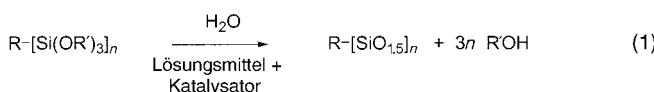


# Hydrolytische-Polykondensation von Festkörpern zur Herstellung von kristallinen Hybrid-Materialien auf Silicatbasis\*\*

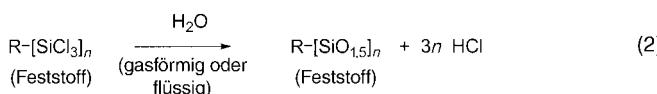
Bruno Boury,\* Frédéric Ben und Robert J. P. Corriu

Hybrid-Materialien auf Silicatbasis ermöglichen die Kombination von spezifischen Eigenschaften organischer funktioneller Gruppen mit denen von Si-O-Si-Netzwerken (Transparenz, chemische und thermische Stabilität) auf molekularen Ebene.<sup>[1-6]</sup> Ihre Herstellung verläuft im Allgemeinen über die hydrolytische Polykondensation organischer Gruppen mit kovalent gebundenen Trialkoxy-Gruppen ( $\text{Si}(\text{OR}')_3$ , R' = Me oder Et). Solche Sol-Gel-Prozesse verlaufen unter milden Bedingungen in Lösung und führen in den meisten Fällen zu amorphen Materialien.<sup>[7]</sup> Aus  $\text{R}-[\text{Si}(\text{OR}')_3]_n$  ( $n \geq 2$ ) als Edukten entstehen Organopolysilsesquioxane (OPS), Hybrid-Materialien mit der allgemeinen Summenformel  $\text{R}-[\text{SiO}_{1.5}]_n$  [Gl. (1)]. Ist R ein starrer organischer Rest, zeigt das Hybrid-Material Doppelbrechung, was auf eine Nahordnung im mesoskopischen Bereich hindeutet.<sup>[8-10]</sup>

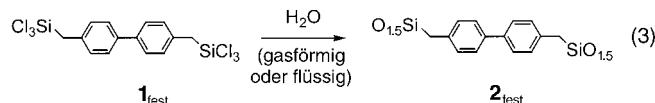


Eine präzisere Kontrolle der Selbstorganisation dieser Materialien, mit entsprechenden organischen Resten R, verspricht einen zusätzlichen Vorteil bei der Herstellung von Materialien mit bestimmten chemischen und physikalischen, z. B. optischen oder magnetischen Eigenschaften.

Wir berichten hier über einen alternativen Weg zur Herstellung von dreidimensionalen Si-O-Si-Netzwerken unter Verwendung von mikrokristallinen Alkylchlorsilanen als Ausgangsverbindungen. Chloratome als Abgangsgruppen erlauben chemische Transformationen, und wir konnten feststellen, dass eine hydrolytische Polykondensation auch im festen Zustand möglich ist [Gl. (2)], durch direkten Kontakt der unlöslichen Komponente mit Wasser (gasförmig oder flüssig) im Überschuss.



Um das Potential dieser Methode zu verdeutlichen, haben wir das Bis(trichlorsilyl)dibenzyl **1** als Edukt eingesetzt und nach Gleichung (3), die idealisierte Bedingungen darstellt, das entsprechende Hybrid-Material **2** erhalten. Die kristalline



hochschmelzende Verbindung **2** war bereits durch die Benkeser-Reaktion<sup>[11, 12]</sup> hergestellt worden; die sperrigen, hydrophoben Arylgruppen verhindern jegliche Löslichkeit in Wasser. **1** wurde aufgeschmolzen und als Film mit einer Dicke von 0.5 mm ausgegossen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die weißen Stücke der Verbindung direkt in Wasser ( $8 < \text{pH} < 9$ ) gegeben, wo sie als unlösliche, weiße Feststoffe verbleiben. Die chemische Umwandlung ereignet sich im Festkörper als Folge einer Fest/Flüssig-Reaktion, die leicht exotherm ist, was durch einen Temperaturanstieg auf  $30 - 32^\circ\text{C}$  gekennzeichnet ist. Nach acht Tagen wird der weiße Feststoff abfiltriert, mit Lösungsmittel (Diethylether, Aceton) gewaschen und anschließend getrocknet. Die chemische Umsetzung wird anhand der Elementaranalyse deutlich. Der Gehalt an Chlor, gegenüber 47.5% in **1**, beträgt in **2** weniger als 0.6% (der geringere Gehalt an ermitteltem Kohlenstoff, verglichen mit dem theoretisch zu erwartenden, kann nicht umgesetzten SiOH-Gruppen zugeschrieben werden).

