10 <sup>-2</sup> )	3900	< 10
H <sub>3</sub> Si-  -SiH <sub>3</sub>	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-3</sup> )	300	931
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-3</sup> )	0.2 <sup>[e]</sup>	1200
	0.5	THF	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] (10 <sup>-3</sup> )	5160	54
	1	THF	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] (10 <sup>-3</sup> )	1380	360
H <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -  -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-3</sup> )	35	362
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-3</sup> )	25	494
	0.5	THF	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] (10 <sup>-3</sup> )	30	100
	1	THF	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] (10 <sup>-3</sup> )	20	518
(MeO) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	0.5	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	45 <sup>[d]</sup>	< 10
	1	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	20 <sup>[d]</sup>	< 10
	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	< 1	277
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	< 1	12
(MeO) <sub>3</sub> Si-  -Si(OMe) <sub>3</sub>	0.5	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	7	1018
	1	MeOH	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	1	1152 <sup>[f]</sup>
	0.5	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	4	766
	1	THF	Bu <sub>4</sub> NF (10 <sup>-2</sup> )	1	882

[a] Werte in Klammern sind die Konzentrationen des Katalysators [mol L<sup>-1</sup>]. [b] Gelierzeit. [c] Spezifische Oberfläche. Bei einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erstreckt sich die Porosität vom Mikro- (< 20 Å) in den Mesoporenbereich (200 Å). [d] Niederschlag. [e] Bei -15 °C. [f] Porengröße 40–80 Å.

beteiligten Reaktionen beeinflussen: Hydrolytische Polykondensationen führen zu Kolloiden (Sol-Bildung), und die Quervernetzungsreaktionen wandeln das Sol in ein Gel um.<sup>[77]</sup>

Die kinetische Kontrolle wird auch anhand des Katalysatoreinflusses auf den <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch bestimmten Polykondensationsgrad deutlich. So ist in Abbildung 9 beispielsweise gezeigt, wie stark sich die erhaltenen Feststoffe unterscheiden, wenn nur das bei der nucleophilen Katalyse verwendete Gegenion ausgetauscht wird und alle anderen Parameter gleich bleiben.<sup>[64, 77]</sup>

Alle diese Experimente sind reproduzierbar. Die Texturen und Polykondensationen sind allerdings nur dann reproduzierbar, wenn die experimentellen Bedingungen sorgfältig eingehalten werden (dazu zählt auch die Reinheit der verwendeten Chemikalien).

## 6.2. Einfluss schwacher Wechselwirkungen auf die Feststoffstruktur

Eine andere interessante Illustration der engen Beziehung zwischen der Materialtextur und den kinetischen Parametern ist der Einfluss schwacher Wechselwirkungen. Im Fall von SiO<sub>2</sub> lässt sich dieser am besten anhand der Herstellung von Silicamaterialien verdeutlichen, deren Porengrößen und

-formen unter Verwendung von Detergentien und Micellen gezielt eingestellt werden können. Im Fall von Hybridsystemen kann dieser Einfluss am besten durch Untersuchung der Feststoffbildung unter Verwendung von Charge-Transfer-Komplexen erhellt werden. Es ist bekannt, dass Terthiophen und 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) derartige Komplexe bilden.<sup>[78]</sup> Wie in Schema 19 gezeigt ist, reagiert Bis(trimethoxysilyl)terthiophen **H** mit TCNQ zu dem Charge-Transfer-Komplex **I**.<sup>[23c]</sup> Durch Cohydrolyse mit Si(OMe)<sub>4</sub> entsteht der Feststoff **J**, der nur eine geringe spezifische Oberfläche (6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) sowie eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich und eine höhere Leitfähigkeit als **I** aufweist (10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup> statt 10<sup>-10</sup> cm<sup>-1</sup>). Das Absorptionsspektrum belegt, dass auch im Feststoff der Charge-Transfer-Komplex vorliegt. Wäscht man mit Diethylether/Aceton, erhält man den Feststoff **K**, dessen Leitfähigkeit geringer ist und dessen Absorptionsspektrum keine Bande aufweist, was belegt, dass der Charge-Transfer-Komplex zerstört worden ist.<sup>[23c]</sup> Dieses Experiment verdeutlicht, wie schwach die Wechselwirkung ist. Am wichtigsten ist allerdings der Vergleich der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen von **J** und **K** (6 bzw. 9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) mit dem Wert von 566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, der beim Feststoff **K'** festgestellt wurde. Dieser wurde durch hydrolytische Polykondensation ohne TCNQ und unter den experimentellen Bedingungen erhalten, die zur Synthese von **J** verwendet wurden. Die Feststoffe **K** und **K'** weisen dieselben IR- und

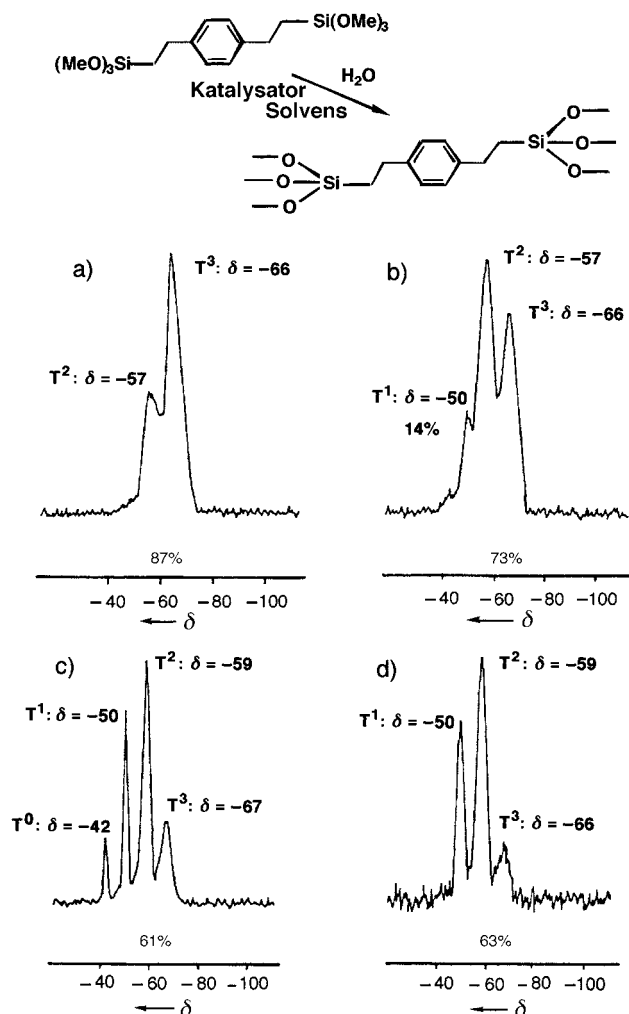


Abbildung 9.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren, die den Einfluss der kinetischen Parameter auf das Verhältnis der an den Siliciumzentren durch Polykondensation umgesetzten Gruppen zeigen: a) THF/ $n\text{Bu}_4\text{F}$ ; b) THF/ $\text{NH}_4\text{F}$ ; c) MeOH/ $n\text{Bu}_4\text{F}$ ; d) MeOH/ $\text{NH}_4\text{F}$ .

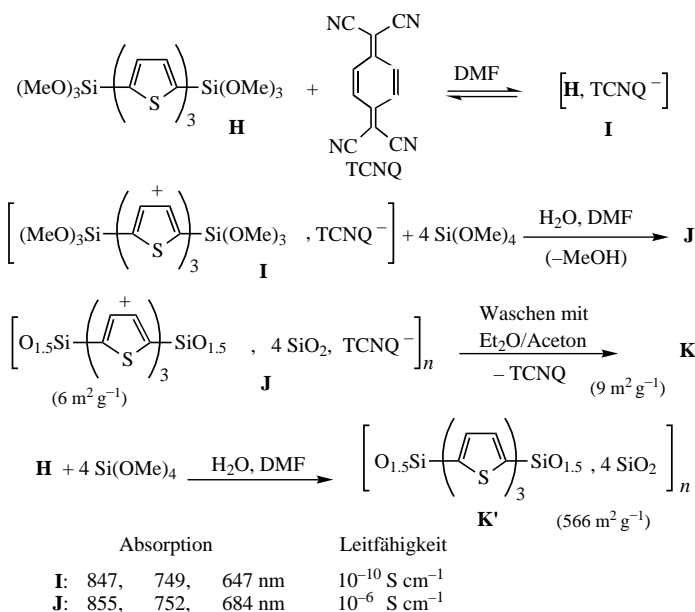
NMR-Charakteristika auf, sind aber hinsichtlich ihrer Texturen sehr unterschiedliche Materialien.

