

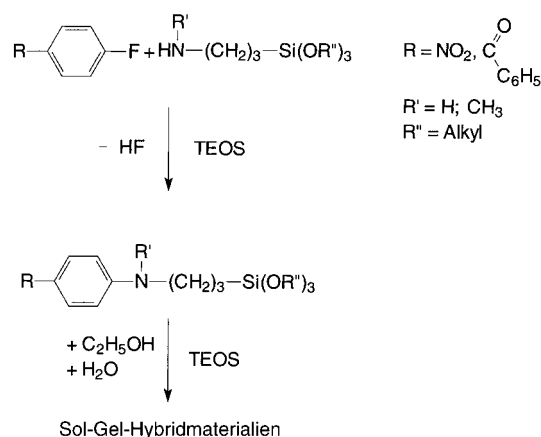
Eine Eintopfsynthese für chromophore Xerogele auf Silicatbasis**

Stefan Spange,* Andreas Seifert, Hardy Müller, Stephanie Hesse und Christian Jäger

Die Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses verhalf den Materialwissenschaften und der Katalysatorforschung in den vergangenen fünfzehn Jahren zu einem enormen Aufschwung und eröffnete völlig neue Perspektiven bei der Synthese- und Strukturplanung komplexer Hybridmaterialien.^[1–5] Ein Teilgebiet widmet sich der Synthese von Hydro- und Xero-Hybridgelen für vielfältige Anwendungen, z. B. in der Sensorik, als Halbleiter oder als nichtlineare optische (NLO) Materialien.^[6–13]

In einem ersten Syntheseschritt werden Trialkoxysilane kovalent mit einer organischen (chromophoren) Gruppe modifiziert. Die funktionalisierten Trialkoxysilane (Ormosile) können unter Zusatz von Tetraalkoxysilanen im Sol-Gel-Prozess zu einem organisch modifizierten Kieselgel (Hydrogel oder Xerogel) umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man Klasse-2-Xerogele.^[9, 14] Die Verkapselung von z. B. gelösten Farbstoffmolekülen während des Sol-Gel-Prozesses führt zu Klasse-1-Xerogelen.^[9, 14] Dieses Verfahren ist oft nicht effektiv, da der Farbstoff häufig nur physikalisch gebunden ist. Die verkapselte Komponente kann daher durch organische Lösungsmittel wieder extrahiert werden, oder es kann eine Phasenseparation zwischen organischer Komponente und anorganischer Matrix eintreten.

Wir stellen hier ein neues Verfahren zur Synthese von organofunktionalisierten Klasse-2-Xerogelen auf Silicatbasis vor, bei der der Sol-Gel-Prozess direkt nach der Eintopfsynthese der chromophoren Trialkoxysilankomponente in Tetraethoxysilan (TEOS) durchgeführt wird. Der Schlüsselschritt des Verfahrens ist die nucleophile Substitution eines Fluoratoms in einem –M-aktivierten (z. B. mit NO₂- oder COR-Substituenten) Arenderivat durch ein primäres oder sekundäres Amin, das über eine Alkylgruppe an ein Trialkoxysilan gebunden ist (Schema 1). Als ein Beispiel aus der breiten Palette kommerziell erhältlicher Aminoalkylalkoxysilane sei hier das 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS) genannt.^[15] Obwohl die nucleophile Substitution von Fluor



Schema 1. Eintopfsynthese von chromophoren Sol-Gel-Hybridmaterialien.

durch Aminogruppen an aktivierten Arenderivaten eine gängige Synthesemethode ist,^[16, 17] fand sie für die Herstellung von Ormosilen oder organofunktionalisierten Silicaten erst kürzlich Beachtung.^[18, 19] Ein besonderer Vorteil bei dieser Synthese ist, dass die Reaktion in einem Tetraalkoxysilan, z. B. in TEOS, als Lösungsmittel durchgeführt werden kann (siehe Experimentelles).

