

Nanokomposite mit 0.5 bis 3 nm großen Strukturdomänen durch Polymerisation von Silicium-Spiroverbindungen**

Stefan Spange, Patrick Kempe, Andreas Seifert, Alexander A. Auer, Petra Ecorchard, Heinrich Lang, Meiken Falke, Michael Hetschold, Andreas Pohlers, Walter Hoyer, Gerhard Cox, Emanuel Kockrick und Stefan Kaskel*

Professor Helmut Ringsdorf zum 80. Geburtstag gewidmet

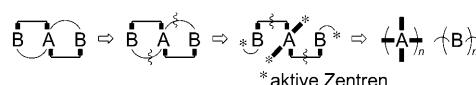
In den letzten Jahren ist eine Vielzahl von Methoden für die Herstellung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien entwickelt worden, die definierte Nanostrukturen in Größenordnungen von 2 bis 100 nm zugänglich machen.^[1] Nach der Klassifikation von Sanchez und Ribot lassen sich Typ-I- und Typ-II-Hybridmaterialien unterscheiden.^[2] Typ-II-Hybride weisen kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Phasen auf, Typ-I-Hybride nicht. Literaturbekannte Methoden zur Herstellung von Typ-I-Hybridren – z.B. die Verwendung organischer Polymertemplate – stoßen bei Domänengrößen von 2–3 nm an ihre untere Grenze. Um deshalb Nanostrukturen mit Abmessungen von 0.5–2 nm zu entwickeln, sind neue Synthesekonzepte nötig. Nanostrukturierte Hybridmaterialien dieser Größe sind von hohem wissenschaftlichem und technischem Interesse, z.B. als mögliche Ausgangsstoffe für hochporöse Oxide oder organische Polymernetzwerke zur Gasspeicherung. Aus diesem Grund wird auf diesem Gebiet weltweit intensiv geforscht.^[1–13]

Für die simultane Polymerisation einzelner Monomere stehen ausgereifte Techniken zur Verfügung, die aber stets zur Phasentrennung der polymeren Produkte mit Domänen-

größen über 2–3 nm führen. Daher besteht ein Bedarf an verbesserten Polymerisationsmethoden, die aus einem einzelnen Monomer zwei unterschiedliche Polymere simultan erzeugen können. Die bisher für diesen Zweck bekannten Monomere enthalten zwei zur Polymerisation geeignete Bausteine.^[14–17] Novak und Mitarbeiter verwendeten funktionalisierte Tetraalkoxsilane für die so genannte Simultanpolymerisation, die in zwei konsekutiven, aber unabhängigen chemischen Reaktionen, z.B. einem Sol-Gel-Prozess unter Zugabe von Wasser und einer Kettenpolymerisation, ein Nanokomposit liefert.^[14] Das Konzept wurde auf Titanoxopolyacrylat-Nanokomposite erweitert und ist auch auf andere Oxid-Polymer-Nanokomposite anwendbar.^[18] Molekular definierte Aryl- oder Alkyl-verbrückte Silane oder Silsesquioxane wurden ebenfalls zur Herstellung von Typ-II-Kompositen in Abmessungen von 0.5 bis 2 nm verwendet.^[19]

Mithilfe der Zwillingspolymerisation, z.B. ausgehend von Tetrafuryloxsilan oder verschiedenen Titan-Monomeren, können anorganische und organische Polymere simultan in einem einzigen Prozess erzeugt werden, jedoch unter begleitender Bildung von Wasser.^[15–17] Die Synthese von Hybridmaterialien durch simultane Bildung von zwei strukturell unterschiedlichen, interpenetrierenden Polymerstrukturen in einem einzigen Prozessschritt bleibt eine präparative Herausforderung.

Die Ringöffnungspolymerisation cyclischer Monomere mit zwei unterschiedlichen Bausteinen A und B kann im Prinzip zwei Polymere, bezeichnet als $(A)_n$ und $-(B)_n-$, ohne Beiprodukte liefern. Das benötigte Monomer A(B)_x kann eine monocyclische, bicyclische (z.B. spirobicyclische) oder multicyclische Struktur haben, mit A als Zentrum (Schema 1). Im Verlauf der Polymerisation finden zwei Prozesse statt: die Polymerisation von A(B)_x und die Umwand-



Schema 1. Der Polymerisationsprozess startet von der spirocyclischen Verbindung mit zwei organischen Gruppen B, die jeweils zwei ungleiche Verbrückungen zum Spirozentrum A aufweisen. Beide Brückentypen haben unterschiedliche Reaktivitäten unter den spezifischen Bedingungen der Bindungsbruchreaktion. Dies führt zu einem konsekutiven Bindungsbruch beider Bindungstypen, und deshalb finden zwei Homopolymerisationen statt, bevor eine vollständige Phasentrennung eintritt.