Diese Experimente legen alle den Schluss nahe, dass die Bildung der Feststoffe durch die Kinetik unterschiedlicher chemischer Reaktionen bestimmt wird: Polymerisation, Polykondensation sowie Bildung und Abbau von Kolloiden. Die Texturen der Feststoffe könnten daher die Ergebnisse sehr komplexer, kinetisch kontrollierter Reaktionen sein, bei denen alle experimentellen Parameter eine Rolle spielen. Die Texturen können bei sorgfältiger Einhaltung der Reaktionsbedingungen reproduziert werden, und es ist möglich, dieselben spezifischen Oberflächen und Porositäten zu erhalten, wenn die Synthesen unter genau denselben Reaktionsbedingungen wiederholt werden. Dabei muss die Herstellung mit derselben Präzision durchgeführt werden wie physikalisch-chemische Experimente. Die Reinheit des Solvens (Wasser ist ein Reagens), die Reinheit sowie die Konzentration des Katalysators und der Reagentien (einschließlich Wasser), die Temperatur, die Mischweise sowie die Rührmethode (Rühren unter Ultraschall führt zu anderen Texturen) können sämtlich einen Einfluss auf die Textur haben und diese daher verändern. Reproduzierbarkeit kann immer erreicht werden, eine Vorhersagbarkeit ist aber nicht immer gewährleistet. Bis heute ist nur sehr wenig über die genauen Mechanismen der Polykondensationen (erste Schritte) sowie die Aggregation der Kolloide (Gelierung) bekannt. Von Oxidsynthesen durch Sol-Gel-Prozesse erwartet man instabile Feststoffe.<sup>[43]</sup> Das Konzept kinetisch kontrollierter Synthesen von Feststoffen ist nützlicher, da so die Texturen der Feststoffe experimentell über viele verschiedene Größen beeinflusst werden können: Alle zuvor genannten, die Abläufe der kinetischen Reaktionen bestimmenden Parameter können zur Kontrolle der entstehenden Textur verwendet werden.

## 7. Kurzreichweitige Ordnung im Feststoff

### 7.1. Allgemeines

Alle bisher beschriebenen nanostrukturierten Materialien sind den Röntgenpulverdiagrammen zufolge amorph, denn diese ähneln denen von amorphem  $\text{SiO}_2$ . Röntgenbeugungsmuster können allerdings nur von Feststoffen mit langreichweitiger Ordnung erhalten werden. Mit klassischen Röntgenbeugungsuntersuchungen lassen sich daher nur langreichweitig geordnete Systeme untersuchen. Heute kann man Feststoffe auf molekularer Ebene mit mehreren Methoden untersuchen (Feststoff-NMR-Spektroskopie, Röntgenabsorptionsuntersuchungen, XANES- und EXAFS-Spektroskopie). Es gibt keine allgemein anwendbare physikalische Methode, die die Untersuchungen kurzreichweitiger Ordnung in Feststoffen ermöglicht. Nur mit der Röntgenkleinwinkelstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) gelingt dies. Bislang wurde diese Methode aber hauptsächlich zur Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften von Materialien verwendet.



Schema 19. Einfluss des Charge-Transfer-Komplexes [Terthiophen · TCNQ] auf die Feststoffbildung.

## 7.2. Einfluss der molekularen Struktur auf die Ordnung des Feststoffs

Im Fall von zweifach trialkoxysilylierten Baueinheiten, die zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien verwendet wurden, haben erste Untersuchungen ergeben, dass die Molekülgeometrie sehr bedeutend zur Steuerung der Feststoffordnung ist. Zwei Beispiele seien erwähnt: Beim ersten Beispiel geht es um die TOF-SIMS-Analysenergebnisse von Vorstufen mit zwei  $\text{Si}(\text{OR})_3$ -Gruppen. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde, reagieren die monosilylierten Vorstufen  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  zu Feststoffen, in denen sich die R-Gruppen hauptsächlich an der Oberfläche befinden, wie durch TOF-SIMS anhand von aus R gebildeten Fragmenten belegt wurde.<sup>[60a]</sup> Bei zweifach silylierten Systemen können die Fragmente, die sich aus der organischen Einheit gebildet haben, nur in einigen Fällen nachgewiesen werden. In Tabelle 5 sind die mit den drei Feststoffen **L'**, **D'** und **M'** erhaltenen Ergebnisse gezeigt.<sup>[60b]</sup>

Der Tabelle 5 kann entnommen werden, dass bei jedem hier beschriebenen Fall die organischen Einheiten in den

Tabelle 5. Fragmentionen in den TOF-SIMS-Spektren von **L'**, **D'** und **M'**.

	Xerogel	Ionen
<b>L'</b>	$\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}_{1.5}$	<b>45</b> ( $\text{SiOH}$ ) <sup>+</sup> , <b>59</b> ( $\text{SiOCH}_3$ ) <sup>+</sup>
<b>D'</b>	$\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{1.5}$	<b>77</b> ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sup>+</sup> , <b>91</b> ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) <sup>+</sup>
<b>M'</b>	$\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}-\text{SiO}_{1.5}$	<b>45</b> ( $\text{SiOH}$ ) <sup>+</sup>

Feststoffen anders angeordnet sind. Den TOF-SIMS-Spektren von **L'** und **M'** zufolge sind keine Fragmente vorhanden, die aus den an die Siliciumzentren gebundenen Gruppen hervorgegangen sein könnten, was darauf hinweist, dass sich die Einheiten in diesen Feststoffen im Inneren befinden. Bei **M'** lässt sich dies elektrochemisch nachweisen.<sup>[73]</sup> Das Cyclovoltammogramm von **M'** ist für einen diffusionskontrollierten Ladungsübergang charakteristisch: Das Anodensignal ist linear proportional zur Quadratwurzel der Durchfahrgegeschwindigkeit (Abbildung 10).

Beim zweiten Beispiel werden **L'** und **D'** verglichen: Die beiden Vorstufen **L** und **D** sind einander sehr ähnlich, die unter den sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Feststoffe **L'** und **D'** hingegen unterscheiden sich völlig. Wie in Schema 20 gezeigt ist, weisen sie sehr unterschiedliche Eigenschaften auf.<sup>[64]</sup>

**L'** ist ein hydrophiler Feststoff mit hoher spezifischer Oberfläche ( $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), und das SIMS-Spektrum enthält kein aus  $\text{C}_6\text{H}_4$  entstandenes Fragment. Nur  $\text{SiOH}$ -Fragmente ließen sich nachweisen. Interessant ist, dass **L'** in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein der organischen Gruppen im Inneren des Feststoffs nicht mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  reagiert.

Im Gegensatz dazu ist **D'** ein hydrophobes Harz mit einer sehr kleinen spezifischen Oberfläche. Durch TOF-SIMS

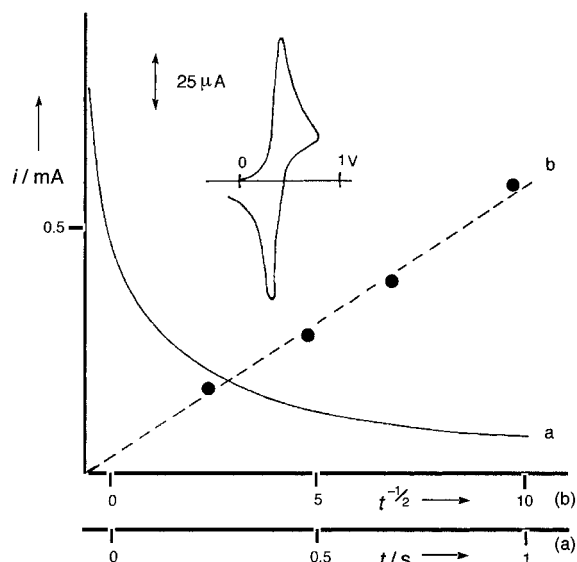
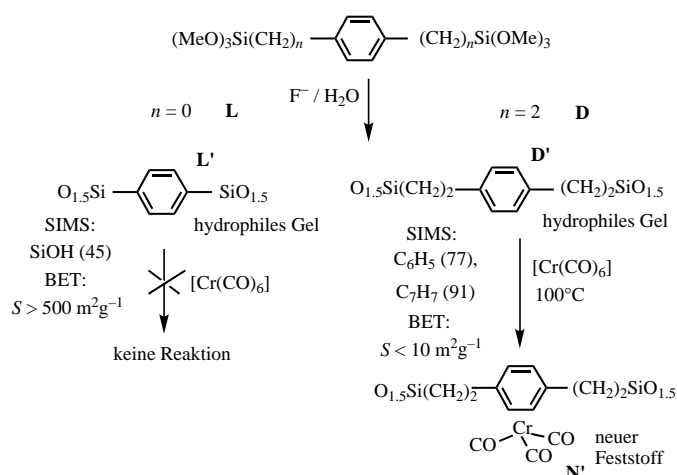


Abbildung 10. Typische Chronoamperometrie- und lineare Cottrell-Kurven eines unter Verwendung einer zweifach silylierten Ferrocenvorstufe hergestellten Gels: a) Strom(*i*)-Zeit(*t*)-Kurve; b) Auftragung *i* gegen  $t^{-1/2}$ .



Schema 20. Reaktionen von Gelen, die zweifach silylierte Phenylengruppen enthalten.

lassen sich Fragmente mit Phenyl- und Benzyleinheiten nachweisen, nicht aber die  $\text{SiOH}$ -Gruppe.<sup>[60b]</sup> Diesen Ergebnissen zufolge sollten sich die organischen Gruppen an der Oberfläche des Feststoffs befinden. Die Reaktivität stimmt mit dieser Vermutung gut überein, denn die Reaktion mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  liefert in guten Ausbeuten den Feststoff **N'**, in dem die meisten aromatischen Gruppen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten komplexiert sind: So leicht ist die Komplexierung nur, wenn die aromatischen Einheiten zugänglich sind.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen sehr gut den großen Einfluss, die die organische Einheit bei der Feststoffsynthese unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen auf die Struktur des Materials ausübt. Die steife Vorstufe **L** führt zum Feststoff **L'**, der sich völlig vom Feststoff **D'** unterscheidet, der durch Polykondensation des flexibleren **D** erhalten wurde.