Das Synthesepotential dieses kombinierten Verfahrens wurde anhand einer Reihe von strukturell unterschiedlichen aromatischen Fluorverbindungen untersucht (Tabelle 1; nicht aufgeführt sind 4,4'-Difluorbenzophenon **6**, 4,4'-Difluorbenzil **7** und 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol **8**). Überraschenderweise wurde bei Fluorverbindungen mit aliphatischen C-C-Doppelbindungen wie **5** keine Michael-Addition beobachtet, sondern ausschließlich nucleophile aromatische Substitution unter Bildung der chromophoren Xerogele. Da die Umsätze bei der nucleophilen Substitution eher mäßig waren, arbeiten wir zurzeit an einer optimierten Synthese, wobei insbesondere die Nucleophilie der Aminostickstoffatome durch Einführung aktivierender Gruppen (z. B. Si(CH₃)₃) oder durch Basenzugabe (z. B. NaH) erhöht werden soll. Die Aktivierung mit Natriumhydrid als Base lieferte ersten Untersuchungen zufolge vielversprechende Ergebnisse.

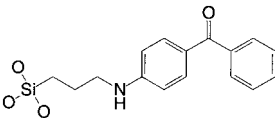
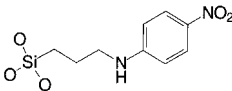
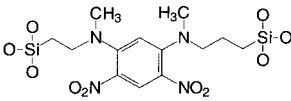
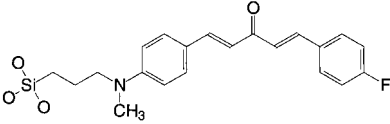
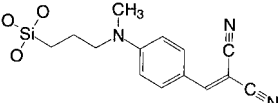
In den UV/Vis-Spektren der Xerogele sind die entsprechenden Absorptionsbanden der chromophoren Gruppen gut detektierbar (Tabelle 1). Da die verwendeten chromophoren Gruppen alle positiv solvatochrom sind, werden aufgrund der hohen Polarität der Silicatmatrix zum Teil bathochrome Verschiebungen der Absorptionsbanden beobachtet.^[23, 24] Abbildung 1 verdeutlicht die kräftigen Farben der erhaltenen Xerogele. Die Materialien enthalten bis zu 20 % der organofunktionalisierten Silankomponente und können u. a. als Pigmente verwendet werden.

Nach Einbau von 4-Nitroanilinderivaten (ausgehend von **2**) in die Silicatmatrix entstehen beim Sol-Gel-Prozess einheitliche sphärische Partikel mit enger Größenverteilung im Mikrometerbereich. Abbildung 2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines so erhaltenen Materials mit der Formel 4-O₂NC₆H₄NH(CH₂)₃SiO_{1.5}(SiO₂)_x. Lichtstreuexperimente^[25] deuten darauf hin, dass das polare Nitroanilinderivat in TEOS Micell-ähnliche Aggregate bildet, die während

[*] Prof. Dr. S. Spange, Dipl.-Chem. A. Seifert, Dr. H. Müller
 Institut für Chemie
 Fakultät für Naturwissenschaften
 Technische Universität Chemnitz
 Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
 Fax: (+49)371-531-1642
 E-mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de
 Dipl.-Phys. S. Hesse, Prof. Dr. C. Jäger
 Institut für Physik
 Friedrich-Schiller-Universität Jena
 Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena (Deutschland)

[**] Diese Arbeit entstand im Rahmen von studentischen Arbeiten und einer Diplomarbeit mit finanzieller Unterstützung des Landes Sachsen. Wir danken A. Oehlke und M. Plettig für die experimentelle Mitarbeit. Herrn Prof. M. Hietschold (Institut für Physik, TU Chemnitz) danken wir für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Herrn Dr. T. Hellweg, TU Berlin, für die Unterstützung bei den Lichtstreuexperimenten. Ferner danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Chromophore Gruppen der aus Fluorarenen **1–5** und Aminosilanen erhaltenen Xerogele und ihre UV/Vis-Absorptionsmaxima λ_{max} .

