

**Zur Chemie von Siloxenen und
zur Darstellung von Polysilinen und
nanodimensionierten Siliciumteilchen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Marco P. Gallo

Bielefeld 2004

1. Gutachter:

Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter:

Prof. Dr. L. Weber

*When you have eliminated all which is impossible, then whatever remains,
however improbable, must be the truth.*

Sherlock Holmes

Sir Arthur Conan Doyle, „The Adventure of the Beryl Coronet”

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2000 bis Dezember 2003 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, danke ich aufrichtig für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und für das fortwährende Interesse an meiner Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich sehr für seine finanzielle und ideelle Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank

- ♣ Herrn Dr. H. Büntemeier für die Durchführung der GPC-Messungen.
- ♣ Herrn K. Wojczykowski, Frau D. Sudfeld, Herrn T. Tack für die Übernahme von elektronenmikroskopischen Messungen.
- ♣ Herrn Dr. U. Pliquett für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.
- ♣ Herrn K.-P. Mester, Herrn Dr. H.-M. Lindemann, Herrn Dr. J.-O. Nolte für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren.
- ♣ Frau B. Michel für die Durchführung von CH-Analysen.
- ♣ Frau Dr. W. Hachmann, Frau I. Ennen für die Aufnahme von TEM-Bildern.
- ♣ Frau H. Niermann, Herrn Dr. A. Mix für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten.
- ♣ Herrn S. Wilking für die im Rahmen seines Blockpraktikums geleisteten Arbeiten.
- ♣ allen Mitgliedern des Arbeitskreises ACIII, die durch die sehr angenehme Atmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Elvira und meinen Eltern für die Unterstützung und Geduld. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a	Jahr
Abb.	Abbildung
äq.	Äquivalent
at%	Atomprozent
Amp.	Amplitude
a-Si	amorphes Silicium
ber.	berechnet
Bu	n-Butyl, C ₄ H ₉
CL	Chemolumineszenz
c-Si	einkristallines Silicium
d	Tag
Dec	n-Decyl, C ₁₀ H ₂₁
Dodec	n-Dodecyl, C ₁₂ H ₂₅
EDAX	energie-dispersive Röntgenstrahlung zur Analyse
EDX	energie-dispersive Röntgenstrahlung
EL	Elektrolumineszenz
ESR	elektronische Spinresonanz
Et	Ethyl, C ₂ H ₅
ex	Anregung
gef.	gefunden
gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
Hal	Halogen
Hex	n-Hexyl, C ₆ H ₁₃
Hexdec	n-Hexadecyl, C ₁₆ H ₃₃
IR	Infrarotspektroskopie
LED	light-emitting diode
mbar	Millibar
Me	Methyl, CH ₃
min	Minute
M _p	mittleres Molekulargewicht
MWS	Methoxy-Wöhler-Siloxen
nc-Si	nanokristallines Silicium
NMR	Kernresonanzspektroskopie
np-Si	nanoporöses Silicium
OBu	Butoxy, OC ₄ H ₉
Oct	n-Octyl
OMe	Methoxy, OCH ₃
OPr	Propoxy, OC ₃ H ₇
Pent	n-Pentyl
PL	Photolumineszenz
Pr	n-Propyl, C ₃ H ₇
Pr.	Probe
Pyr	Pyridin
RDE	reaktive Abscheidungsepitaxie
Red.	Reduktion

REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SEC	Größenausschlusschromatographie
Sdp.	Siedepunkt
SiO ₂	Siliciumdioxid
SPE	Festphasenepitaxie
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
US	Ultraschall
WS	Wöhler-Siloxen
XES	Röntgenemissionsspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zers.	Zersetzung

Spektroskopische Symbole

a) IR-Spektren

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
(br)	verbreitert
(m)	mittelstark
(s)	stark
(sh)	Schulter
(vs)	sehr stark
(w)	schwach

b) NMR-Spektren

br	breit
δ	chemische Verschiebung
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Tripllett

Inhaltsverzeichnis

Einführung und Aufgabenstellung	1
Kapitel 1: Modifizierung von Siloxenen	
1.1 Einleitung.....	3
1.2 Bisheriger Kenntnisstand.....	3
1.2.1 CaSi_2 und Zintl-Phasen.....	3
1.2.2 Das Wöhler-Siloxen.....	6
1.2.2.1 <i>Struktur des Wöhler-Siloxens</i>	8
1.2.2.2 <i>Das Kautsky-Siloxen</i>	9
1.2.2.3 <i>Zur Reaktivität des Wöhler-Siloxens</i>	11
1.2.2.4 <i>Optische und elektronische Eigenschaften</i>	13
1.2.3 Das Polysilin.....	15
1.2.4 Die Alkoxy-Wöhler-Siloxene.....	17
1.2.5 Zur Nomenklatur der Siloxene.....	17
1.3 Ergebnisse und Diskussion.....	19
1.3.1 Analytische Methoden.....	20
1.3.1.1 <i>Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse</i>	20
1.3.1.2 <i>Infrarotspektroskopie</i>	22
1.3.1.3 <i>Photolumineszenzspektroskopie</i>	25
1.3.2 Zum Reaktionsverlauf bei der Darstellung von Siloxenen.....	26
1.3.3 Vergleich des Lumineszenzverhaltens des Wöhler-Siloxens und von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen.....	28
1.3.4 Darstellung von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen.....	36
1.3.5 Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen.....	42
1.3.5.1 <i>Umsetzung von CaSi_2 mit Chlorsilanen</i>	42
1.3.5.2 <i>Modifizierung von SiOH-Gruppen mit Chlorsilanen</i>	46

1.4	Experimenteller Teil.....	52
1.4.1	Zum Reaktionsverlauf bei der Darstellung von Siloxenen.....	53
1.4.2	Vergleich des Lumineszenzverhaltens des Wöhler-Siloxens und von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen.....	55
1.4.3	Darstellung von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen.....	55
1.4.4	Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen.....	59
1.5	Literatur und Anmerkungen.....	65

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR)_n

2.1	Einleitung.....	74
2.2	Bisheriger Kenntnisstand.....	74
2.2.1	Struktur und Eigenschaft der Polysilane.....	74
2.2.2	Niedermolekulare Verbindungen (SiR) _n	77
2.2.3	Die Wurtz-Kupplung zur Darstellung von Polysilinen.....	78
2.3	Analytische Methoden.....	79
2.3.1	Gelpermeationschromatographie.....	79
2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	80
2.4.1	Zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teilchengröße von Poly(hexylsilin).....	82
2.5	Experimenteller Teil.....	85
2.5.1	Zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teilchengröße von Poly(hexylsilin).....	86
2.6	Literatur und Anmerkungen.....	89

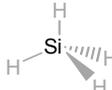
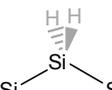
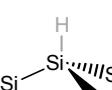
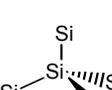
Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Silicium-Nanopartikel

3.1	Einleitung.....	91
3.2	Bisheriger Kenntnisstand.....	91

3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	92
3.3.1	Ultraschallvermittelte Darstellung von Si-Nanopartikeln.....	92
3.3.2	Darstellung von dotierten Si-Nanopartikeln.....	98
	Exkurs: Leitfähigkeitsbestimmung nach der 2- bzw. 4-Elektroden Methode.....	100
3.4	Experimenteller Teil.....	106
3.4.1	Ultraschallvermittelte Darstellung von Si-Nanopartikeln.....	107
3.4.2	Darstellung von dotierten Si-Nanopartikeln.....	110
3.5	Literatur und Anmerkungen.....	113
	Zusammenfassung und Ausblick.....	115
	Anhang.....	122
	Auswertung der EDX-Elementaranalyse von Siloxenen mit nicht Si-haltigen Substituenten.....	122
	Auswertung der EDX-Elementaranalyse von Siloxenen mit Si-haltigen Substituenten.....	123
	Zur Molekulargewichtsverteilung von Polymeren.....	124

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entwicklung von mikroelektronischen Bauteilen ist so weit fortgeschritten, dass es möglich ist, komplette Systeme auf einem einzigen Chip zu realisieren. In der Informations- und Telekommunikationstechnik gewinnen auch optoelektronische Komponenten an Bedeutung, und es besteht Bedarf, optoelektronische Bauteile zu entwickeln, die in die Mikroelektronik integriert werden können. Die konventionelle Halbleitertechnik basiert auf einkristallinem Silicium (c-Si), und es wäre wünschenswert, auch optoelektronische Bauteile wie Dioden aus c-Si herzustellen. Dieses ist jedoch nicht möglich, da c-Si lediglich über eine indirekte Bandlücke verfügt. Somit kann ein strahlender Übergang nur dann stattfinden, wenn die Gitteratome Schwingungen um ihre Positionen ausführen. Es ergeben sich geringe Quantenausbeuten von etwa $10^{-4}\%$. Mit einer Bandlücke von 1.1 eV (1117 nm) liegt die Photolumineszenz im infraroten Spektralbereich.

Dimensionalität d. Si-Netzwerkes	Strukturausschnitt	Bandlücke [eV]	Verbindung
0		6.5	Silan
1		3-4	Polysilan
2		2-3	Polysilin
3		1.1	c-Si

Tab. 0.1: Einfluss der Siliciumverknüpfung auf das Ausmaß der Bandlücke.

Siliciumverbindungen besitzen die Eigenschaft, dass abhängig von der Dimensionalität des Siliciumnetzwerkes die Größe der Bandlücke variiert. Wie in Tab. 0.1 ersichtlich, verringert sich die Bandlücke bei zunehmender Verkettung vom Silan (6.5 eV, 0-dim.) über Polysilan ($\geq 3 - 4$ eV, 1-dim.) und

Einleitung und Ausgabenstellung

Polysilin (2 – 3 eV, 2-dim.), zu dem auch das Wöhler-Siloxen (2.6 eV) gehört, zu monokristallinem Silicium (1.1 eV, 3-dim.).

Für die Verwendung als Emittermaterial für Leuchtdioden kommen nur die Siliciumverbindungen in Betracht, welche im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (1.8 – 3.1 eV, 700 – 400 nm) lumineszieren. Diese sind bedingt Polysilane und Polysilane einschließlich des Wöhler-Siloxens.

Weitere auf Silicium basierende Materialien, welche aufgrund von Größen- und Oberflächeneffekten ebenfalls sichtbare Fluoreszenz zeigen, sind nanokristallines Silicium (nc-Si) und nanoporöses Silicium (np-Si).

Eine strahlende Deaktivierung des angeregten Zustands ist jedoch nicht die einzige Voraussetzung, welche das Emittermaterial erfüllen muss. Auch muss ein Ladungstransport in der Emitterschicht möglich sein. Außerdem sollte das ideale Schichtmaterial möglichst inert gegenüber Atmosphärien sein.

In dieser Dissertation werden Siloxene und Polysilane näher untersucht, um neue Erkenntnisse über die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklassen zu erhalten.

Es ergibt sich folgende inhaltliche Gliederung:

- **Kapitel 1** beschreibt die Modifizierung des Wöhler-Siloxens bezüglich der Veränderung des Lumineszenzverhaltens und der Erhöhung der Stabilität gegenüber Atmosphärien.
- In **Kapitel 2** wird die Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane aus der Wurtz-Reaktion unter Ultraschallbedingungen beschrieben.
- **Kapitel 3** berichtet über die Darstellung und Charakterisierung löslicher Silicium-Nanopartikel.

1 Modifizierung von Siloxenen

1.1 Einleitung

Unter dem Begriff "Siloxene" werden Verbindungen zusammengefasst, welche die gleiche Summenformel ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ bzw. Si_2OH_2), aber unterschiedliche Struktur besitzen: das Wöhler-Siloxen¹ und das Kautsky-Siloxen.² Der Grund dafür, dass beide Verbindungen als Siloxen bezeichnet werden, ist historisch bedingt. Sie entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Calciumdisilicid (CaSi_2) und sind bis Anfang der 70er Jahre für Stoffe gehalten worden, welche sich nur durch ihren Reinheitsgehalt unterscheiden.^{3,4,5} Auch später kam es noch zu Namensverwechslungen. Im Artikel von Weiss et al. (1980) wird erstmals durch Röntgen-Diffraktometrie die Struktur des Wöhler-Siloxens, welches aber fälschlicherweise als Kautsky-Siloxen bezeichnet wird, aufgeklärt.⁶ Einige Arbeiten, die auf diese Publikation verweisen, kommen so zu falschen Zuordnungen.⁷

1.2 Bisheriger Kenntnisstand

1.2.1 CaSi_2 und Zintl-Phasen

Das Calciumdisilicid (CaSi_2) wurde 1863 von F. Wöhler entdeckt und stellt die einzige Ausgangsverbindung zur Darstellung der Siloxene dar.⁸ Es enthält gewellte Sechsringschichten von Siliciumatomen, vergleichbar mit den Strukturen des grauen Arsens, des Antimons, oder des Bismuts oder mit den {111} Schichten von kristallinem Silicium (c-Si).⁹ Zwischen den Si-Schichten (vgl. Abb. 1.1) befinden sich planare Monoschichten von Calcium-Kationen, deren spd-Orbitale stark hybridisiert sind und mit den p-Orbitalen des Siliciums in schwache Wechselwirkung treten.¹⁰ Aufgrund des überwiegend ionischen Bindungscharakters kann die Verbindung auch als $\text{Ca}^{2+}(\text{Si}^-)_2$ formuliert werden.

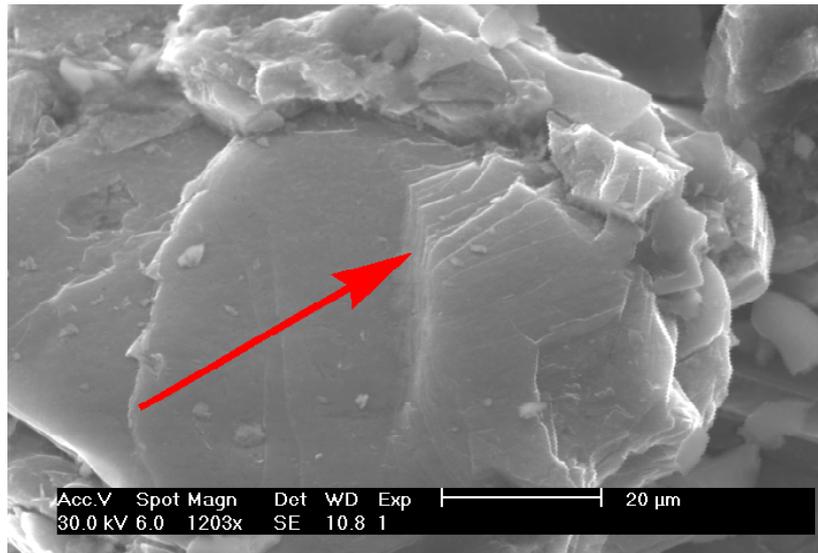


Abb. 1.1: REM-Aufnahme von einem CaSi₂-Kristall, in dem die Siliciumschichten zu erkennen sind.

Das Calciumdisilicid gehört zu den Zintl-Phasen. Im Allgemeinen werden Kombinationen von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit Metallen oder Halbmetallen der III – V Hauptgruppe als Zintl-Phasen bezeichnet. Diese stellen intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Partnern dar. Ihre Strukturen stehen im Einklang mit einer ionischen Betrachtungsweise. Die struktur bestimmende Bindigkeit der Atome in den formalen Anionen (Zintl-Anionen) untereinander wird aus der (8 - N)-Regel formuliert.^{11,12} "N" ist dabei die Anzahl der Valenzelektronen des Zintl-Anions, wobei dieses (8 - N)-fach koordiniert vorliegt.¹³ Dieser Regel folgend ergeben sich somit für die Calciumsilicide Ca₂Si, CaSi und CaSi₂ mit 8, 6 und 5 Elektronen am Silicium die Bindigkeiten von 0 für Si⁴⁻ (isoelektronisch mit den Edelgasen), von 2 für Si²⁻ (isoelektronisch mit den Chalkogenen) und von 3 für Si⁻ (isoelektronisch mit Elementen der Stickstoffgruppe). Dementsprechend liegt das Element Silicium im Ca₂Si isoliert, im CaSi als gewinkelte Kette (wie z.B. polymerer Schwefel) und im CaSi₂ in Form von gewellten Silicium-Sechsringschichten vor (Abb. 1.2).

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

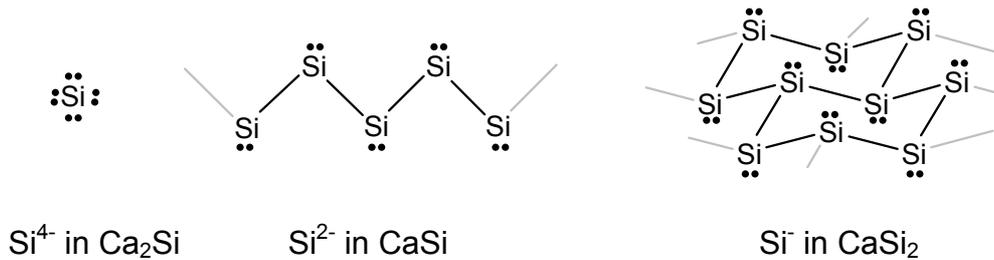


Abb. 1.2: Koordination und strukturelle Einheiten von Silicium Zintl-Anionen (isolierte Atome, gewinkelte Kette und gewellte Schicht) in verschiedenen Calciumsiliciden.⁹

Das CaSi_2 existiert in 3 kristallographischen Modifikationen: TR3 (trigonal rhomboedrisch mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle), TR6 (trigonal rhomboedrisch mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle) und tetragonal als Hochdruckmodifikation.^{10,14,15,16} Die beiden Polytypen TR3 und TR6 sind energetisch sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Stapelfolge. Jedes Calcium-Kation weist darin eine siebenfache Koordination mit Silicium auf.^{17,18}

Das in dieser Arbeit verwendete, kommerziell erhältliche CaSi_2 wird in einem Autoklaven bei hohen Drücken und Temperaturen aus den Elementen hergestellt.¹⁹ Es besteht zu ca. 65% aus der TR3- und 35% aus der TR6-Modifikation.^{20,21}

Für Untersuchungen zum Kristallwachstum und zur Kristallstruktur des CaSi_2 und des Wöhler-Siloxens werden möglichst homogene CaSi_2 -Schichten hoher Reinheit und kristalliner Qualität benötigt. Solche Schichten können durch epitaktisches Wachstum dünner CaSi_2 -Schichten auf Siliciumoberflächen in besonders reiner Form erhalten werden, wobei zwei Methoden bekannt sind:²² Die von Morer und Wittmer 1988 durchgeführte Festphasenepitaxie (SPE, *solid phase epitaxy*) und die von Braungart und Sigmund erstmals angewandte reaktive Abscheidungsepitaxie (RDE, *reactive deposition epitaxy*).²³ Das durch den Prozess der RDE entstehende CaSi_2 besteht bis zu einer Schichtdicke von mehreren 100 nm aus dem TR6-Polytyp, welcher dann aufgrund von Verspannungen in der CaSi_2/Si -Grenzfläche während des Wachstums in den TR3-Polytyp übergeht.²⁴

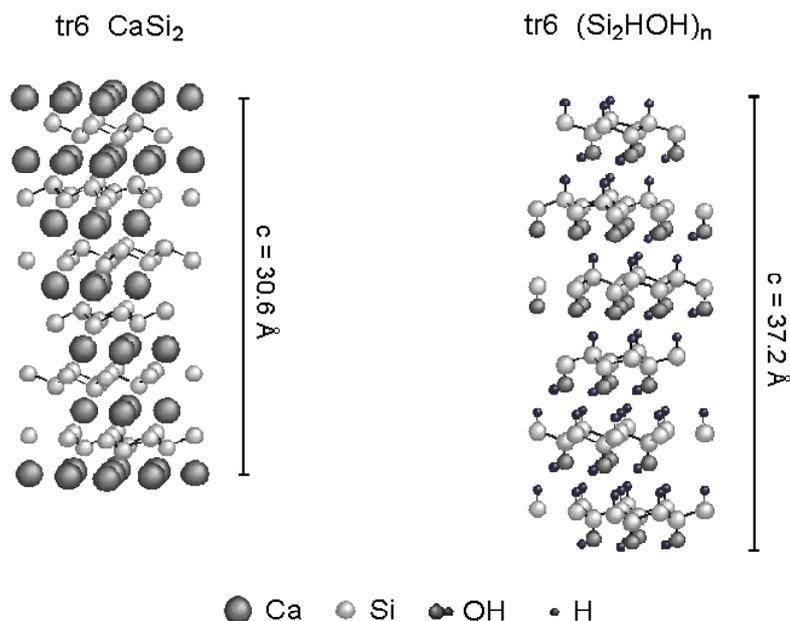


Abb. 1.3: Strukturen der trigonal-rhomboedrischen TR6 Modifikation der Zintl-Phase CaSi₂ und des Wöhler-Siloxens {(Si₂HOH)_n}. Es ist jeweils eine ganze Elementarzelle in der c-Richtung abgebildet.²⁵

Bei der Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure entstehen Siloxene, welche, wenn die Reaktion unter kontrollierten Bedingungen (0°C) abläuft, im Idealfall die gleiche Schichtabfolge TR3/TR6 wie das CaSi₂ besitzen (Abb. 1.3).

1.2.2 Das Wöhler-Siloxen¹

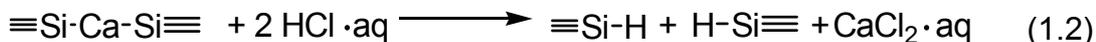
Calciumcarbid (CaC₂) reagiert mit konzentrierter Salzsäure unter Bildung von Ethin. Diese Umsetzung war bereits 1863 bekannt und bewog Wöhler dazu, dieses Reaktionsprinzip analog auf CaSi₂ anzuwenden, um auf diese Weise eine Verbindung mit einer Silicium-Silicium-Mehrfachbindung zu erhalten.⁸ Er erhielt einen orangefelben kristallinen Feststoff, den er als "Silicon" bezeichnete, der später jedoch nach seinem Entdecker als Wöhler-Siloxen benannt wurde (1.1).



Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Die Reaktion verläuft in zwei Teilschritten.

Die Hauptreaktion ist ein Ionenaustausch in dem CaSi_2 -Gitter. Calcium-Kationen werden hydratisiert, während die Silyl-Anionen protoniert werden (1.2).



Anschließend erfolgt eine Hydrolyse der SiH-Bindung unter Wasserstoffentwicklung (1.3).

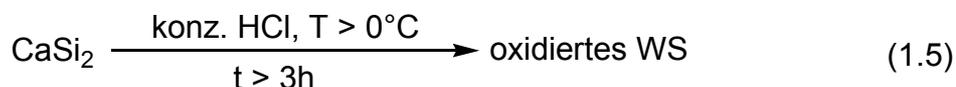


Das Ausmaß (x) der Hydrolyse (1.4) variiert abhängig von den Reaktionsbedingungen.

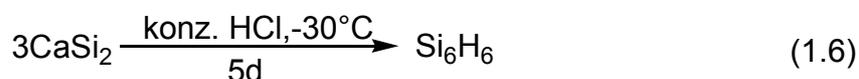


Im Falle des idealen Wöhler-Siloxens erfolgt die Darstellung bei 0°C , wobei $x = 3$ beträgt. Die Gleichung (1.4) reduziert sich auf die in (1.1) beschriebene Form. Das resultierende Wöhler-Siloxen besitzt die Summenformel $[\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3]_n$.^{6,26,27} Bei den beschriebenen Prozessen erhöht sich der Schichtabstand von 5.1 \AA im CaSi_2 ¹⁹ auf $5.4 - 6.2 \text{ \AA}$ im resultierenden Siloxen^{28,29}.

Bei höheren Temperaturen der Reaktionslösung oder längerer Reaktionsdauer als drei Stunden entsteht ein Wöhler-Siloxen, welches einen erhöhten Sauerstoffanteil ($x \geq 3$, vgl. 1.4) innerhalb der Siliciumschicht besitzt (1.5).



Bei Temperaturen von -30°C entsteht das Polysilin(ws)³⁰, welches idealisiert als $(\text{Si}_6\text{H}_6)_n$ geschrieben werden kann (1.6).^{31,32} Dieses ist nahezu Sauerstoff-frei. Somit dominiert bei der Darstellung des Polysilins(ws) die Reaktion (1.2), wobei die Hydrolyse unterdrückt wird (vgl. Kapitel 1.2.3).



1.2.2.1 Struktur des Wöhler-Siloxens

Das Wöhler-Siloxen entsteht durch eine topochemische Reaktion und besitzt demzufolge wie das CaSi_2 eine gewellte Silicium-Sechsringstruktur (vgl. Abb. 1.3, S. 6). Die vierte Valenz der Si-Atome weist alternierend oberhalb und unterhalb aus der Ebene heraus und ist mit Wasserstoff bzw. einer Hydroxylgruppe abgesättigt (Abb. 1.4).