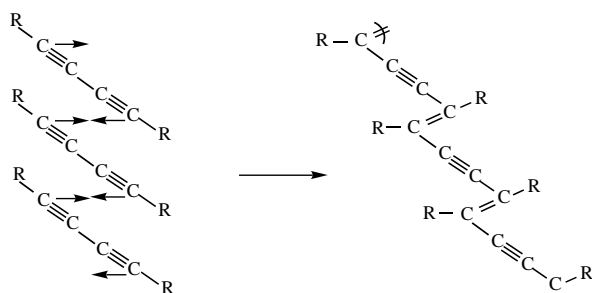


### 7.3. Chemische Nachweise der kurzreichweitigen Ordnung in nanostrukturierten Materialien

Wegen des Mangels an physikalischen Methoden wird zum Nachweis kurzreichweitiger Ordnungen in amorphen nanostrukturierten Materialien die chemische Reaktivität der organischen Komponente von Hybridfeststoffen genutzt. Die organischen Einheiten können für selektive/spezifische Wechselwirkungen genutzt werden, die sich leicht spektroskopisch nachweisen und unter gut definierten Bedingungen induzieren lassen.

#### 7.3.1. Nachweis der Quervernetzung von Dieneinheiten

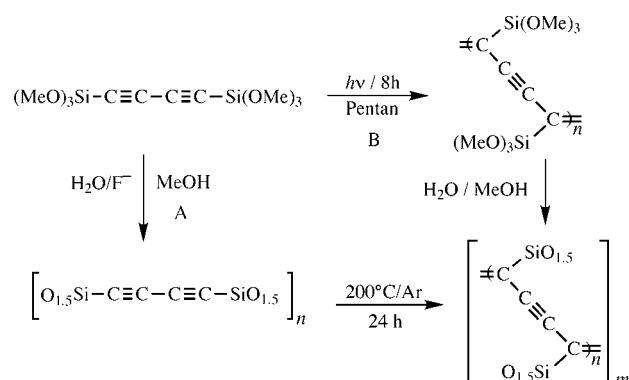
Wie in Abschnitt 3.2 ausgeführt wurde, polymerisieren Diene topochemisch über 1,4-Additionen zu Eninen.<sup>[29, 30, 69b]</sup> Bei dieser Reaktion müssen die  $C\equiv C-C\equiv C$ -Einheiten parallel zueinander vorliegen (Schema 21).<sup>[32]</sup>



Schema 21. Topochemische Polymerisation von Diacetyleneinheiten.

Ein Diacetyleneinheiten enthaltendes Gel wurde aus 1,4-Bis(trimethoxysilyl)buta-1,3-diin ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 79.4, 87.8$  ( $C\equiv C-C\equiv C$ ); IR:  $\tilde{\nu} = 2202, 2091\text{ cm}^{-1}$ ; Schema 22) hergestellt. Beim Erwärmen auf  $200^\circ\text{C}$  unter Argon bilden sich Enine, und die so erhaltene Quervernetzung wurde spektroskopisch nachgewiesen ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 133$ ;  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -74$ ; IR:  $\tilde{\nu} = 2169\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[69b]</sup> Die gleichen spektroskopischen Merkmale treten unabhängig davon auf, ob die Gelierung vor der Quervernetzung (Weg A) oder durch Bestrahlen vor der Gelierung induziert wird (Weg B).

Man kann diese Polymerisation mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Quervernetzung der Polymere

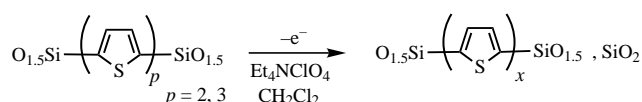


Schema 22. Synthese von Gelen mit Bisacetyleneinheiten.

$[-\text{SiR}_2-C\equiv C-C\equiv C-]_n$  vergleichen. In diesem Fall hängt der Verlauf der DTA-Kurve stark von der Ordnung im Feststoff ab.<sup>[29, 30]</sup> Bei  $200^\circ\text{C}$  tritt ein scharfes Signal für das halbkristalline  $\text{SiMe}_2$ -haltige Polymer **C1** auf und bei  $350^\circ\text{C}$  ein breites für das amorphe  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -haltige Polymer (siehe Schema 5). Im Fall von Gelen setzt die Quervernetzung bei niedrigeren Temperaturen ein, und die DTA-Signale der exothermen Übergänge liegen zwischen  $100$  und  $450^\circ\text{C}$  mit einem Maximum bei etwa  $250^\circ\text{C}$ . Die Diinfragmente reagieren bei recht geringen Temperaturen im amorphen Gel leicht miteinander, was auf die günstige Anordnung der Dieneinheiten hinweist. Mehrere Diacetyleneinheiten müssen im Feststoff derart ausgerichtet sein, damit die Eninbildung abläuft. Da die Polykondensationen an den Siliciumzentren hauptsächlich an  $\text{T}^2$ -Zentren ( $\text{C}-\text{Si}(\text{OSi})_2\text{OR}$ ) ablaufen und keine  $\text{T}^0$ -artigen ( $\text{C}-\text{Si}(\text{OR})_3$ ) im Feststoff nachweisbar sind, können sich die organischen Einheiten im Feststoff nicht bewegen. Diesen Ergebnissen zufolge liegen in den nanostrukturierten Materialien kurzreichweitige Ordnungen vor, die die Reaktionen zwischen den organischen Einheiten ermöglichen.

#### 7.3.2. Polymerisation von Thiopheneinheiten im Feststoff

Polythiophene werden durch Elektropolymerisation erhalten,<sup>[79]</sup> und es ließ sich zeigen, dass silylierte Thiophene sehr effiziente Vorstufen für derartige Polymerisationen sind, wobei Polymere entstehen, in denen die Thiopheneinheiten hauptsächlich über die  $\alpha$ -Positionen aneinander gebunden sind.<sup>[28a, 80-83]</sup> Gele, die zweifach silylierte Mono-, Bis- und Terthiophene enthalten, sind hergestellt worden.  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren zufolge bleiben die Strukturen der Vorstufen im Feststoff intakt, die Silicium-Thiophen-Bindungen bleiben erhalten. Die elektrochemische Oxidation der als Filme abgeschiedenen Gele an Elektroden führt zur schnellen Polymerisation der Thiopheneinheiten in der Hybridmatrix<sup>[23c]</sup> (Schema 23).



Schema 23. Elektropolymerisation von Gelen, die silylierte Thiophene enthalten.

Auch durch chemische Oxidation mit  $\text{FeCl}_3$  als Oxidationsmittel kann diese Reaktion durchgeführt werden. Die in situ auf diese beiden Weisen gebildeten Polythiophene können nicht vom Feststoff getrennt werden; sie wurden Raman- ( $\tilde{\nu} = 1458, 1220, 1171, 1047, 700, 682, 652\text{ cm}^{-1}$ ) UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[23c]</sup>

Da die Polymerisationen an zweifach silylierten Einheiten ablaufen, sind die Endgruppen des erhaltenen Polythiophens auf beiden Seiten  $\text{SiO}_{1.5}$ -Gruppen. Deshalb können die Polymere nicht vom  $\text{SiO}_2$  abgetrennt und demzufolge kann auch der Polymerisationsgrad nicht bestimmt werden.

Die schnelle Polymerisation tritt somit im Gel ein, in dem die Mobilität der Thiopheneinheiten stark herabgesetzt ist, sodass höchstwahrscheinlich eine kurz- bis mittelreichweitige Ordnung im Feststoff vorliegt. Dies belegt auch der Poly-

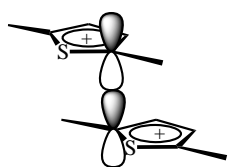


Abbildung 11. Stereoelektronische Anforderungen an die Polymerisation.

merisationsmechanismus: Es ist bekannt, dass die oxidative Elektropolymerisation durch Kupplung von zwei Radikalkationen abläuft,<sup>[23c, 82, 83]</sup> die erhebliche stereoelektronische Anforderungen stellt (Abbildung 11). Die beiden Thiopheneinheiten müssen räumlich eng benachbart und parallel angeordnet sein.

Demzufolge deutet die beobachtete Polymerisation im quervernetzten nanostrukturierten Material auf das Vorliegen einer mittlereichweitigen Ordnung der Thiopheneinheiten im Feststoff hin.

## 8. Kontrolle der Porosität in Silicamaterial durch organische Template

### 8.1. Allgemeines

Molekulares Prägen ist ein für die Organische Chemie interessantes Gebiet,<sup>[66, 84, 85]</sup> da dies bei Feststoffen interessante Möglichkeiten für katalytische Anwendungen und hochselektive Trennungen eröffnen könnte. Die größten Schwierigkeiten sind das Auffinden verlässlicher Methoden zum Aufbau eines Feststoffs um ein Molekül (oder eine Gruppe von Molekülen), ohne die Geometrie zu ändern, sowie zur Entwicklung hochselektiver Methoden, die die Entfernung der molekularen Einheit ermöglichen, ohne dass eine Reorganisation des Feststoffnetzes erfolgt.