[*] Prof. Dr. S. Spange, P. Kempe, Dr. A. Seifert
Professur Polymerchemie, Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-531-21239
E-Mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de

Dr. A. A. Auer
Theoretische Chemie, TU Chemnitz (Deutschland)

Dr. P. Ecorchard, Prof. Dr. H. Lang
Anorganische Chemie, TU Chemnitz (Deutschland)

Dr. M. Falke, Prof. Dr. M. Hetschold
Analytik an Festkörperoberflächen, TU Chemnitz (Deutschland)

Dr. A. Pohlers, Prof. Dr. W. Hoyer
Röntgen- und Neutronendiffraktometrie, TU Chemnitz
(Deutschland)

Dr. G. Cox
Abteilung Polymerphysik, BASF SE, Ludwigshafen (Deutschland)

E. Kockrick, Prof. Dr. S. Kaskel
Professur Anorganische Chemie I, TU Dresden (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der DFG, der BASF SE und dem DAAD (Projekt D/07/09995) für finanzielle Unterstützung, Dr. M. Beiner (MLU Halle-Wittenberg) für SAXS-Messungen und der UK SuperSTEM Facility in Daresbury, finanziert durch die EPSRC.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901113> zu finden.

lung des Hybridmaterials Typ II zu Typ I. Attraktive zwischenmolekulare Wechselwirkungen und mögliche kovalente Verknüpfungen von $(A)_n$ und $-(B)_n-$ verhindern hier die Phasentrennung von $(A)_n$ und $-(B)_n-$.

Der neue Polymerisationsprozess, den wir hier vorstellen, wird im Folgenden am Beispiel einer spirobicyclischen Verbindung diskutiert. Zwei molekulare Einheiten (A und B) werden zu einem definierten spirocyclischen Monomer verknüpft, wobei zwei Einheiten B jeweils zwei ungleiche Verbrückungen zum Zentrum A aufweisen. Der entscheidende Punkt ist das Vorhandensein von zwei Verbrückungen (bezeichnet als \cap und \square), die unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen, aber beide zum Bindungsbruch befähigt sind. Der Monomertyp AB_2 in Schema 1 entspricht der hier vorgestellten Spiroverbindung. Wenn der Bruch der Bindung $A\cap B$ als erster Schritt erfolgt, dann ist eine simultane Bildung von zwei unterschiedlichen Polymeren, $-(A)_n-$ und $-(B)_n-$, grundsätzlich möglich. Wenn nur der Bruch der Brücke $A\cap B$ eintritt, bleiben beide Polymerstränge noch kovalent miteinander verknüpft. Die (Homo)polymere $-(A)_n-$ und $-(B)_n-$ können sich erst nach Bruch der zweiten Bindung $A\square B$ als Reaktionsprodukte bilden. Dieses Szenario ist nur möglich aufgrund des konsekutiven Bindungsbruchs der zwei unterschiedlichen Brückeneinheiten $A\cap B$ und $A\square B$, was eine Phasentrennung zu frei beweglichen Strängen $(A)_n$ und $-(B)_n-$ während des Polymerisationsprozesses verhindert. Nur wenn die Spaltung der Brücken $A\square B$ vollständig ist, liegen die beiden Stränge getrennt nebeneinander vor. Ein geeignetes Monomer für diesen neuen Polymerisationstyp sollte deshalb zwei grundlegende Eigenschaften aufweisen. 1) Es sollte aus unterschiedlichen polymerisierbaren Einheiten (A und B) bestehen, die bei der Polymerisation keine Nebenprodukte ergeben, und 2) die Teile A und B müssen durch zwei ungleiche Brücken verknüpft sein, die unter gleichen Bedingungen gebrochen werden können, aber unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten haben. Dadurch findet ein konsekutiver Bruch der zwei unterschiedlichen Typen von Brückeneinheiten in einem einzelnen Prozess statt.

Eine Verbindung, mit der die Umsetzung des neuen Polymerisationskonzepts gelingt, ist das bisher unbekannte 2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (**1**), das die zwei oben genannten Voraussetzungen erfüllt. **1** wurde durch eine fluoridkatalysierte Umlagerung von Tetramethoxysilan mit Salicylalkohol erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Die molekulare Festkörperstruktur der chiralen Verbindung **1** ist durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abbildung 1).