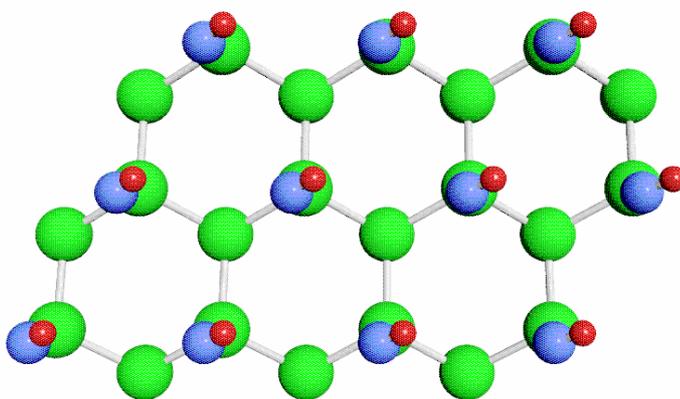


Abb. 1.4: Strukturausschnitt einer idealen Wöhler-Siloxen-Schicht. Die Siliciumatome in der Schicht sind grün dargestellt, Sauerstoffatome blau und Wasserstoffatome rot. In der Draufsicht sind die Hydroxyl-Gruppen zu erkennen, während sich die Wasserstoffatome unterhalb der Schicht befinden (für den Betrachter nicht sichtbar).

Die Struktur des kristallinen Wöhler-Siloxens wurde erstmals 1980 von Weiss et al. aufgeklärt.^{6,33} Alle strukturellen Bestimmungen beruhen auf der Röntgen-Diffraktometrie (XRD) am Einkristall oder an pulverförmigen Proben. Sie ergeben, dass es kaum eine Abweichung ($\leq 0.8\%$) oder Spannung im Gitter im Vergleich zwischen CaSi_2 (Länge der Elementarzelle: $a = 3.86 \text{ \AA}$) und dem Schichtpolymer ($a = 3.84 \text{ \AA}$) gibt (TR6 Modifikation).³⁴ Die Höhe der Elementarzelle beträgt $c = 37.20 \text{ \AA}$, und der Abstand der Schichten folglich 6.20 \AA (vgl. Abb. 1.3, Seite 6). Der Si-Si-Abstand beträgt in CaSi_2 und Wöhler-Siloxen $d = 2.34 \text{ \AA}$ und ist daher nahezu identisch mit dem Abstand in c-Si, der mit $d = 2.35 \text{ \AA}$ angegeben wird.²⁶

Die Schichten werden untereinander über schwache dipolare Wechselwirkungen zusammengehalten (Abb. 1.5a).³⁵ Wasserstoffbrücken-

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

bindungen zwischen SiOH- und SiH-Bindungen bestehen nicht, da der Wasserstoff der SiH-Funktion eine negative Partialladung trägt (Abb. 1.5b).³⁶ Unter SiOH-Gruppen benachbarter Schichten wäre diese Art der Bindung möglich, konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden (Abb. 1.5c).

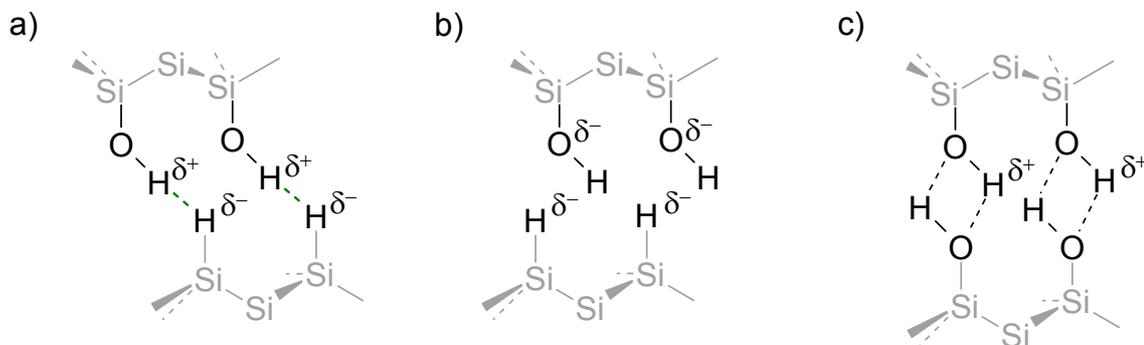


Abb. 1.5: Denkbare Wechselwirkungen zwischen den Schichten im Wöhler-Siloxen.

Zwischen den Siloxenschichten befindet sich adsorbiertes Wasser. Dieses interkaliert während der Umsetzung des CaSi_2 und kann auch beim Aufarbeiten des Wöhler-Siloxens nicht vollständig entfernt werden.

1.2.2.2 Das Kautsky-Siloxen²

Kautsky veröffentlichte 1921 seine Ergebnisse über eigene Untersuchungen der "Wöhlerschen Verbindung".³ Er berichtete, die gleiche Verbindung unter "definierten Bedingungen" dargestellt zu haben, indem er konzentrierte Salzsäure in geringerer Menge einsetzte und dafür in Ethanol als Lösungsmittel arbeitete. Das Produkt, ein grünweißer Feststoff, war seiner Ansicht nach mit der von Wöhler erhaltenen Verbindung identisch, jedoch im Gegensatz zu dieser "frei von Zersetzungsprodukten". Er nannte diese Verbindung später Cyclohexatrisiloxan, oder kurz, Siloxen.³⁷ Anhand des chemischen Verhaltens leitete er für das (Kautsky-) "Siloxen" die in Abb. 1.6 gezeigte Struktur ab.^{4,38,39} Danach besteht das Kautsky-Siloxen aus Silicium-Sechsringeinheiten, welche über Sauerstoff miteinander verbunden sind und eine Polymerschicht bilden. Die vierte Valenz des Siliciums ist durch Wasserstoff abgesättigt und befindet sich im Wechsel oberhalb und unterhalb dieser Schicht.

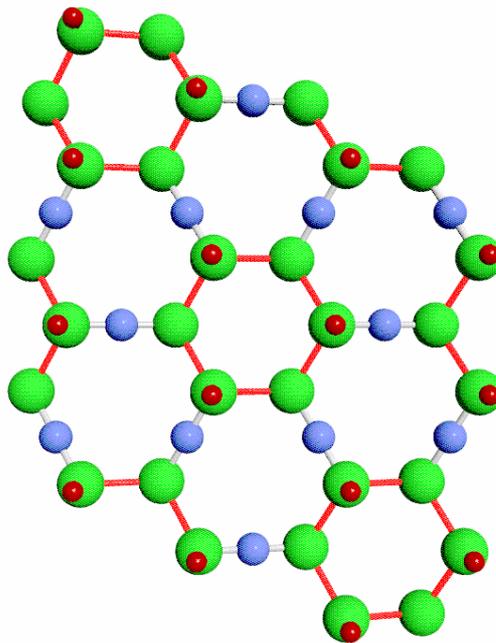


Abb. 1.6: Modellhafte Darstellung einer Schicht des Kautsky-Siloxens. Es sind aus sechs Siliciumatomen (grün) aufgebaute Ringe zu erkennen, welche über Sauerstoff (blau) mit weiteren Ringen verbunden sind. Wasserstoffatome (rot) ragen abwechselnd oberhalb und unterhalb aus der Ebene.

Spätere Arbeiten⁵ unterstützten Kautskys Strukturvorschlag, bis es Kumaev et al.²⁷ 1999 mittels Si-L_{2,3}-XES (Röntgen Emissionsspektroskopie) gelang, die genaue Zusammensetzung zu bestimmen: Demnach besteht das Kautsky-Siloxen zu 61% aus der von Kautsky abgeleiteten Struktureinheit, zu 20% aus H-SiO₃-Einheiten und zu 19% aus H-Si(O₂Si)-Einheiten. Der geringe Grad der Kristallinität, bedingt durch den Verlauf der Umsetzung, ist der Grund für die späte Strukturaufklärung. Während das Wöhler-Siloxen in einer topotaktischen Reaktion entsteht, erfolgt die Umsetzung des Kautsky-Siloxens unter Insertion von Sauerstoff in die Siliciumschicht. Dieses führt zur Aufweitung der Schichtstruktur. Der Sauerstoff besitzt in der idealisierten Struktur in Abb. 1.6 einen Bindungswinkel von 180°, was zu Ringspannung führt und so die Aktivierungsenergie für mögliche Umlagerungsreaktionen herabsetzt. Des Weiteren führt die Tatsache, dass der Einschub von Sauerstoff in Si-Si-Bindungen benachbarte Si-Si-Bindungen zur weiteren Oxidation aktiviert, dazu, dass vermehrt H-SiO₃- und H-Si(O₂Si)-Einheiten entstehen und das Produkt röntgenamorph ist.⁴⁰

Kautsky, wie auch nach ihm Hengge et al., untersuchten die Reaktivität der Kautsky-Siloxene, wobei der größte Teil der erhaltenen Derivate durch Bromierung oder Iodierung und anschließender weiterer Umsetzung erhalten wurde.^{3,4,5,41,42,43}

1.2.2.3 Zur Reaktivität des Wöhler-Siloxens

Das Wöhler-Siloxen ist in organischen Solventien, Wasser und Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich. Es zersetzt sich unter basischen Bedingungen (z.B. in Ammoniaklösung) bis zur Kieselsäure. Als mildes Reduktionsmittel reduziert das Wöhler-Siloxen Kupfer- oder Silberionen zum entsprechenden Metall.⁸ Das Wöhler-Siloxen ist lichtempfindlich und verliert beim Bestrahlen mit blauem oder UV-Licht die Fähigkeit zur Photolumineszenz. Auch ohne Lichtkontakt wird die Verbindung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nach wenigen Tagen vollständig entfärbt. Mittels IR-⁴⁴ und ESR-Messungen⁴⁵ konnte ermittelt werden, dass der Verlust der Photolumineszenz mit der Insertion von Sauerstoff in die Siliciumebene einhergeht.⁵ Dieser Sauerstoff kann bei Anwesenheit von Luft aus der Umgebung kommen. Bei der reinen Photooxidation stammt er jedoch aus der SiOH-Bindung des Wöhler-Siloxens (Abb. 1.7).

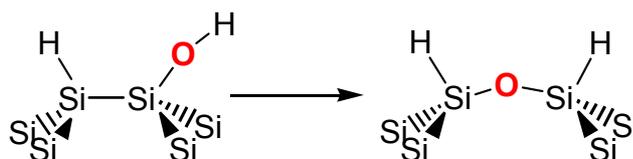


Abb. 1.7: Insertion von Sauerstoff in die Silicium-Silicium-Bindung der Wöhler-Siloxen-Schichten.

Die Umlagerung wird durch mehrere semiempirische Berechnungsmethoden bestätigt.⁴⁶ Demnach handelt es sich bei der Schichtstruktur des Wöhler-Siloxens lediglich um einen metastabilen Zustand, der durch Sauerstoffumlagerungen (Abb. 1.7) in die energetisch günstigere "Kautsky-Form" (vgl. Abb. 1.6) umgewandelt werden kann. Diese besteht aus Silicium-Sechsringen, welche über Sauerstoffatome mit jeweils einem weiteren Silicium-Sechsring verbunden sind.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Ein weiterer wichtiger zum Strukturabbau führender Vorgang ist die von Hengge et al.⁵ postulierte und von Weiss et al.⁶ durch Röntgen-Diffraktometrie nachgewiesene Verknüpfung der Schichten beim Erwärmen. Hierbei entsteht unter Freisetzung von Wasserstoff eine SiOSi-Bindung (Abb. 1.8).

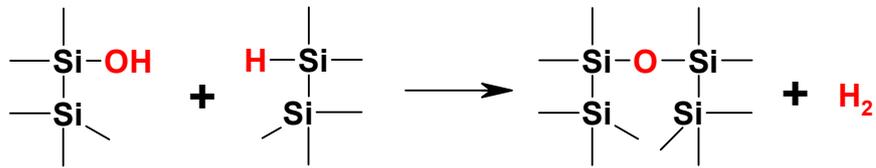


Abb. 1.8: Schematische Darstellung der Schichtverknüpfung über Sauerstoffbrücken.

Bei thermischer Behandlung des Wöhler-Siloxens ist bis zu einer Temperatur von 140°C (im Vakuum) keine strukturelle Änderung festzustellen.²⁸ Zwischen 140°C und 200°C reagiert ein Teil der SiH-Gruppen mit adsorbiertem Wasser. Es entstehen zusätzliche SiOH-Gruppen unter gleichzeitiger Freisetzung gasförmigen Wasserstoffs (Abb. 1.9).

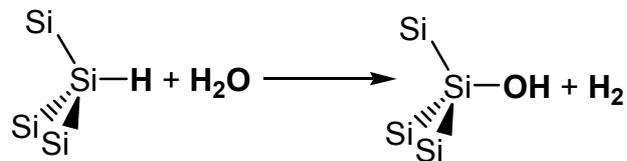


Abb. 1.9: Bis ca. 200°C wird eine Reaktion von adsorbiertem Wasser mit der SiH-Funktion beobachtet.

Oberhalb von 200°C wird die zweidimensionale Schichtstruktur zerstört. Sauerstoff insertiert gemäß Abb. 1.7 in die Siliciumebene, und unter Abspaltung von Wasser entstehen aus den SiOH-Funktionen Siloxanbrücken zwischen den Ebenen (Abb. 1.10).

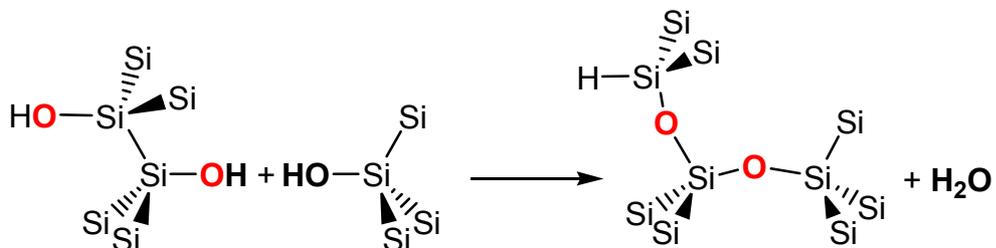


Abb. 1.10: Oberhalb von 200°C entstehen SiOSi-Bindungen innerhalb und zwischen den Siliciumebenen.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Ab 300°C ändert sich die Farbe des Wöhler-Siloxens von gelb nach braun. Dabei werden weitere SiOSi-Brücken zwischen den einzelnen Schichten gebildet, und Wasser wird bei diesem Vorgang abgespalten. Die Bandlücke verringert sich von 2.3 eV auf 1.4 eV, und die Intensität der Photolumineszenz nimmt stark ab.²⁶ Bei Temperaturen über 400°C ist das Wöhler-Siloxen vollständig amorph: Die Verbindung photoluminesziert nicht mehr, und das IR-Spektrum ähnelt stark dem des amorphen Siliciums (a-Si).^{47,48}

1.2.2.4 Optische und elektronische Eigenschaften

Eine charakteristische und aus heutiger Sicht die wohl interessanteste Eigenschaft der Siloxene und der meisten Derivate ist das Lumineszenzverhalten dieser Substanzklasse. Die Verbindungen weisen bei elektronischer Anregung intensive optische Übergänge auf, welche beim Wöhler-Siloxen eine Quanteneffizienz von bis zu 10% besitzen.²⁶

Es wird angenommen, dass die Größe der Bandlücke beim Wöhler-Siloxen keine rein intrinsische Eigenschaft des Siliciums ist, sondern auf Quanteneffekte durch Insertion von Sauerstoff in die Siliciumschicht und durch den Einfluss von Sauerstoffsubstituenten auf der Schichtoberfläche ("*chemical quantum confinement*") begründet ist. In Abb. 1.11 ist anhand der Elektronendichteverteilung in einem Strukturausschnitt einer Si-Schicht mit insertiertem Sauerstoff zu erkennen, dass Sauerstoff in der Schicht Elektronendichte lokalisiert und so der Delokalisierung durch die p-Orbitale des Siliciums entgegenwirkt. Dadurch kommt es zu einer Aufweitung der Bandlücke. Sauerstoff oberhalb bzw. unterhalb der gewellten Siliciumebene dagegen bewirkt eine Verkleinerung der Bandlücke, da

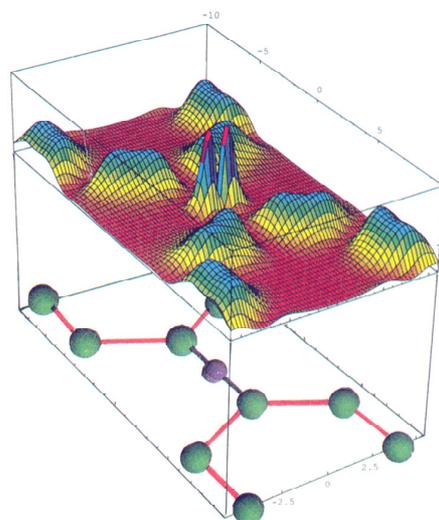


Abb. 1.11: Elektronendichteverteilung in einem Strukturausschnitt einer Si-Schicht des Wöhler-Siloxens mit insertiertem Sauerstoff (violett).⁴⁶

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

nichtbindende 2p-Atomorbitale des Sauerstoffs in Wechselwirkung mit den delokalisierten p-Orbitalen der Siliciumschicht treten.^{46,49,50}

Durch die Energieaufnahme während der Anregung kommt es zur Promotion von Elektronen in antibindende σ^* -Orbitale (Leitungsband) und folglich zur Schwächung der Silicium-Silicium-Bindungen. Das kann zum einen verstärkt zu Umlagerungsreaktionen oberflächlich gebundener Sauerstoffatome in die Siliciumschichten führen und die Zerstörung der direkten Bandlücke zur Konsequenz haben. Zum anderen kann es zur Ausbildung sogenannter "*carrier traps*" kommen, d.h. zu neuen Defekten in der Schicht, welche Ladungsträger abfangen können. Diese können durch Silicium-Silicium-Bindungsspaltung generierte "*dangling bonds*" sein, die für eine reversible Abschwächung des abgestrahlten Lichtes gemäß des bei a-Si festgestellten Staebler-Wronski-Effekts führen.^{51,52} Nicht nur durch die "*dangling bonds*", sondern auch durch Anlagerung von Fremdatomen bzw. -molekülfragmenten (wie z.B. Brom^{52,53,54} oder Alkylgruppen⁵⁵) entstehen neue Oberflächenspezies, die die Lumineszenz abschwächen.

Durch Photoanregung des Wöhler-Siloxens entstehen Excitonen, welche entweder durch Emission von Licht rekombinieren (Photolumineszenz) oder aber zur Photoleitfähigkeit führen.⁵⁶ Theoretisch sollte dieser Prozess auch umkehrbar sein, und es sollten elektronisch induziert Elektronen-Loch-Paare gebildet werden, die unter Aussenden von Licht rekombinieren. Dieser als Elektrolumineszenz (EL) bezeichnete Vorgang, welcher eine Grundvoraussetzung für die aktive optoelektronische Anwendung als Leuchtdiode darstellt, ist beim Wöhler-Siloxen in unzureichendem Maße ausgeprägt. Der Grund dafür liegt in der äußerst geringen Dunkelleitfähigkeit des Materials.

Damit das Wöhler-Siloxen eine effiziente Elektrolumineszenz erhält, muss die Ladungsträger-Injektionsrate erhöht werden. Dieses kann allgemein durch Dotieren erreicht werden. Konventionelle Methoden mit Gruppe 13- oder Gruppe 15-Elementen, wie es für c-Si bekannt ist, führen höchstwahrscheinlich zu keiner erhöhten Leitfähigkeit, da diese Elemente in ihrer natürlichen Valenz eingebaut und die zweidimensionalen Siliciumschichten nur geringfügig deformiert würden. Es ist jedoch bekannt, dass die Dunkelleitfähigkeit des

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Wöhler-Siloxens durch die Einwirkung von Luft bzw. gasförmigem Ethanol um bis zu 10 Größenordnungen erhöht werden kann.⁵⁷ Diese Ergebnisse beruhen auf Untersuchungen an nicht-epitaktisch gewachsenem Wöhler-Siloxen-Pulver, wobei der Grund für den deutlich verbesserten Ladungstransport unbekannt ist. Sollte es sich bestätigen, dass diese Beobachtungen auch auf epitaktisch gewachsene Schichten übertragbar sind, wäre es möglich, für das Wöhler-Siloxen metallische Leitfähigkeiten zu erhalten. Eine weitere Methode, die Mobilität von Ladungsträgern im Wöhler-Siloxen zu erhöhen, ist das Tempern bei über 300°C.²⁶ Dabei wird eine detektierbare Elektrolumineszenz erreicht, die jedoch mit einer Quantenausbeute von 10^{-3} für technische Anwendungen zu gering ist. Zusätzlich wird bei derart hohen Temperaturen die zweidimensionale Schichtstruktur weitgehend zerstört (vgl. Kapitel 1.2.2.3).

Im Falle des Wöhler-Siloxens hat es bereits erste Versuche gegeben, dieses nach dem Prinzip organischer LEDs als lumineszierende Schicht zwischen zwei Kontaktmaterialien aufzubringen und so eine p/n-dotierte Diode aufzubauen. Das verwendete System besteht aus p-dotiertem Silicium, Wöhler-Siloxen und Calcium, wobei Calcium den Elektronen-Injektor und p-dotiertes Silicium den Loch-Injektor darstellt (Abb. 1.12).⁵⁸

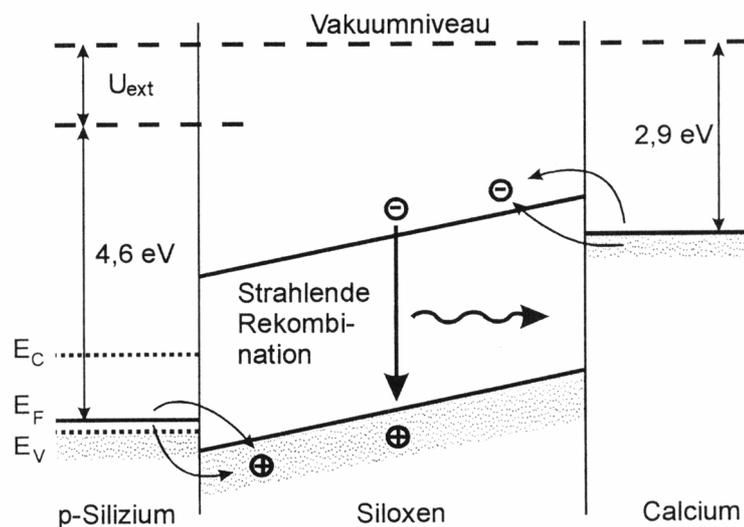


Abb. 1.12: Ladungsträgerinjektion aus Kontakten mit unterschiedlicher Austrittsarbeit in einer Leuchtdiode, die das Wöhler-Siloxen als Emitterschicht besitzt.

1.2.3 Das Polysilin(ws)³⁰

Das Polysilin(ws) enthält im Idealfall wie das Wöhler-Siloxen und das CaSi_2 Silicium-Sechsringschichten, wobei die vierte Valenz des Siliciums abwechselnd oberhalb und unterhalb der Schicht mit Wasserstoff abgesättigt ist (Abb. 1.13).

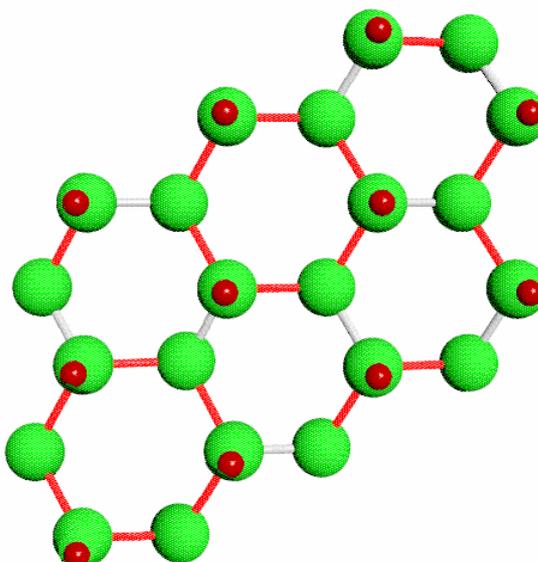
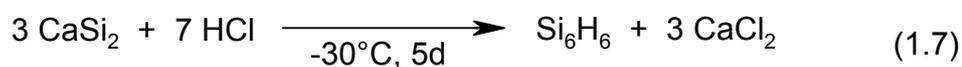


Abb. 1.13: Strukturausschnitt einer idealen Polysilin(ws)-Schicht.⁵⁹

Es sind zwei Methoden zur Herstellung von Polysilin(ws) aus CaSi_2 bekannt: die bisher nicht näher untersuchte Umsetzung mit Interhalogenverbindungen zu Verbindungen der Form $(\text{SiBr})_n$, welche anschließend mit LiAlH_4 reduziert werden⁶⁰, und die Reaktion mit konzentrierter Salzsäure bei -30°C und einer Reaktionsdauer von fünf Tagen (1.7).^{61,62}



Die orangebraunen Produkte lumineszieren, im Unterschied zu den Wöhler-Siloxenen, ausschließlich im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Im IR-Spektrum sind stark ausgeprägte Banden für die SiH-Schwingungen bei 2100 und 640 cm^{-1} und für die SiSi-Schwingung bei 514 cm^{-1} erkennbar.

Als Modellsubstanz für siloxenartige Systeme ist das Polysilin(ws) auf Basis theoretischer Berechnungen gut untersucht. Im Gegensatz zum Wöhler-Siloxen

ist es jedoch bisher nicht gelungen, anhand von Experimenten strukturelle und elektronische Eigenschaften dieser Verbindungen zu ermitteln.^{29,31} Da die Darstellung des Polysilin(ws) in wässrigem Medium erfolgt, ist es nicht möglich, ausreichend sauerstofffreies Probenmaterial zu erhalten.