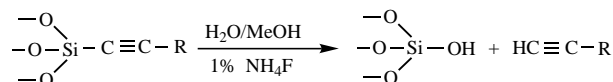
Die Kontrolle der Porosität in Silicamaterialien über organische Molekültemplate ist ein damit verbundenes Problem. Es wurden viele Versuche zur kontrollierten Einstellung der Porengrößenverteilung in aus Sol-Gel-Verfahren erhaltenen Silicamaterialien gemacht.<sup>[86]</sup> Im Allgemeinen stellt man einen Hybridfeststoff durch Einführen eines organischen Templates, darunter auch Micellen, her und eliminiert dann die organische Komponente durch Oxidation (opfernde Synthese).<sup>[86–88]</sup> Die verwendeten Feststoffe sind zumeist Nanocomposite. Allerdings wurden auch einige nanostrukturierte Materialien untersucht, und mit diesen Methoden wurden mehrere enge Porengrößenverteilungen erhalten.<sup>[84, 85]</sup>

Bei unseren Untersuchungen zu Hybridmaterialien versuchten wir, sanfte chemische Methoden zu entwickeln, die die Eliminierung der organischen Einheiten aus dem nanostrukturierten Material ermöglichen.<sup>[69]</sup> Die Ziele des Projekts waren: 1) das Auffinden von Alternativen zu den genannten opfernden Synthesen, bei denen die organische Komponente unter Verwendung milder Bedingungen zurückerhalten werden kann, 2) der Vergleich der Porositäten, die durch Oxidationen erhalten wurden, mit denen, die durch chemische Eliminierungen entstanden, 3) die Berücksichtigung molekularer Baueinheiten als Vorstufen, die steife und gut definierte Strukturen (linear, planar oder kugelförmig) sowie geeignete Größen (eine exakte Pass-

form) aufweisen, um einen direkteren Vergleich zwischen Porengrößen und Molekülgröße zu ermöglichen, 4) der Vergleich von durch thermische und chemische Eliminierungen erhaltenen porösen Materialien mit solchen, die durch Verwendung molekularer Vorstufen mit flexibleren organischen Einheiten entstehen.

### 8.2. Selektive chemische Spaltung

In vorangegangenen Arbeiten<sup>[69a]</sup> beschrieben wir Methoden zur Spaltung von Si–C≡C-Einfachbindungen unter milden Bedingungen unter Verwendung von NH<sub>4</sub>F als Katalysator und H<sub>2</sub>O als Reaktant (Schema 24). Diese katalytischen

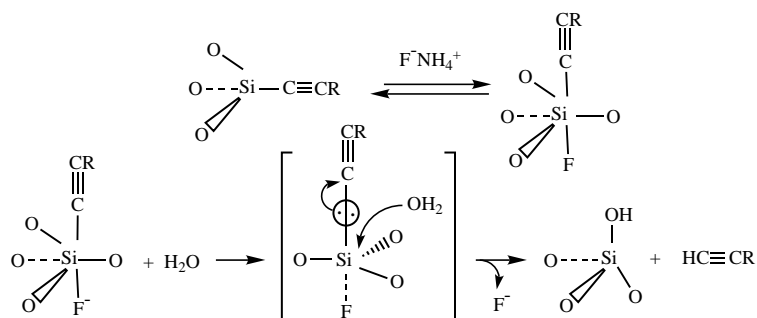


Schema 24. Milde, katalytische Spaltung von Si–C≡C-Einfachbindungen.

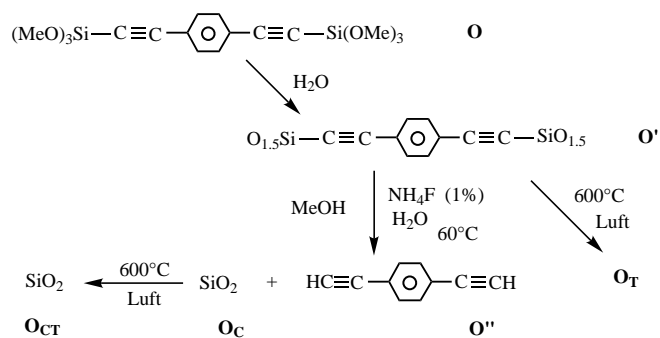
Bedingungen entsprechen einer nucleophilen Aktivierung durch F<sup>−</sup> für eine nucleophile Substitution am Siliciumzentrum. Bei diesem gut beschriebenen Verfahren<sup>[91]</sup> (Schema 25) koordiniert F<sup>−</sup> reversibel ein Siliciumzentrum, wodurch dieses fünffach koordiniert ist und die negative Ladung über die an das Siliciumzentrum gebundenen Substituenten delokalisiert wird. Im zweiten Schritt wird die Si–C-Bindung durch nucleophilen Angriff von H<sub>2</sub>O am Siliciumzentrum gespalten, wobei ein sechsfach koordiniertes Intermediat entsteht, das zu SiOH- und HC≡CR-Einheiten reagiert.

Diese selektive Spaltung wurde mit dem einfachsten steifen Hybrid durchgeführt (Schema 26): Die Vorstufe **O**, die zwei Ethinylgruppen enthält, reagiert bei einer Hydrolyse ohne Verwendung eines Katalysators zu festem **O'**. Setzt man **O'** mit NH<sub>4</sub>F in Gegenwart von H<sub>2</sub>O/MeOH bei 60 °C um, werden die Si–C-Bindungen gespalten, und nahezu quantitativ erhält man **O''** aus **O'**, wobei das templathaltige SiO<sub>2</sub>-Material **O<sub>C</sub>** entsteht.<sup>[84]</sup>

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **O<sub>C</sub>** sind keine der Vorstufe **O** zuzuordnenden Signale, sondern nur die <sup>13</sup>C-Signale von nichthydrolysierten OCH<sub>3</sub>-Gruppen enthalten. Beim Erwärmen von **O<sub>C</sub>** auf 600 °C an der Luft entsteht **O<sub>CT</sub>**. Dieses Silicamaterial enthält keinen Kohlenstoff (weniger als 0.2 %). Auch das Silicamaterial **O<sub>T</sub>**, das ebenfalls keinen Kohlenstoff enthält, kann durch Erwärmen (600 °C an der Luft) des Hybrids **O'** erhalten werden.



Schema 25. Mechanismus der durch F<sup>−</sup> nucleophil katalysierten Spaltung der Si–C≡C-Einfachbindung.



Schema 26. Selektive und quantitative Spaltung der Si–C≡C-Einfachbindung: **O<sub>T</sub>** = aus **O** durch thermische Umsetzung erhaltenes SiO<sub>2</sub>; **O<sub>C</sub>** = aus **O** durch chemische Umsetzung erhaltenes SiO<sub>2</sub>; **O<sub>CT</sub>** = aus **O** durch chemische und anschließende thermische Umsetzung erhaltenes SiO<sub>2</sub>.

### 8.3. Untersuchung der nanostrukturierten Materialien

Unter Verwendung molekularer Baueinheiten hergestellte nanostrukturierte Materialien, die gut definierte Größen und Strukturen aufweisen, wurden untersucht und mit flexibleren Systemen verglichen. Alle Feststoffe wurden aus den molekularen Vorstufen durch Hydrolyse ohne Katalysator erhalten. Aufgeführt sind sie in Schema 27.<sup>[66]</sup>

### 8.4. Ergebnisse

Schema 26 zeigt, dass je nach Umsetzung aus **O** drei verschiedene Arten von Silicamaterialien erhältlich sind: **O<sub>T</sub>** (thermische Umsetzung), **O<sub>C</sub>** (chemische Umsetzung) und **O<sub>CT</sub>** (chemische und anschließend thermische Umsetzung). Dieselben Umsetzungen wurden mit den meisten in Schema 27 aufgeführten Feststoffen durchgeführt.

Bei den durch chemische Umsetzungen erhaltenen Silicamaterialien wurden zunächst die spezifischen Oberflächen untersucht. In allen untersuchten Fällen führt die Eliminierung der organischen Komponente zu einer drastischen Zunahme der Porosität (Tabelle 6).

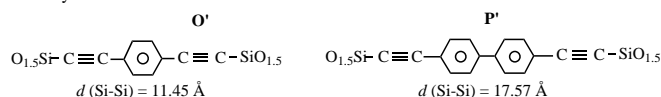
Betrachten wir die in Schema 26 aufgeführten Ergebnisse.<sup>[84]</sup> Abbildung 12 zeigt die Porengrößenverteilungen dieser Materialien. Offensichtlich gibt es einen großen Unterschied zwischen **O<sub>T</sub>** einerseits und **O<sub>C</sub>** sowie **O<sub>CT</sub>** andererseits. Das Silicamaterial **O<sub>T</sub>** weist eine Porengrößenverteilung auf, die zwischen 90 Å und der Größe von Mikroporen liegt (< 20 Å). Die Porengrößenverteilung von **O<sub>C</sub>** ist hingegen eng, wobei das Maximum bei 50 Å liegt. Interessanterweise weisen

Tabelle 6. Spezifische Oberflächen *S* der Hybridmaterialien vor und nach der chemischen und thermischen Umsetzung.