Komponenten ^[a]	Stöchiometrisches Verhältnis ^[b]	Chromophore Gruppe	λ_{max} [nm]
4-Fluorbenzophenon 1 /APS ^[c]	1:1:10		355
4-Fluornitrobenzol 2 /APS ^[c]	1:2.5:4.6		350, 443
1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol 3 /MAPS ^[d]	1:4:10		350, 398
7,7'-Difluordibenzylidenacetone 4 /MAPS ^[d]	1:2:10		445
1,1-Dicyano-2-(4-fluorophenyl)ethene 5 /MAPS ^[d]	1:1:10		358, 425

[a] Lösungsmittel: TEOS. [b] Fluorarenderivat:Aminosilan:Lösungsmittel. [c] APS = 3-Aminopropyltrimethoxysilan. [d] MAPS = *N*-Methylaminopropyltrimethoxysilan.

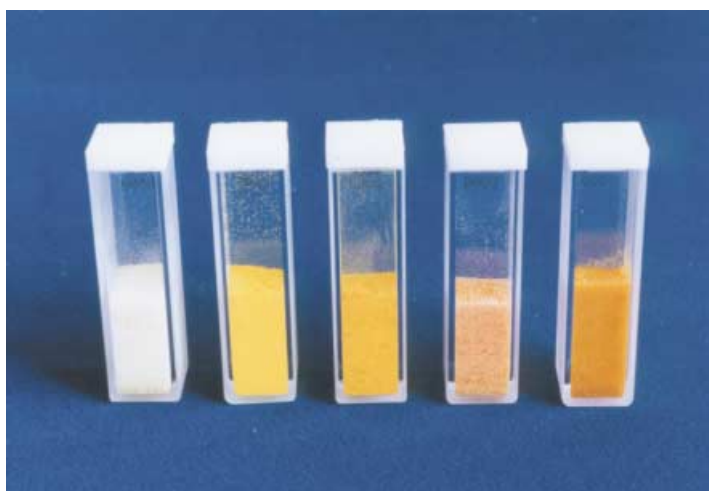


Abbildung 1. Durch Umsetzung der aromatischen Fluorverbindungen **1–5** (von links nach rechts) mit APS oder MAPS in TEOS erhaltene Xerogele (siehe Tabelle 1).

des Sol-Gel-Prozesses strukturbestimmend wirken. Der polare push-pull-substituierte Arenring in 4-O₂NC₆H₄NH(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃ scheint für die Strukturbildung maßgeblich zu sein. Die gleichzeitige Bildung des Katalysators HF und des Strukturbildners führt zu einem Synergismus von nucleophiler aromatischer Substitution und Sol-Gel-Prozess. Bei der Einstellung der Partikelgröße von 4-Nitroanilin-funktionalisierten Xerogelen erweist sich das Verhältnis von Ormosilderivat und TEOS als morphologiekontrollierender Faktor.^[26a]

Das Festkörper-MAS-CP{¹H}²⁹Si-NMR-Spektrum eines aus **2** und APS in TEOS hergestellten Ormosils weist nur drei Signale auf. Das Signal bei $\delta = -68.9$ (T³) stammt von der Trialkoxysilankomponente, die vollständig in die Silicatmatrix

eingebettet vorliegt. Die Signale bei $\delta = -101.6$ (Q³) und $\delta = -111.9$ (Q⁴) lassen sich zweifelsfrei den Silanolgruppen und Siloxanbrücken in der Silicatmatrix zuordnen.^[20, 21]

Bei Verwendung von difunktionellen Fluorarenderivaten wie **3** oder **6** kann man die Bildung disubstituierter Produkte erwarten. Mit **3**, das durch zwei Nitrogruppen stark aktiviert ist, wurde nach zweistündigem Rühren bei 130 °C vollständige Disubstitution beobachtet. Halbstündiges Rühren bei 50 °C führt dagegen zum monosubstituierten Produkt (siehe ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 3). Beim schwächer aktivierten Fluorarenderivat **6** wird selbst bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C keine quantitative Disubstitution festgestellt, und man erhält eine Mischung aus mono- und disubstituiertem Produkt. Die Reaktionen von **3** mit MAPS (*N*-Methylaminopropyltrimethoxysilan) wurden in TEOS (**3**:TEOS = 1:10) bei molaren Verhältnissen von 1:1 und 1:4 für die Mono- bzw. Disubstitution durchgeführt. Die Zuordnungen der ¹³C-NMR-Signale sind in Abbildung 3 angegeben. Das disubstituierte Produkt hat eine höhere Symmetrie als das monosubstituierte und erzeugt daher weniger Signale.