Eine  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchung bestätigt eine vollständige Hydrolyse aller Si-Cl-Bindungen und eine partielle Polykondensation der entsprechenden Si-OH-Gruppen (Abbildung 1). **1** zeigt ein Signal bei  $\delta = 8.06$  (Abbildung 1a), während für **2** drei Signale (Abbildung 1b), entsprechend  $\text{T}^1$  ( $\delta = 50.8$ ,  $\text{CSi}(\text{OH})_2(\text{OSi})$ ),  $\text{T}^2$  ( $\delta = -59.5$ ,  $\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})$  und

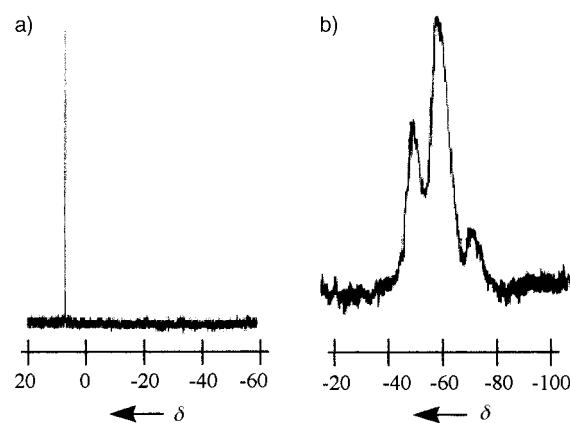


Abbildung 1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **1** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und **2** (Festkörper-CP-MAS-NMR-Analyse).

$T^3$  ( $\delta = -68.8$ ,  $CSi(OSi)_3$ ) beobachtet werden ( $T^Y =$  Polykondensationsgrad). Obwohl der höchstmögliche Polykondensationsgrad noch nicht erreicht wurde, ist kein Signal für  $T^0$  ( $\delta = 41.5$ ,  $CSi(OH)_3$ ) zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass jedes Siliciumatom mindestens durch eine Si-O-Si-Einheit an den Feststoff geknüpft ist. Die gemessenen Intensitäten der Signale von  $T^1$ ,  $T^2$  und  $T^3$  stehen im Verhältnis 34:56:10 zueinander. Dies entspricht einem Polykondensationsgrad von 59 %. Anscheinend ist es in diesem Fall schwierig, ein vollständig kondensiertes System zu erhalten.

[\*] Dr. B. Boury, F. Ben, Prof. R. J. P. Corriu

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide  
UMR 5637, Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
Fax: (+33) 467-143-852  
E-mail: bouri@crit.univ-montp2.fr

[\*\*] Die Autoren bedanken sich bei Dr. C. Dumas vom LBS Labor der Universität Montpellier I für die freundliche Unterstützung bei der Auswertung der 2D-Röntgenstrukturanalyse.

Die Ursachen hierfür sind einerseits in der erschweren Diffusion der Wassermoleküle durch den Festkörper und/oder andererseits in der relativen Position der Si-Cl-Bindungen im Gitter zu suchen. Des Weiteren würde eine steigende Anzahl von Si-O-Si-Einheiten zu einer zu starken Gitterverzerrung führen. Sowohl die NMR- als auch die Elementaranalyse zeigen deutlich, dass sich ein Si-O-Si-Netzwerk bildet, ohne die Spaltung der Si-C-Bindungen und die daraus resultierende Abspaltung der organischen Gruppen.