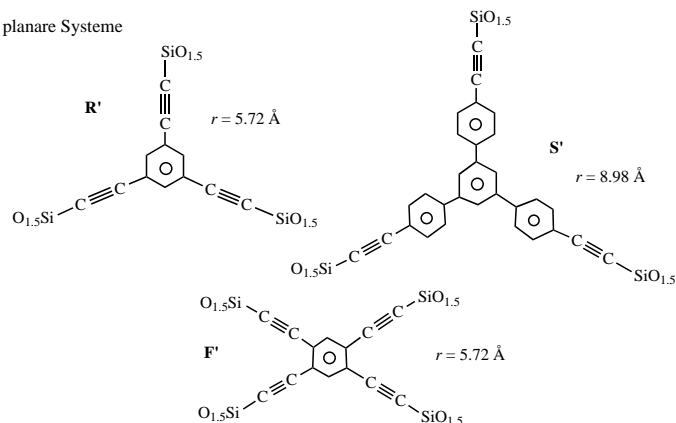
	<i>S</i> <sup>[a]</sup>	nach der chemischen Umsetzung <sup>[b]</sup>	nach der thermischen Umsetzung <sup>[c]</sup>
<b>O'</b>	19	656	480
<b>R'</b>	45	617	440
<b>S'</b>	25	736	–
<b>T'</b>	717	1090	–
<b>U'<sub>3</sub></b>	< 10	685	–
<b>U'<sub>4</sub></b>	< 10	440	345

[a] Spezifische BET-Oberfläche [m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup>]. [b] NH<sub>4</sub>F, H<sub>2</sub>O/MeOH, 60 °C. [c] 600 °C an der Luft.

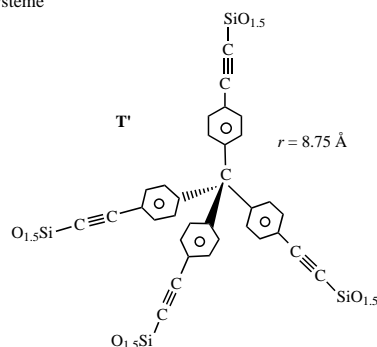
#### lineare Systeme



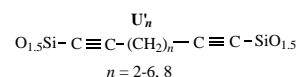
#### planare Systeme



#### globuläre Systeme



#### flexible Systeme



Schema 27. Synthetisierte und zum Entfernen des organischen Teils entsprechend nachbehandelte Bisacetylenhybridmaterialien.

sowohl **O<sub>C</sub>** als auch **O<sub>CT</sub>** (nach der thermischen Umsetzung von **O<sub>C</sub>** bei 600 °C an der Luft) nahezu gleiche Texturen auf (BET-Oberfläche, Porenvolumen). Die Porengrößenverteilung von **O<sub>CT</sub>** ist ebenfalls eng (46 Å).

Diese starke Ähnlichkeit zwischen **O<sub>C</sub>** und **O<sub>CT</sub>** wird durch SAXS-Daten erhärtet. Diese Technik ermöglicht den direkten Vergleich der beiden Feststoffe, die dasselbe Beugungsdiagramm aufweisen. Diese Daten sind völlig von denen verschieden, die von **O<sub>T</sub>** erhalten wurden, das über die Pyrolyseroute hergestellt wurde (Abbildung 13). Die Ergebnisse sind mit den BET-Ergebnissen in Einklang.<sup>[84]</sup>

Die Auswertung der SAXS-Daten<sup>[89]</sup> von **O<sub>C</sub>** und **O<sub>CT</sub>** legen den Schluss nahe, dass beide Silicamaterialien das Porod-Gesetz erfüllen (eine  $q^{-4}$ -Steigung für die lineare Korrelation zwischen  $\ln(qi)$  und  $q^2$ <sup>[90]</sup>), wobei es eine eindeutige Elektronendichte zwischen dem festen Silicamaterial und dem Raum der Pore gibt. Dieser Befund ist ein Beleg für eine glatte Oberfläche ohne raue Stellen und eine homogene

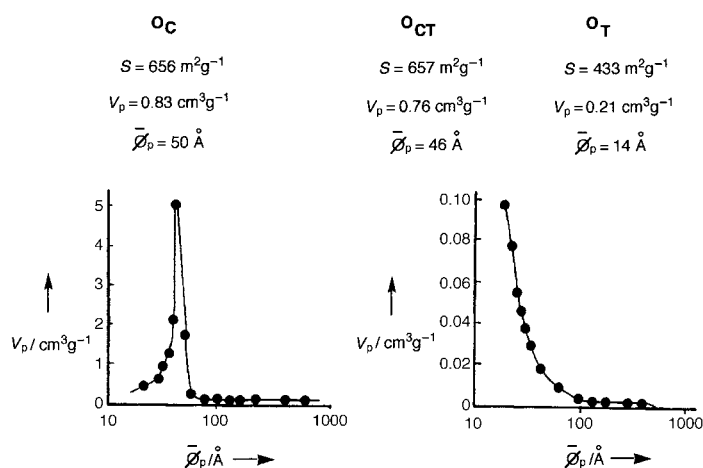


Abbildung 12. Texturuntersuchungen der aus dem nanostrukturierten Hybrid L erhaltenen Silicamaterialien. Vergleich der thermischen und chemischen Umsetzungen.  $S$  = Oberfläche;  $V_p$  = Porenvolumen;  $\bar{D}_p$  = mittlerer Porendurchmesser.

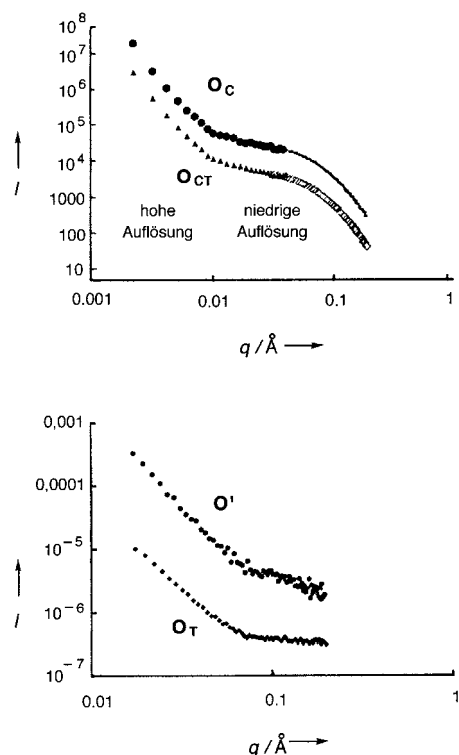


Abbildung 13. Röntgenkleinwinkelbeugungsmuster der Feststoffe  $O_C$ ,  $O_{CT}$  und  $O_T$  (logarithmische Auftragung der Intensität  $I$  (in willkürlichen Einheiten) gegen den Streuvektor  $q$ ).

Geometrie der Poren. Somit können diese Texturen als verlängerte Zylinder angesehen werden. Eine bimodale Verteilung der Porengrößen ( $(42 \pm 2)$  und  $(32 \pm 2)$  Å) kann für  $O_C$  und  $O_{CT}$  berechnet werden. Der Wert von 42 Å lässt sich anhand des Vergleichs mit den BET-Werten der Porosität zuordnen (50 Å für  $O_C$  und 46 Å für  $O_{CT}$ ). Es überrascht nicht, dass mit SAXS-Daten andere Ergebnisse erhalten werden als mit BET-Daten. Beim SAXS-Experiment steht die Porosität im Vordergrund, während die BET-Untersuchung Informationen über das zugängliche Porenvolumen liefert,

nicht aber ein direktes Maß für die Porengröße. Der Gesamtwert von 32 Å könnte der von Poren umgebenen Festphase zugeordnet werden.<sup>[84]</sup> TEM-Aufnahmen erhärten diese Deutung (Abbildung 14).

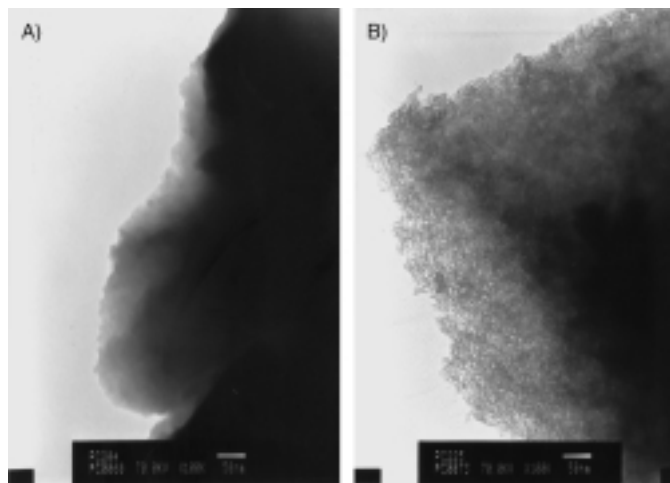


Abbildung 14. TEM-Aufnahmen des Hybridmaterials (A) und von  $O_{CT}$  (B).