Die (theoretische) Bruttogleichung der Polymerisation von **1** ergibt SiO_2 und ein lineares Phenolharz ohne Beiprodukte (Schema 2). Die zwei unterschiedlichen Si-O-C-Bindungen (als unsymmetrische Brücken) sind durch Säure- oder Basenkatalyse spaltbar.

Der Zusatz von Wasser als Protonenquelle ist nicht nötig, um die anorganische Oxidphase zu erzeugen. Anders als bei denjenigen Prozessen, die Wasser als Protonenquelle erfordern, dienen hier die aromatischen Protonen in der *ortho*- und *para*-Position des salicylischen Teils von **1** als Protonenquelle. Das Phenolharz wird durch eine elektrophile aromatische Substitution gebildet, die unter nicht-wässrigen Bedingungen

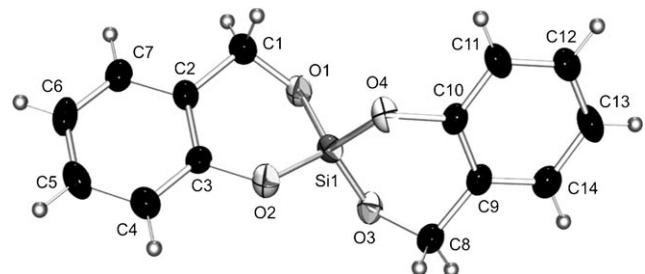
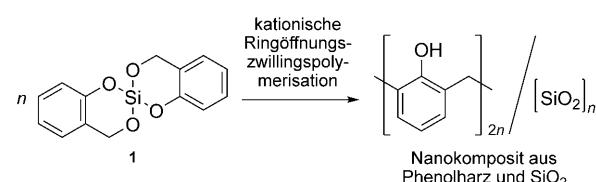


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper (50% Wahrscheinlichkeit). Die racemische Mischung von **1** kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a=13.6917(7)$ Å, $b=5.8780(2)$, $c=15.7413(8)$ Å, $\beta=106.201(5)$ ° und $V=1216.55(10)$ Å³ (Details siehe Hintergrundinformationen).



Schema 2. Die (theoretische) Bruttogleichung für die kationische Polymerisation von **1** ergibt SiO_2 und ein lineares Phenolharz (hier abgebildet: *ortho*-*ortho'*-Substitution) ohne Beiprodukte.

stattfindet. Dies ist ein wichtiger Unterschied im Vergleich zu Novaks Strategie.^[14] Dazu kommt, dass der Polymerisationsmechanismus unseres Verfahrens völlig neu ist.

Bisher in der Literatur beschriebene Phenolharz/ SiO_2 -Komposite sind hauptsächlich durch Sol-Gel-unterstützte Polykondensation von Phenol und Formaldehyd erzeugt worden.^[20–22]

Quantenchemische Rechnungen bestätigen ebenfalls, dass das Monomer **1** die nötigen Eigenschaften für das unsymmetrische Ringöffnungsverhalten unter Säurekatalyse aufweist. Der einleitende Schritt der Polymerisation ist die Addition eines Protons an einen der zwei Typen ungleicher Sauerstoffatome von **1**, was zu zwei Strukturisomeren (**1-H**⁺) führt. Berechnungen der Protonierungsenergie und eine Ladungsanalyse belegen, dass die Sauerstoffatome sich nicht merklich in ihrer Basizität unterscheiden (Abbildung 2). Die Ringöffnungsreaktion von **1-H**⁺ ergibt dennoch klar das *ortho*-Siloxy-substituierte Benzylium-Ion (**1-CH**₂⁺, Abbildung 2) nach der Protonierung am Sauerstoff der Oxymethylengruppe. Der Grund dafür ist die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung, wie am elektrostatischen Potential (Abbildung 2, unten rechts) deutlich wird. Die Bildung der Phenolharzkomponente kann einer konsekutiven elektrophilen Substitutionsreaktion von **1-CH**₂⁺ mit **1** zugeordnet werden, was zur Regenerierung des Protons führt (Abbildung 3, Strukturen A, B und D).