Bei Raumtemperatur und **3**/MAPS im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wird wie erwähnt nur ein Fluoratom substituiert. Dieses monofunktionalisierte Xerogel kann anschließend mit primären oder sekundären Aminoverbindungen weiter funktionalisiert werden, womit sich eine einfache Möglichkeit ergibt, wasserlösliche aminoderivatisierte Polymere (Proteine, Polyvinylamine) über kovalente Bindungen an chromophoren Xerogelen zu immobilisieren.^[22]

Bei der thermogravimetrischen Analyse der Xerogele beobachtet man mehrere Abbaustufen. Zum Beispiel zeigt das aus **3** durch Disubstitution mit MAPS synthetisierte Xerogel zwei Abbaustufen. Die erste, hervorgerufen durch physikalisch gebundenes Wasser, tritt erwartungsgemäß bei 100 °C auf. Die zweite zwischen 300 und 350 °C entsteht beim

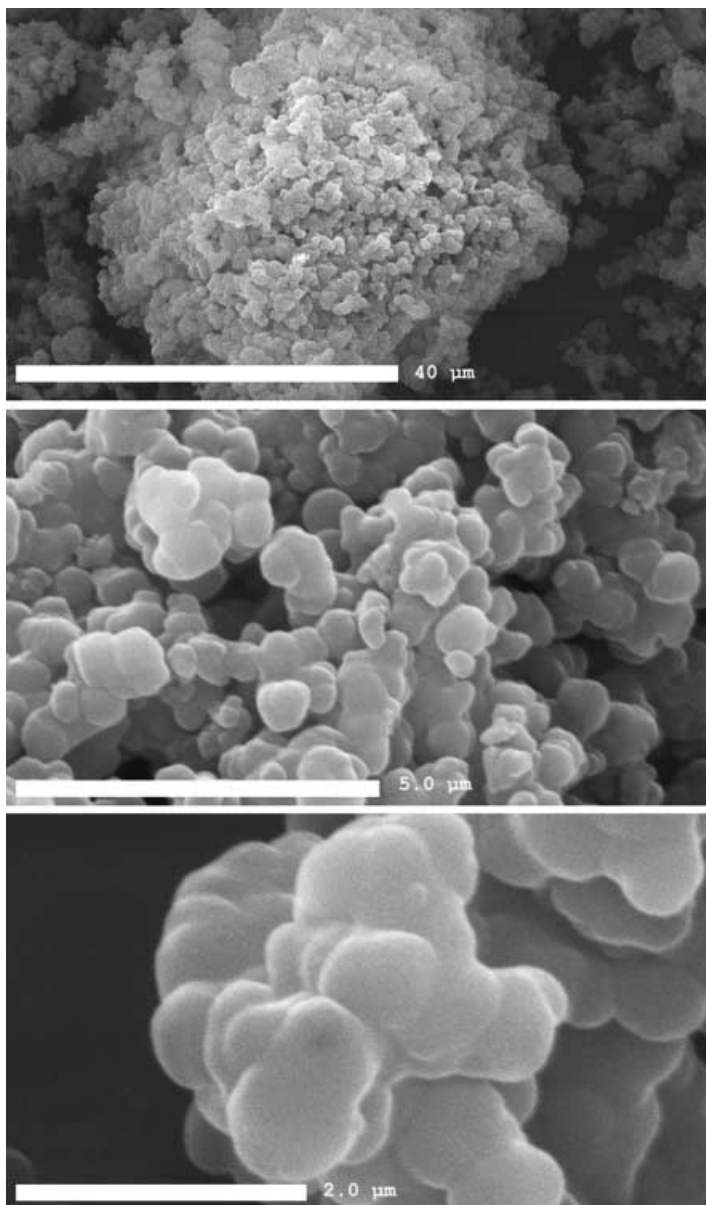


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des aus **2** und APS in TEOS gebildeten Xerogels (siehe auch Abbildung 1 und Tabelle 1).