Wie erwartet weisen die SAXS-Daten von  $O_T$  völlig andere Merkmale auf: Es liegt ein  $q^{-3.2}$ -Potenzgesetz vor, was auf das Vorhandensein einer fraktalen oder einer buschartigen Oberfläche ohne irgendwelche Regelmäßigkeiten oder eine definierte Geometrie hinweisen könnte.<sup>[84]</sup>

Dieselben Experimente wurden mit den anderen in Schema 27 aufgeführten Hybridmaterialien durchgeführt. Zwei Fälle werden beschrieben: Im ersten Fall wurden die Feststoffe aus steifen Baueinheiten mit genauen Größen und Strukturen erhalten ( $O$  bis  $T$ ). Dabei ähneln die erhaltenen Ergebnisse jeweils denen mit  $O$ : Den BET-Messungen zufolge weisen sowohl die durch chemische Umsetzung erhaltenen Feststoffe (z.B.  $R_C$ ) als auch die durch postsynthetisches Erhitzen entstandenen (z.B.  $R_{CT}$ ) enge und ähnliche Porengrößenverteilungen auf. Demgegenüber ist die Porengrößenverteilung der durch direkte Pyrolyse bei 600 °C an der Luft synthetisierten Feststoffe (z.B.  $R_T$ ) breit, die erhaltenen Kurven ähneln denen von  $O$  (Tabelle 7).

Der Fall des Feststoffs  $F'$  ist eine Ausnahme. Wie im Abschnitt 5.3 beschrieben, erfolgt zwar die Abspaltung, aber das organische Molekül kann nicht vom  $SiO_2$  abgetrennt werden.

Die aus den mit den flexiblen Baueinheiten  $(MeO)_3SiC \equiv (CH_2)_n C \equiv Si(OMe)_3$   $U_n$  ( $n = 2-6, 8$ ) hergestellten Hybridmaterialien erhaltenen Silicamaterialien weisen vollständig andere Charakteristika auf.<sup>[84b, 85]</sup> Das Erhitzen führt in allen Fällen zu BET-Isothermen derselben Art, wobei eine breite Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich vorliegt ( $<15$  bis 80 Å). Diese Kurven ähneln den mit  $O'_T$  bis  $T'_T$  erhaltenen, die durch thermische Umsetzung von  $O'$  bis  $T'$  entstanden. Allerdings weisen die durch chemische Umsetzung synthetisierten Silicamaterialien  $U_{nC}$  und  $U_{nCT}$  keine so engen Porengrößenverteilungen auf wie die der Feststoffe, die mit steifen Baueinheiten hergestellt wurden. Die Werte liegen zwischen 27 Å für  $n = 2$  und 70 Å für  $n = 4$ . Die nach der

Tabelle 7. Spezifische Oberflächen  $S$  und Porenvolumen  $V_p$  der nach der chemischen und thermischen Umsetzung erhaltenen Silicamaterialien.

Ausgangs- verbindung	Silica- material	$S$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
<b>O'</b> (19)	<b>O<sub>C</sub></b> <sup>[a]</sup>	656	0.83
	<b>O<sub>CT</sub></b> <sup>[b]</sup>	657	0.76
	<b>O<sub>T</sub></b> <sup>[c]</sup>	483	0.24
<b>R'</b> (45)	<b>R<sub>C</sub></b> <sup>[a]</sup>	617	0.68
	<b>R<sub>CT</sub></b> <sup>[b]</sup>	610	0.66
	<b>R<sub>T</sub></b> <sup>[c]</sup>	440	0.20
<b>S'</b> (25)	<b>S<sub>C</sub></b> <sup>[a]</sup>	736	1.1
	<b>S<sub>CT</sub></b> <sup>[b]</sup>	706	1.15
	<b>S<sub>T</sub></b> <sup>[c]</sup>	–	–
<b>T'</b> (717)	<b>T<sub>C</sub></b> <sup>[a]</sup>	1090	1.05
	<b>T<sub>CT</sub></b> <sup>[b]</sup>	1070	0.9
	<b>T<sub>T</sub></b> <sup>[c]</sup>	–	–

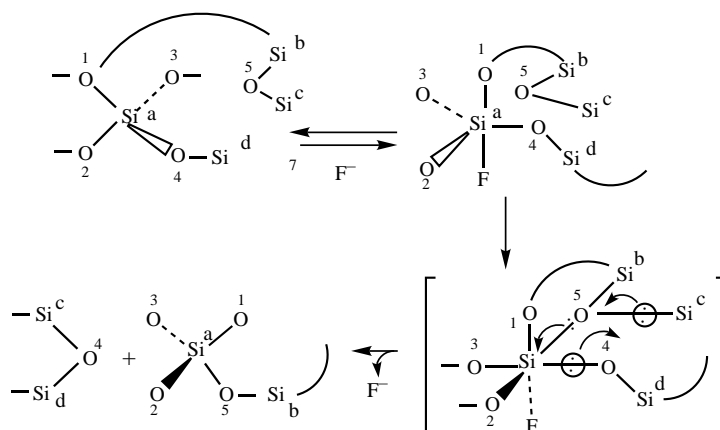
[a] Chemische Umsetzung. [b] Nacheinander durchgeführte chemische und thermische Umsetzung (600 °C an der Luft). [c] Direkte thermische Umsetzung bei 600 °C an der Luft.

chemischen Umsetzung von **U'** erhaltenen SAXS-Daten<sup>[85]</sup> erfüllen das Porod-Gesetz, wobei eine eindeutige Elektronendichte zwischen dem festen Silicamaterial und der Pore festgestellt wurde. Weiterhin kann diesen Daten entnommen werden, dass die Poren verlängerte Zylinder mit Durchmessern von  $(64 \pm 2)$  Å sind. Dieser Wert liegt nahe der Obergrenze der mit BET-Messungen nachweisbaren Größen (70 Å).

In allen Fällen wird durch die gute Übereinstimmung von BET- und SAXS-Ergebnissen bekräftigt, dass in den Porositätsuntersuchungen keine Artefakte enthalten sind. Die wesentlichen Feststellungen sind:

- 1) Im Fall von Vorstufen mit gut definierter Größe und steifer Struktur gibt es einen großen Unterschied: Enge Porengrößenverteilungen werden durch chemische Eliminierungen erhalten, breitere hingegen durch die Eliminierung durch Oxidation an der Luft (opfernde Synthese).
- 2) Auch der Hinweis auf die große Ähnlichkeit aller Porositätsdispersionskurven, die nach der thermischen Behandlung erhalten wurden, ist interessant. Alle diese Kurven sind mehr oder weniger gleich, unabhängig von der Art der verwendeten Vorstufe, deren Steifheit oder Flexibilität sowie ihrer Größe und Struktur. Diese Ergebnisse sowie die breitere Porengrößenverteilung legen den Schluss nahe, dass die thermische Umwandlung nicht zum molekularen Prägen genutzt werden kann. Die Struktur des Silicanetzes korreliert nicht mit der molekularen Struktur, hängt aber sicher von der thermischen Umlagerung des SiO<sub>2</sub> ab.
- 3) Die Struktur der Vorstufe ist ebenfalls von Bedeutung, da nur steife organische Komponenten enge Porengrößenverteilungen ergeben, unabhängig von deren Strukturen (linear, planar oder kugelförmig). Flexible führen zu breiteren Porengrößenverteilungen mit einem Maximum.
- 4) Obwohl steife Vorstufen zu einer engen Porengrößenverteilung führen, besteht eine große Diskrepanz zwischen den Porengrößen und den Größen der organischen Einheiten. Die erhaltenen Poren sind in allen Fällen größer als die Moleküle, die zur Herstellung der Baueinheit verwendet wurden.

Eine mögliche Erklärung könnte die Überlagerung zweier Einflüsse sein. Der eine ist die mögliche kurzreichweitige Ordnung im Feststoff, die während der hydrolytischen Polykondensation der Vorstufe auftritt und die Eliminierung von mehr als einer organischen Einheit verursachen könnte (siehe Abschnitt 7). Der andere hängt mit der Umlagerung des Feststoffnetzes zusammen, die bei der chemischen Spaltung der Si-C-Bindungen eintritt. Diese durch NH<sub>4</sub>F katalysierte chemische Reaktion wandelt RSiO<sub>1.5</sub> unter Bildung von Si-OH-Bindungen in SiO<sub>2</sub> um (Schema 24 und 25). Diese Reaktion entspricht einer Zunahme an Polykondensationen an Siliciumzentren, wie <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.<sup>[66–84a]</sup> In Konkurrenz dazu kann die Koordination von F<sup>-</sup> am Siliciumzentrum eine katalytische Umverteilung der Sauerstoffatome am Siliciumzentrum bedingen (Schema 28).



Schema 28. Durch F<sup>-</sup> katalytisch induzierte Umlagerung des Silicanetzes.

Dieser Umverteilungsprozess ermöglicht die vollständige Umlagerung des übrigen SiO<sub>2</sub> durch Bildung neuer Si-O-Bindungen und durch Spaltungen anderer. Wie in Schema 28 gezeigt ist, können bei diesem Vorgang Ketten unter Bildung von Ringen gespalten werden (oder umgekehrt), wobei die Bildung des Feststoffs eingeleitet wird. Unter diesen Umständen überrascht es nicht, dass die Poren größer sind als die verwendeten Moleküle.