Die Ergebnisse der Elektronenstrukturrechnungen belegen, dass die Reaktion mit einer vergleichsweise geringen Energiebarriere verbunden ist. Sukzessiver Protonentransfer führt letztendlich zu einer Struktur, in der sich das Proton im Zentrum der Produktspezies befindet und durch Wasserstoffbrücken stabilisiert ist (Abbildung 3, Struktur D). Die

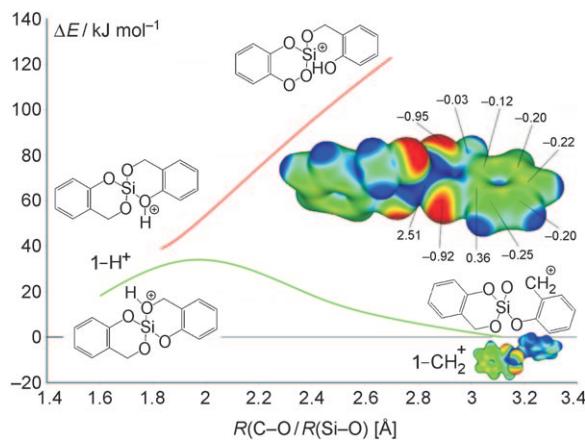


Abbildung 2. Potentialkurven der Ringöffnungsreaktion der protonierten Spezies von **1**. Rote Kurve: Protonierung am Sauerstoff der Si-O-Aryl-Gruppe und Ringöffnung durch Bruch der Silicium-Sauerstoff-Bindung. Grüne Kurve: Protonierung am Sauerstoff der Si-O-CH₂-Aryl-Gruppe und Ringöffnung durch Bruch der Methylen-Sauerstoff-Bindung. Mitte rechts: Elektrostatisches Potential und NBO-Ladungen (natural bond orbital) ausgewählter Atome von **1**. Unten rechts: Elektrostatisches Potential der Gleichgewichtsstruktur nach protoneninduzierter Ringöffnung. Rot und Blau kennzeichnen Bereiche hoher bzw. niedriger Ladungsdichte.

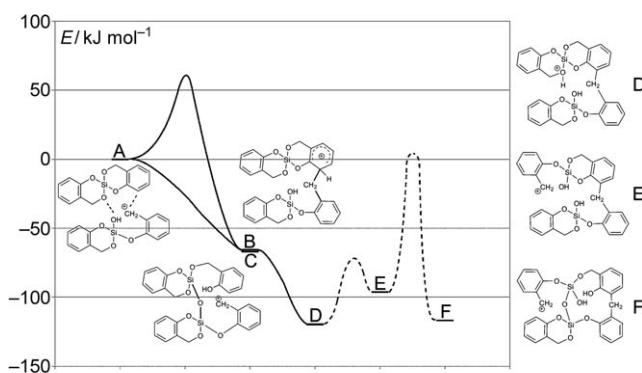


Abbildung 3. Potentialkurven der Dimerbildung von 1-CH_2^+ mit **1**, erhalten durch DFT-Rechnungen (B3LYP/TZVP). Die Pfade zur Bildung des Phenolharzes sind grau markiert (untere Kurve, A→C→D→E), die Pfade zur Bildung von Siloxanbrücken sind schwarz markiert (obere Kurve, A→B und E→F). Die beiden gestrichelten Kurven zeigen wahrscheinliche Reaktionspfade aus einer Vielzahl möglicher Reaktionen.

Bildung eines SiO₂-Netzwerks ausgehend vom gleichen Reaktanten A geschieht durch Protonentransfer unter Bildung einer Siloxanbrücke und einer Phenolgruppe (Abbildung 3, Struktur C). Dieser Reaktionspfad konkurriert prinzipiell mit der oben erwähnten elektrophilen Substitution. Jedoch ist die Barriere signifikant höher, da der Silanolreaktant die negative Ladungsdichte der Sauerstoffatome durchdringen muss, um den Übergangszustand zu passieren. Nach Bildung eines Dimers durch Verknüpfung über eine Methylenbrücke oder durch Bildung einer Siloxangruppe eröffnen sich unterschiedliche Reaktionspfade, die von der sukzessiven Polymerisation zum Phenolharz bis zu einer Vielzahl von Reaktionen zur Bildung des SiO₂-Netzwerks reichen. Die Mechanismen ähneln den typischen Reaktionspfaden bekannter

Sol-Gel-Prozesse, obwohl die strukturellen Umstände in diesem Fall einzigartig sind. Abbildung 3 gibt einen Überblick über mögliche Schritte.

Aus den Rechnungen geht hervor, dass die Phenolharzbildung kinetisch bevorzugt ist, da die Bildung einer Siloxanbrücke stets mit einer vergleichsweise hohen Barriere im Verlauf der Gesamtreaktion verbunden ist. Diese Aussage wird durch erste ¹H-NMR-Untersuchungen gestützt (siehe Hintergrundinformationen).