Abbau der organischen Komponente. Erste Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächenmessungen an den hier beschriebenen Materialien zeigen je nach Reaktionsführung die Bildung sowohl relativ kompakter als auch poröser Materialien an.^[26a,b]

Experimentelles

Reaktion von **1** mit APS in TEOS: 2.14 g (10.5 mmol) **1** werden in 23.5 mL (105 mmol) TEOS unter Rühren gelöst. Anschließend werden 1.9 mL (1.88 g, 10.5 mmol) APS und 2.2 mL (1.65 g, 10.5 mmol) *N,N*-Dimethyloctylamin zugegeben. Das Gemisch wird 14 h zum Rückfluss erhitzt (Sdp. TEOS: 166–169 °C) und nimmt dabei mit der Zeit eine intensive gelbe Farbe an. Es entsteht eine klare, leicht bewegliche, gelbe Lösung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (25 °C) wird die dunkelgelbe Lösung zuerst mit 30 mL Ethanol und dann mit 8.2 mL (0.45 mol) destilliertem Wasser versetzt. Bereits nach wenigen Sekunden bis Minuten setzt die Gelbildung ein. Nachdem das Gel erstarrt ist, wird es bei etwa 25 °C im Vakuum getrocknet und anschließend nichtumgesetztes **1** mit Aceton extrahiert (Soxhlet). Abschließend wird das Xerogel erneut im Vakuum

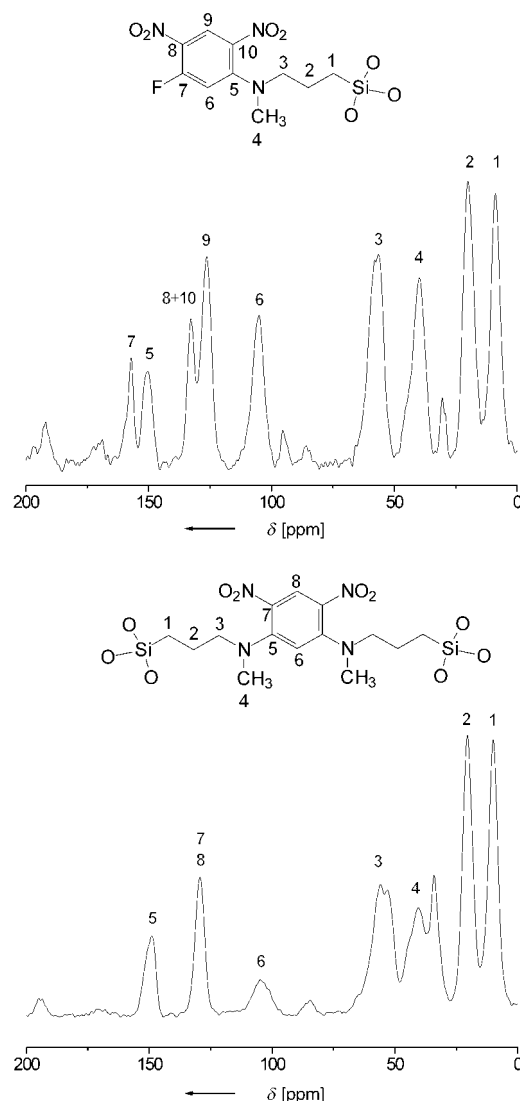


Abbildung 3. Festkörper- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der aus **3** und MAPS in TEOS synthetisierten Xerogele: Bei einem Verhältnis von 1:1:10 (**3**:MAPS:TEOS) und einer Reaktionstemperatur von 50 °C (30 min) entsteht das Monosubstitutionsprodukt (oberes Spektrum), während bei einem Verhältnis von 1:4:10 bei 130 °C (2 h) das Disubstitutionsprodukt erhalten wird (unteres Spektrum). Die ^{13}C -Signale zwischen $\delta = 8$ und 60 stammen von den $(\text{CH}_2)_3$ -Gruppen des Aminosilans. Nichtindizierte Signale sind Rotationsseitenbanden oder stammen von nichtumgesetztem MAPS.