All diese Experimente zeigen, dass Silicamaterialien sicherlich nicht besonders für molekulares Prägen geeignet sind, da sie eine ausgeprägte Neigung zu Umlagerungen aufweisen. Allerdings eröffnen diese Ergebnisse interessante Perspektiven hinsichtlich der katalytisch durch F<sup>-</sup> ausgelösten Umlagerung von Silicanetzen. Diese Umlagerung entspricht einer chemisch induzierten Umwandlung der Textur eines Xerogels, die über einen in der Siliciumchemie etablierten Mechanismus verläuft. Die am Siliciumzentrum durch nucleophile Aktivierung induzierte Umverteilung ist ein gut beschriebener Prozess.<sup>[91]</sup>

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden einige Perspektiven vorgestellt, die die Molekülchemie auf dem Gebiet der Materialwissenschaft-

ten hat. Der Zugang zu SiC ist ein schönes Beispiel für die hohe Flexibilität der Molekülchemie. Das Yajima-Verfahren war das erste, das Zugang zu einer Keramik mit guten thermomechanischen Eigenschaften auf rheologisch kontrollierte Weise ermöglichte, wobei Filme, Fasern und Matrices hergestellt werden konnten. Die Adaptierbarkeit der Molekülchemie hat neue Wege zu neuen katalytischen Verfahren, neuartigen Vorstufen und sogar zu einem Eintopfverfahren eröffnet.

Die Kombination der Molekülchemie mit den vielen Möglichkeiten der „sanften Chemie“ ermöglicht den Zugang zu völlig neuen Forschungsgebieten der Materialherstellung. Dies beruht auf der sehr hohen Flexibilität der Polymerisation des anorganischen Materials, die leicht adaptiert und mit der Organischen Chemie kombiniert werden kann. Diese Methode der Materialsynthese ist die natürliche Verbindung zwischen der Molekül- und der Festkörperchemie. Es gibt sehr viele Möglichkeiten, und das Gebiet der organisch-anorganischen Materialien scheint sehr vielversprechend zu sein. Mit dem organischen Bauteil können physikalische und chemische Eigenschaften eingeführt werden. Das molekulare Prägen sowie die Chiralität in Feststoffen sind ebenfalls ein sehr interessantes, noch offenes Feld. Auch wird es möglich sein, andere Matrices als SiO<sub>2</sub> zu verwenden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften der organischen Einheit mit denen der Oxidmatrix zu verknüpfen. Künftig wird es viele Möglichkeiten geben, auch andere Feststoffen als Oxide einzusetzen, denn durch neue Polykondensationen sollten viele weitere Feststoffmatrices hergestellt werden können. Diese Art von Chemie wurde bereits anhand von Nitriden und Diimiden beschrieben.<sup>[92]</sup>

Wichtig ist der Hinweis darauf, dass die kinetische Kontrolle es ermöglicht, alle den Reaktionsablauf beeinflussende Parameter zu variieren, um die Mikrostruktur des Feststoffs genau einzustellen. Weiterhin bestehen alle genannten Ein-komponentenhybridmaterialien aus einem homogenen Netz. Interessanterweise lassen sich kurz- bis mittelreichweitige Ordnungen nachweisen. Dies ist für Molekülchemiker eine Herausforderung, die Ordnung der organischen Einheit im anorganischen Netz zu kontrollieren. Diese Kontrolle wird der erste Schritt zur gezielten Einstellung der physikalischen Eigenschaften der Materialien sein. Wegen der Möglichkeit, chemische und/oder physikalische Eigenschaften des organischen Teils und der Matrix miteinander zu verknüpfen, wird es möglich sein, Materialien mit sehr speziellen Eigenschaften herzustellen. Es handelt sich nicht um Träume, denn die Chemie, die zum Erreichen dieser Ziele nötig ist, steht bereits heute zur Verfügung.

Schließlich ist dieses Forschungsgebiet für die Molekülchemie deshalb eine große Herausforderung, weil es so viele Möglichkeiten gibt, die sich zur Herstellung von neuartigen Materialien mit erwarteten und unerwarteten Eigenschaften bieten. Es wird möglich sein, eine neuartige Festkörperchemie zu entwickeln, die auf kinetischen anstelle der üblichen thermodynamischen Verfahren beruht. Wie bereits ausgeführt wurde, ist die dazu nötige Molekülchemie im Wesentlichen bekannt. Sie muss zur Entwicklung von Mischfeststoffen, die durch Polykondensationen hergestellt werden, lediglich adaptiert werden. Eines der besonders illustrativen

der hier vorgestellten Beispiele ist der Zugang zu Nanocompositkeramiken, die nur wegen der spezifischen Bildung einer Kohlenstoffmatrix um die mineralische Vorstufe zugänglich sind.

*Ich danke meinen Mitarbeitern, die an der Entwicklung dieser Chemie beteiligt waren: B. Boury, J. Moreau und M. Enders (SiC); J. Moreau, C. Guerin, B. Henner, W. E. Douglas (leitfähige Polymere); C. Guerin, B. Henner, P. Gerbier (Keramikherstellung aus Bisalkylenen und Nanocompositkeramiken); A. Vioux, D. Leclercq, H. Mutin (Sol-Gel-Chemie); G. Cerveau, J. Moreau, C. Reye, C. Chuit (nanostrukturierte Hybridmaterialien); J. Moreau, M. Wong Chi Man, B. Boury (Silicamaterialien und Struktur organischer Template). Ebenso danke ich auch all denen, die Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt haben und im Literaturverzeichnis zitiert sind. Dank gebührt auch M. Henner für ihre Hilfe bei der Erstellung dieses Übersichtsartikels.*

Eingegangen am 8. Dezember 1999 [A316]  
Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 145, zit. Lit.
- [2] Y. Kishi, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 313, zit. Lit.
- [3] Y. Nagai, H. Matsumoto (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), EP-B 294182, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 115975].
- [4] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1054.
- [5] a) H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419.
- [6] a) P. Chini, *Inorg. Chim. Acta. Rev.* **1968**, 2, 31; b) D. Seyferth in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 14 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1976**, S. 97.
- [7] a) *Polyoxometalates; From platonic solids to anti-retroviral activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- [8] a) J. P. Majoral, A. M. Caminade, *L'Act. Chim.* **1996**, 4, 13; b) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193.
- [9] M. Verbeek, G. Winter, DE-B 2236078 **1974**, [*Chem. Abstr.* **1974**, 81, 50911].
- [10] a) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. T. Ilmura, *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2659; b) Y. Hasegawa, M. T. Ilmura, S. Yajima, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 720; c) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 893.
- [11] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 33.
- [12] L. Livage, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 9.
- [13] a) S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42, 403; a) „Sol-gel Science“: C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**; c) L. C. Klein, *Annu. Rev. Sci.* **1985**, 227; d) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33; e) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205; f) J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid. State Chem.* **1988**, 18, 259; g) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420.
- [14] a) B. Boury, L. Carpenter, R. Corriu, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 785; b) B. Boury, L. Carpenter, R. Corriu, P. Mutin, *New. J. Chem.* **1990**, 14, 535; c) B. Boury, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1991**, 10, 1457.
- [15] Neuere Arbeiten siehe: R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **1995**, 5, 260; M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1443.
- [16] C. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* **1989**, 8, 1732; E. Samuel, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1859; J. F. Harrod in *Inorganic and Organometallic*