Beide kationischen Dimere B und C sind entscheidende Zwischenstufen, entweder der SiO₂- oder der Phenolharzkettenbildung. Dabei ist hervorzuheben, dass B und C nahezu die gleiche thermodynamische Stabilität haben (siehe Abbildung 3), aber die Bildung von B stets schneller eintritt. Das ist die Grundlage für die simultane Bildung von zwei unterschiedlichen Polymeren, die kovalent verknüpft sind und sich konsekutiv durch den gleichen katalytischen Prozess (Protonierungsreaktion) bilden, bevorzugt bei höheren Temperaturen. Der vorgeschlagene Mechanismus gibt auch eine Erklärung für die Umwandlung vom Typ-II- zum Typ-I-Hybridmaterial. Weitere Einzelheiten zum Mechanismus, zu den Zwischenstufen und den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten.

Die Polymerisationen von **1** wurden in der Schmelze bei 85°C oder in Lösung bei 25°C durchgeführt. Mit Trifluoresigsäure ($pK_S = 0.25$) als Katalysator wurde ein transparenter Monolith erhalten (Abbildung 4 A, siehe auch Hintergrundinformationen). Das Monomer **1** wird vollständig umgesetzt, wie an den Festkörper-NMR-Spektren des Kompositprodukts zu sehen ist: Im ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt **1** ein scharfes Signal, während das Kompositmaterial nur Signale einer SiO₂-artigen Struktur enthält (Abbildung 4 C). Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt drastisch, wenn Methansulfonsäure ($pK_S = -2.0$) als Katalysator verwendet wird. In

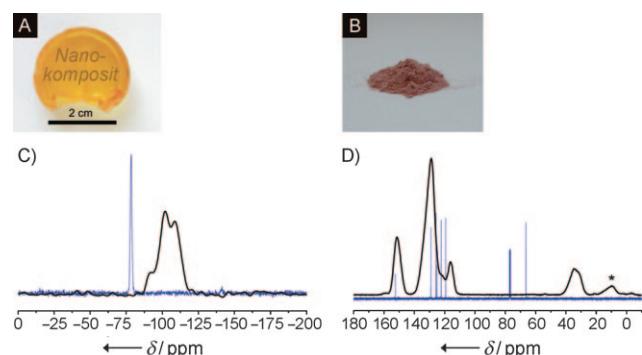


Abbildung 4. Phenolharz/SiO₂-Nanokomposite, erhalten durch kationische Ringöffnungswillingspolymerisation von **1**. A) Transparenter monolithischer Phenolharz/SiO₂-Nanokomposit, erhalten mit Trifluoresigsäure als Katalysator (**1**/CF₃CO₂H = 25:1; 4 h in Schmelze bei 85°C). B) Feststoff, erhalten mit Methansulfonsäure als Katalysator (**1**/CH₃SO₃H = 25:1, Lösung in CH₂Cl₂, 0°C). C) ²⁹Si-¹H-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von **1** (blaue Linie) mit einem Signal bei $\delta = -78.4$ ppm. Nach Polymerisation treten Q₂⁻ ($\delta = -92$ ppm), Q₃⁻ ($\delta = -102$ ppm) und Q₄⁻-Signale ($\delta = -109$ ppm) von SiO₂ auf (schwarze Linie, quantitatives ²⁹Si-¹H-MAS-NMR). D) ¹³C-NMR-Spektrum, das die Bildung von Phenolharz zeigt (blaue Linie: ¹³C-¹H)-NMR von **1** gelöst in CDCl₃; schwarze Linie: ¹³C-¹H-CP-MAS-NMR des Kompositmaterials). Der Stern * markiert eine Rotationsseitenbande.