getrocknet. $\text{HOSi}^{0.3}\text{O}_{1.5}(\text{Si}^{0.4}\text{O}_{1.5})_x\text{O}_{1.5}\text{Si}^{\text{T}3}\text{C}^{\text{a}}\text{H}_2\text{C}^{\text{b}}\text{H}_2\text{C}^{\text{c}}\text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR: $\delta = 10$ (C^{a}), 23 (C^{b}), 43 (C^{c}), 115, 128–133 (br.s), 158 (br.s); ^{29}Si -NMR: $\delta = 68.9$ (T^3), 101.6 (Q^3), 111.9 (Q^4).

Die Reaktion von **2** mit APS wird analog durchgeführt, allerdings bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C. Bei Wasserzugabe wurde hier keine Gelbildung beobachtet; es bildet sich stattdessen sofort ein Niederschlag, der zu einem homogenen gelben Pulver getrocknet werden kann (siehe Abbildung 2).

$\text{HOSi}^{0.3}\text{O}_2(\text{Si}^{0.4}\text{O}_2)_x\text{O}_2\text{Si}^{\text{T}3}\text{C}^{\text{a}}\text{H}_2\text{C}^{\text{b}}\text{H}_2\text{C}^{\text{c}}\text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR: $\delta = 10.1$ (C^{a}), 22.1 (C^{b}), 42.9 (C^{c}), 111.2 (Aren-C1), 127.0 (Aren-C2), 136.4 (Aren-C3), 155.4 (Aren-C4).

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX-400-Spektrometer aufgenommen, die ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren mit einem Tecmag-Spektrometer. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Adamantan und Hexamethyldisiloxan als Standardreferenzen für die ^{13}C - bzw. ^{29}Si -Signale. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer MCS 400 (Carl Zeiss Jena) unter Verwendung eines

speziellen Reflexionsmesskopfes aufgenommen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden im elektronenmikroskopischen Labor des Instituts für Physik der Technischen Universität Chemnitz an einem Philips-SEM-515-Gerät angefertigt. Vor der Aufnahme wurden die Proben mit Gold bedampft, um sie elektrisch leitfähig zu machen.

Eingegangen am 25. Oktober 2001 [Z18121]

- [1] G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 283.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1989**.
- [3] B. Boury, R. J. P. Corriu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 989.
- [4] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1376.
- [5] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422.
- [6] C. Rottman, M. Ottolenghi, R. Zusman, O. Lev, M. Smits, G. Gong, M. L. Kagan, D. Avnir, *Mater. Lett.* **1992**, 13, 293.
- [7] Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, S. Kalluri, W. H. Steier, Y. Shi, J. H. Bechtel, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1899.
- [8] *Sol-Gel Optics, Processing and Applications* (Hrsg.: S. C. Klein), Kluwer Academic, Boston, **1994**.
- [9] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
- [10] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 330.
- [11] K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1995**, 4, 67.
- [12] C. Sanchez, B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.* **1996**, 5, 689.
- [13] H. Jiang, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3657.
- [14] S. Pandey, G. A. Baker, M. A. Kane, N. J. Bonzagni, F. V. Bright, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3547.
- [15] a) B. Arkles, *CHEMTECH* **1977**, 7, 766; b) Katalog der Fa. Gelest (Tullytown, PA), **2000**, S. 16, zit. Lit.
- [16] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273.
- [17] J. Sauer, R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 294.
- [18] K. Neimann, R. Neumann, *Chem. Commun.* **2001**, 487.
- [19] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 236, 161.
- [20] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 12, 169.
- [21] C. Wies, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *Ber. Bunsen-Ges.* **1988**, 92, 689.
- [22] Polyvinylamin ($M_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$) reagiert direkt mit $(\text{SiO}_2)_x$. $\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{F}(\text{NO}_2)_2$ in wässriger Suspension: I. Roth, A. Seifert, S. Spange, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] S. Spange, Y. Zimmermann, A. Gräser, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3245, zit. Lit.
- [24] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [25] Die Aggregatbildung von 4-Nitroanilin-funktionalisierten Trialkoxysilanen in TEOS konnten wir durch Lichtstreuexperimente nachweisen: A. Seifert, T. Hellweg, S. Spange, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] a) A. Seifert, S. Spange, H. Müller, M. Hietschold, J. Schulze, *Chem. Mater.* **2002**, eingereicht; b) A. Seifert, Diplomarbeit, TU Chemnitz, **2001**; c) A. Seifert, H. Müller, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, eingereicht.