1.2.4 Die Alkoxy-Wöhler-Siloxene⁶³

Lange Zeit wurden das Kautsky-Siloxen und das Wöhler-Siloxen für ein und dieselbe Verbindung unterschiedlicher Qualität gehalten.^{4,5,42} Dieses führte dazu, dass das Kautsky-Siloxen chemisch gut untersucht wurde, das Wöhler-Siloxen als das vermeintlich "unreinere" jedoch nicht. Folglich ist die Zahl der bekannten Derivate des Wöhler-Siloxens gering. In der Literatur sind bisher nur zwei Alkoxy-Derivate beschrieben, welche mit zunehmender Länge des Alkylrests einen erweiterten Schichtabstand aufweisen: $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OMe})_3$ ⁶ und $[\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OEt})_3]$ ^{6,61}.

1.2.5 Zur Nomenklatur der Siloxene

Die Namen Wöhler-Siloxen und Kautsky-Siloxen sind Trivialnamen und entsprechen nicht der von der IUPAC empfohlenen Bezeichnungsweise. Den Regeln zur Benennung von polymeren Verbindungen folgend müsste das Wöhler-Siloxen, abhängig davon, welche strukturelle Einheit zu Grunde gelegt wird, als 2D-Poly(1,3,5-trihydroxycyclohexasilan) beim $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ oder alternativ dazu als 2D-Poly(hydroxydisilan) beim $\text{Si}_2\text{H}(\text{OH})$ angegeben werden. Das idealisierte Kautsky-Siloxen würde als 2D-Poly(cyclohexasiltrioxan) bezeichnet werden. Im Folgenden wird zum besseren Verständnis ein auf die Trivialnamen und auf die Summenformeln aufbauendes System zur Benennung der Siloxene verwendet.

Die in dieser Arbeit zur Vollständigkeit mit aufgeführte Benennung des Kautsky-Siloxens wird anlehnend an die durch Kautsky angewandte Methode

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

durchgeführt.³⁷ Die über Sauerstoff verbundenen Silicium-Sechsringeinheiten werden als Grundstruktur angesehen und als K-Siloxen bzw. Kautsky-Siloxen bezeichnet.⁵⁵ In der Summenformelschreibweise werden die von Wasserstoff abweichenden Substituenten angehängt, während in der ausgeschriebenen Form die Art und Anzahl der Substituenten vorangestellt werden (Tab. 1.1).

Beispiel:



Die Wöhler-Siloxene und Polysilane(ws) gehören genau wie die Produkte aus der reduktiven Wurtz-Kupplung von Alkyltrichlorsilanen und Alkalimetallen^{64,65} zu den Polysilinen. Während sich die Verbindungen von der Summenformel her entsprechen können, gibt es große strukturelle Unterschiede. Die Siloxene besitzen aufgrund des topotaktischen Charakters ihrer Darstellung eine Schichtstruktur hoher Kristallinität. Bei der Kupplungsreaktion dagegen entstehen röntgenamorphe Produkte, die im Gegensatz zu den Siloxenen in der Mehrzahl in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Um zwischen diesen beiden ungleichen Verbindungsklassen eindeutig zu differenzieren, werden unterschiedliche Summenformelschreibweisen gewählt. Außerdem werden die Siloxene auf ihrer Trivialbezeichnung basierend benannt, während die Kupplungsprodukte weiterhin als Polysilane bezeichnet werden.

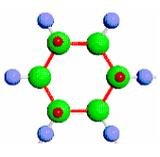
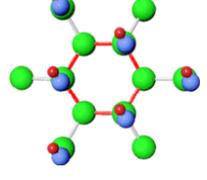
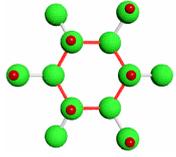
Die Polysilane werden allgemein als Verbindungen mit der Summenformel $(\text{SiR})_n$ beschrieben. Das Polysilan(ws)³⁰ besitzen Silicium-Sechsringe als Strukturmotiv. Um dieses hervorzuheben, wird in der Summenformelschreibweise die Si_6 -Einheit als Grundkörper vorweg gestellt.^{6,55,66}

Beispiel:



Mit dem bisher verwendeten System zur Benennung der Siloxene werden einige in dieser Arbeit neu synthetisierten Produkte nicht mehr eindeutig erfasst. Aus diesem Grund ist es nötig, die Trivialnomenklatur ein wenig zu modifizieren.

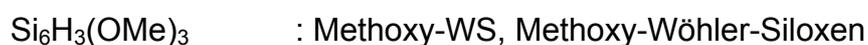
Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

	Kautsky-Siloxen	Wöhler-Siloxen	Polysilin(ws)	Polysilin ⁶⁷
Strukturmotiv ⁵⁹				Keine definierte Struktur
Summenformel	$\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{R}_3$	$\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OR})_3$	$\text{Si}_6\text{H}_3(\text{R})_3$	$(\text{SiR})_n$
Beispiel				
Name (R=Hexyl)	Trihexyl-K-Siloxen	Hexoxy-Wöhler-Siloxen	Trihexyl-Polysilin(ws)	Hexylpolysilin

Tab. 1.1: Übersicht über die vorgeschlagene Nomenklatur des Kautsky-Siloxens, der Siloxene und der Polysilane.

Die Gruppe der Wöhler-Siloxene umfasst Verbindungen, die sich strukturell vom Wöhler-Siloxen ableiten und über Sauerstoff gebundene Substituenten bzw. Wasserstoff besitzen (Tab. 1.1). Es wird das ideale Wöhler-Siloxen $\{\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\}$ als Basisstruktur angesehen. Vom Wasserstoff abweichende Substituenten werden beim Trivialnamen vorweg gestellt. Derivate, bei denen der Wasserstoff bzw. die Hydroxyl-Gruppen nicht vollständig substituiert worden sind, erhalten ein numerales Präfix (mono-, di-, tri-...).

Beispiel:



1.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei den Wöhler-Siloxen-Derivaten und beim Polysilin(ws) handelt es sich um unlösliche, röntgenamorphe Feststoffe. Somit werden für die Bestimmung der Zusammensetzung gängige Analysemethoden der Festkörperchemie

angewandt. Im Folgenden werden die Methoden der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit integrierter energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), der IR-Spektroskopie und der Photolumineszenz-Spektroskopie beschrieben.

1.3.1 Analytische Methoden

1.3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse

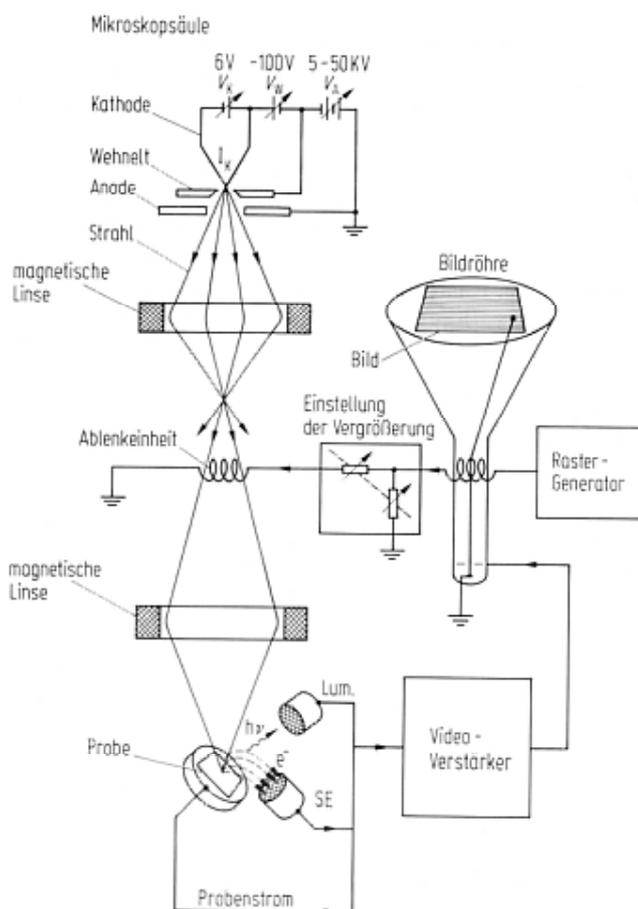


Abb. 1.14: Rasterelektronenmikroskop (REM) mit integrierter EDAX-Einheit.⁶⁸

Morphologische Untersuchungen an CaSi_2 - und Siloxenkristallen wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit integrierter EDAX-Einheit (energiedispersive analytische Röntgen-Einheit) durchgeführt (Abb. 1.14). Hierbei wird typischerweise eine Beschleunigungsspannung von 15 kV bei den EDAX-Messungen und von 10 kV bei der Mikroskopie verwendet. Die mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abb. 1.15) ergeben sich aus der Detektion (SE-Detektor) von kernnahen Elektronen, welche unter Einwirkung des gebündelten Elektronen-

strahls bei der Messung ausgesendet werden.

Die Zusammensetzung von Proben mit Elementen der Ordnungszahl $Z \geq 5$ kann durch energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) ermittelt werden (Abb.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

1.16). Diese Strahlung entsteht, wenn Atome der Probe nach Anregung mit dem REM-Strahl relaxieren. Sie wird im Röntgendetektor (Lum-Detektor) registriert, wobei sich die Zusammensetzung der Probe aus der Analyse der charakteristischen Frequenzen ergibt.

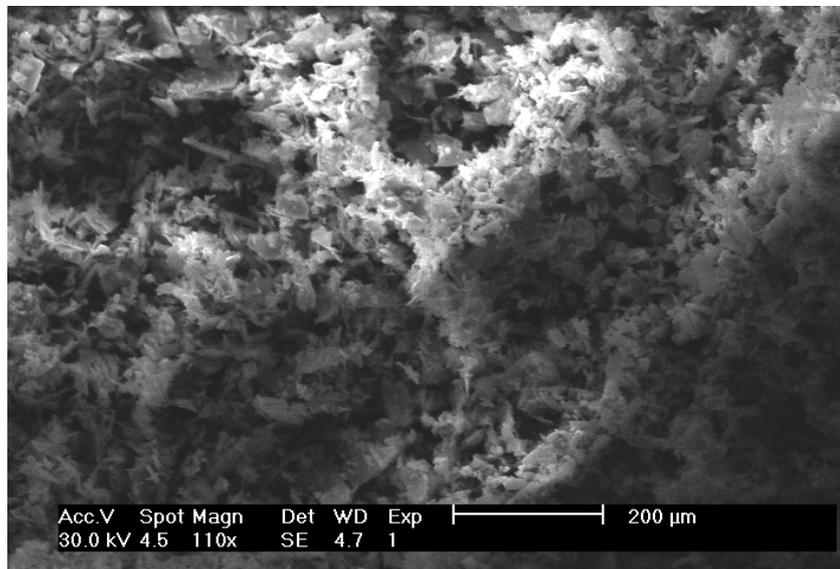


Abb. 1.15: REM-Aufnahme vom Wöhler-Siloxen.

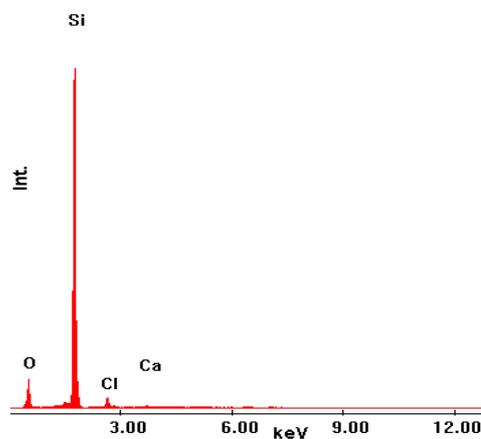


Abb. 1.16: EDX-Spektrum vom Wöhler-Siloxen.

Im Idealfall kann mit den geeigneten Standards und Proben eine Messgenauigkeit von ± 1 at% erreicht werden. Die Messwerte der in dieser Arbeit beschriebenen Produkte besitzen jedoch eine experimentell gefundene Schwankungsbreite von bis zu 10 %, welche für vergleichbare EDX-Messungen durchaus üblich ist. Die Abweichungen resultieren aus der störenden Streustrahlung aus der Messkammer und aus der integrativen Auswertung der Signalintensität, bei der einem Element zugehörige Signale nicht immer separat untersucht werden können.

1.3.1.2 Infrarotspektroskopie

Für die durchgeführten Messungen wurden ein FTIR-(Fouriertransformations-IR-) Spektrometer im Transmissionsmodus verwendet. Der Wellenzahlenbereich liegt zwischen 400 und 4000 cm^{-1} . Durch den Vergleich entsprechender Spektren von Edukten und Produkten sind Aussagen über den Reaktionsverlauf möglich. Die wichtigsten Banden im IR-Spektrum des Wöhler-Siloxens und einiger wichtiger Derivate werden hier deshalb näher erläutert (Abb. 1.17).

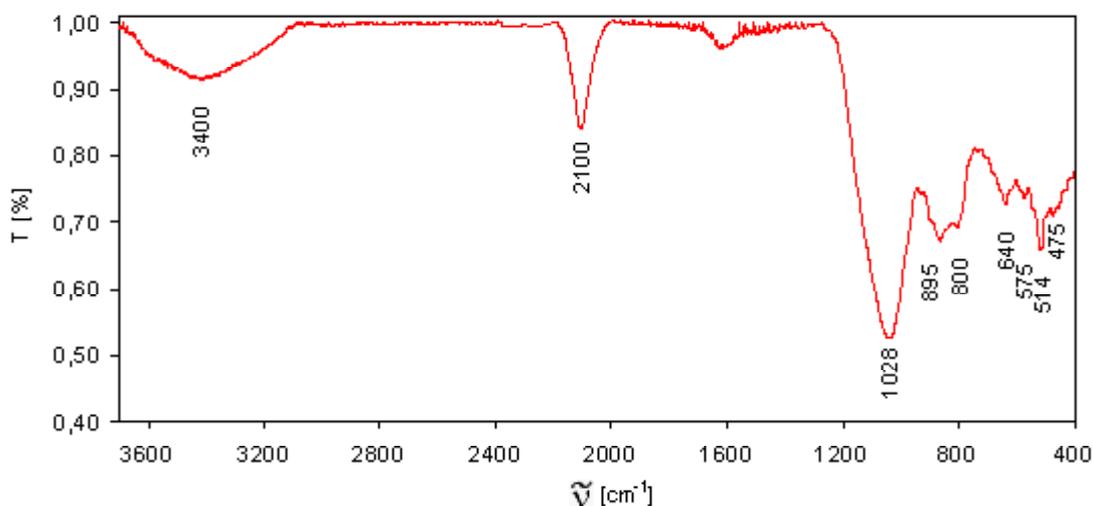


Abb. 1.17: IR-Spektrum des Wöhler-Siloxens.

Die Banden im Spektrum des Wöhler-Siloxens lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Die SiOH- und SiH-Moden sowie weitere Banden, welche durch Defekte in der Siliciumschicht hervorgerufen werden:

- 1) Die Streckschwingungen von SiOH-Gruppen lassen sich im Bereich von 3200 – 3600 cm^{-1} beobachten. Man kann zwischen isolierten Gruppen, die eine schmale Bande bei 3595 cm^{-1} zeigen, und SiOH-Gruppen, die an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind und in einem breiten Frequenzband bei 3400 cm^{-1} absorbieren, unterscheiden (vgl. Tab. 1.2).
- 2) Die SiH-Funktion zeigt eine mittelstark bis stark auftretende H-SiSi₃-Streckschwingungsmode bei 2100 cm^{-1} , eine SiH-Deformationschwingungsbande bei 640 cm^{-1} und drei weiteren SiH-Moden bei 575, 514 und 475 cm^{-1} . Von besonderer Bedeutung ist dabei das Signal bei 514 cm^{-1} .

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Diese lange Zeit kontrovers diskutierte Bande wird einem Si-Phonon im Wöhler-Siloxen zugeschrieben. Nur aufgrund der Kopplung der SiH-Deformationsschwingungsmode mit der E-Mode (zweifach entartet) des Si-Phonons, welche ausschließlich in schichtförmigen Si-Strukturen gefunden wird, kann diese Bande in Spektren beobachtet werden.³² Folglich gilt das Auftreten dieser Bande als empfindlicher Indikator für die Qualität der Siliciumschicht (vgl. Tab. 1.2).

- 3) Die dritte Gruppe von IR-Banden kann erst bei Defekten in der idealen Schichtstruktur beobachtet werden. Die sehr intensive Bande bei 1028 cm^{-1} wird durch asymmetrische SiOSi-Streckschwingungen hervorgerufen. Die SiOSi-Einheiten resultieren aus der Sauerstoffinsertion in die Siliciumschicht und variieren mit den Reaktionsbedingungen bei der Darstellung oder Aufarbeitung der Produkte. Außerdem wird gelegentlich eine HSiO_3 -Streckschwingungsmode geringer Intensität bei 2250 cm^{-1} gefunden. Die SiH_2 -Deformationsschwingungsmode bei 895 cm^{-1} wird auf SiH_2 -Gruppen an den Kanten der Siliciumschichten zurückgeführt.

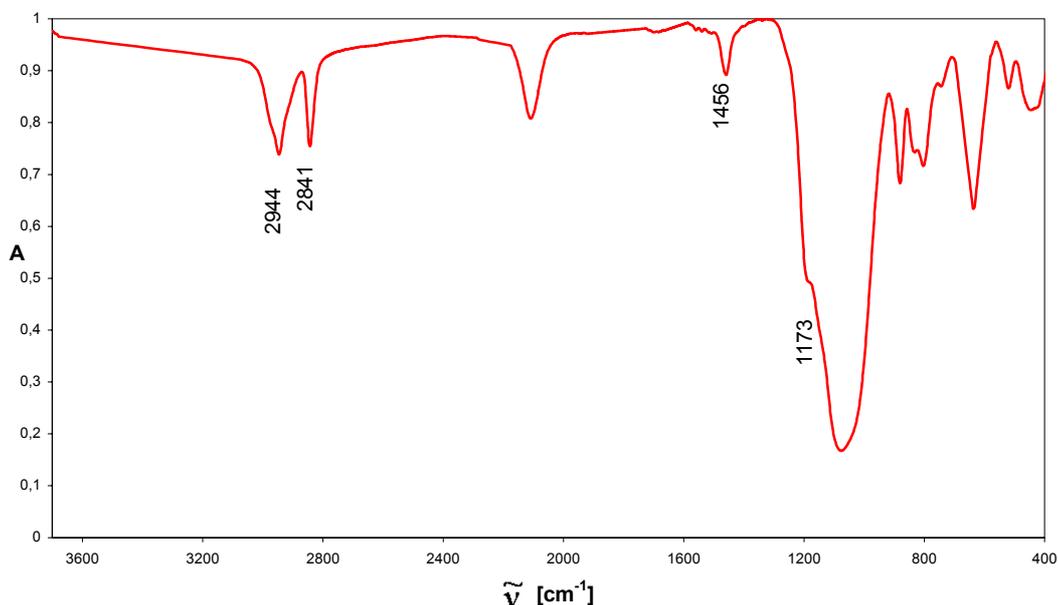


Abb. 1.18: IR-Spektrum des Methoxy-Wöhler-Siloxens.

Das Ergebnis von Substitutionsreaktionen kann am Ausbleiben bzw. an der Abschwächung von SiH- oder SiOH-Banden im IR-Spektrum abgelesen werden und zeigt sich zusätzlich an neu entstandenen Banden. Die Anwesenheit von Alkoxy-Gruppen kann anhand der SiOCH_2R -Streckschwingungsbande im

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Bereich von 1070 bis 1180 cm^{-1} nachgewiesen werden (vgl. Abb. 1.18). SiC-Bindungen können aufgrund der typischen SiCH₂R-Streckschwingungsbande bei 1260 cm^{-1} identifiziert werden. Daneben erscheinen im Bereich von 840 cm^{-1} die dazugehörigen Deformationsschwingungsmoden. Auch die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der CH-Bindungen im Bereich von 2850 bis 2950 cm^{-1} sind ein Indiz für eine erfolgreiche Umsetzung (s. Abb. 1.18).

Tab. 1.2 gibt eine Übersicht über die Lage charakteristischer IR-Banden der Siloxene:

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Zuordnung	Referenz
~ 3400	(Si) OH -Streckschwingung	25,69
2950 – 2850	CH -Streckschwingung (asym.+sym)	70, 71
2250	HSiO₃ -Streckschwingung	72,73,74
2200	HSi{Si₂(O)} -Streckschwingung	74
2100	HSiSi₃ -Streckschwingung	72
1620	OH -Deformationsschwingung	75
~1260	SiCH₂R -Streckschwingungsbande	76, 71
~1034	SiOSi -Streckschwingung (asym.)	77
1180 – 1070	SiOC -Streckschwingung	78,79,80
895	SiH₂ -Deformationsschwingung	81
890 – 840	SiO(H) -Deformationsschwingung	82
840	SiC -Deformationsschwingung	70
840 – 835	CH -Deformationsschwingung	70
800	SiOSi -Streckschwingung (sym.)	77
640	SiH -Deformationsschwingung	81,83
575	SiH -Mode	84
515	SiSi -Mode	32
470	SiH -Mode	84

Tab. 1.2: Zuordnung der Absorptionsbanden der Siloxene im IR-Spektrum.

1.3.1.3 Photolumineszenzspektroskopie

Bei der Untersuchung der Photolumineszenz der Siloxene werden zwei sich ergänzende Methoden angewendet, die PL-(Emissions-) und die PLE-(Anregungs)- Spektroskopie. Bei beiden Methoden werden diffuse Reflexionsmessungen an in Hexan suspendierten Siloxenproben durchgeführt. Bei der PL-Spektroskopie erfolgt die Anregung bei einer bestimmten Wellenlänge, wobei die Intensität des emittierten Lichtes in einem Bereich von 350 bis 700 nm detektiert wird. Im resultierenden Spektrum lässt sich die optische Bandlücke am Maximum der Kurve ablesen (Abb. 1.19). Im Fall des Wöhler-Siloxens beträgt diese 2.30 eV (551 nm). Bei der PLE-Spektroskopie wird die Detektionswellenlänge in der Nähe des PL-Maximums konstant gehalten und der Anregungsbereich von 2.50 bis 4.00 eV (496 – 310 nm) variiert. Das Maximum der Messkurve gibt die Energie an, bei welcher die Fluoreszenz am wirkungsvollsten angeregt werden kann. Sie beträgt beim Wöhler-Siloxen typischerweise 2.50 bis 2.60 eV (496 – 477 nm). Bei einer geringen Stokes-Verschiebung zwischen dem Maximum des PL- und des PLE-Spektrums und einer geringen Signalbreite der PL-Bande wie beim Wöhler-Siloxen lässt sich, in Anlehnung an bekannte Halbleiter mit einer direkten Bandlücke, ein direkter excitonischer Anregungsmechanismus ableiten.

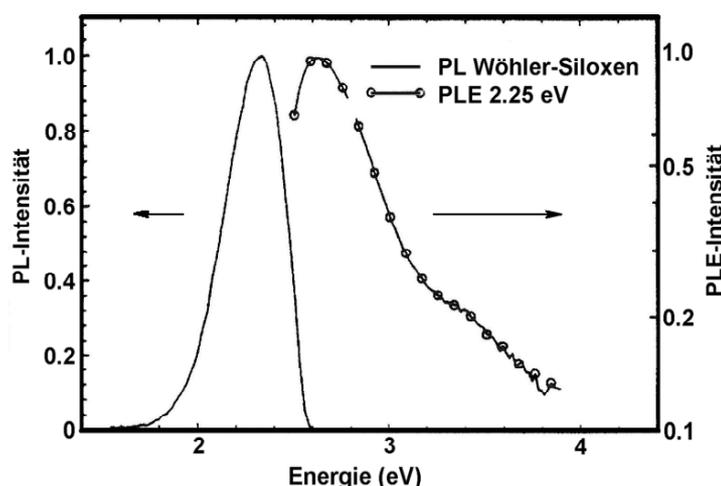
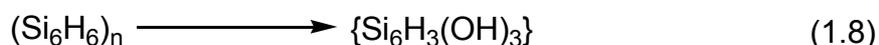


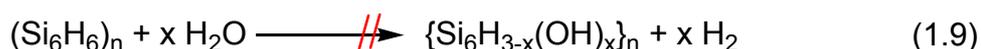
Abb. 1.19: PL- und PLE-Spektren des Wöhler-Siloxens.

1.3.2 Zum Reaktionsablauf bei der Darstellung von Siloxenen

Die Umsetzung von CaSi_2 mit konzentrierter Salzsäure führt temperaturkontrolliert zum Wöhler-Siloxen bzw. Polysilin(ws).³⁰ Es wurde bisher nicht untersucht, ob es möglich ist, die Teilreaktion (1.3) (S. 7), welche zum Wöhler-Siloxen führt, unabhängig von der Teilreaktion (1.2) am Polysilin(ws) durchzuführen (1.8). Nach (1.3) erscheint es denkbar, dass das Polysilin(ws)³⁰ mit Wasser bei Temperaturen von 0°C und darüber zum Wöhler-Siloxen reagiert.



Um dieses zu untersuchen, wird Polysilin(ws) aus CaSi_2 dargestellt, isoliert, in mit Inertgas gesättigtem Wasser suspendiert und bei Temperaturen von 0°C , 25°C und 50°C gerührt. Bei keinem der Ansätze wird Gasentwicklung beobachtet, auch ist eine dem Wöhler-Siloxen vergleichbare Fluoreszenzintensität nicht feststellbar. Im IR-Spektrum ist eine Verstärkung der SiOSi-Banden bei 1044 und 801 cm^{-1} und eine Abnahme der SiSi-Bande bei 514 cm^{-1} zu erkennen.