diesem Fall wurde die Polymerisation in Dichlormethan ausgeführt, wobei der Phenolharz/SiO₂-Nanokomposit als Pulver ausfällt (Abbildung 4B). Eine detaillierte Beschreibung der Experimente ist in den Hintergrundinformationen gegeben. Die ¹³C- und ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektren des Pulvers und des monolithischen Produkts zeigen keine signifikanten Unterschiede, was belegt, dass unabhängig vom Verfahren die gleichen Molekülstrukturen erhalten werden. Die Q_{2/3}-Signale im ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum entsprechen den erzeugten Silanoleinheiten oder intakten Si-O-Aryl-Gruppen. Das durch Ausgleichsrechnungen bestimmte (Q₂ + Q₃)/Q₄-Verhältnis beträgt ungefähr eins, was auf eine wenig kondensierte Oxidphase hinweist. Die Zusammensetzung der SiO₂-Phase liegt wie erwartet zwischen der von reinem SiO₂ (voll kondensiert) und SiO_{1.5}(OH) (Oberflächen-Si-Atome als Si-OH-Gruppen, z.B. kubische Octakiselsäure). Rund 50% der Siliciumatome befinden sich an der Grenzfläche zur Phenolharzkomponente, entweder noch als Si-O-Aryl- oder als Si-OH- und Si(OH)₂-Gruppen. Die ¹³C-^{{1}H}-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der monolithischen Produkte zeigen deutlich die Bildung eines Phenolharzes (Abbildung 4D). Jeder Schritt in der Polykondensation von **1-H⁺** mit **1** erzeugt genau ein Proton, das vom aromatischen Ring der vorher unsubstituierten *ortho*- oder *para*-Position stammt. Demzufolge ist das erzeugte Proton entweder die Quelle für eine Silanol- oder eine phenolische OH-Gruppe. Insgesamt betrachtet sind nicht genug Protonen vorhanden, um eine ausreichende Menge an phenolischen OH-Gruppen und Silanolgruppen simultan zu erzeugen, wie es nach der Summe der Q₂- und Q₃-NMR-Signale zu erwarten wäre. Das könnte als Indiz für verbliebene Si-O-Aryl-Brücken im Hybridmaterial interpretiert werden, was eine weitere Bestätigung des Polymerisationsmechanismus wäre, der auf Grundlage der quantenchemischen Untersuchungen vorgeschlagen wurde.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde genutzt, um genauere Informationen über die lokale Si-Verteilung im monolithischen Phenolharz/SiO₂-Nanokomposit zu erhalten. Dünne Schnitte des Materials wurden durch Ultramikrotomie angefertigt. Standard-Hellfeld-TEM-Bilder zeigen keine starken Kontrastunterschiede, was auf eine homogene Si-Verteilung ohne Si-Agglomerate bis auf die Sub-μm-Ebene hinab hindeutet. Dies wird weiter durch lokale EDX-Messungen (energiedispersive Röntgenspektroskopie) der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliciumkonzentrationen bestätigt. Hochauflöste TEM-Bilder zeigen nur den typischen Phasenkontrast einer amorphen Probe (für WAXS/SAXS-Analysen siehe Hintergrundinformationen). Sehr dünne Gebiete am Rand der Mikrotom-Dünnsschnitte wurden durch Großwinkeldunkelfeld(HAADF)-STEM und energiegefiltertes TEM (EFTEM) abgebildet. Die Größe des Elektronenpunkts in den HAADF-STEM-Bildern wurde auf unter 1 nm gesetzt. Die hochauflösten Kontrastbilder zeigen helle Cluster in Bereichen kleiner als 2–3 nm. Die Strukturgrößen korrelieren mit den benutzten Vergrößerungen (siehe Abbildung 5A und B). Das HAADF-Signal der Kompositproben steigt monoton mit der Atomzahl der streuenden Elemente, daher stellen die Cluster in den HAADF-Bildern Si-reiche Gebiete dar (siehe auch Hinter-

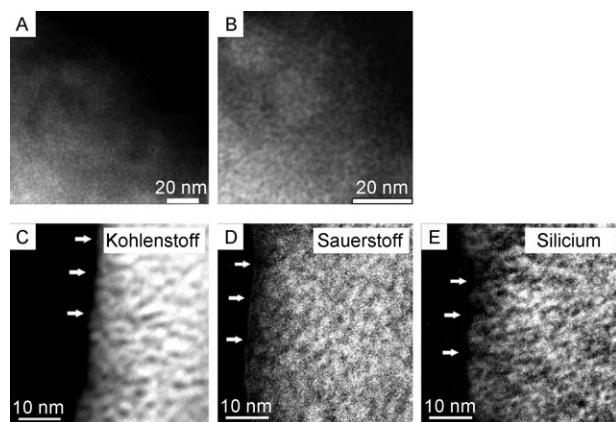


Abbildung 5. A,B) HAADF-STEM-Bilder unterschiedlicher Vergrößerung vom Rand der Mikrotom-Dünnsschnitte des Phenolharz/SiO₂-Komposit. C–E) EFTEM-Bilder des Phenolharz/SiO₂-Komposit mit Elementverteilungen von Kohlenstoff (C), Sauerstoff (D) und Silicium (E). Die Pfeile zeigen gleiche Positionen an.

grundinformationen). Dies wurde durch Elementverteilungsbilder von C, O und Si mittels EFTEM bestätigt (Abbildung 5C–E). Alle drei Bilder zeigen eine granulare Struktur auf der Nanometerskala mit ähnlichen charakteristischen Abmessungen, aber unterschiedlichen Verteilungen. Das Si-Bild (Abbildung 5E) zeigt 2–3 nm große Cluster im Nanokompositmaterial, in guter Übereinstimmung mit den HAADF-Daten.