Die definierte Ordnung von **1** und **2** wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die Beugungsmuster von **1** zeigen Bragg-Ringe, die die mikrokristalline Struktur der Substanz wiedergeben (Abbildung 2). Diese Signale sind nach

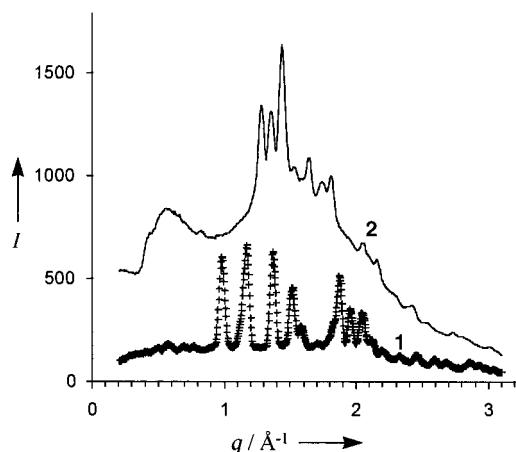


Abbildung 2. Röntgenkleinwinkelbeugungsmuster der Feststoffe **1** und **2**.

der Hydrolyse nicht mehr vorhanden; die Untersuchungen von **2** ergeben andere Bragg-Ringe, was auf eine Umwandlung der ursprünglichen Ordnung hindeutet. Obwohl die ursprüngliche Struktur verloren gegangen ist, weisen die erhaltenen Bragg-Ringe für **2** auf ein hohes Maß an Ordnung hin. Der Unterschied in den Beugungsmustern von **1** und **2** zeigt, dass die Si-O-Si-Einheiten in **1** einen erheblichen Einfluss auf die Abstände, Orientierung und allgemeine Anordnung der molekularen Bausteine haben.

Die Anisotropie der jeweiligen Festkörper im mesoskopischen Bereich wurde durch Untersuchungen der Doppelbrechung vor und nach der hydrolytischen Polykondensation untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Glaszelle von 30 mm Durchmesser mit geschmolzenem **1** gefüllt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert **1** in Form von langen, weißen Nadeln aus (Abbildung 3a). Für die anschließende hydrolytische Polykondensation wurde die vorbereitete Zelle mit **1** in einen Exsikkator mit 70% Luftfeuchtigkeit (bei 20–22 °C) eingeführt, sodass eine Dif-

fusion des Wasserdampfes durch die Zelle stattfinden konnte.<sup>[8]</sup> Die Reaktion kann nun als Fest/Gas-Reaktion, zwischen Wasserdampf und festem **1**, beschrieben werden. Nach acht Tagen unter diesen Reaktionsbedingungen schmilzt die Mischung bis zu einer Temperatur von 200 °C nicht, was nahelegt, dass eine chemische Umsetzung stattgefunden hat. Bilder derselben Region der Zelle wurden vor und nach der hydrolytischen Polykondensation angefertigt (Abbildung 3a bzw. 3b).

Die kristallinen Nadeln der ursprünglichen Verbindung bleiben bestehen, was ein Hinweis darauf ist, dass die Umwandlung ohne die Zerstörung des Festkörpers stattfindet. Des Weiteren wird für das resultierende Hybrid-Material **2** wie für **1** ein hoher Doppelbrechungs-Grad gemessen:  $25 \times 10^{-3}$  für **1** und  $20 \times 10^{-3}$  für **2**. Die Erhaltung der Anisotropie kann durch Röntgenstrukturanalyse ebenfalls bestätigt werden. Ein Gel von **1**, das durch einen klassischen Sol-Gel-Prozess in THF erhalten wird, zeigt eine Doppelbrechung von  $2.5 \times 10^{-3}$ . Dies ist ein zehnmal geringerer Wert als der von **2** und spiegelt den hohen Grad an Anisotropie wieder, der mit der direkten hydrolytischen Polykondensation in Festkörpern erreicht werden kann. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist ein hoher Grad an Ordnung sowohl auf mikroskopischer Ebene (dargelegt durch Röntgenstrukturanalysen) als auch auf mesoskopischer Ebene (dargelegt durch hohe Doppelbrechung) gegeben. Zusätzlich wird die makroskopische Ordnung des Materials, die durch die nadelförmigen Kristalle im Mikrobereich belegt ist, beibehalten.