Es wird gefolgert, dass die Si-Schicht durch das Wasser oxidiert wird, was durch die Verstärkung der SiOSi-Bande und die gleichzeitige Abnahme der SiSi-Bande belegt wird. Es entstehen jedoch keine Verbindungen, die wie das Wöhler-Siloxen deutliche SiOH-Banden im IR-Spektrum aufweisen (1.9).

Da die Darstellung des Wöhler-Siloxens wie auch des Polysilin(ws) in konzentrierter Salzsäure erfolgt, ist es möglich, dass eine protonenvermittelte Aktivierung zum Ablauf der Reaktion (1.3) führt.

Um dieses zu untersuchen, wird Polysilin(ws) durch Behandeln von CaSi_2 mit konzentrierter HCl hergestellt; das Reaktionsgemisch wird direkt nach der Darstellung auf Raumtemperatur bzw. auf 40°C erwärmt und einige Stunden gerührt. Es ist jedoch weder Gasentwicklung feststellbar, noch wird eine signifikante Verstärkung der SiOH-Schwingungsbanden im IR-Spektrum

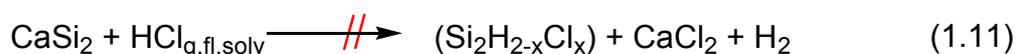
Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

beobachtet (1.10). Somit wird davon ausgegangen, dass eine nachträgliche Modifizierung der SiH-Gruppe nach (1.3) nicht möglich ist.



Eine andere Möglichkeit, im System $\text{CaSi}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ SiOH-Gruppen zu bilden, ist in der Hydrolyse von SiCl-Bindungen zu sehen. Diese sollten durch Reaktion von Zintl-Anionen Si^- in den CaSi_2 -Schichten mit HCl zugänglich sein. Es wird deshalb versucht, CaSi_2 mit HCl wasserfrei umzusetzen und entstehende SiCl-Gruppen nachzuweisen.

Hierzu wird CaSi_2 eine Woche lang mit HCl-Gas (HCl_g) behandelt. Außerdem werden Suspensionen in flüssigem HCl bei -85°C (HCl_f) und in HCl gesättigtem Diethylether bei Raumtemperatur hergestellt und über den gleichen Zeitraum gerührt. Anschließend wird das HCl im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff besitzt wie das Edukt eine graue Farbe. Die EDX-Messungen ergeben, dass keine der Proben einen erhöhten Chlor-Gehalt besitzt und es wird somit gefolgert, dass keine Reaktion stattgefunden hat (1.11).



Der Versuch zeigt, dass Wasser einen großen Einfluss auf die Reaktion besitzt und diese erst ermöglicht. Es spielt eine wichtige Rolle bei der Entfernung der Calcium-Kationen (1.2) und als Reaktionspartner bei der Hydrolyse (1.3) (S. 7). Demzufolge ist es unwahrscheinlich, dass das Chlorid-Ion aktiv an der Reaktion teilnimmt.

Die Untersuchungen am Polysilin(ws) demonstrieren, dass einmal gebildete SiH-Schichten unter den in der Reaktionslösung herrschenden Bedingungen inert sind und sich nicht zu SiOH-Gruppen hydrolysieren lassen. Die Teilreaktion (1.3) findet folglich nur am Reaktionszentrum statt. Bei 0°C entsteht in einer heftigen Reaktion innerhalb von drei Stunden das Wöhler-Siloxen. Die Teilreaktion (1.2) verläuft schnell und es werden SiH-Bindungen am Reaktionszentrum für die Hydrolyse (1.3) aktiviert. Wird die Temperatur gesenkt, verlangsamt sich die Teilreaktion (1.2); es werden nur wenige SiH-Gruppen nach (1.3) umgesetzt. Bei einer Temperatur von -30°C kommt die

Folgereaktion vollständig zum Erliegen. Nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen entsteht das Polysilin(ws).

1.3.3 Vergleich des Lumineszenzverhaltens des Wöhler-Siloxens und von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen

Der Fluoreszenzverlauf des Methoxy-Wöhler-Siloxens

Im Methoxy-Wöhler-Siloxen sind die Hydroxylgruppen des Wöhler-Siloxens durch Methoxy-Gruppen substituiert.⁶ Diese sollten einen "Schutzgruppencharakter" besitzen und die intramolekulare Oxidation der Siliciumschicht hemmen. Dadurch sollte die Fluoreszenz der Verbindung länger erhalten bleiben als beim Wöhler-Siloxen.

Zur Untersuchung des Intensitätsverlaufs wird durch Einwirken einer HCl-gesättigten methanolischen Lösung auf CaSi_2 das Methoxy-Wöhler-Siloxen hergestellt und zum Entfernen des löslichen CaCl_2 mehrfach mit Methanol gewaschen (vgl. Kapitel 1.3.4). Anschließend wird der Feststoff in Isopropanol suspendiert und mit Hilfe eines Photolumineszenzspektrometers untersucht. Unter Rühren wird die Probe mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 363 \text{ nm}$ angeregt und das emittierte Licht alle 23 Sekunden in einem Bereich von 450 bis 640 nm detektiert (Abb. 1.20). Zusätzlich werden Proben von frisch hergestelltem und 15 min lang bestrahltem Methoxy-Wöhler-Siloxen IR-spektroskopisch untersucht und einer Elementaranalyse unterzogen.

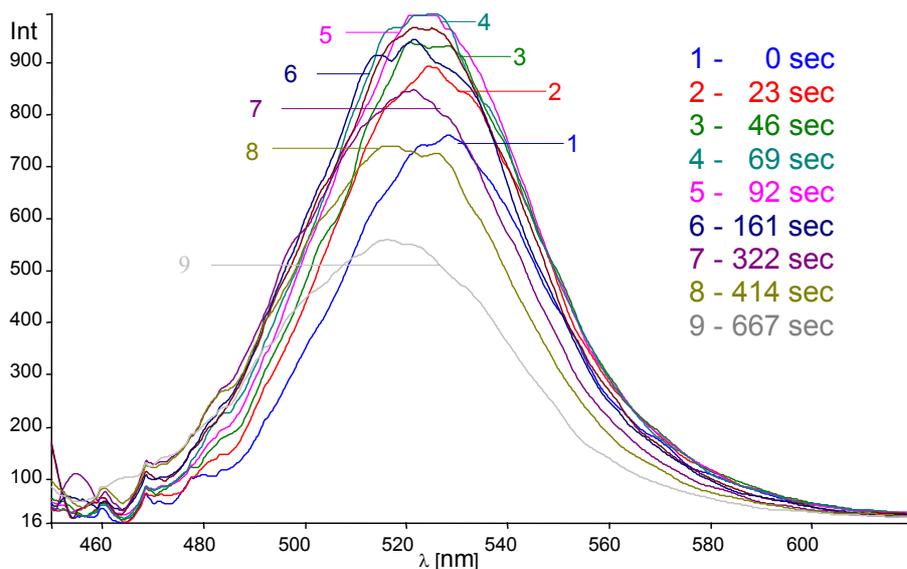


Abb. 1.20: Zeitabhängiges PL-Spektrum einer Suspension von Methoxy-Wöhler-Siloxen in Isopropanol. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda_{\text{ex}} = 363 \text{ nm}$, aufgetragen ist die Wellenlänge des emittierten Lichtes gegen die relative Intensität.⁵⁵

Das Fluoreszenzverhalten des Methoxy-Wöhler-Siloxens wird durch die Abb. 1.20 und Abb. 1.21 beschrieben. Beim Bestrahlen mit UV-Licht ($\lambda = 363 \text{ nm}$) tritt eine starke orangefarbene Fluoreszenz auf.⁸⁵ Diese erfährt, anders als beim Wöhler-Siloxen, innerhalb der ersten 90 s eine Zunahme der Fluoreszenzintensität (Abb. 1.21, 1 bis 5). Anschließend nimmt sie langsam ab (6 bis 9). Nach 11 min (9) verändert sich die Intensität der Fluoreszenz nicht mehr, und der Versuch wird nach 15 min abgebrochen. Das Maximum der Fluoreszenz verschiebt sich von 529 nm zu Beginn zu 515 nm am Ende des Messvorgangs in Richtung des blauen Spektralbereichs.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

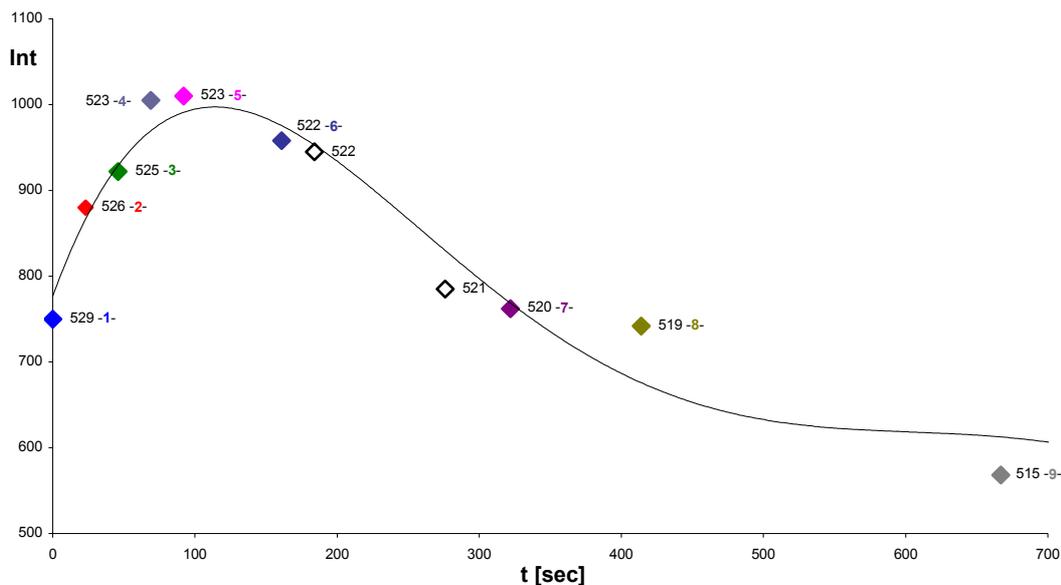


Abb. 1.21: Auftragung des Zeitpunkts der PL-Messung gegen die relative Intensität des jeweiligen Maximums der in Abb. 1.20 dargestellten Spektren. An den einzelnen Datenpunkten sind zusätzlich die Wellenlängen [nm] der entsprechenden Maxima vermerkt.⁸⁶

Im Vergleich der IR-Spektren des frisch hergestellten (vgl. Abb. 1.18, S. 23) und des 15 min mit UV-Licht ($\lambda = 363$ nm) bestrahlten Methoxy-Wöhler-Siloxens ist zu erkennen, dass die bestrahlte Verbindung eine zusätzliche Bande bei 2242 cm^{-1} aufweist, welche auf HSiO_3 -Streckschwingungen zurückgeht (vgl. Abb. 1.22). Außerdem ist die auf die asymmetrische SiOSi-Streckschwingung zurückgehende Bande bei 1063 cm^{-1} stärker ausgeprägt als beim unbehandelten Methoxy-Wöhler-Siloxen. Eine weitere neue Bande bei 1260 cm^{-1} nach dem Bestrahlen weist auf neu entstandene SiC-Bindungen hin.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

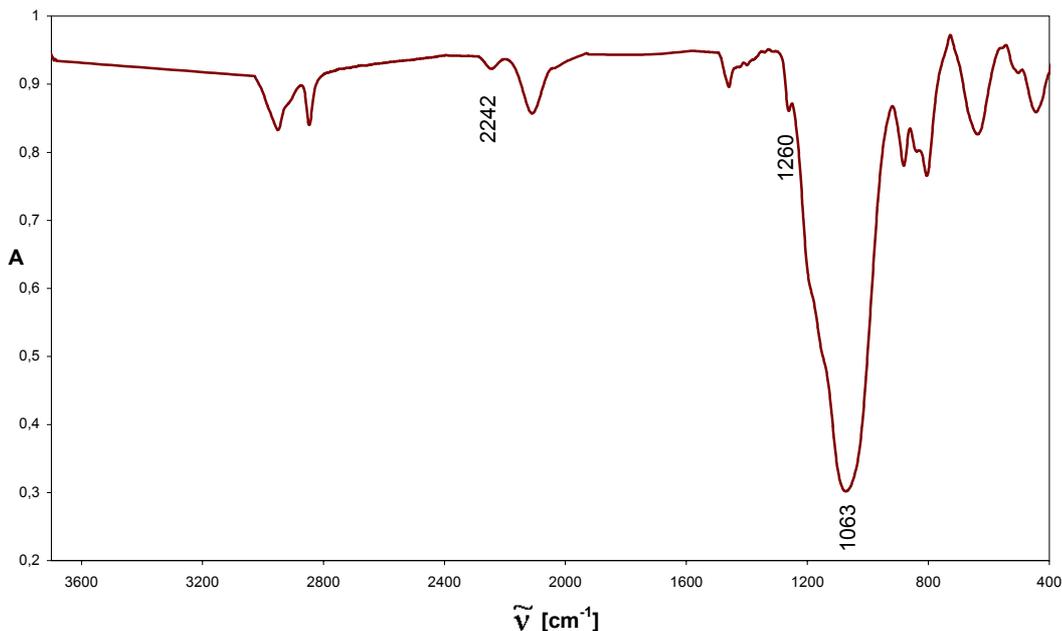


Abb. 1.22: IR-Spektrum des Methoxy-Wöhler-Siloxens nach dem Bestrahlen mit einer Anregungswellenlänge von 363 nm.

Die EDX-Analyse der Elementzusammensetzung ergibt für die unbestrahlte und für die bestrahlte Verbindung eine gute Übereinstimmung, so dass der Einfluss einer externen Sauerstoffquelle auf Oxidationsprozesse ausgeschlossen werden kann.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass Sauerstoff unter UV-Bestrahlung aus den Methoxy-Gruppen in Silicium-Silicium-Bindungen der Siliciumschicht insertiert und eine SiMe-Bindung ausgebildet wird (Abb. 1.23). Dieses lässt sich aus der Verstärkung der SiOSi-Banden und aus dem Auftreten einer neuen SiCH₂R-Bande bei 1260 cm⁻¹ erkennen.

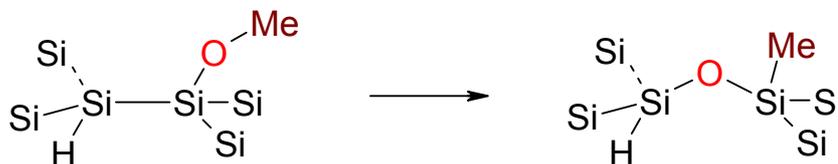


Abb. 1.23: Sauerstoffinsertion unter Ausbildung einer SiMe-Bindung beim Methoxy-Wöhler-Siloxen.

Anhand der Banden der SiH-Streckschwingung ist ebenfalls ersichtlich, dass der Sauerstoff in Si-Si-Bindungen insertiert. Vor der UV-Behandlung existiert nur eine SiH-Schwingungsbande bei 2100 cm⁻¹, welche durch eine HSi(Si₃)-Schwingung hervorgerufen wird. Nach der UV-Bestrahlung findet sich

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

zusätzlich eine schwache Bande bei 2242 cm^{-1} , welche auf eine $\text{HSi}(\text{O}_3)$ -Schwingung zurückgeht. Während des Bestrahleens entstehen offensichtlich neben Bereichen, in denen keine Sauerstoffinsertion stattfindet, ausschließlich stark oxidierte Bereiche. Teilweise oxidierte Bereiche der Form $\text{HSi}(\text{Si}_2\text{O})$ und $\text{HSi}(\text{O}_2\text{Si})$ existieren nicht oder nur in so geringer Zahl, dass deren Absorptionsbanden nicht erkennbar sind.

Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Ausbildung der ersten SiO-Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Oxidationsschritt darstellt. Die Oxidation einer Silicium-Silicium-Bindung aktiviert benachbarte Bindungen für die weitere Oxidation, und es entstehen so stark oxidierte Bereiche (Abb. 1.24). Ähnliches ist an Siliciumatomen auf Oberflächen von np-Si⁸⁷ und bei Oligosilanen^{88,89} beobachtet worden.

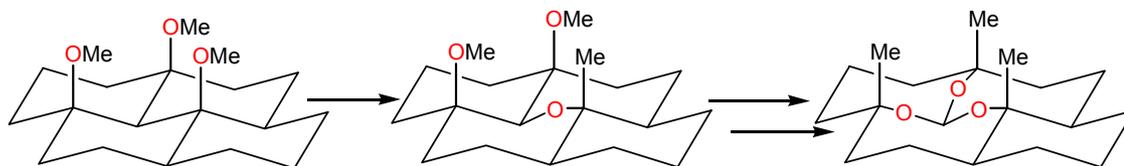


Abb. 1.24: Insertionsreaktion von Sauerstoff in die Silicium-Silicium-Bindungen einer Methoxy-Wöhler-Siloxen-Schicht. Der Übersicht halber sind nicht an der Umlagerung beteiligte Substituenten in der Abbildung vernachlässigt worden.⁹⁰

Mit Blick auf den Verlauf der Fluoreszenzintensität stellt sich die Frage, ob die anfänglich zu beobachtende Verstärkung der Fluoreszenz eine direkte Folge dieser intramolekularen Umlagerungsreaktion darstellt.

Bei der Umlagerung von Sauerstoff in die Siliciumschicht entsteht aus einer Methoxy- eine Methyl-Gruppe. Diese beiden Substituenten können einen unterschiedlichen Einfluss auf die Fluoreszenz des Methoxy-Wöhler-Siloxens haben. Es hat sich gezeigt, dass die partielle Substitution von am Methoxy-Wöhler-Siloxen gebundenem Wasserstoff durch Hexylgruppen einen Fluoreszenz auslöschenden Einfluss⁵⁵ besitzt, während an die Si-Schicht gebundene Sauerstoffatome der Methoxygruppe Fluoreszenzphänomene im sichtbaren Spektralbereich verstärken⁴⁹. Es kann folglich ausgeschlossen werden, dass die Substitution der Methoxygruppe durch eine Methylgruppe der Grund für den anfänglich zu verzeichnenden Anstieg der Fluoreszenzintensität ist. Der Intensitätsverlauf der Fluoreszenz begründet sich somit auf den Oxidationsprozess der Siliciumschicht.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Es ist z.B. bekannt, dass fluoreszierende Lanthanoide wie Europium oder Erbium in SiO_2 -Matrices eine erhöhte Fluoreszenz zeigen.⁹¹ Dieses Phänomen wird der Isolation von Lumineszenzzentren durch die Siliciumdioxid- (SiO_2 -) Matrix zugeschrieben und hat zur Folge, dass die Elektronen-Phononen-gekoppelte strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände unterdrückt wird und strahlende Übergänge verstärkt werden.

Durch Anwendung dieses Prinzips lässt sich die bei der Bestrahlung des Methoxy-Wöhler-Siloxens anfänglich auftretende Intensitätszunahme erklären: Zu Beginn der Bestrahlung mit UV-Licht insertiert Sauerstoff vereinzelt in Silicium-Silicium-Bindungen der Siloxenschichten. Diese Insertion aktiviert benachbarte Si-Si-Bindungen für weiteren Sauerstoffeinschub, und es entstehen kleine oxidierte Bereiche innerhalb der Siliciumschicht (vgl. Abb. 1.24, S. 32). Diese unterbrechen die σ -Konjugation der Siliciumschicht und führen zu einer geringen Aufweitung der Bandlücke, wie an der Blauverschiebung des Photolumineszenzmaximums während des Oxidationsprozesses erkennbar ist (Abb. 1.21, S. 30). Außerdem wird durch die Oxidation die Elektronen-Phononen-gekoppelte strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände abgeschwächt; dies führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Dieser Effekt dominiert am Anfang über den Fluoreszenz auslöschenden Effekt der entstehenden Methylsubstituenten. Mit fortschreitendem Oxidationsgrad steigt jedoch der Einfluss der Methylgruppen. Zusätzlich wird aufgrund des fortschreitenden Abbaus der Si-Schicht die Anzahl der strahlenden Zentren reduziert, so dass die Fluoreszenzintensität abnimmt.

Der Fluoreszenzverlauf bei anderen Siloxenen

Für das Ethoxy-Wöhler-Siloxen (vgl. Kapitel 1.3.4) beobachtet man einen analogen Effekt. Wird dieses mit UV-Licht ($\lambda = 363 \text{ nm}$) angeregt, so ist anfänglich keine Fluoreszenz zu erkennen. Erst nach einigen Sekunden zeigt sich eine zunehmend intensiver werdende rote Fluoreszenz, welche nach Erreichen einer maximalen Intensität wieder abnimmt.

Beim Wöhler-Siloxen wird eine anfängliche Fluoreszenzzunahme nicht beobachtet, stattdessen nimmt die Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung kontinuierlich ab. Dieses liegt darin begründet, dass die Umlagerung des Sauerstoffs sehr schnell erfolgt. Im Methoxy-Wöhler-Siloxen dagegen besitzen die Methoxysubstituenten einen "Schutzgruppencharakter", der den Autooxidationsprozess so weit verlangsamt, dass dieses Phänomen erkannt werden kann.

Zum langfristigen Fluoreszenzverlauf des Methoxy-Wöhler-Siloxens

Um zu untersuchen, ob die Substitution der OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens durch Methoxysubstituenten zu einer beständigeren Fluoreszenz führt, werden Proben von Wöhler-Siloxen und Methoxy-Wöhler-Siloxen unter Vakuum im Laborlicht gelagert und in regelmäßigen Abständen auf ihr Fluoreszenzvermögen getestet.⁹²



Bei der Lagerung des orangefarbenen Wöhler-Siloxens entsteht nach vier Tagen ein farbloses Zersetzungsprodukt, welches keine Fluoreszenz mehr zeigt (1.12).

Das orangebraune Methoxy-Wöhler-Siloxen wird bei Lichtkontakt nicht entfärbt. Die orange Fluoreszenz zeigt während der ersten Minuten des Versuchs den zu Beginn des Kapitels beschriebenen Intensitätsverlauf. Anschließend verändert sich die Intensität nicht mehr und besitzt noch nach einer Dauer von 1.5 Jahren mit dem bloßen Auge gut sichtbare Fluoreszenz (1.13).

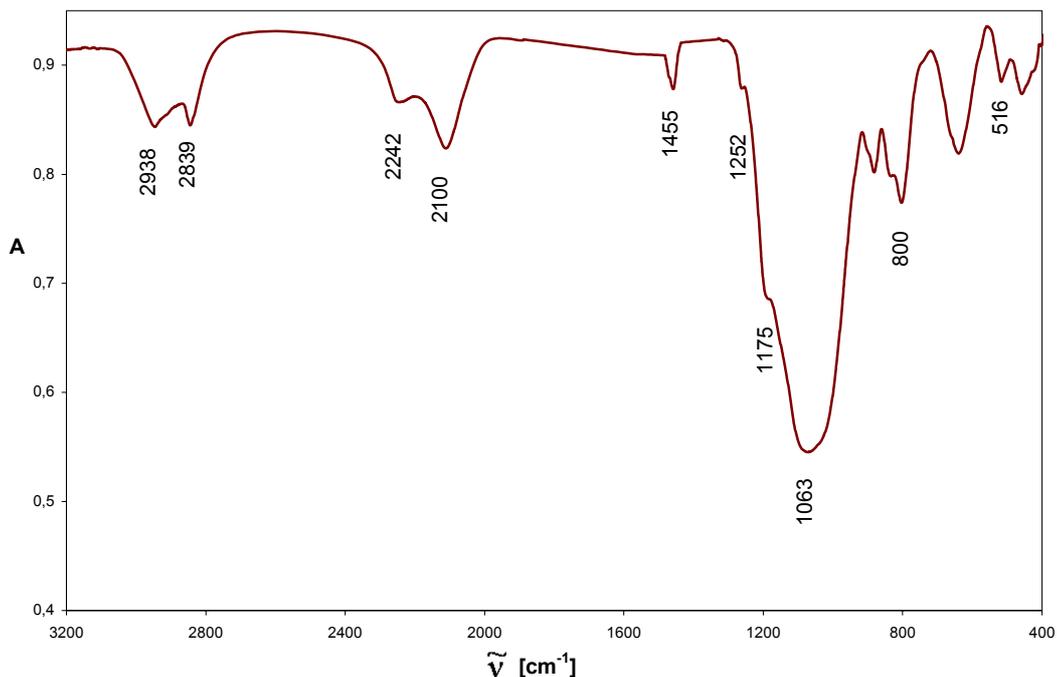


Abb. 1.25: IR-Spektrum vom Methoxy-Wöhler-Siloxen nach 1,5 Jahren Lagerung unter Lichtkontakt.

Ein IR-spektroskopischer Vergleich des unbehandelten (vgl. Abb. 1.18, S. 23) und des bestrahlten Methoxy-Wöhler-Siloxens zeigt bei der bestrahlten Verbindung neben der HSiSi₃-Bande bei 2100 cm⁻¹ eine zusätzliche Bande bei 2242 cm⁻¹, welche durch HSiO₃-Streckschwingungsmoden hervorgerufen wird. Die SiOSi-Banden bei 1063 und 800 cm⁻¹ sind stärker ausgeprägt als beim unbehandelten Methoxy-Wöhler-Siloxen. Ein weitere signifikante Bande im IR-Spektrum ist die SiSi-Bande bei 516 cm⁻¹. Diese besitzt im Spektrum des unter Lichtkontakt gelagerten Methoxy-Wöhler-Siloxens eine geringere Intensität als bei der unbehandelten Verbindung. Zusätzlich existiert eine Bande bei 1175 cm⁻¹, welche durch SiOMe-Deformationsschwingungen hervorgerufen wird.