In einigen dünnen Probengebieten ist zu erkennen, dass dunkle Bereiche im Si-Bild (Abbildung 5E, markiert durch Pfeile) im C-Bild (Abbildung 5C) hell erscheinen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Einwirkung des Elektronenstrahls die Probe während der Messperiode verändert. Die hochauflösenden TEM-, HAADF-STEM- und EFTEM-Messungen beweisen, dass die Strukturdomänen der Phenolharz- und SiO₂-Komponenten im Hybridmaterial in einer Größenordnung von weniger als 3 nm liegen und dass im gesamten Monolith keine größeren Domänen von einer der Komponenten gebildet werden.

Nach Karbonisieren des Nanokomposit zu einem Kohlenstoff/SiO₂-Nanokomposit und nach Entfernen der SiO₂-Phase durch Flussäure wird mikroporöser Kohlenstoff erhalten. Entsprechendes hochporöses SiO₂ kann durch direkte Oxidation des ursprünglichen Komposit oder des Kohlenstoff/SiO₂-Komposit erhalten werden. Die porösen SiO₂- und Kohlenstoffmaterialien sind die komplementären Phasen des ursprünglichen Komposit. Weitere Untersuchungen der porösen Strukturen (Bestimmung der Porengrößen und -verteilungen) bestätigen die elektronenmikroskopisch ermittelten Abmessungen der Komposit-Nanostrukturen (Abbildung 6C,D). Um die nanometerskalige Porosität des SiO₂ nach Oxidation des Komposit bei 900 °C zu zeigen, wurden aberrationskorrigierte HAADF-Bilder mit 0.1 nm Auflösung aufgenommen. Abbildung 6E zeigt die HAADF-Bilder bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Das linke Bild bei geringerer Vergrößerung zeigt die poröse Probenstruktur mit größeren Poren und feinen Poren ähnlich der Si-Verteilung, wie sie durch EFTEM des Komposit gefunden wurde.

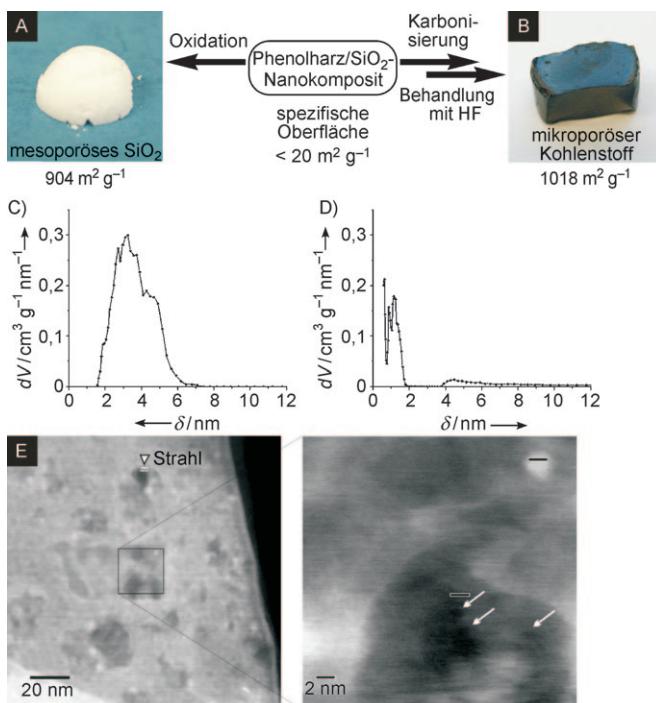


Abbildung 6. Umwandlung des Phenolharz/ SiO_2 -Nanokomposit zu reinen porösen SiO_2 - oder Kohlenstoffphasen. A) Oxidation zu monolithischem SiO_2 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von $904 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (bei 900°C in Luft). B) Mikroporöser monolithischer Kohlenstoff ($1018 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wird durch Karbonisierung bei 800°C unter Argon-Atmosphäre und anschließende Behandlung mit Flusssäure erhalten. C) Porengrößenverteilung (DFT-Methode) des monolithischen SiO_2 (siehe Hintergrundinformationen). D) Porengrößenverteilung (DFT-Methode) des mikroporösen Kohlenstoffs (siehe Hintergrundinformationen). E) HAADF-Bilder des nach Oxidation bei 900°C erhaltenen SiO_2 (0.1 nm Sondengröße im aberrationskorrigierten STEM). Das SiO_2 erscheint hell, Poren erscheinen dunkel.