Die bisher bekannten Festkörperreaktionen molekulärer Verbindungen sind entweder Umsetzungen einer molekularen Komponente oder intermolekulare Reaktionen.<sup>[13, 14]</sup> Nur wenige Festkörperreaktionen sind Polymerisationen, bekannte Beispiele sind die Polymerisation von Diacetylenderivaten<sup>[15–17]</sup> oder die Polymerisation von aromatischen Verbindungen wie Distyrylpyrazin und Phenylendiacyralsäure.<sup>[18]</sup> Das hier beschriebene Experiment, bei dem unseres Wissens zum ersten Mal Chlorsilane als Edukt verwendet werden, ist ein chemischer Prozess im Festkörper, der die Hydrolyse der molekularen Verbindung sowie die nachfolgende intermolekulare Polykondensation in sich vereint. Dieser Prozess ist zurückzuführen auf die hohe Reaktivität der Si-Cl-Bindung gegenüber Wasser. Er stellt eine gut untersuchte und häufig genutzte Reaktion in der Organosilicium-Chemie dar,<sup>[19]</sup> wobei die Umsetzung eine Flüssig/Fest- oder Fest/Gas-Reaktion ist. Der chemische Ablauf der Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen beruht auf der Diffusion von Wassermolekülen durch den Festkörper. Die dadurch gebildeten Si-OH-Einheiten polykondensieren wiederum mit benachbarten Si-Cl-Einheiten unter Bildung eines Si-O-Si-Netzwerkes. Das entstehende HCl gelangt durch Diffusion aus dem Festkörper in die wässrige Phase, was zu einer starken Absenkung des pH-Wertes führt. Dieser Vorgang benötigt keinen Katalysator, verlangt jedoch eine Kristallpackung, bei der sich die Si-Cl-Einheiten nahe genug sind, um miteinander zu reagieren. Die Bildung des Si-O-Si-Netzwerkes kann ebenfalls durch benachbarte Si-OH-Einheiten erfolgen. Dieser Prozess wird durch das existierende saure Medium, das die Bildung von  $\text{Si}[\text{OH}_2]^+$  als Zwischenprodukt erlaubt, vereinfacht.

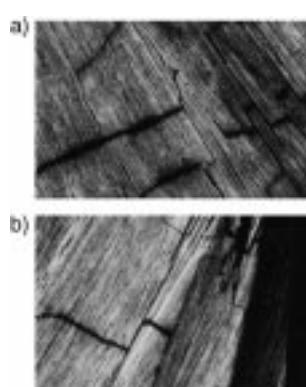


Abbildung 3. Mikroskopische Aufnahmen von a) **1** und b) **2** (Bilder in polarisiertem Licht aufgenommen).

Aufgrund der schlechten Qualität des Röntgendiffraktogramms von **2** ist eine Rietveld-Analyse nicht möglich. Bei ähnlichen Verbindungen wie **1**, z.B. Bis(trichlorsilyl)benzyl-Verbindungen, wird eine Packung der molekularen Bausteine basierend auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen vorgeschlagen.<sup>[12]</sup> Wie durch Kristall-Engineering gezeigt wurde, können jedoch Halogen-Halogen-Wechselwirkungen eine ebenso wichtige Rolle spielen.<sup>[20]</sup>

Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit, Chlorsilane unter Nutzung eines molekularen Festkörpers als Gerüst zu hydrolysieren und zu polykondensieren. Dies führt zur Bildung von hochorganisierten, kovalent gebundenen Feststoffen. Der Polykondensationsgrad ist ähnlich hoch wie der von Materialien, die durch den üblichen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden.<sup>[21]</sup> Bemerkenswerterweise wurde der hohe Anteil an Si-O-Si-Einheiten ohne jegliche „Amorphisierung“ erreicht. Die Entstehung des Festkörpers ist nicht mit der Bildung von Aggregaten oder Kolloiden, wie sie als Zwischenprodukte beim Sol-Gel-Prozess auftreten, verbunden.<sup>[7]</sup> Schlussfolgernd kann man sagen, dass durch die beschriebene Methode die Herstellung von kristallinen Hybrid-Materialien auf Silicatbasis ohne Zusatz von Lösungsmittel oder Katalysator durch direkte hydrolytische Polykondensation in einem Festkörper möglich ist.