Aus der Auswertung der IR-Spektren folgt, dass wie erwartet Sauerstoff in die Siliciumschicht insertiert und stark oxidierte Bereiche ausbildet ($\tilde{\nu} = 2242$ cm⁻¹). Die Insertion erfolgt stark gehemmt und ist nach einer Dauer von 1,5 Jahren nicht abgeschlossen. Wie die Banden für die SiOC-Streckschwingung zeigen, verbleiben weiterhin Methoxysubstituenten auf der Oberfläche der Siliciumschichten. An der relativ intensiven SiSi-Bande bei 516 cm⁻¹ und der SiH-Streckschwingungsbande bei 2100 cm⁻¹ kann ersehen werden, dass

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

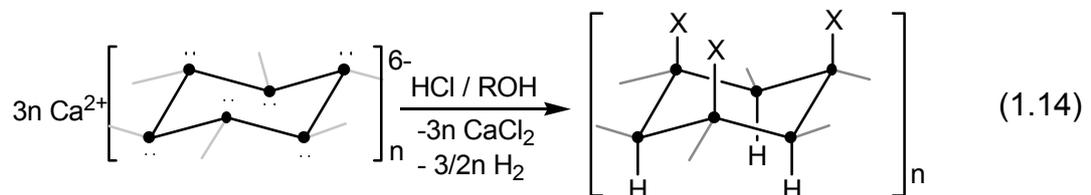
weiterhin größere nicht oxidierte Schichtbereiche bestehen, welche als Emissionszentren dienen.

Im Gegensatz dazu inseriert der Sauerstoff aus den OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens unter Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbarem und UV-Licht bei Luftausschluss nahezu vollständig. Die für die sichtbare Fluoreszenz benötigten sauerstofffreien Bereiche existieren nicht mehr.

1.3.4 Darstellung von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen

Durch Variation von Substituenten an Wöhler-Siloxenen werden Derivate hergestellt, welche deutlich stabiler gegenüber Licht und Atmosphärien sind als das Wöhler-Siloxen.

Alkoxysubstituierte Wöhler-Siloxene werden in einer topochemischen Reaktion aus CaSi_2 und einer wasserfreien, HCl-Gas gesättigten alkoholischen Lösung (vgl. Tab. 1.3) dargestellt. Es wird rein formal ein Reaktionsverlauf gemäß Gleichung 1.14 zugrunde gelegt.



★ = Si; R = Me, Et, Pr, Bu, Pent, Hex, Oct, Dec, Dodec; X = H, OR

Der Reaktionsverlauf kann anhand der H_2 -Gasentwicklung verfolgt werden. Ist diese beendet, wird die Reaktion abgebrochen und das Produkt aufgearbeitet. Die jeweilige Reaktionsdauer und die HCl-Konzentration der alkoholischen Lösungen sind Tab. 1.3 zu entnehmen:

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

R	t [d]	c _{HCl} [mol/l]
Me	1	10.9
Et	2	9.8
Pr	4	9.0
Bu	5	9.0
Pent	6	9.4
Hex	5	8.7
Oct	7	5.4
Dec	8	3.6
Dodec	12	3.4

Tab. 1.3: Vergleich der Reaktionszeit mit der HCl-Konzentration der Reaktionslösung bei der Darstellung der Alkoxy-Wöhler-Siloxene.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen mit den entsprechenden Alkoholen, mit Ausnahme des Produktes der Umsetzung in Dodecanol. Dieses wird mit Ethanol gewaschen, da Dodecanol ein Feststoff ist. Durch den Waschvorgang wird das entstandene CaCl₂ vom Produkt abgetrennt, gleichzeitig dient die Behandlung mit dem Alkohol dazu, eventuell entstandene "*dangling bonds*" abzusättigen.

Es entstehen in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Feststoffe. Die Farbe der Verbindungen ist braungrün, wobei mit ansteigender Länge der Alkylkette die Produkte grüner, und mit Ausnahme der Ansätze mit Octanol, Decanol und Dodecanol, auch dunkler werden.

Die entstehenden Produkte werden IR-spektroskopisch untersucht. Bei allen dargestellten Derivaten sind in den IR-Spektren die Banden für die SiH-Streckschwingungen bei 2100 cm⁻¹, für die CH-Valenzschwingungen zwischen 2800 und 3000 cm⁻¹ und für die SiOC-Streckschwingungen im Bereich von 1070 und 1180 cm⁻¹ zu erkennen (vgl. Abb. 1.25).

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

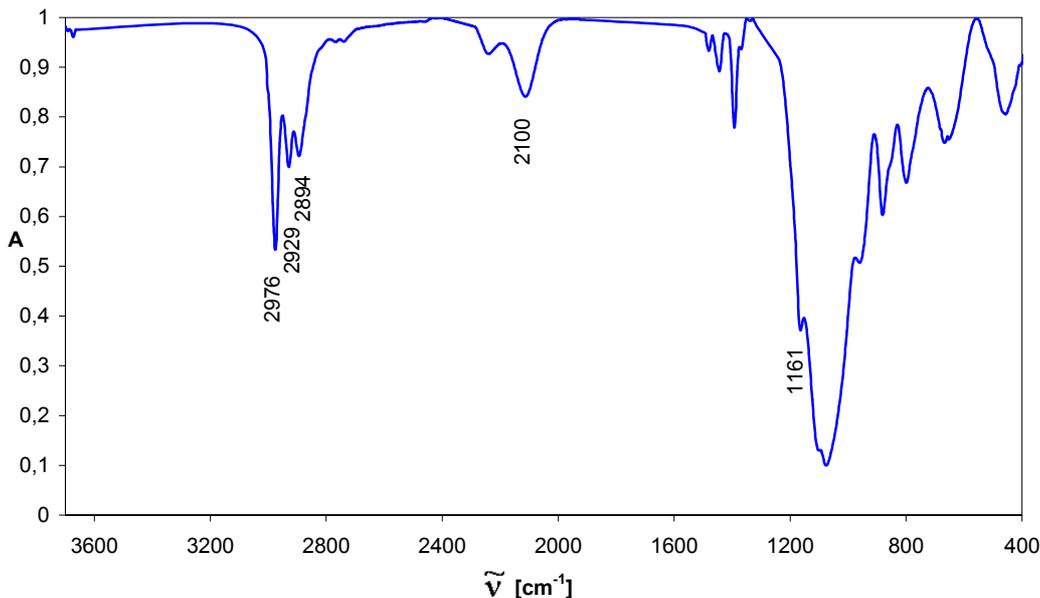


Abb. 1.26: IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung mit Ethanol (vgl. Gleichung 1.14).

Es entstehen folglich siloxenartige Verbindungen, die an die Si-Schicht gebundene Wasserstoff- und Alkoxy-Gruppen tragen.

Der Solvolysegrad der Produkte (vgl. Gleichung 1.15) wird anhand der Elementzusammensetzung bestimmt, welche durch EDX- und CH-Analyse ermittelt wird.



Die aus den EDX-Messungen erhaltenen Werte ergeben das relative Atomverhältnis von Silicium und Kohlenstoff. Durch Berücksichtigung der Anzahl Kohlenstoffatome im Alkylrest lässt sich daraus eine Aussage über den Substitutionsgrad des Alkoxy-Produktes treffen. Zusätzlich sind mittels EDX-Analyse Rückschlüsse auf den Gehalt an Chlor und Calcium möglich. Diese Elemente werden im Zuge der Aufarbeitung abgetrennt und können im Siloxen in Spuren vorkommen.

Das Resultat der CH-Analyse erlaubt einen Vergleich des berechneten⁹³ und gemessenen⁹⁴ Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts in Gewichtsprozent als zusätzliche Bestätigung der Umsetzung.

Aus Tab. 1.4 sind für die Produkte **1 – 9** mit den organischen Resten "R" die Atomverhältnisse von Silicium und Kohlenstoff zueinander sowie der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in Gewichtsprozenten ersichtlich. Aus diesen

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Daten leitet sich näherungsweise der Substitutionsgrad und folglich die Summenformel für das entstandene Alkoxyderivat ab (vgl. Anhang 1A).

R	Verb.	EDX-Analyse		CH-Analyse [gew%]				berechnete Formel
		Verh. $\frac{1}{2}$ Si : C		Ber. ⁹⁵		Gef.		
		Ber. ⁹⁵	Gef.	C	H	C	H	
Me	1	1:1	1.0:1.0	13.6	4.6	13.3	4.5	Si ₆ H _{3.0} (OMe) _{3.0}
Et	2	1:2	1.0:1.8	23.5	5.9	22.0	5.4	Si ₆ H _{3.3} (OEt) _{2.7}
Pr	3	1:3	1.0:2.2	31.0	6.9	26.1	6.6	Si ₆ H _{3.8} (OPr) _{2.2}
Bu	4	1:4	1.0:2.7	36.9	7.7	29.9	4.2	Si ₆ H _{4.0} (OBu) _{2.0}
Pent	5	1:5	1.0:2.9	41.6	8.4	28.4	6.9	Si ₆ H _{4.5} (OPent) _{1.5}
Hex	6	1:6	1.0:3.1	45.5	8.9	32.7	7.5	Si ₆ H _{4.5} (OHex) _{1.5}
Oct	7	1:8	1.0:3.6	51.6	9.7	37.7	8.2	Si ₆ H _{4.6} (OOct) _{1.4}
Dec	8	1:10	1.0:4.2	56.0	10.3	39.9	8.0	Si ₆ H _{4.7} (ODec) _{1.3}
Dodec	9	1:12	1.0:4.0	59.4	10.8	37.4	7.4	Si ₆ H _{5.1} (ODodec) _{0.9}

Tab. 1.4: Reaktionsbedingungen sowie berechnete und gemessene Werte der EDX- und CH-Analyse bei der Darstellung der Alkoxy-Wöhler-Siloxene.

Es fällt auf, dass der Grad der Alkoholyse [vgl. (1.15)] von der Kettenlänge der Alkylgruppe abhängt. Während Verbindung **1** genauso viele Alkoxy- wie Wasserstoffsubstituenten enthält, verschiebt sich dieses Verhältnis mit zunehmender Kettenlänge des eingesetzten Alkohols. Bei **9** beträgt das Verhältnis der Alkoxygruppe zum Wasserstoff 1 : 5. Die Ursache für diesen Befund ist vermutlich sterischer Natur. Reaktanden mit langkettigen Alkylgruppen können wegen ihres Raumanpruchs weniger gut zwischen die Siloxenschichten interkalieren und die Reaktionszentren erreichen.

Wie Tab. 1.3 (S. 37) entnommen werden kann, sinkt die Löslichkeit des HCl-Gases mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols. Die Darstellung von **1** erfolgt innerhalb von 24 h in einer 10.9 molaren alkoholischen HCl-Lösung und besitzt wie das ideale Wöhler-Siloxen, welches in einer 10.4 molaren Salzsäure-Lösung hergestellt wird, ein 1 : 1-Verhältnis der beiden Substituenten (Tab. 1.4). Die Verbindungen **2**, **3** und **4** werden in Lösungen mit geringerer HCl-Sättigungskonzentration hergestellt, was zu einer Verdoppelung bei **2** bis

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Verfünffachung der Reaktionszeit im Falle von **4** führt. Bei **4** beträgt das Verhältnis des Wasserstoffsubstituenten zum Butoxysubstituenten 2 : 1. Bei der Darstellung von **9** erfolgt die Umsetzung bei einer HCl-Konzentration der Reaktionslösung von 3.4 mol/l, wobei die Reaktionsdauer 12 Tage beträgt. Das Produkt besitzt einen fünfmal höheren Anteil Wasserstoffgruppen als Alkoxygruppen. Somit lässt sich ein allgemeiner Trend formulieren, wonach sich mit sinkender HCl-Konzentration der alkoholischen Lösung die Reaktionsdauer erhöht und der Alkoholgehalt erniedrigt.

Ein weiteres Ziel dieser Untersuchungen war es, die Löslichkeit der Siloxene zu erhöhen. Durch die Substitution der OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens durch Alkoxysubstituenten mit steigender Kettenlänge (C₁ bei **1** bis C₁₂ bei **9**) sollten die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Siloxenschichten erniedrigt werden und in organischen Lösungsmitteln lösliche Monoschichten entstehen. Aus diesem Grund wurden **1** bis **9** in THF wie auch in Hexan suspendiert und mehrere Tage mit einem Ultraschallhorn behandelt. Bei keinem Ansatz konnte festgestellt werden, dass sich die Löslichkeit verbessert. Zwar sind die Siloxenkristalle als Folge der Ultraschallbehandlung kleiner, jedoch setzen sich die Partikel nach Beendigung der Ultraschalleinwirkung am Boden ab und hinterlassen einen klaren Überstand.

Eine weitere Auswirkung der Substitution der OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens durch sterisch anspruchsvollere Alkoxygruppen sollte die erhöhte Stabilität gegenüber 0.1 molarer KOH-Lösung sein. Das Wöhler-Siloxen reagiert heftig unter Gasentwicklung und wird innerhalb weniger Sekunden zu Kieselsäure abgebaut. Die Belegung der Siliciumschichten mit zunehmend hydrophoben Substituenten schützt die SiSi-Bindungen verstärkt vor Kontakt mit wässriger KOH-Lösung und hemmt die Zersetzungsreaktion. Methoxy-Wöhler-Siloxen (**1**) zersetzt sich deutlich langsamer als das Wöhler-Siloxen. Bei Verbindungen mit längerem Alkylrest an der Alkoxygruppe dauert der Abbau zwischen 1 min bei **2** bis 5 min im Falle von **5**. Beim Dodecoxy-Wöhler-Siloxen (**9**) ist die Zerstörung der Schichtstruktur erst nach 12 min abgeschlossen. Es folgt, dass Alkoxysubstituenten die Wöhler-Siloxene gegen die Zersetzung mit wässriger KOH-

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Lösung zu stabilisieren vermögen. Es ist jedoch nicht möglich, die Zersetzungsreaktion gänzlich zu unterdrücken, da aufgrund des hohen Anteils an SiH-Gruppen auf der Oberfläche stets ein Kontakt zwischen der Base und der Siliciumschicht stattfindet.

Die Methoxy- (**1**) und Ethoxy-Wöhler-Siloxen-Derivate (**2**) zeigen Fluoreszenz bei optischer Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 363 \text{ nm}$). Alkoxyderivate mit einer Alkylkettenlänge von C₃ bis C₆ (**3** – **6**) zeigen unmittelbar nach der Darstellung keine sichtbare Fluoreszenz. Lässt man die Proben einige Minuten unter dem UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 363 \text{ nm}$) und Luftatmosphäre liegen, entwickelt sich eine grüne Fluoreszenz mit zunehmender Oxidation der Siliciumschichten, bis diese mit fortschreitendem Abbau der Schichtstruktur wieder an Intensität verliert. Der nicht lineare Verlauf der Photolumineszenzintensität für die Methoxy- und Ethoxyderivate wurden bereits in Kapitel 1.3.3 diskutiert. Anhand der dort erhaltenen Ergebnisse wird auch für die Alkoxy-Wöhler-Siloxene **3** – **6** abgeleitet, dass die Fluoreszenz durch die Sauerstoffinsertion bei der Oxidation hervorgerufen wird. Die zu beobachtende Verstärkung der Fluoreszenzintensität im Verlauf des Oxidationsprozesses wird der Erzeugung von SiO₂-Inselstrukturen zugeschrieben. Die Verbindungen **7** – **9** zeigen nach der Synthese eine grüne Fluoreszenz. Es ist keine anfängliche Verstärkung, sondern eine kontinuierliche Abnahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten. Dieses liegt an dem hohen Anteil an Sauerstoff in den Si-Schichten, welchen diese Verbindungen aufgrund der langen Reaktionszeit bereits nach der Synthese besitzen und der an der ansteigenden Intensität der asymmetrischen SiOSi-Streckschwingungsbande bei 1040 cm⁻¹ im IR-Spektrum ersichtlich ist (vgl. Kapitel 1.2.2.3). Dieses ist, analog zum Wöhler-Siloxen, auch der Grund für die intensivere Grünfärbung der Produkte **7** – **9**.⁹⁶

1.3.5 Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen

Wird im Alkoxy-Wöhler-Siloxen anstatt einer Alkoxygruppe ein Siloxysubstituent eingeführt, ist eine weitere Erhöhung der Stabilität zu erwarten. Mit einer intramolekularen Umlagerung des an die Siliciumschicht gebundenen Sauerstoffs des Siloxysubstituenten in die Siliciumschicht geht kein nennenswerter Energiegewinn einher. Dies sollte unter Inertgasbedingungen zu einer dauerhaften Fluoreszenz führen.

1.3.5.1 Umsetzung von CaSi_2 mit Chlorsilanen

Zur Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen soll CaSi_2 mit Chlorsilanen und konzentrierter Salzsäure umgesetzt werden (Abb. 1.27). Die eingesetzten Chlorsilane, Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) und Methyltrichlorsilan (MeSiCl_3), besitzen sterisch wenig anspruchsvolle Methylgruppen. Ferner sollten sie aufgrund der zwei bzw. drei Cl-Substituenten mehrere Siloxanbindungen zur Siliciumschicht ausbilden können, so dass eine möglichst dichte Belegung der Si-Schicht gegeben ist.

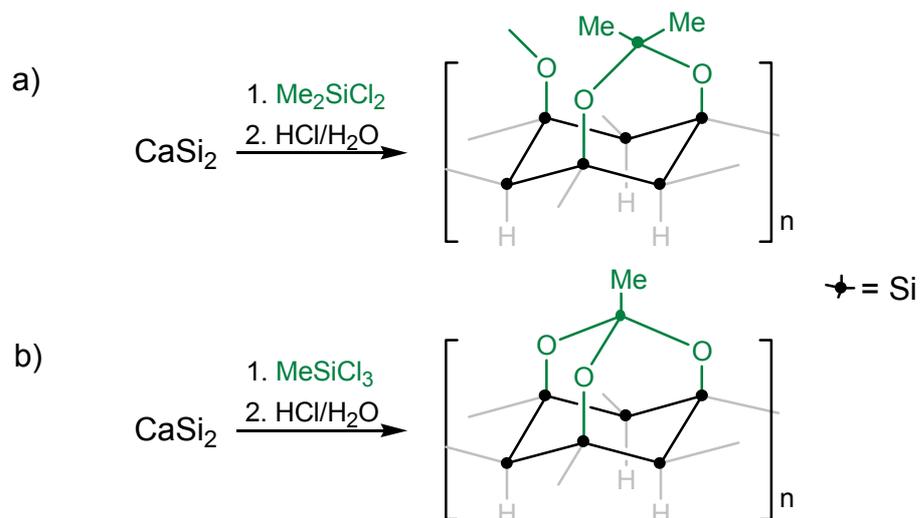


Abb. 1.27: Ideale Stöchiometrie der Umsetzung von CaSi_2 mit Me_2SiCl_2 und MeSiCl_3 zu Siloxy-Wöhler-Siloxenen.

Im Experiment wird CaSi_2 in Me_2SiCl_2 bzw. MeSiCl_3 vorgelegt und zwei Tage gerührt; bei Raumtemperatur wird anschließend tropfenweise konzentrierte

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Salzsäure zugegeben. Es entstehen grüne, in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Feststoffe.

Die Zuordnung einer Struktur für die beiden Reaktionsprodukte wird anhand von CH-Analyse, EDX-Messungen und IR-Daten vorgenommen.

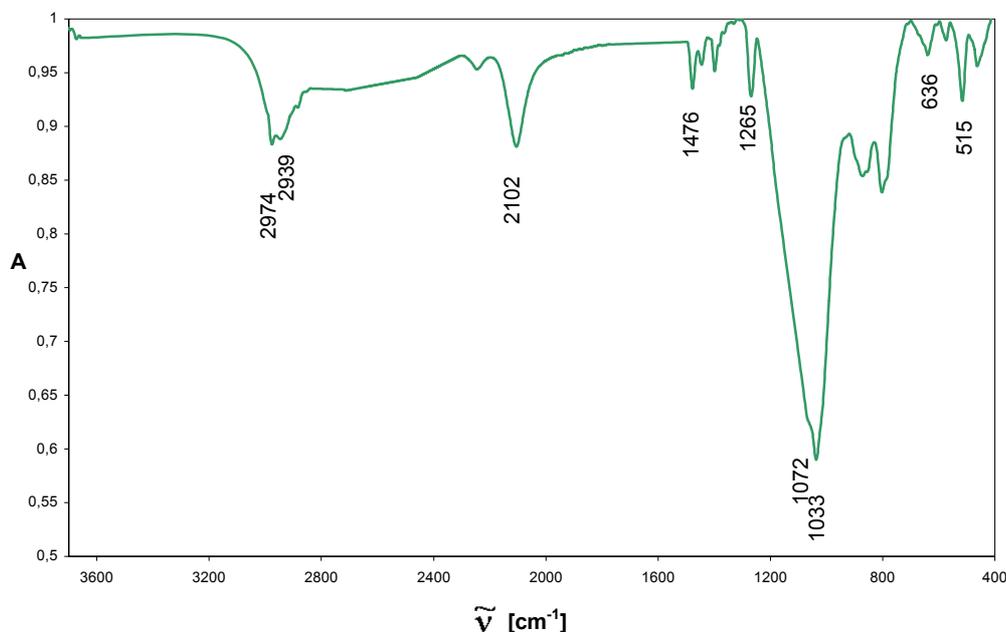


Abb. 1.28: IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung mit MeSiCl_3 .

Die IR-Spektren der beiden erhaltenen Verbindungen weisen weitgehend Übereinstimmungen auf. Deshalb erfolgt die Auswertung exemplarisch am Spektrum des Reaktionsproduktes der Umsetzung mit MeSiCl_3 (Verbindung **11**). Bei 515 cm^{-1} ist eine Bande geringer Intensität zu erkennen, die auf Si-Si-Schwingungen in den Si-Schichten zurückgeführt wird. Dieses legt nahe, dass die Siliciumschicht des CaSi_2 zumindest teilweise intakt sein muss. Bei 2102 cm^{-1} wird eine schwach ausgeprägte SiH-Streckschwingungsbande beobachtet. Außerdem befindet sich neben der durch Sauerstoffinsertion in die Si-Schicht entstandene SiOSi-Bindung, welche eine asymmetrischen Streckschwingungsbande bei 1033 cm^{-1} aufweist, eine weitere, ausgeprägte Bande bei 1072 cm^{-1} . Diese wird den Substituenten zugeordnet, die über OSi-Bindungen kovalent an Silicium in der Schicht gebunden sind. Zusätzlich sind Banden für die SiC-Streckschwingung bei 1265 cm^{-1} und für CH-Streckschwingungen bei 2974 und 2839 cm^{-1} zu erkennen. Es lässt sich

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

folgern, dass bei beiden Umsetzungen Siloxy-Wöhler-Siloxene entstanden sind, deren Siliciumschichten mit Wasserstoff und Alkylsiloxygruppen belegt sind.

Die Auswertung der CH-Analyse und die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen bestätigen das Vorkommen von Alkylgruppen und somit von Siloxysubstituenten. Ein Vergleich der Ergebnisse mit berechneten Modellsubstanzen lässt außerdem eine tendenzielle Aussage über den Grad der Substitution und somit über die Zusammensetzung der Verbindungen zu.⁹³ Da Verunreinigungen durch interkaliertes Calciumchlorid (CaCl_2) wie auch ein erhöhter Sauerstoffgehalt durch Oxidation der Probe den Anteil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs senken, geben die Werte der CH-Analyse lediglich den Mindestgehalt dieser Elemente an.⁹⁴



Für das Produkt **10** (1.16) ergibt die CH-Analyse einen Anteil von 7.0 gew% Kohlenstoff und 3.6 gew% Wasserstoff. Werden diese Werte mit der Zusammensetzung des bei idealem Reaktionsverlauf entstehenden Substitutionsprodukts $\text{Si}_{7.5}\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_{12}$ (vgl. Abb. 1.27a) verglichen, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Eine solche Verbindung entspricht einer über zwei Siloxanbindungen an die Si-Schicht gebundenen Bindungssituation der Siloxysubstituenten. Die Modellverbindung weist einen Kohlenstoffanteil von 8.2 gew% und einen Wasserstoffanteil von 4.1 gew% auf, so dass die Messergebnisse 85% des theoretischen Kohlenstoffgehalts und 88% des Wasserstoffgehalts liefern. Auch ein Vergleich der EDX-Messergebnisse mit den für die Modellsubstanz berechneten Werten in Tab. 1.5 zeigt eine gute Übereinstimmung und ist ein Indiz dafür, dass die Bindungssituation von **10** ähnlich sein könnte.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Summenformel		Zusammens. ⁹⁷ [at%]		
		Si	O	C
<i>Probe</i>	10	58.5	27.4	14.0
$\text{Si}_{7.5}\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_{12}$		55.6	33.3	11.1

Tab. 1.5: Vergleich der gemessenen EDX-Daten von **10** mit der berechneten Modells substanz (vgl. Abb. 1.27).

Die EDX-Daten der Verbindung **11** werden ebenfalls mit der berechneten Zusammensetzung der Modells substanz verglichen, welche bei idealer Stöchiometrie der Umsetzung entsteht (Tab. 1.6):

Summenformel		Zusammens. ⁹⁷ [at%]			Anmerkung
		Si	O	C	
<i>Probe</i>	11	48.1	39.6	12.3	Probe
$\text{Si}_7\text{O}_3\text{CH}_6$ ($\text{Si}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{SiCH}_3$)		63,6	27,3	9,1	s. Abb. 1.27, b)

Tab. 1.6: Vergleich der gemessenen EDX-Daten von **11** mit berechneten Modells substanz.