Die nanoporöse Struktur zeigt sich in der vergrößerten Aufnahme von Abbildung 6E. Rechts oben im Bild ist auch ein heller, 2 nm großer SiO_2 -Cluster sichtbar. Die HAADF-Daten beweisen, dass das nach Oxidation erhaltene SiO_2 seine Nanoporosität behält (siehe auch Hintergrundinformationen). Untersuchungen an porösen SiO_2 - und Kohlenstoffmaterialien, die durch Behandlung des Hybridmaterials erhalten werden können, liefern auf diesem Weg weitere Informationen zu den Nanostrukturen des ursprünglichen Komposit und bestätigen so das Ergebnis, dass das neue Material tatsächlich aus SiO_2 - und Phenolharzstrukturen von 0.5 bis 2 nm Größe besteht.

Die hier beschriebene kationische Polymerisation geht von einer Silicium-Spiroverbindung aus, die aus zwei monomeren Bausteinen eines Phenolharzes und eines Orthosilicats besteht, und führt in nur einem Prozessschritt zu nanostrukturierten, amorphen Hybridmaterialien. Das Besondere hierbei ist, dass zwei unterschiedliche makromolekulare Strukturen in nur einem Prozess ohne Beiprodukte gebildet werden. Jedes der entstehenden Polymere kann lineare, verzweigte oder vernetzte Strukturen bilden, was von der Zahl der vorhandenen Funktionalitäten der im Monomer einge-

bauten Komponenten abhängt. Wie TEM und Porentextur belegen, reichen die Größen der Nanostrukturen bis zu einzelnen Polymerketten hinab. Da der Polymerisationsprozess ohne Lösungsmittel und ohne Bildung von Beiprodukten ausgeführt werden kann, bietet er eine völlig neue Perspektive für die Synthese von Nanokompositen und monolithischen porösen Materialien. Der Prozess ist technisch sehr einfach auszuführen, und die benötigten Monomere sind leicht zugänglich. Durch Substitution sowohl des Zentralatoms (hier Silicium) als auch am Phenolharzbaustein ist eine Vielfalt von Monomeren mit einstellbaren Eigenschaften erhältlich. Durch sorgfältige Auswahl der Monomere und Reaktionsbedingungen können so die chemische Zusammensetzung und auch die Materialeigenschaften neuer Nanokomposite gezielt gestaltet werden.

Eingegangen am 26. Februar 2009
Online veröffentlicht am 25. September 2009

Stichwörter: Kationische Polymerisation ·
Mikroporöse Materialien · Nanostrukturen ·
Organisch-anorganische Hybridverbindungen ·
Spiroverbindungen

- [1] G. Kickelbick, *Hybrid Materials—Synthesis Characterization, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007–1047.
- [3] K. P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10026–10027.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813–821.
- [5] Z. Wang, A. Stein, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1029–1040.
- [6] M. Jaroniec, J. Choma, J. Gorka, A. Zawislak, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1069–1075.
- [7] M. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 473–476.
- [8] a) A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 738–755; b) Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1669–1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1645–1649.
- [9] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169–172.
- [10] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3730–3750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3604–3622.
- [11] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843.
- [13] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682–1701.
- [14] a) M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2756–2758; b) B. M. Novak, C. Davies, *Macromolecules* **1991**, 24, 5481–5483; c) B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422–433; d) M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 839–844; e) B. M. Novak, M. W. Ellsworth, C. Verrier, *ACS Symp. Ser.* **1995**, 585, 86–96.
- [15] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 636–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 628–632.
- [16] A. Mehner, T. Rüffer, H. Lang, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4113–4117.
- [17] S. Spange, S. Grund, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2111–2116.

- [18] O. Kameneva, A. I. Kuznestov, L. A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, A. Alexandrov, N. Bityurin, K. Chhor, A. Kanaev, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3380–3383.
- [19] a) K. J. Shea, O. Webster, D. A. Loy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 975–980; b) K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 572–574; c) K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710; d) K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306–3319.
- [20] K. Haraguchi, Y. Usami, K. Yamamura, S. Matsumoto, *Polymer* **1998**, *39*, 6243–6250.
- [21] J. M. Lin, C. C. M. Ma, F. Y. Wang, H. D. Wu, S. C. Kuang, *J. Polym. Sci. Part B* **2000**, *38*, 1699–1706.
- [22] a) G. Hernández-Padrón, R. M. Lima, R. Nava, M. V. García-Garduño, V. M. Castaño, *Adv. Polym. Technol.* **2002**, *21*, 116–124; b) G. Hernández-Padrón, F. Rojas, M. García-Garduño, M. A. Canseco, V. M. Castaño, *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *355*, 338–347; c) G. Hernández-Padrón, F. Rojas, V. M. Castaño, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 98–103.