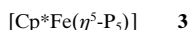
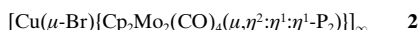
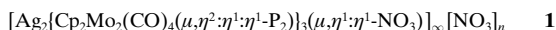
Pentaphosphaferrocen als verknüpfende Einheit in ein- und zweidimensionalen Polymeren**

Junfeng Bai, Alexander V. Virovets und
Manfred Scheer*

Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet

Für den Aufbau diskreter supramolekularer^[1] Aggregate, Netzwerke und Koordinationspolymere^[2] durch Selbstorganisation werden üblicherweise N-Heterocyclen als N-Donorliganden verwendet, um verschiedene Metallzentren miteinander zu verknüpfen. Im Unterschied dazu besteht unser Ziel auf diesem Gebiet in der Nutzung von P_n -Ligandkomplexen als verknüpfende Einheiten zwischen Metallkationen, um wohlorientierte Aggregate oder eindimensionale (1D) und zweidimensionale (2D) Koordinationspolymere zu erhalten.

Die Koordinationschemie von P_n -Ligandkomplexen^[3] an kationischen Metallzentren (außer metallorganischen Kationen^[4]) ist bislang auf die Nutzung von *cyclo*- P_3 -Ligandkomplexen wie $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan) beschränkt, die in der Regel durch ein Metallion verbrückte Dimere bilden.^[5] Mit CuBr bilden die entsprechenden Cobaltkomplexe einen Multidecker mit einem $(\text{CuBr})_6$ -Mitteldeck,^[6] während bei den Iridiumkomplexen das Kation $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4]^+$ erhalten wird.^[7] Im Unterschied dazu konnten wir kürzlich zeigen, dass $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ als Baustein zur Verknüpfung von Cu^+ - und Ag^+ -Ionen unter Bildung von 1D-Polymeren wie den Komplexen **1** und **2** verwendet werden kann.^[8] In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir versucht, den *cyclo*- P_5 -Ligandkomplex **3**^[9] einzubeziehen, dessen Reaktionsverhalten Scherer und Mitarbeiter in den letzten Jahren intensiv untersucht haben.^[3f]



Hier bietet sich nicht nur die Möglichkeit zur Bildung kationischer Tripeldeckerkomplexe^[10] oder zu P_5 -Übertragungsreaktionen an,^[11] es sind auch Reaktionen bekannt, bei denen der *cyclo*- P_5 -Ring mehr oder weniger intakt bleibt oder unter Bildung von Ketten oder auch P_4/P_1 -, P_3/P_2 - oder P_2 -Fragmenten gespalten wird.^[3f, 10–12] In den Fällen, in denen der *cyclo*- P_5 -Ring intakt bleibt, wurde $\eta^5: \eta^1$ -, $\eta^5: \eta^2$ - und $\eta^5: \eta^2: \eta^2: \eta^1$ -Koordination an metallorganische Fragmente beobachtet,^[13] wobei die P-P-Bindungen signifikant verlängert wurden. Wir berichten im Folgenden erstmals sowohl über die Nutzung des *cyclo*- P_5 -Ligandkomplexes **3** zur Syn-

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. J. Bai, Dr. A. V. Virovets
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.