Anhand Tab. 1.6 kann ersehen werden, dass sich die Zusammensetzung von **11** deutlich von der der Modellverbindung $\text{Si}_7\text{O}_3\text{CH}_6$ unterscheidet. Diese Verbindung wird bei der in Abb. 1.27b dargestellten Umsetzung gebildet und besitzt über drei Siloxanbindungen an die Si-Schicht gebundene Siloxysubstituenten. Der Siliciumgehalt von $\text{Si}_7\text{O}_3\text{CH}_6$ liegt deutlich über dem von **11**, während der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt geringer als bei **11** ist. Es wird somit ausgeschlossen, dass eine ähnliche Bindungssituation vorliegt.

Es bleibt festzustellen, dass über die Zusammensetzung der beschriebenen Siloxy-Wöhler-Siloxene **10** und **11** nur ungenaue Angaben gemacht werden können.

Die Fluoreszenzeigenschaften von **10** und **11** sind in besonderem Maße hervorzuheben. Unter Inertgasbedingungen zeigen die durch UV-Licht ($\lambda = 363 \text{ nm}$) angeregten Verbindungen eine bleibende grüne Fluoreszenz. Bei Luft- und Lichtkontakt nimmt die Intensität der Fluoreszenz innerhalb eines Tages nur geringfügig ab, wobei das Produkt **11** sogar noch nach einer Woche

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Lagerung unter diesen Bedingungen fluoresziert. Es wird angenommen, dass sowohl an die Si-Schicht gebundene Siloxygruppen als auch der dichte Belegungsgrad aufgrund des geringen sterischen Anspruchs der Substituenten die hohe Stabilität gegenüber Oxidation bei Luft und Lichtkontakt bedingen.

Die verbesserte räumliche Abschirmung der Siloxenschichten wird auch bei der Behandlung mit wässriger KOH-Lösung deutlich. **10** und **11** zeigen keine schnelle Zersetzung und fluoreszieren noch nach einem Tag. Erst am zweiten Tag ist der Abbau zur Kieselsäure abgeschlossen.

1.3.5.2 Modifizierung von SiOH-Gruppen mit Chlorsilanen

Silikat-Oberflächen

Durch die Kondensation zweier Silanole entstehen Siloxane.



Soll die Reaktion 1.18 zwischen einem Silanol in Lösung und den OH-Gruppen auf der Oberfläche von Silikaten ablaufen, so ist der Erfolg der Umsetzung stark von der Reaktionsführung abhängig.⁹⁸ Alkylsilanole mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten, wie sie für die folgenden Reaktionen von Interesse sind, besitzen eine nur geringe Stabilität. Je nach eingesetztem Silanol neigen sie dazu, zu Di-, Oligo- oder Polysiloxanen zu kondensieren, bevor eine Reaktion mit den OH-Gruppen der Oberfläche stattfindet.^{99,100} Aus diesem Grund werden zur Umsetzung mit OH-Gruppen auf Silikatoberflächen Alkylchlorsilane eingesetzt.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

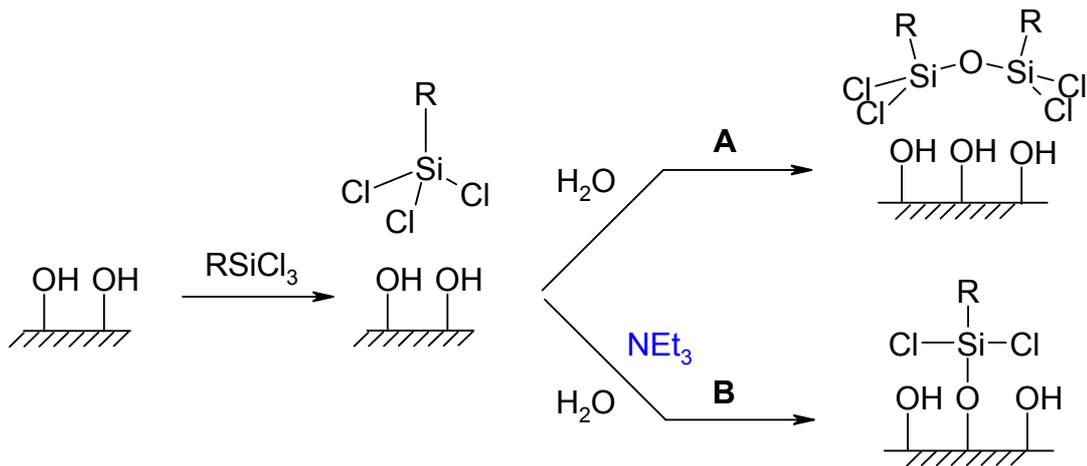


Abb. 1.29: Modifizierung der Oberfläche von Silikaten mit Alkyl(trichlor)silanen. Ohne die Hilfsbase **(A)** entstehen fast ausschließlich Oligo- und Polysiloxane, welche jedoch keine kovalente Bindung zur Oberfläche ausbilden. Erst durch Verwendung einer Hilfsbase **(B)** entsteht eine kovalente Verknüpfung zwischen Monomer und SiOH -Gruppen der Oberfläche.

Werden die Silikatoberflächen vor der Reaktion mit Wasser behandelt, so verbleibt adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche, welches das Chlorsilan zum Silanol hydrolysiert.¹⁰¹ Die Alkylsilanole entstehen somit erst auf der Oberfläche der Silikate. Wird zusätzlich eine Hilfsbase zugesetzt, erfolgt die Kondensation des Alkylsilanols zumindest teilweise mit den OH -Gruppen der Silikatoberfläche (Abb. 1.29).^{102,103} Als Hilfsbase werden Amine wie z.B. Triethylamin verwendet. Diese wird, wie das Wasser, vor der Reaktion auf die Oberfläche aufgebracht, um die OH -Bindung der Silikatoberfläche für die Kondensation zu aktivieren (Abb. 1.30).^{104,105,106} Nach Entfernen der überschüssigen Base erfolgt die Zugabe des Chlorsilans und die Kondensation der Alkylsilanole mit den SiOH -Gruppen der Oberfläche.^{104,107}

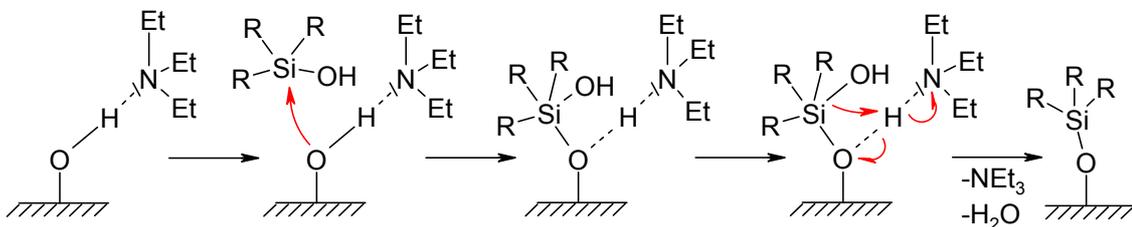


Abb. 1.30: Aktivierungsmechanismus der OH -Gruppe auf der Oberfläche der Silikate durch Triethylamin.¹⁰⁴

Siloxen-Oberflächen

In Folgenden werden die OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens mit Alkyl(chlor)silanen umgesetzt. Dazu wird das Wöhler-Siloxen, welches noch interkaliertes und adsorbiertes Wasser besitzt, in NEt_3 suspendiert und im Ultraschallbad behandelt. Danach wird das überschüssige Amin entfernt und Chlorsilan zugegeben.

Umsetzung mit Chlor(octyl)silan

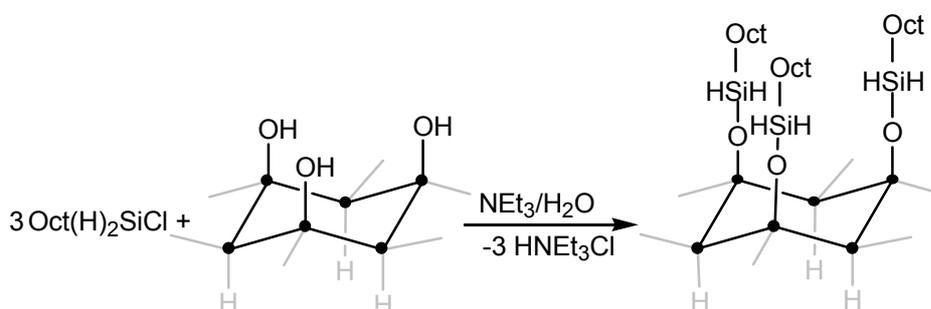


Abb. 1.31: Beschreibung einer vollständigen Umsetzung vom Wöhler-Siloxen mit Chlor(octyl)silan.¹⁰⁸

Mit Chlor(octyl)silan wird ein Monochlorsilan verwendet, welches nur eine Siloxanbindung zu den Siliciumschichten des Wöhler-Siloxens ausbilden kann. Im Gegensatz zu einer Umsetzung mit Di- oder Trichlorsilanen können bei der Kondensation der Alkylsilanole zudem nur Disiloxane entstehen (1.19). Diese sind in unpolaren organischen Solventien löslich und werden im Zuge der Aufarbeitung vollständig abgetrennt.



Das entsprechend vorbereitete Wöhler-Siloxen wird mit Chlor(octyl)silan unter Ultraschallbestrahlung umgesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung entfernt und der Feststoff mit Hexan gewaschen. Es wird ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff **12** erhalten, der sich farblich nicht von dem Edukt unterscheidet.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

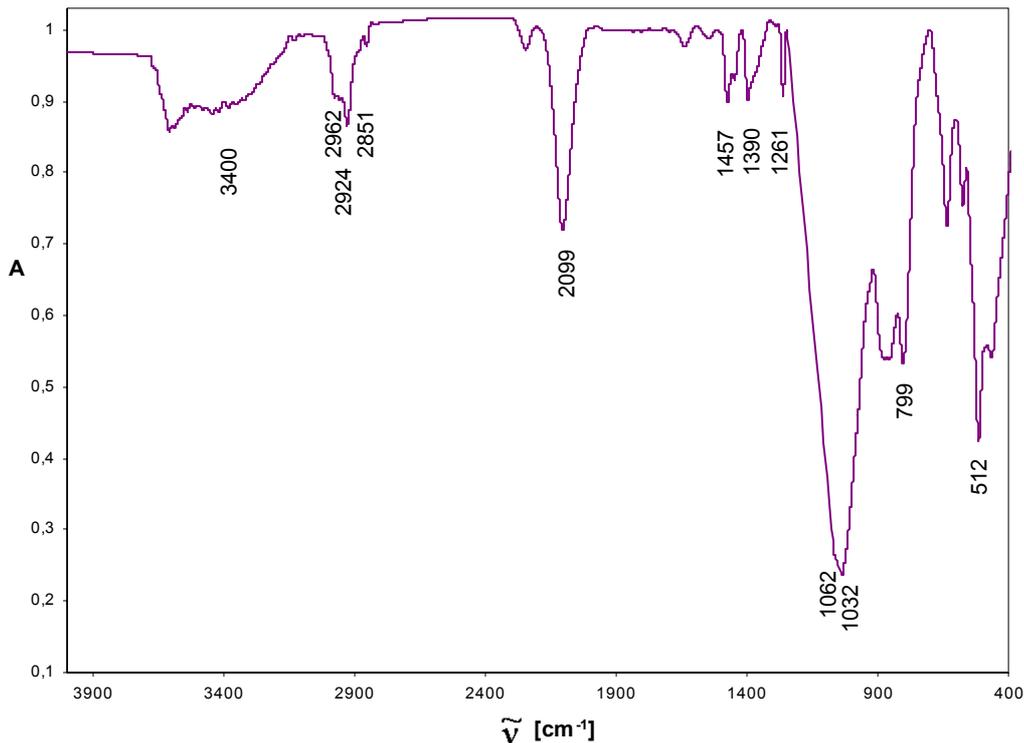


Abb. 1.32: IR-Spektrum von **12**.

Wie dem IR-Spektrum in Abb. 1.32 zu entnehmen ist, weist **12** eine Schulter bei 1062 cm^{-1} auf, welche der SiOSi-Streckschwingung der Siloxysubstituenten zugeordnet wird. Außerdem sind CH-Streck- und Deformationschwingungsbanden bei 2962 , 2924 , 2851 , 1457 und 1390 cm^{-1} zu erkennen. Diese werden Alkylgruppen zugeschrieben, welche an den Si-Substituenten gebunden sind, wie die Bande bei 1261 cm^{-1} für die SiC-Streckschwingung belegt. Es folgt, dass es sich bei Verbindung **12** um ein siloxysubstituiertes Wöhler-Siloxen handelt. Dieses trägt aber noch Hydroxylgruppen, wie an der breiten SiOH-Streckschwingungsbande bei 3400 cm^{-1} ersichtlich ist.

Durch die Auswertung der EDX-Analyse lässt sich der Substitutionsgrad der Siloxenschichten in guter Näherung bestimmen. Das gemessene Verhältnis von Si-Schichtatomen (Si_S) zu Si-Atomen an Substituenten (Si_R) beträgt $7.5 : 1.0$ (s. Anhang 1B). Da es sich beim eingesetzten Wöhler-Siloxen um eine Verbindung mit dem SiH : SiOH-Verhältnis von $1 : 1$ handelt, folgt daraus, dass jede dritte bis vierte Hydroxylgruppe des Wöhler-Siloxens einen Siloxysubstituenten trägt. Somit ergibt sich für **12** die Summenformel $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2.2}(\text{SiH}_2\text{Oct})_{0.8}$.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Im Unterschied zum unbehandelten Wöhler-Siloxen wird **12** in wässriger KOH nicht unter starker Gasentwicklung oxidiert. Erst nach einigen Minuten wird beginnende Gasentwicklung beobachtet. Während beim Wöhler-Siloxen innerhalb 1 min die Oxidation abgeschlossen ist, fluoresziert **12** noch teilweise nach einer Dauer von 45 min orangefarben. Nach weiteren 45 min ist der Zersetzungsprozess abgeschlossen.

Im Gegensatz zu den Siloxy-Wöhler-Siloxenen **10** und **11** zeigt **12** beim Bestrahlen mit UV-Licht unter Inertgas keine bleibende Fluoreszenz. Nach einigen Minuten fluoresziert **12** nur noch schwach, bis nach insgesamt 7 min keine Fluoreszenz mehr festgestellt werden kann. Offensichtlich kann sich der Sauerstoff der nicht umgesetzten Hydroxylgruppen photoinduziert in die Si-Schicht einlagern.

Es wird zusammenfassend festgestellt, dass Chlor(octyl)silan die OH-Gruppen des Wöhler-Siloxens teilweise zu ersetzen vermag, was zu einer verbesserten Abschirmung der Si-Schicht und erhöhter Stabilität gegenüber Luft und wässriger KOH führt. Da jedoch nicht alle OH-Gruppen funktionalisiert werden, findet eine photoinduzierte Sauerstoffinsertion in die SiSi-Bindungen der Schicht dennoch statt und führt zu deren langsamem Abbau.

Umsetzung mit Me_2SiCl_2 und MeSiCl_3

Wird das Wöhler-Siloxen analog der Darstellung von **12** mit Me_2SiCl_2 bzw. MeSiCl_3 umgesetzt und nach dem Waschen mit Hexan zur Deaktivierung noch nicht umgesetzter SiCl-Einheiten mit Ethanol behandelt, entstehen die farblich kaum von dem Edukt unterscheidbaren Produkte **13** und **14**. Diese sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und zeigen eine orangefarbene Fluoreszenz. Die IR-Spektren und die Elementaranalysen belegen ähnlich wie für die Verbindungen **10** und **11** beschrieben die Anwesenheit von Siloxysubstituenten. Aufgrund der großen Zahl von Substitutionsmöglichkeiten ist eine eindeutige Zuordnung von Strukturen allerdings nicht möglich. Es bleibt jedoch festzustellen, dass auch diese Verbindungen stark hydrophob sind und sich im Vergleich zum unbehandelten Wöhler-Siloxen mit wässriger KOH-Lösung nur sehr langsam zersetzen. Werden die Siloxy-Wöhler-Siloxene **13** und **14** einige

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Monate unter Luftausschluss bei Tageslicht gelagert, zeigen sie bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 363 \text{ nm}$) im Unterschied zu **12** noch deutlich sichtbare Fluoreszenz. Diese ist jedoch nicht so intensiv wie bei frisch hergestellten Proben. Der Grund für einen Intensitätsrückgang lässt sich anhand des IR-Spektrums erkennen. Sauerstoff von Hydroxylgruppen insertiert, wie auch beim Wöhler-Siloxen zu beobachten, in die Silicium-Silicium-Bindungen der Schichten und führt zu einem partiellen Strukturabbau.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik:

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Licht und Luft unter einer Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; verwendete Geräte und Chemikalien waren entsprechen vorbereitet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert.

Instrumentelle Analytik:

PL-Spektroskopie: Perkin Elmer Lumineszenzspektrometer LS 50 B, gemessen in Hexansuspension, Messtemperatur 290 K, Software Perkin-Elmer FL Winlab 4.00.02.

IR-Spektroskopie: Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Presslinge (KBr) unter Stickstoffatmosphäre vermessen.

CH-Analysen: Perkin-Elmer Elementanalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

EDX-Messungen: ISIS 2000

Elektronenmikroskop: Phillips XL 30 ESEM mit integrierter EDAX-Einheit.
30 kV Elektronenstrahl
10 mm Arbeitsabstand
3 min Messzeit

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Wöhler-Siloxen⁵⁵, Methoxy-Wöhler-Siloxen **1**⁶, Ethoxy-Wöhler-Siloxen **2**⁶, Polysilin(ws)⁶².

Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

1.3.6 Zum Reaktionsablauf bei der Darstellung von Siloxenen

Versuche zur Umsetzung von Polysilin(ws) mit konzentrierter Salzsäure

Das Polysilin(ws) wird wie in der Literatur⁶² beschrieben dargestellt. 0.2 g Polysilin(ws) (6.87 mmol) werden mit 5 ml 37 % HCl-Lösung bedeckt und bei einer Temperatur von a) 0°C, b) 25°C bzw. c) 50°C 4 h gerührt. Im Abstand von 20 min wird jeweils eine Probe des Polysilins(ws) IR-spektroskopisch und auf das Fluoreszenzverhalten hin untersucht.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 513 (vs), 635 (s), 800 (s), 885 (ms), 1015 (vs), 2020 (ms).

Versuche zur Umsetzung von Polysilin(ws) mit konzentrierter Salzsäure direkt nach der Synthese des Polysilin(ws)

Anstatt das Produkt aufzuarbeiten, wird der HCl-haltige Reaktionsansatz auf 40°C erwärmt und 4 h gerührt. Im Abstand von 40 min wird jeweils eine Probe des Polysilins(ws) IR-spektroskopisch und auf das Fluoreszenzverhalten hin untersucht.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 513 (vs), 635 (s), 800 (s), 885 (ms), 1015 (vs), 2020 (ms), 3400 (br, vw).

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Versuche zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl-Gas

0.05 g feinkristallines CaSi_2 (0.48 mmol) wird eine Woche lang unter 250 ml HCl-Gas gelagert.

CaSi₂ (at%):	Ber.:	Si 66.7	Ca 33.3
	Gef.:	Si 66,8	Ca 33.2

Versuche zur Umsetzung von CaSi_2 mit flüssigem HCl

HCl-Gas wird bei -85°C verflüssigt. 0.1 g CaSi_2 (1.04 mmol) werden in 7 ml dieser Lösung suspendiert und eine Woche gerührt. Nach Abdampfen der HCl wird das Reaktionsgefäß evakuiert und 5-mal mit Argon gespült.

CaSi₂ (at%):	Ber.:	Si 66.7	Ca 33.3
	Gef.:	Si 66,8	Ca 33.2

Versuche zur Umsetzung von CaSi_2 mit einer etherischen HCl-Lösung

HCl-Gas wird bei 0°C in 30 ml Diethylether eingeleitet. Anschließend werden 0.1 g CaSi_2 (0.96 mmol) in der Lösung suspendiert und eine Woche bei 15°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt.

CaSi₂ (at%):	Ber.:	Si 66.7	Ca 33.3
	Gef.:	Si 66,9	Ca 33.1

1.3.7 Vergleich des Lumineszenzverhaltens des Wöhler-Siloxens und von Alkoxy-Wöhler-Siloxen

Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens des Methoxy-Wöhler-Siloxens

Nach der Literatur⁶ hergestelltes Methoxy-Wöhler-Siloxen wird in Hexan gerührt und mit einer Anregungswellenlänge von 363 nm bestrahlt. Im Abstand von 23 s werden Photolumineszenzspektren im Bereich von 400 bis 800 nm aufgenommen. Nach 15 min wird die Messung abgebrochen.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 516 (ms), 634 (s), 800 (s), 820 (sh, ms), 877 (ms), 1063 (vs), 1173 (sh, s), 1260 (w), 1456 (w), 2100 (ms), 2242 (sh, w), 2841 (ms), 2944 (ms).

Methoxy-Wöhler-Siloxen

EDX	(at%):	Ber.:	Si 50.0	O 25.0	C 25.0		
		Gef.:	Si 49.2	O 25.9	C 24.1	Ca 0.5	Cl 0.2

1.3.8 Darstellung von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen

Standardprozedur zur Synthese der Alkoxy-Wöhler-Siloxene 3 – 9

1 g CaSi₂ (10.4 mmol) werden mit 40 ml des HCl-gesättigten Alkohols bedeckt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Überstand abfiltriert und der Rückstand zum Entfernen von löslichem Calciumchlorid mit dem entsprechenden Alkohol gewaschen. Bei **8** wird zusätzlich 3-mal und bei **9** ausschließlich mit Ethanol gewaschen.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Si₆H_{3.8}(OPr)_{2.2} (3):

Farbe: braun.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 9.0 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 471 (ms), 513 (ms), 635 (br, ms), 805 (ms), 846 (sh, ms), 878 (sh, w), 1048 (br, s), 1176 (sh, s), 1388 (w), 1458 (w), 2102 (ms), 2879 (ms), 2952 (sh, ms), 2954 (ms).

Si₆H₃(OPr)₃ (gew%):	Ber.:	C 31.0	H 6.9
	Gef.:	C 26.1	H 6.6

EDX (at%):	Gef.:	Si 35.7	O 23.3	C 39.3	Ca 1.0	Cl 0.7
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Si₆H_{4.0}(OBu)_{2.0} (4):

Farbe: braun.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 9.0 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 481 (w), 514 (w), 633 (br, ms), 803 (ms), 834 (sh, ms), 881 (sh, ms), 1068 (br, vs), 1179 (sh, s), 1462 (w), 2097 (ms), 2837 (ms), 2941 (sh, ms).

Si₆H₃(OBu)₃ (gew%):	Ber.:	C 36.9	H 7.7
	Gef.:	C 29.9	H 4.2

EDX (at%):	Gef.:	Si 33.0	O 20.7	C 45.3	Ca 0.4	Cl 0.7
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Si₆H_{4.5}(OPent)_{1.5} (5):

Farbe: braungrün.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 9.4 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 519 (ms), 644 (br, ms), 805 (ms), 845 (sh, ms), 874 (sh, w), 1052 (br, s), 1172 (sh, s), 1384 (w), 1459 (w), 2109 (ms), 2872 (ms), 2930 (sh, ms), 2957 (ms).

Si₆H₃(OPent)₃ (gew%):	Ber.:	C 41.6	H 8.4
	Gef.:	C 28.4	H 6.9

EDX (at%):	Gef.:	Si 31.7	O 22.1	C 45.5	Ca 0.2	Cl 0.5
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Si₆H_{4.5}(OHex)_{1.5} (6):

Farbe: olivgrün.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 8.7 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 518 (ms), 636 (br, ms), 805 (s), 842 (sh, ms), 874 (sh, ms), 1045 (br, s), 1170 (sh, ms), 1378 (w), 1459 (ms), 2110 (ms), 2856 (sh, ms), 2928 (sh, ms), 2955 (ms).

Si₆H₃(OHex)₃ (gew%):	Ber.:	C 45.5	H 8.9
	Gef.:	C 32.7	H 7.5

EDX (at%):	Gef.:	Si 29.0	O 24.7	C 44.3	Ca 0.3	Cl 1.8
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Si₆H_{4.6}(OOct)_{1.4} (7):

Farbe: dunkelgrün.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 5.4 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 508 (sh, w), 641 (br, w), 804 (s), 844 (sh, ms), 877 (sh, ms), 1059 (br, s), 1168 (sh, ms), 1379 (w), 1469 (ms), 2115 (ms), 2850 (sh, ms), 2919 (sh, ms), 2958 (ms).

Si₆H₃(OOct)₃ (gew%):	Ber.:	C 51.6	H 9.7
	Gef.:	C 37.7	H 8.2

EDX (at%):	Gef.:	Si 28.1	O 20.3	C 50.6	Ca 0.4	Cl 0.6
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Si₆H_{4.7}(ODec)_{1.3} (8):

Farbe: dunkelgrün.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 3.6 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 519 (ms), 646 (br, ms), 805 (s), 843 (sh, ms), 874 (sh, ms), 1071 (br, s), 1169 (sh, w), 1371 (w), 1465 (ms), 2114 (ms), 2853 (sh, ms), 2923 (sh, ms), 2957 (ms).