## Experimentelles

Die Synthese von **1** erfolgte nach Literaturangaben.<sup>[12]</sup> Auch die Vorbereitung der Zellen erfolgte nach Literaturangaben,<sup>[10]</sup> allerdings wurden die Zellen nicht mit einem Polymer beschichtet. Die optischen Eigenschaften des Materials wurden mit einem Laborlux-12POLS-Polarisationsmikroskop gemessen und Bilder mit einer Leika-Kamera (MPSS28) aufgenommen. Die Doppelbrechung wurde nach  $\Delta l = \Delta n d$  ermittelt, wobei  $\Delta l$  die Differenz der optischen Weglänge und  $d$  der Zellendurchmesser ist.  $\Delta l$  wurde mithilfe eines Berek-Kompensators gemessen.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit einem AM300-Spektrometer der Firma Bruker bei 59.620 MHz aufgenommen (Aufnahmezeit: 10 s, Kontaktzeit: 2 ms, Scans: 7400, Rotationsgeschwindigkeit: 5000 Hz, Standard: TMS). Elementaranalysen wurden vom „Service Central de Microanalyse de CNRS“ in Vernaison (Frankreich) durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem 2D-Detektor mit rotierender Anode aufgenommen ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung;  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). Die Proben wurden in einem Achatmörser in Stickstoffatmosphäre zerkleinert und in eine Lindeman-Kapillare mit 1 mm Durchmesser und 8 mm Länge gefüllt. Für die Bildplatte wurde eine Aufnahmezeit von 3600 bis 7200 Sekunden eingestellt (Abstand zwischen Quelle und Detektor entsprach 150 mm; Plattendurchmesser 300 mm).

1:  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR:  $\delta = 8.06$ ; Schmelzpunkt: 151.5 °C.

2:  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR:  $\delta = -50.8(\text{T}^1); -59.5(\text{T}^2); -68.8 (\text{T}^3)$ . Die CP-MAS-Spektroskopie war nicht immer quantitativ, jedoch zeigen Einzelimpulsversuche mit alkylenverbrückten Polysilsesquioxanen wie **2** keine nennenswerten Abweichungen der relativen Signalintensität im Vergleich zu den entsprechenden CP-MAS-Spektren.<sup>[21,22]</sup>

Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5}$ : C 59.1, H 4.2, Cl 0; gef.: C 55.2, H 4.9, Cl 0.66.

Eingegangen am 19. Februar 2001 [Z16637]

[1] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.

[2] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.

[3] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau in *Chemistry of Advanced Materials: An Overview* (Hrsg.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith), VCH, New York, **1998**.

- [4] P. Judenstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- [5] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376.
- [6] R. J. P. Corriu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 925.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [8] B. Boury, R. J. P. Corriu, P. Delord, M. Nobili, V. Le Strat, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3172.
- [9] B. Boury, R. J. P. Corriu, P. Delord, V. Le Strat, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *265*, 41.
- [10] F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3249.
- [11] R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 94.
- [12] M. Motevalli, D. Li Ou, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 35.
- [13] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025.
- [14] V. Ramamurthy, K. Venikatesan, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 433.
- [15] J. Kato, K. Nakamura, S. Yamasaki, K. Tokushige, T. Amano, *J. Polym. Sci. Part A* **1989**, *27*, 1853.
- [16] G. Adler, *Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *93*, 1.
- [17] G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443.
- [18] M. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasada, *J. Polym. Sci. Part A* **1972**, *10*, 1537.
- [19] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, **1960**.
- [20] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [21] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeytre, H. P. Mutin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2707.
- [22] H. W. Oviatt, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943.

## Doppelte Photoionisation von Dimethylaminobenzonitril in Lösung: ein Dreiquantenprozess mit chemischem Zwischenschritt\*\*

Martin Goez\* und Valentin Zubarev

Wegen der großen Bedeutung des hydratisierten Elektrons  $e_{\text{aq}}^-$  für chemische und biologische Prozesse ist die Photoionisation in Lösung ein faszinierender Untersuchungsgegenstand.<sup>[1]</sup> Bei Wellenlängen oberhalb etwa 300 nm wird im Allgemeinen mehr als ein Photon benötigt, um ein Elektron aus einem stabilen Molekül herauszuschlagen. Dies erfolgt normalerweise durch zwei direkt aufeinander folgende Absorptionsschritte, wobei das zweite Photon einen elektronisch angeregten Zustand des Substrats ionisiert.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, kann der Einschub eines Elektronenübertragungsschrittes zwischen den beiden Absorptionsprozessen eine Zweiphotonenionisation wesentlich erleichtern.<sup>[2]</sup> Bei dieser Variante ionisiert das zweite Photon das Radikal anion, welches aus der Elektronentransferlösung des angeregten Substrates resultiert. Die bisherigen experimentellen Befunde scheinen darauf hinzuweisen, dass zumindest für aromatische Ketone und Chinone der tatsäch-

[\*] Prof. Dr. M. Goez, Dr. V. Zubarev  
Fachbereich Chemie  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)  
Fax: (+49) 345-55-27-657  
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung gefördert.