- polymers with special properties (Hrsg.: R. M. Laine), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, S. 87, zit. Lit.
- [17] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 564.
- [18] R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1993**, *12*, 454.
- [19] R. Corriu, S. Huille, J. Moreau, *10th International Symposium on Organosilicon Chemistry* (Poznan, Polen), **1993**.
- [20] B. Boury, R. Corriu, W. E. Douglas, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 487.
- [21] R. Corriu, M. Enders, S. Huille, J. Moreau, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 15.
- [22] Siehe z.B.: a) R. Riedel, *Naturwissenschaften* **1995**, *82*, 12; b) R. Riedel, H. J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, *Nature* **1995**, *374*, 526; c) R. Riedel, W. Dressler, *Ceram. Int.* **1996**, *22*, 233; d) R. Riedel, A. Kienle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, *382*, 796.
- [23] a) P. Chichart, R. Corriu, J. Moreau, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 8; b) „Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties“: P. Chichart, R. Corriu, J. Moreau, F. Garnier, A. Yassar, *NATO ASI Ser. Ser. E* **1992**, *206*, 179; c) R. Corriu, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, C. Chorro, J. P. Lère-Porte, J. L. Sauvajol, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 640.
- [24] a) R. Corriu, W. Douglas, Z. X. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C50; b) R. Corriu, W. Douglas, Z. X. Yang, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 1563; c) R. Corriu, W. Douglas, Z. X. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 69; d) W. Douglas, D. Guy, A. K. Kar, C. Wang, *Chem. Commun.* **1998**, 2125; e) K. Boyer-Elma, F. Carré, R. Corriu, W. Douglas, *Chem. Commun.* **1995**, 725.
- [25] *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1985**.
- [26] a) J. L. Bréfort, R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, T. Kühmann, F. Garnier, A. Yassar, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500; b) R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, T. Kühmann, FR-B 26466162, **1990**.
- [27] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, T. Hatano, A. Kunai, *Organometallics* **1989**, *8*, 2741; T. J. Barton, S. Iajadi-Maghsoodi, Y. Pang, *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, *28*, 955.
- [28] a) „Silicon-containing Thiophene Oligomers and Polymers“: J. L. Sauvajol, J. P. Lère-Porte, J. J. E. Moreau in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, New York, **1997**, Kap. 14, S. 625; b) „Silicon and Germanium Containing Conductive Polymers“: M. Ishikawa, J. Oshita in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, New York, **1997**, Kap. 15, S. 685.
- [29] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, R. Fourcade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 111.
- [30] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, H. Mutin, *Organometallics* **1992**, *11*, 2507.
- [31] a) K. J. Wynne, R. W. Rice, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 297; b) D. Seyferth, G. H. Wiseman in *Science of Ceramic Chemical Processing* (Hrsg.: L. L. Hench, D. R. Ulrich), Wiley, New York, **1986**, S. 354; c) A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat, N. Choong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, *8*, 221; d) E. Bacqué, J. P. Pillot, M. Birot, J. Dunogués, P. Lapouyade, E. Bouillon, R. Pailler, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 348; e) R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1993**, *12*, 454.
- [32] V. Enkelman, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *63*, 91 (Polydiacetylene).
- [33] N. S. Choong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 126; F. K. Van Dijen, J. Pluimakers, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1989**, *5*, 385; G. T. Burns, G. J. Chandra, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *72*, 333.
- [34] a) R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1195; b) R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner in *Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials* (Hrsg.: J. F. Harrod, R. Laine), Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, S. 203; c) R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner in *Silicon Containing Polymers* (Hrsg.: R. Jones), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1995**, S. 3.
- [35] a) E. G. Kendall in *Ceramics for Advanced Technologies* (Hrsg.: J. E. Hove, W. C. Riley), Wiley, New York, **1965**; b) *Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie*, Springer, Heidelberg.
- [36] a) *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Hrsg.: L. E. Toth), Academic Press, New York, **1971**; b) S. Deevi, Z. A. Munir, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2177.
- [37] L. M. Berger, *J. Hard Mater.* **1992**, *3*, 3.
- [38] G. V. White, K. J. D. Mackenzie, I. M. Brown, M. E. Browden, J. H. Johnston, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 4294.
- [39] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 380.
- [40] G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1692.
- [41] C. L. Jackson, B. J. Bauer, A. I. Nakatani, J. D. Barnes, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 727.
- [42] a) K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1991**, *91*, 974; b) P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1905; c) R. T. Paine, J. F. Janik, M. Fan, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1225; d) R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73.
- [43] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [44] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, **1978**.
- [45] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
- [46] a) R. 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**, S. 113; b) R. K. Iler, *Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [47] a) J. Chojnowski, M. Cypryk, K. Kazmierski, K. Rozga, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *125*, 40; b) J. Sefcik, A. V. Cormick, *Catal. Today* **1997**, *35*, 205.
- [48] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721.
- [49] a) A. Vioux, D. Leclercq, *Heterog. Chem. Rev.* **1996**, *3*, 65; b) A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, *2292*; d) R. Corriu, D. Leclercq, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 245.
- [50] a) C. Sanchez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *6*; b) C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007 (Sonderheft); c) J. D. Mackenzie, *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 81; d) J. P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Malier, M. Canva, A. Brun, Y. Levy, J. P. Galaup, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2* **1996**, *322*, 27.
- [51] a) P. Judenstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 54; b) H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, *32*, 327; H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 961, zit. Lit.; „Inorganic and Organometallic Polymers“: H. K. Schmidt, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *360*, 333.
- [52] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- [53] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [54] Eine allgemeine Übersicht ist: a) „Hybrid Organic-inorganic Composites“: *ACS Symp. Ser.* **1995**, 585; b) *New J. Chem.* **1994**, *18* (Sonderheft); c) *Tailor-made Silicon Oxygen Compounds, From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig, **1996**; siehe auch Lit. [13g].
- [55] R. Corriu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 925; R. Corriu, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2* **1998**, *83*; R. Corriu, G. Cerveau, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1047; G. Cerveau, C. Chorro, R. Corriu, C. Lepeytre, J. P. Lère-Porte, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *ACS Symp. Ser.* **1995**, *210*; G. Cerveau, P. Chevalier, R. Corriu, C. Lepeytre, J. P. Lère-Porte, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Tailor-made Silicon Oxygen Compounds, From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig, **1996**, S. 273.
- [56] P. J. Barri, S. W. Carr, D. Li Ou, A. C. Sullivan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 265; S. W. Carr, M. Motavelli, D. Li Ou, A. C. Sullivan, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 865.
- [57] a) R. Corriu, J. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 87; b) G. Cerveau, R. Corriu, C. Lepeytre, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 99.
- [58] a) C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, **1960**; b) L. Birkofer, O. Stuhl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 655.
- [59] a) D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27* (2,3), 329–344; b) D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Lasperas, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1085–1108; c) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2951.

- [60] a) G. Cerveau, J. Dabosi, R. Corriu, J. L. Aubagnac, R. Combarieu, Y. De Puydt, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1761; b) G. Cerveau, R. Corriu, J. Dabosi, C. Lepeyre, R. Combarieu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 2183.
- [61] 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, New York, **1992**, S. 143.
- [62] G. Cerveau, C. Lepeyre, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 793.
- [63] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *125*, 187.
- [64] G. Cerveau, R. Corriu, C. Lepeyre, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2561.
- [65] a) K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700; b) M. Mägi, E. Lipmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1518; c) G. Engelhardt, H. Jancke, E. Lipmaa, A. Samoson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 295; d) E. A. Williams in *The Chemistry of Organosilicon Compound, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 511.
- [66] P. Chevalier, Dissertation, Université Montpellier, **1995**.
- [67] a) K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *Chem. Mater.* **1989**, 572; b) K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700, zit. Lit.; c) K. M. Choi, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9052; d) K. M. Choi, K. J. Shea, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3207; e) K. M. Choi, J. C. Hemminger, K. J. Shea, *J. Phys. Chem.* **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; g) D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 656.
- [68] H. W. Oviatt, Jr., K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943.
- [69] a) R. Corriu, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1217; b) R. Corriu, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 100.
- [70] R. Corriu, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 987.
- [71] G. Dubois, Dissertation, Université Montpellier, **1998**; C. Chuit, R. Corriu, G. Dubois, C. Reyé, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [72] J. P. Bezombes, C. Chuit, R. Corriu, C. Reyé, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1749.
- [73] a) P. Audebert, P. Calas, G. Cerveau, R. Corriu, N. Costa, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 275; b) G. Cerveau, R. Corriu, N. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *163*, 226.
- [74] R. Corriu, P. Hesemann, G. Lanneau, *Chem. Commun.* **1996**, 1845.
- [75] P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G. A. Spyroulias, D. Mansuy, T. G. Traylor, *Chem. Commun.* **1996**, 2037.
- [76] S. T. Hobson, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1977**, *9*, 616.
- [77] a) G. Cerveau, R. Corriu, C. Fischmeister-Lepeyre, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1149–1154; b) G. Cerveau, R. Corriu, C. Fischmeister-Lepeyre, H. Mutin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2707–2713; c) G. Cerveau, R. Corriu, E. Framery, *Chem. Commun.* **1999**, 2081.
- [78] a) S. Hotta, K. Waragai, *Synth. Met.* **1989**, *32*, 395; b) S. Hotta, K. Waragai in *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (Hrsg.: G. Saito, S. Kagoshima), Springer, Berlin, **1990**, S. 391.
- [79] a) F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 513; b) F. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- [80] a) M. Lemaire, W. Büchner, R. Garreau, H. Hoa, A. Guy, J. Roncali, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *312*, 547; M. Lemaire, W. Büchner, R. Garreau, H. Hoa, A. Guy, J. Roncali, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *281*, 293; b) J. Roncali, A. Guy, M. Lemaire, R. Garreau, H. Hoa, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *312*, 277.
- [81] 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.
- [82] J. L. Sauvajol, C. Chorro, J. P. Lère-Porte, R. Corriu, J. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 233.
- [83] M. Bouachrine, J. P. Lère-Porte, J. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 797.
- [84] a) P. Chevalier, R. Corriu, P. Delord, J. Moreau, M. Wong Chi Man, *New J. Chem.* **1998**, 423; b) P. Chevalier, R. Corriu, J. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 603.
- [85] B. Boury, P. Chevalier, R. Corriu, P. Delord, J. Moreau, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 281.
- [86] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy, C. S. Ashley, *J. Membr. Sci.* **1994**, 85.
- [87] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682, zit. Lit.
- [88] a) C. Roger, M. J. Hampden-Smith, D. W. Schaeffer, G. B. Beaucage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 67, zit. Lit.; b) T. Saegusa, *J. Macromol. Sect. Chem. A* **1991**, *28*, 817; c) T. Saegusa, Y. Chujo, *Makromol. Chem. Symp.* **1992**, *64*, 1; d) Y. Chujo, H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa, T. Yazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 635; e) C. Roger, M. J. Hampden-Smith, C. Brinker, *J. Mater. Res. Sym. Proc.* **1992**, *271*, 51; f) D. A. Loy, R. J. Buss, R. A. Assink, K. J. Shea, H. Oviatt, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*, 244.
- [89] a) A. Guinier, *Théorie et Techniques de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, **1956**; b) O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X Ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- [90]  $q$  ist der Streuvektor, der folgendermaßen definiert ist:  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  ( $\lambda$  ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und  $2\theta$  der Beugungswinkel).
- [91] a) R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 3200; b) R. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 27; R. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 33; R. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 25; c) V. Belot, R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, Q. Wang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 3, zit. Lit.; d) Lit. [44], zit. Lit.; e) A. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 839.
- [92] a) R. Riedel, A. Gabriel, DE-B P19634799-8, **1996**; b) A. O. Gabriel, R. Riedel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 384; c) D. S. Kim, E. Kroke, R. Riedel, A. O. Gabriel, S. C. Shim, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 495.