Si₆H₃(ODec)₃ (gew%):	Ber.:	C 56.0	H 10.3
	Gef.:	C 39.9	H 8.0

EDX (at%):	Gef.:	Si 25.1	O 20.9	C 52.3	Ca 1.3	Cl 0.4
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

Si₆H_{5.1}(ODodec)_{0.9} (9):

Farbe: grün.

HCl-Konzentration der Reaktionslösung: 3.4 mol/l.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 519 (w), 646 (br, w), 805 (s), 843 (sh, ms), 851 (sh, ms), 1071 (br, s), 1142 (sh, ms), 1380 (w), 1451 (ms), 2110 (ms), 2848 (sh, ms), 2918 (sh, ms), 2959 (ms).

Si₆H₃(ODodec)₃ (gew%):	Ber.:	C 59.4	H 10.8
	Gef.:	C 37.4	H 7.4

EDX (at%):	Gef.:	Si 26.1	O 17.5	C 51,8	Ca 3.5	Cl 1.1
-------------------	-------	---------	--------	--------	--------	--------

1.3.9 Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen

Standardprozedur zur Darstellung der Siloxy-Wöhler-Siloxene 10 und 11

0.24 g CaSi₂ (2.49 mmol) werden in 20 ml Chlor(methyl)silan suspendiert und 2 d gerührt. Dann werden 2.0 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Es entsteht ein grüner, leicht suspendierbarer Feststoff. Dieser wird von unreaktiertem CaSi₂ getrennt, 3-mal jeweils mit Dichlormethan und THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Si_{7.5}O₃C₂H₁₂ (10):

Chlor(methyl)silan: Me₂SiCl₂.

Ausbeute: 0.10 g (0.34 mmol).

Farbe: grün.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 518 (sh, w), 650 (br, ms), 804 (ms), 846 (ms), 874 (ms), 1019 (sh, vs), 1070 (vs), 1120 (sh, w), 1261 (w), 1390 (w), 1457 (br, vw), 2099 (br, w), 2885 (sh, br, w), 2925 (w), 2967 (ms).

Si_{7.5}O₃C₂H₁₂ (gew%):	Ber. ¹⁰⁹ :	C 8.2	H 4.1
	Gef.:	C 7.0	H 3.6

EDX (at%):	Ber. ¹⁰⁹ :	Si 60.0	O 24.0	C 16.0		
	Gef.:	Si 57.6	O 27.0	C 13.8	Ca 0.8	Cl 0.6

Si_{7.4}O_{6.1}C_{1.9}H_x (11):

Ausbeute: 0.09 g.

Chlor(methyl)silan: MeSiCl₃.

Farbe: grünbraun.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 515 (w), 636 (w), 799 (ms), 849 (sh, ms), 867 (sh, ms), 1033 (sh, vs), 1072 (vs), 1152 (sh, ms), 1265 (w), 1392 (w), 1476 (br, vw), 2102 (br, w), 2939 (w), 2974 (ms).

Si_{7.4}O_{6.1}C_{1.9}H_x (gew%):	Ber. ¹¹⁰ :	C 5.8	H 2.9
	Gef.:	C 6.8	H 5.5

EDX (at%):	Ber. ¹¹⁰ :	Si 55.6	O 33.3	C 11.1		
	Gef.:	Si 47.3	O 39.0	C: 12.2	Ca 1.1	Cl 0.4

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Darstellung von OctSiH₃

21 g LiAlH₄ (544 mmol) werden in 200 ml Et₂O suspendiert. Unter kräftigem Rühren werden tropfenweise 25 ml OctSiCl₃ (100 mmol) zugegeben. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch filtriert; der Filtrerrückstand wird dreimal mit 30 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit 15 ml Aceton versetzt und anschließend mit wässriger HCl extrahiert. Die organische Phase wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 18.5 ml (98 mmol, 98 %).

Sdp: 162°C (p = 1.013 bar).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73 (m, 2H, ³J_{H-H} = 4.0, CH₂SiH₃), 0.86 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH₃), 1.25 (s, 8H, (CH₂)₄), 1.33 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂SiH₃), 1.41 (m, 2H, CH₂CH₃), 3.47 (t, 3H, ³J_{H-H} = 4.0, SiH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 5.9 (C₁), 14.2 (CH₃), 22.7 (C₇), 26.4 (C₂), 29.2 (C₆), 29.3 (C₅), 31.9 (C₄), 32.5 (C₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -58.9.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 862 (s), 926 (vs), 1377 (ms), 1304 (m), 1463 (s), 2150 (vs), 2855 (vs), 2925 (vs), 2959 (vs).

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Darstellung von OctSiH₂Cl

Es wird eine Lösung aus 5.1 ml OctSiH₃ (27.0 mmol) und 40 ml Hexan bei RT unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 10 ml einer 1 M BCl₃/CH₂Cl₂-Lösung (10 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 h wird die Reaktionslösung auf -14°C gekühlt; die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Anschließend wird das Produkt im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 4.8 g (26.7 mmol, 99 %).

Sdp.: 183.5°C (p = 1.013 bar).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH₃), 0.99 (m, 2H, ³J_{H-H} = 3.1, CH₂SiH₂Cl), 1.25 (m, 8H, (CH₂)₄), 1.35 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂SiH₃), 1.45 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.67 (t, 3H, ³J_{H-H} = 3.1, SiH₂Cl).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 20.3 (C₁), 21.8 (C₂), 23.2 (C₇), 29.2 (C₅, C₆), 31.9 (C₄), 32.3 (C₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -8.2.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 861 (s), 934 (vs), 1377 (ms), 1304 (m), 1463 (s), 2159 (vs), 2855 (vs), 2923 (vs), 2959 (vs).

Darstellung von Si₆H₃(OH)₂(OSiH₂Oct) (12)

0.12 g Wöhler-Siloxen (1.62 mmol), das nach der Darstellung ohne Erwärmen im Vakuum getrocknet worden ist, wird in 2.5 ml NEt₃ suspendiert und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Das überschüssige Amin wird kurz im Vakuum entfernt; man gibt 2.5 ml Chlor(octyl)silan zum Wöhler-Siloxen. Das Reaktionsgemisch wird 30 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird der Ansatz zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Der Rückstand wird 5-mal mit Hexan gewaschen und 2 h bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

Farbe: grün.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 512 (sh, w), 650 (br, ms), 799 (ms), 846 (ms), 874 (ms), 1032 (sh, vs), 1062 (vs), 1261 (w), 1390 (w), 1457 (br, vw), 2099 (br, w), 2885 (sh, br, w), 2924 (w), 2962 (ms).

Si₆H₃(OH)₂(OSiH₂Oct) (gew%): Ber.¹¹¹: C 8.2 H 4.1
Gef.: C 7.0 H 3.6

EDX (at%): Gef.: Si 41.3 O 18.8 C 38.5 Ca 0.5 Cl 1.0

Standardprozedur zur Darstellung der Siloxy-Wöhler-Siloxene **13** und **14**

40 mg Wöhler-Siloxen (0.54 mmol) werden in einer Lösung aus 2.5 ml NEt₃ und 0.4 ml Wasser suspendiert und 1 h im Ultraschallbad behandelt. Daraufhin wird die überstehende Lösung kurz im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 3 ml Chlor(methyl)silan wird 20 min beschallt. Bei der Darstellung von **14** wird dieser Prozess 3-mal wiederholt. Anschließend werden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt; der Feststoff wird 5-mal mit 4 ml THF gewaschen. Das Siloxen wird im Vakuum über Nacht getrocknet.

13:

Chlor(methyl)silan: Me₂SiCl₂.

Farbe: orangegrün.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 520 (ms), 639 (br, w), 804 (s), 842 (sh, s), 863 (sh, s), 1054 (br, vs), 1262 (s), 1391 (w), 1441 (sh, w), 2114 (ms), 2250 (w), 2925 (s), 2965 (s).

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

13 (gew%): Gef.: C 7.7 H 2.6

EDX (at%): Gef.: Si 51.1 O 24.7 C 21.5 Ca 0.2 Cl 0.4

14:

Chlor(methyl)silan: MeSiCl_3 .

Farbe: orangegrün.

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 515 (w), 633 (w), 799 (ms), 850 (sh, ms), 865 (ms), 1036 (vs), 1061 (sh, vs), 1268 (w), 1398 (w), 1442 (w), 1475 (w), 2101 (ms), 2883 (sh, w), 2939 (sh, ms), 2974 (ms).

14 (gew%): Gef.: C 14.7 H 4.8

EDX (at%): Gef.: Si 44.3 O 24.4 C 27.4 Ca 0.4 Cl 3.6

1.4 Literatur und Anmerkungen

- 1 Nach IUPAC-Konventionen lautet die Bezeichnung für das Wöhler-Siloxen *2-D-Poly[1,3,5-trihydroxyhexasilan]*. Eine ausführlichere Diskussion der Nomenklatur des Wöhler-Siloxens und dessen Derivate kann dem Kapitel 1.2.5 (S. 17) entnommen werden.
- 2 Das Kautsky-Siloxen wird nach IUPAC-Konventionen als 2-D-Poly(*cyclohexasiltrioxan*) bezeichnet. Um die Verständlichkeit des Textes zu erleichtern, wird in dieser Arbeit der Trivialname verwendet. Eine ausführlichere Beschreibung der Nomenklatur kann dem Kapitel 1.2.5 (S. 17) entnommen werden.
- 3 H. Kautsky, *Z. Anorg Chem.* **1921**, 117, 209.
- 4 H. Kautsky, H. Zocher, *Z. Physik* **1922**, 9, 267.
- 5 E. Hengge, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, 7, 145.
- 6 A. Weiss, G. Beil, H. Meyer, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 25.
- 7 M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, H. D. Fuchs, S. Finkbeiner, J. Weber, P. Deák, *J. Lumin.* **1993**, 57, 322.
- 8 F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **1863**, 127, 257.
- 9 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 891.
- 10 E. Kulatov, H. Nakayama, H. Otita, *J. Phys.: Cond. Matter* **1997**, 9, 10159.
- 11 H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 694.
- 12 H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 13 W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 297.
- 14 K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 1544.
- 15 J. Evers, *J. Sol. Stat. Chem.* **1979**, 28, 369.
- 16 G. Vogg, M. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht, *Mh. Chem.* **1999**, 130, 579.
- 17 C. G. Van der Walle, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 11913.
- 18 J. F. Morar, M. Wittmer, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 2618.
- 19 J. Böhm, O. Hassel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, 160, 152.
- 20 W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Finkbeiner, A. Molassiotti-Dohms, J. Weber in *Taylor-Made Silicon Oxygen Compounds – from Molecules to Materials* (Eds.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1996**, 117.
- 21 J. Evers, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 370.
- 22 R. Uhler, *Bell Systems Tech. J.* **1956**, 35, 333.
- 23 R. Braungart, H. Sigmund, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35a, 1268.
- 24 G. Vogg in *Selected Topics of Semiconductor Physics and Technology* (Eds.: G. Abstreiter, M.-C. Amann, M. Stutzmann, P. Vogel), Walter Schottky Institut, **2002**, Vol. 44, i.
- 25 M. S. Brandt, G. Vogg, M. Stutzmann in *Silicon Chemistry – From Molecules to extended Systems* (Eds.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2003**, 194.
- 26 U. Dettlaff-Weglikowska, W. Hönle, A. Molassiotti-Dohms, S. Finkbeiner, J. Weber, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13132.
- 27 E. Kumaev, S. Shamin, D. Ederer, U. Dettlaff-Weglikowska, J. Weber, *J. Mat. Res.* **1999**, 14, 1235.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 28 H. Ubara, T. Imora, A. Hiraki, I. Hirabayashi, K. Morigaki, *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 59&60, 641.
- 29 J. R. Dahn, B. M. Way, E. Fuller, J. S. Tse, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 17872.
- 30 Die Verbindung Polysilin $\{(\text{SiH})_n\}$ kann auf zwei Wegen dargestellt werden: Aus CaSi_2 (s. Kapitel 1.2.3, S. 16) und in einer reduktiven Kupplungsreaktion aus Silicochloroform mit z. B. Natrium-Kalium-Legierung. Bei der Kupplung entsteht ein unlösliches Produkt, welches bisher strukturell nicht näher charakterisiert werden konnte. Es unterscheidet sich jedoch in Farbe und Eigenschaften stark vom Produkt aus der Umsetzung von CaSi_2 mit konzentrierter Salzsäure. In der vorliegenden Arbeit wird die Chemie des Polysilins mit Schichtstruktur untersucht. Dieses wird als **Polysilin(ws)** bezeichnet. Das Kürzel "ws" symbolisiert, dass die Verbindung wie das Wöhler-Siloxen aus CaSi_2 hergestellt worden ist und aus Silicium-Sechsringschichten aufgebaut ist.
- 31 J. He, J.S. Tse, D.D. Klug, K. F. Preston, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 705.
- 32 M. S. Brandt, L. Höppel, N. Zamanzadeh-Hanebuth, G. Vogg, M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1999**, 215, 409.
- 33 J. R. Dahn, B. M. Way, E. Fuller, *Phys. Rev. B* **1999**, 48, 17872.
- 34 J. Böhm, O. Hassel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, 160, 152.
- 35 G. Vogg, N. Zamanzadeh-Hanebuth, M. S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht, *Mh. Chem.* **1999**, 130, 579.
- 36 M. J. Sailor, E. J. Lee, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 783.
- 37 H. Kautsky, G. Herzberg, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1909**, 64, 342.
- 38 H. Kautsky, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 174.
- 39 E. Hengge, *Top. Curr. Chem.* **1974**, 51, 93.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 40 P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker, S. M. George, *Surf. Sci.* **1991**, 245, 360.
- 41 H. Kautsky, H. Herzberg, *Z. Anorg. Chem.* **1924**, 139, 135.
- 42 E. Hengge, *Top. Curr. Chem.* **1974**, 51, 1.
- 43 H. Kautsky, H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, 144, 197.
- 44 M. Rosenbauer, M. S. Brandt, H. D. Fuchs, A. Höpner, A. Breitschwerdt, M. Stutzmann in *Optical Properties of Low Dimensional Silicone Structures* (Eds.: D. C. Bensahel et al.), Kluwer Academic Publishers, **1993**, 43.
- 45 M. Rosenbauer, M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 4520.
- 46 P. Deák, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, M. S. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2531.
- 47 H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 8172.
- 48 J. R. Dahn, B. M. Way, E. W. Fuller, W. J. Weydanz, J. S. Tse, D. D. Klug, T. Van Buuren, T. Tiedje, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1946.
- 49 K. Takeda, K. Shiraishi, *Solid State Commun.* **1993**, 85, 301.
- 50 C. Van de Walle, J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1116.
- 51 I. Hirabayashi, K. Morigaki, S. Nitta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, 19, L357.
- 52 J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, *Science* **1993**, 26, 1567.
- 53 E. J. Lee, J. S. Ha, M. J. Sailor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 358, 387.
- 54 J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 298, 259.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 55 M. P. Gallo, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **2000**.
- 56 M. S. Brandt, T. Puchert, M. Stutzmann, *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 365.
- 57 M. Rosenbauer, A. Höpner, U. Dettlaff-Weglikowska, M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1995**, *190*, 107.
- 58 A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holms, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793.
- 59 Die Siliciumatome in der Abbildung sind grün dargestellt, Wasserstoffatome blau und Sauerstoffatome rot.
- 60 E. Hengge, G. Olbrich, *Mh. Chem.* **1964**, *95*, 1450.
- 61 G. Schott, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 103.
- 62 S. Yamanaka, H. Matsu-ura, M. Ishikawa, *Mat. Res. Bull.* **1996**, *31*, 307.
- 63 Nomenklatur siehe Kapitel 1.2.5 (S. 17).
- 64 P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2342.
- 65 K. Furkawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3423.
- 66 H.-P. Böhm, M. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *301*, 326.
- 67 Mit "Polysilin" wird das aus RSiCl_3 über die Wurtz-Kupplung hergestellte Polysilin bezeichnet.
- 68 L. Bergman, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2 Festkörper*, de Gruyter, 2. Aufl., **1992**.
- 69 H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 8178.
- 70 L. A. Leites, S. S. Bukalov, I. A. Garbuzova, V. Ya. Lee, E. G. Baskir, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 60.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 71 C.S. Yang, R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, G. R. Delgado, J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5191.
- 72 M. Zacharias, H. Freistedt, F. Stolze, T. P. Drüsedan, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *164*, 1089.
- 73 L. Tsybeskov, P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1983.
- 74 Y. Kato, T. Ito, A. Hiraki, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *41/42*, 614.
- 75 V. J. Cabal, S. B. Christmann, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 6974.
- 76 V. M. Dubin, C. Vieillard, F. Ozanam, J.-N. Chazaviel, *Phys. Status Solidi (b)* **1995**, *190*, 47.
- 77 Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macauley, T. D. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *71*, 2403.
- 78 D. R. Anderson in *Analysis of Silicones*, (Eds.: A. L. Smith) Wiley & Sons, New York, **1974**, 247.
- 79 J. A. Glass, E. A. Wovchko, J. T. Yates, *Surf. Sci.* **1995**, *338*, 125.
- 80 J. D. Holmes, K. J. Ziegler, R. C. Doty, L. E. Pell, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3748.
- 81 M. Cordona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1983**, *118*, 403.
- 82 M. S. Brandt, T. Puchert, M. Stutzmann in *Taylor-Made Silicon Oxygen Compounds – from Molecules to Materials* (Eds.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1996**, 117.
- 83 M. Cordona, *J. Mol. Struct.* **1986**, *141*, 93.
- 84 N. Zamanzadeh-Hanebuth, M.S. Brandt, M. Stutzmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *227-230*, 503.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 85 Sowohl mit als auch ohne Sauerstoffkontakt ist beim Bestrahlen mit UV-Licht ein anfänglicher Anstieg der Fluoreszenzintensität zu erkennen. Exemplarisch wird der Fluoreszenzverlauf ohne Luftkontakt beschrieben.⁵⁵
- 86 Die nicht massiv dargestellten Datenpunkte wurden in Abb. 1.20 der Übersicht wegen nicht mit abgebildet und tragen somit keine Nummer. Die Messung wurde nach 900 s abgebrochen.
- 87 P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker, S. M. George, *Surf. Sci.* **1991**, *245*, 360.
- 88 S. Kyushin, R. Tanaka, K. Arai, A. Sakamoto, H. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1999**, 1297.
- 89 B. J. Helmer, R. West, *Organometallics* **1982**, *1*, 1463.
- 90 Die Schicht besteht aus Siliciumatomen. Für eine übersichtlichere Darstellung werden diese nicht abgebildet.
- 91 B. Blasse, *Prog. Solid St. Chem.* **1988**, *18*, 74.
- 92 Die Proben wurden unter Vakuum in Glasröhrchen eingeschweißt, um zu verhindern, dass während der Lagerung externer Sauerstoff an die Proben gelangen konnte. Die Röhrchen bestehen aus Borsilikat und absorbieren Licht mit $\lambda \leq 330$ nm. Da die Fluoreszenz der Wöhler-Siloxene durch kurzwelliges sichtbares und langwelliges UV-Licht angeregt wird und bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 363$ nm gearbeitet wird, ist die Verwendung von Quarzglas in diesem Experiment nicht notwendig.
- 93 Die Ergebnisse der CH-Analyse ergeben den Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe. Diese Werte lassen sich nicht direkt auf eine Summenformel umrechnen. Deshalb werden die Messwerte mit den berechneten Massenanteilen einer Verbindung verglichen, bei der, sofern nicht anders angegeben, jedes zweite Si-Atom der Schicht den erwähnten Substituenten besitzt.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 94 Bei der CH-Analyse wird der prozentuale Anteil der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff am Gesamtgewicht der Probe bestimmt. Da mögliche Verunreinigungen das Gewicht einer Probe erhöhen, besitzt das Resultat der Analyse einen gewissen Fehler. Bei der Synthese von Siloxenen kommen als mögliche Verunreinigungen hauptsächlich die Elemente Chlor, Calcium und Sauerstoff in Betracht, so dass die eigentlichen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff (Stickstoff wird in keiner Probe nachgewiesen) über den ermittelten liegen.
- 95 Der berechnete Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ergibt sich aus der idealisierten Summenformel $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OR})_3$, wobei R der Alkylrest des Alkohols ist.
- 96 Bei Sauerstoffkontakt und bei einer längeren Reaktionsdauer als drei Stunden entsteht ein Wöhler-Siloxen grüner Farbe, dessen Siliciumschichten im Vergleich zu frisch hergestelltem, orangefarbenen Wöhler-Siloxen stärker oxidiert sind.
- 97 Bei der EDX-Analyse wird der Anteil der Elemente mit $Z \geq 5$ in Atomprozent (at%) ermittelt. Durch die EDX-Messung können alle wichtigen Elemente der Siloxen-Darstellung außer Wasserstoff detektiert und quantifiziert werden. Somit ist es möglich, den Anteil an Verunreinigungen im Produkt und die Genauigkeit der CH-Analyse abzuschätzen. Aus dem Ergebnis der Messungen ist es nicht möglich, direkt auf eine Summenformel zu schließen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung ist es erforderlich, wahrscheinliche Summenformeln zu bestimmen und diese dann mit den Messdaten zu vergleichen (vgl. Anhang 2).
- 98 Die Zusammensetzung wird gemäß den Ergebnissen der EDX-Daten ohne Wasserstoff angegeben.

Kapitel 1: Modifizierung der Siloxene

- 99 Die Summenformel entspricht einem Siloxy-Wöhler-Siloxen, welches ausschließlich über zwei Siloxan-Bindungen gebundene Substituenten trägt. Die dritte Valenz trägt eine Methyl-Gruppe, die vierte eine OH-Gruppe.
- 100 C. P. Tripp, *Coll. Surf. A, Physicochem. Eng.* **1995**, 105, 95.
- 101 C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1991**, 7, 923.
- 102 C. P. Tripp, R. P. N. Veregin, M. L. Hair, *Langmuir* **1993**, 9, 3518.
- 103 D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir* **1991**, 7, 2236.
- 104 M. Treu, B. S. Murray, K. Grant, F. Grieser, *J. Coll. Interf. Sci.* **1992**, 148, 182.
- 105 J. D. LeGrange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, *Langmuir* **1993**, 9, 1749.
- 106 C. P. Tripp, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5693.
- 107 J. P. Blitz, R. S. Shreedhara Murthy, D. E. Leyden, *J. Coll. Interf. Sci.* **1988**, 126, 387.
- 108 C. P. Tripp, P. Kazmaier, M. L. Hair, *Langmuir* **1996**, 12, 6407.
- 109 M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley&Sons, **2000**, 326.
- 110 Die Siliciumatome der Schicht werden als "◆" dargestellt; mit R = OH, OSi(H₂)Oct.
- 111 Die Siliciumatome der Schicht werden als "◆" dargestellt.
- 112 Der berechnete Wert leitet sich von der Verbindung Si_{7.5}O₃C₃H₁₂ ab.
- 113 Der berechnete Wert leitet sich von der Verbindung Si_{7.5}O_{4.5}C_{1.5}H₉ ab.

2. Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR)_n

2.1 Einleitung

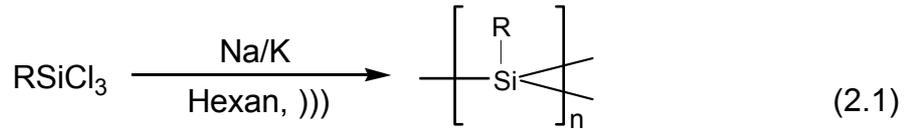
Die Darstellung linearer Polysilane geht wahrscheinlich auf Kipping et al. in den 1920er Jahren zurück.^{1,2} Er setzte in einer reduktiven Kupplungsreaktion Dichlordiphenylsilan mit Natrium um. Obwohl dieses Reaktionsprinzip lange bekannt war, wurde das erste alkylsubstituierte Polysilin, das Poly(methylsilin), erst 1972 durch West et al. hergestellt.³ Die Unlöslichkeit des entstandenen Feststoffs verhinderte seinerzeit jedoch eine detaillierte Charakterisierung. Den Anstoß für das bis heute anhaltende Forschungsinteresse auf dem Gebiet der Polysilane (SiR₂)_n und Polysilane (SiR)_n gaben die Arbeiten von Yajima et al. um 1975, in denen die pyrolytische Darstellung von β-Siliciumcarbid aus Polysilanen beschrieben wird.^{4,5}

Während die linearen Polysilane gut untersucht sind und breite Anwendung als Precursoren für Siliciumcarbid, als Photoinitiatoren für die Vinyl-Polymerisation⁶, als Photoleiter^{7,8} oder in der Mikrolithographie⁹ finden, ist über die Polysilane relativ wenig bekannt. Einzig der potentielle Einsatz als Photoresist-Material ist Gegenstand aktueller Arbeiten.¹⁰

2.2 Bisheriger Kenntnisstand

2.2.1 Struktur und Eigenschaften der Polysilane (SiR)_n

1988 stellten Bianconi et al. die ersten löslichen Silicium-Netzwerkpolymere her.^{11,12} Diese gelben, filmbildenden Materialien werden mittels einer unter intensiver Ultraschallbestrahlung durchgeführten Wurtz-Kupplung von Alkyl(trichlor)silanen (RSiCl₃) synthetisiert [Gl.(2.1)].



R = Pr, Pent, Hex

Polysilane sind in organischen Lösungsmitteln löslich, wenn der Alkylrest R am Siliciumatom mindestens drei Kohlenstoffatome umfasst. Mit der Gel-permeationschromatographie (GPC) werden Molekulargewichte von ca. 5 000 bis 15 000 ermittelt. Die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen ergab, dass es sich hierbei um amorphe Polymere handelt. NMR-Untersuchungen zeigen ein starres Netzwerk aus monosubstituierten sp³-hybridisierten Siliciumeinheiten (Abb. 2.1).

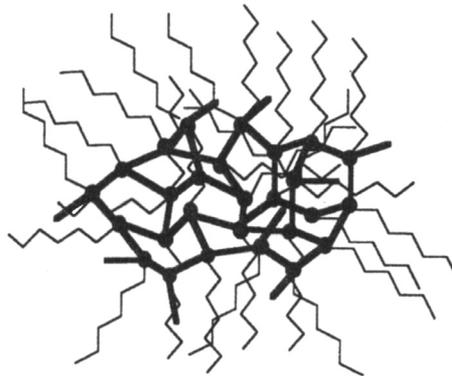


Abb. 2.1: Strukturbeispiel des statistischen Netzwerks in Polysilin [(SiR)_n mit R = Hex].¹¹

Die elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen linearer Polysilane.¹² Poly(hexylsilin) weist wie alle Poly(alkylsilane) eine intensive Absorptionskante im nahen UV auf, die sich bis zu einer Wellenlänge von 450 nm in den Bereich des sichtbaren Lichts erstreckt, was durch die dreidimensionale σ-Konjugation bedingt wird (Abb. 2.2).

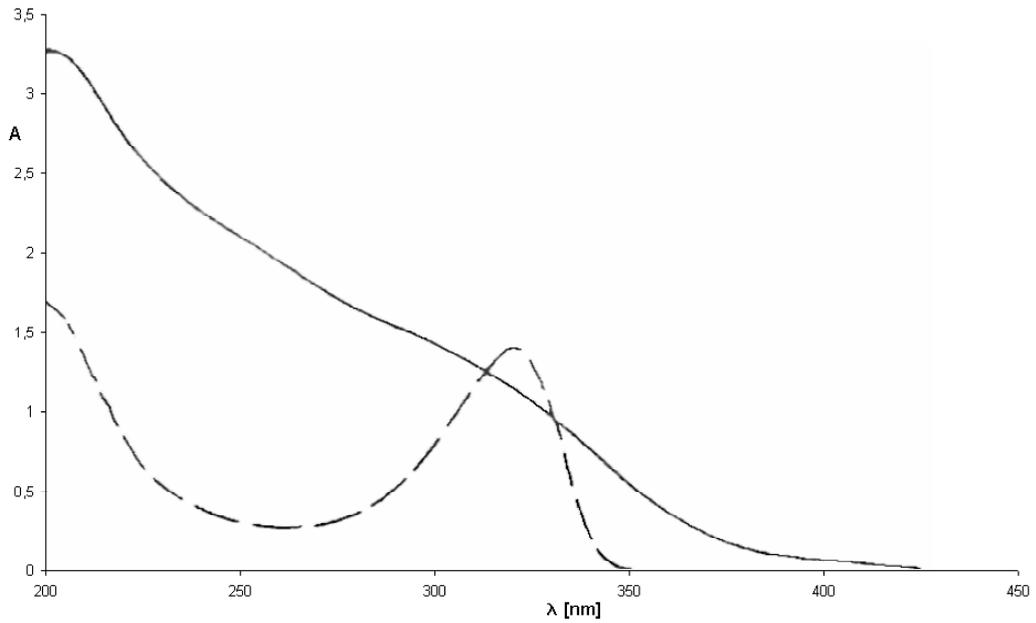
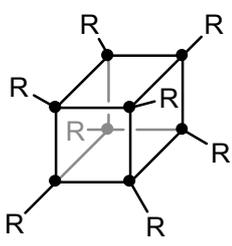
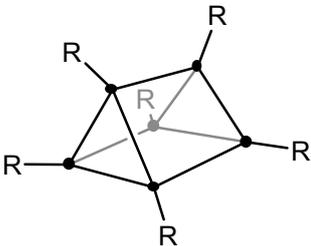
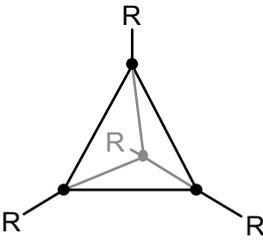
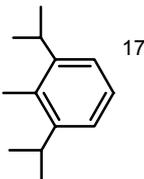
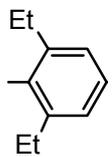
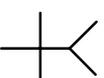


Abb. 2.2: UV/Vis-Spektren von $(\text{SiHex})_n$ (durchgezogene Linie) und $(\text{SiHex}_2)_n$ (unterbrochene Linie).

Die dreidimensionale Vernetzung ist ferner der Grund für die im Vergleich zu Polysilanen geringere Lichtempfindlichkeit.

2.2.2 Niedermolekulare Verbindungen (SiR)_n

Werden bei der reduktiven Kupplung von Organo(trichlor)silanen sterisch anspruchsvollere Reste R eingesetzt, so können niedermolekulare Verbindungen erhalten werden, welche ebenfalls die stöchiometrische Zusammensetzung (SiR)_n besitzen, bei denen das Si-Gerüst aber eine klar definierte Geometrie besitzt:

	Octasilacuban	Hexasilaprisman	Tetrasilatetrahedran
Struktur			
R =	-SiMe ₂ ^t Bu ¹³ , - ^t Bu ¹⁴		-Si(^t Bu) ₃ ¹⁸
	 ¹⁵ ,  ¹⁶		

Tab. 2.1: Verbindungen der Zusammensetzung (SiR)_n mit n = 8, 6, 4.

Es sind verschieden substituierte Octasilacubane, ein Hexasilaprisman und ein Tetrasilatetrahedran bekannt (s. Tab. 2.1). Als Verbindung mit der Zusammensetzung (SiR)₂ wird außerdem Bis(2,6-dimesitylphenyl)disilin diskutiert; dieses konnte allerdings bisher nicht zweifelsfrei belegt werden.¹⁹

2.2.3 Die Wurtz-Kupplung zur Darstellung von Polysilinen (SiR)_n

Die Reduktion von Halogensilanen mit einer Dispersion von Alkalimetallen in einem siedenden inerten Lösungsmittel unter Knüpfung von SiSi-Bindungen wird als Wurtz-Kupplung bezeichnet. Normalerweise wird Natrium in einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol verwendet.



Heutzutage sind zur Darstellung von löslichen Polysilinen auch verschiedene Varianten der Wurtz-Kupplung bekannt. So wird diese Reaktion unter Zugabe von Kronen-Ethern²⁰ oder bei Raumtemperatur unter Ultraschallbedingungen mit Natrium-Kalium (Na/K-) Legierung¹¹ durchgeführt. Weiterhin sind Umsetzungen bekannt, bei denen an Stelle von Alkalimetallen Natrium-Naphthalenid³, Kalium-Graphit (C₈K)²¹ oder elektrochemische Methoden²² zur Reduktion angewendet werden.

Bei der Synthese von Netzwerk-Polysilinen erweist sich die Wurtz-Reaktion unter Ultraschallbestrahlung als besonders geeignet, da bei der Umsetzung nahezu monomodale Partikel mit geringer Größenverteilung entstehen. Die Umsetzung erfolgt durch eine inverse Reaktionsführung, d.h. zu einer Lösung aus Alkyl(trichlor)silan in Pentan oder Hexan wird das Reduktionsmittel langsam zugegeben. Während der Reaktion färbt sich das Reaktionsgemisch violett. Diese Farbänderung beruht auf der Bildung von kolloidalen Alkalimetall-Partikeln in der korrespondierenden Alkalimetall-Halogenid-Matrix.²³

2.3 Analytische Methoden

Das Ziel bei der Darstellung polymerer Verbindungen ist meist, Teilchen mit einer möglichst engen Größenverteilung herzustellen. Für die Bestimmung der Teilchengröße und Größenverteilung von löslichen Polysilinen hat sich die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) als aussagekräftige Analysemethode bewährt.

2.3.1 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Das Verfahren der Gelpermeationschromatographie (GPC), das auch als Ausschluss-Chromatographie (SEC, *size exclusion chromatography*) bezeichnet wird, ist eine flüssigkeitschromatographische Trennmethode, welche die Analyse von Molekülen im Oligomer- und Polymerbereich erlaubt. Sie unterscheidet sich grundsätzlich von allen anderen Methoden der Chromatographie, da die Trennung nicht auf Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial beruht, sondern ein einfacher Klassierungsprozess nach der Molekülgröße stattfindet (Abb. 2.3).

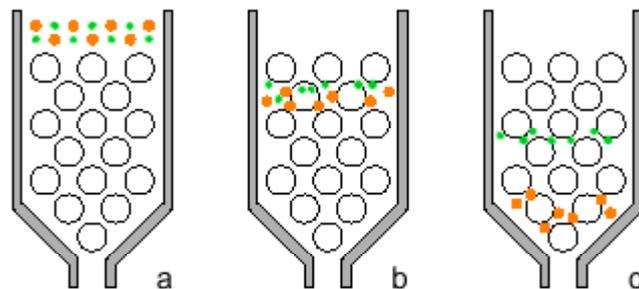


Abb. 2.3: Schema der Gel-Permeations-Chromatographie in drei Phasen.

Die Trennsäule wird mit porösen Partikeln gleicher Korn- und Porengröße gefüllt.

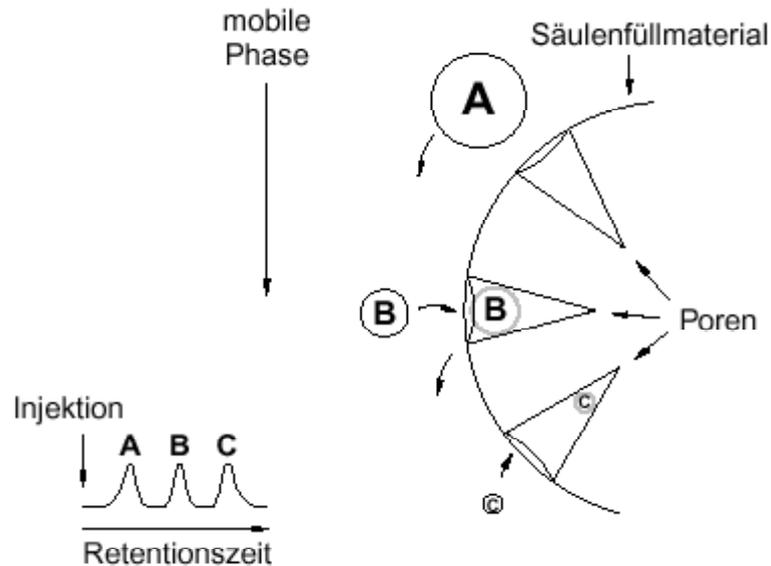


Abb. 2.4: Trennmechanismus der GPC.

Je nach Partikelgröße, wie in Abb. 2.4 am Beispiel der Moleküle A, B und C veranschaulicht, dringen die Teilchen verschieden weit in die konisch dargestellten Poren des Füllmaterials ein. Großen Teilchen (A), die nicht in die Poren eindringen können, steht nur das Volumen zwischen dem Füllmaterial zur Verfügung, und sie werden mit der mobilen Phase auf dem schnellstmöglichen Weg durch die Säule transportiert und aus der Säule eluiert. Sind Moleküle vorhanden, welche aufgrund ihrer geringen Größe eindringen können, so steht ihnen ein größeres (B) bzw. in erster Näherung das gesamte Volumen (C) der mobilen Phase zur Verfügung. Da die mobile Phase in den Poren stagniert, bewegen sich die Moleküle darin nur durch Diffusion fort und werden gegenüber den ausgeschlossenen Teilchen (A) abhängig von der Eindringtiefe (B bzw. C) verzögert eluiert.

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane ($(\text{SiR})_n$)

Die eluierten Moleküle werden absorptions- oder fluoreszenzspektroskopisch detektiert. In den resultierenden Spektren wird die Intensität der optischen Detektion gegen die Retentionszeit aufgetragen (Abb. 2.5).

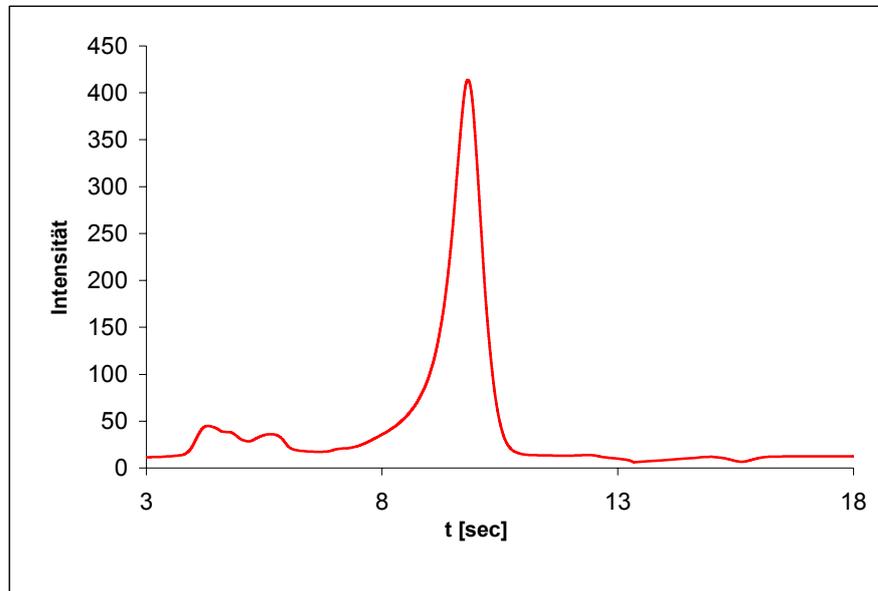


Abb. 2.5: Typisches GPC-Spektrum eines Polysilins.

Bei Verwendung eines geeigneten Eichstandards kann aus dem Elutionsvolumen und somit aus der Retentionszeit am Maximum des GPC-Signals auf die Molekülgröße bzw. auf das Molekulargewicht (M_P) der Probe geschlossen werden.

Für die Molekulargewichtsbestimmung löslicher Polysilane wird als Eichstandard Polystyrol verwendet. Moleküle unterschiedlicher Art besitzen eine abweichende Dichte und molekulare Gestalt; es kann somit nicht direkt von dem Ergebnis der GPC-Messung auf das Molekulargewicht der Probe geschlossen werden. Lichtstreuungsexperimente haben gezeigt, dass das wirkliche Molekulargewicht von Polysilinen in guter Näherung viermal größer ist als das durch die GPC Ermittelte.¹²

Anhand des GPC-Spektrums lässt sich außerdem ablesen, ob die Moleküle der Probe ein einziges Signal (vgl. Abb. 2.5) oder aber mehrere verschiedene Signale erzeugen. Im ersten Fall wird von einer monomodalen Verteilung gesprochen, d.h. die entstandenen Polymere besitzen eine homogene Größenverteilung. Bei mehreren Signalen liegt eine inhomogene Verteilung der Teilchengröße vor, und das Produkt ist polymodal.

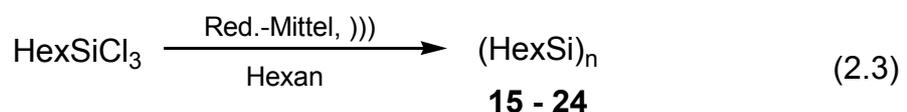
Über die Breite des Messsignals ist der Polydispersitätsindex (PD-Index) bestimmbar (Anhang 2). Dieser ergibt sich aus dem Quotienten des mittleren Molekulargewichts gemittelt über alle Gewichtsanteile M_w und des mittleren Molekulargewichts gemittelt über alle Teilchen M_n . Der PD-Index ist somit ein Maß dafür, ob die Probe Partikel einer einzigen Molekülgröße enthält ($M_w/M_n = 1$), oder aber aus Molekülen variierender Molekülgröße besteht ($M_w/M_n > 1$).

2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die systematische Erforschung organylsubstituierter Polysilane begann in den 1970er Jahren mit der Entdeckung, dass lineare Polysilane durch Erhitzen zu β -Siliciumcarbid umgesetzt werden können.⁴ Publikationen aus dieser Zeit, welche die gleichen Reaktionen beschreiben, kamen jedoch oft zu stark abweichenden Ergebnissen, und es wurde klar, dass der Reaktionsverlauf bei der Darstellung der Polysilane massiv von den Reaktionsbedingungen abhängt.

2.4.1 Zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teilchengröße von Poly(hexylsilin)

Um die Abhängigkeit der ultraschallvermittelten Darstellung von Poly(alkylsilinen) von den Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wird exemplarisch die Poly(hexylsilin)-Synthese variiert. Das Standarddarstellungsverfahren ist die Umsetzung von Trichlor(hexyl)silan mit Na/K-Legierung. Dazu wird Trichlor(hexyl)silan in Hexan in einem auf Raumtemperatur temperierten Reaktionsgefäß vorgelegt und unter intensiver Ultraschallbestrahlung (450 W, 60% Amplitude) die Na/K-Legierung zugegeben (2.3).



Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR)_n

Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit THF versetzt, mit Hexylmagnesiumbromid in Diethylether neutralisiert und das Produkt extrahiert. Es entsteht eine gelbe viskose, in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeit. Die Charakterisierung erfolgt durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und entspricht den in der Literatur angegebenen Daten für das Poly(hexylsilin) (Verbindung **15**).

Pr.	c _{Si}	Red.-Mittel	Solvens	T	US Ampl.	M _p ²⁴	Anmerkung
16	1 äq.	Na-Napht.	Hexan+THF	RT	-	~2100	
17	1 äq.	Na-Napht.	Hexan+THF	-40°C	-	~2100	
18	2 äq.	Na/K (1:1)	Hexan	RT	60%	~3450	
19	1 äq.	Na/K (1:1)	Hexan	RT	10%	~3600	
15	1 äq.	Na/K (1:1)	Hexan	RT	60%	~3750	Original
20	1 äq.	Na/K (1:1)	Hexan	RT	60%	~3750	Na/K-Disp.
21	1 äq.	K⁺/K⁻	Hexan	RT	60%	~4000	+16-c-6
22	1 äq.	Na/K (3:1)	Hexan	RT	60%	~4200	
23	1 äq.	Na/K (1:3)	Hexan	RT	60%	~4850	
24	1 äq.	Na/K (1:1)	Hexan	0°C	60%	~5900	

Tab. 2.2: Reaktionsbedingungen für die Darstellung von **15** – **24**.

Der Tab. 2.2 sind die Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Poly(hexylsilane) zu entnehmen. Verbindung **15** wurde nach der Originalvorschrift synthetisiert und besitzt nach der GPC-Analyse²⁴ ein Molekulargewicht von 3750. Die Darstellung erfolgt wie beschrieben in einer inversen Reaktionsführung. Wird die Reaktion klassisch durchgeführt und das Chlorsilan zu einer dispergierten Na/K-Legierung gegeben, so entsteht **20** mit einem Molekulargewicht von ebenfalls 3750. Wird die Amplitude des Ultraschallhorns von 60% auf 10% gesenkt, so wird **19** erhalten, welches mit einem Molekulargewicht von 3600 in der gleichen Größenordnung wie das Produkt der Originalvorschrift liegt. Um den Einfluss der Konzentration der

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR_n)

Edukte auf die Kupplungsreaktion zu untersuchen, wurde die Umsetzung bei gleichem Lösungsmittelvolumen mit einer zweifachen Konzentration der Edukten durchgeführt. Die Auswertung der GPC-Daten ergibt dabei ein 10% geringeres Molekulargewicht als bei **15**. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Darstellung von Poly(alkylsilin) nicht davon abhängt, ob die Reaktion normal oder invers durchgeführt wird. Auch eine deutliche Änderung der Eduktkonzentration und der Amplitudenintensität der Ultraschallbestrahlung übt nur einen geringen Einfluss auf die Größe der Produkte aus.

Anders verhält es sich mit der Variation des Reduktionsmittels und der Zusammensetzung der Na/K-Legierung. Wird das Verhältnis von Natrium zu Kalium verändert, so entstehen **22** und **23**, deren Molekulargewichte mit 4200 bis 4850 eindeutig über dem von **15** liegen. Auch die Reduktion des Trichlor(hexyl)silans mit K^+/K^- -Lösung bzw. Natrium-Naphthalenid ergibt Produkte (**16**, **17**, **21**), deren Molekulargewicht über bzw. unter dem der Reduktion mit Na/K-Legierung liegt. Bei der Umsetzung mit Natrium-Naphthalenid fällt auf, dass sowohl bei der Umsetzung bei Raumtemperatur als auch bei -40°C die Produkte **16** und **17** entstehen, welche das gleiche Molekulargewicht von 2100 besitzen. Findet die Reduktion mit Na/K-Legierung in einem auf 0°C abgekühlten Kältebad statt, entsteht die Verbindung **24**, deren Molekulargewicht mit 5900 deutlich über dem von **15** liegt. Wird die Badtemperatur auf -20°C gekühlt, findet keine Reaktion statt.

Es folgt, dass bei der Darstellung von Polysilin-Netzwerkpolymeren die Molekulargewichte der Produkte stark von der Temperatur der Reaktionslösung und der Zusammensetzung des Reduktionsmittels abhängen.

2.5 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik s. Kapitel 1.5.

Die Umsetzungen wurden außerdem unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt.

Ultraschall-Horn: Bandelin Sonoplus HD2200, Sonotrode KE76.

Instrumentelle Analytik:

NMR-Spektroskopie: Bruker Avance DRX 500

^1H -NMR (500.13 MHz) ext. TMS.

^{13}C -NMR (124.7 MHz) ext. TMS.

Messtemperatur: 300 K. Alle Angaben erfolgen als δ Werte in ppm. ^{13}C -NMR-Spektren sind Protonenbreitbandentkoppelt gemessen.

PL-Spektroskopie: Perkin Elmer LS 50 B, gemessen in Hexan, Messtemperatur 290 K, Software Perkin-Elmer FL Winlab 4.00.02.

IR-Spektroskopie: Bruker Vektor 22; Probe als Film zwischen KBr-Platten.

CH-Analysen: Perkin-Elmer Elementanalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

EDX-Messungen: ISIS 2000

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR)_n

GPC-Messungen: Lychrogel PS 40 (5 μm)-Säule (Merck)
Laufgeschwindigkeit: 0.5 ml/min
Laufmittel: THF
Detektion: Fluoreszenz, λ_{ex} = 360 nm
Standard: Polystyrol

Die K⁺/K⁻-Lösung wurde nach Literaturvorschriften synthetisiert.²⁵

Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

2.5.1 Zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Teilchengröße von Poly(hexylsilan)

Darstellung der Natrium-Kalium Legierung

Durch Erwärmen mit einem Heißluftfön werden Kalium und Natrium geschmolzen. Die entstehende flüssige Legierung wird abgetrennt.

Na : K	Na	K
1 : 1	9.44 g (411 mmol)	16.06 g (411 mmol)
3 : 1	9.44 g (411 mmol)	5.53 g (137 mmol)
1 : 3	3.15 g (137 mmol)	16.06 g (411 mmol)

Standardprozedur zur Darstellung der Poly(hexylsilane) 15 – 24

1.77 g Na/K-Legierung (57 mmol) werden innerhalb von 7 min an die Spitze des aktivierten US-Horns (Amplitude 60%) zu einer Lösung aus 3.97 ml HexSiCl₃ (20 mmol) in 40 ml Hexan getropft. Nach der Zugabe wird gewartet, bis die violette Lösung viskos ist. Es werden 40 ml THF zugegeben. Nach weiteren 5 min wird das US-Horn entfernt und die Reaktionslösung mit einer 1.6 M

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR_n)

Lösung Hexylmagnesiumbromid in Diethylether neutralisiert. Das Gemisch wird auf 40 ml Wasser gegossen. Die organische gelbe Phase wird abgetrennt und auf ein Drittel eingeeengt; das Produkt wird mit Methanol ausgefällt. Das Präzipitat wird erneut in THF gelöst und mit Methanol und Ethanol ausgefällt. Das Polysilan wird als eine gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

Poly(hexylsilan) 15:

Anmerkung: Original

Poly(hexylsilan) 16:

Anmerkung: Zugabe von Trichlor(hexylsilan) zur Na-Naphthalenid Lösung bei RT ohne Ultraschall.

Poly(hexylsilan) 17:

Anmerkung: Zugabe von Trichlor(hexylsilan) zur Na-Naphthalenid Lösung bei -40°C ohne Ultraschall.

Poly(hexylsilan) 18:

Anmerkung: 40 mmol HexSiCl_3 , 114 mmol Na/K-Legierung.

Poly(hexylsilan) 19:

Anmerkung: 10 % Amplitude des US-Horns.

Poly(hexylsilan) 20:

Anmerkung: Zugabe von HexSiCl_3 zu einer Na/K-Dispersion in Hexan.

Poly(hexylsilan) 21:

Anmerkung: K^+/K^- -Lösung in THF vorlegen und HexSiCl_3 bei -20°C zugeben.

Poly(hexylsilan) 22:

Anmerkung: Na/K-Legierung im Verhältnis 3 : 1.

Poly(hexylsilan) 23:

Anmerkung: Na/K-Legierung im Verhältnis 1 : 3.

Poly(hexylsilan) 24:

Anmerkung: Reaktion in auf 0°C gekühltes Kältebad.

Nr.	Ausb.	¹ H	NMR [ppm]	¹³ C (CHCl ₃)	IR [cm ⁻¹]	Verh. [at%]	M _P	Modalität	Int. [%]	GPC PD-Index
15	90	δ = 0.96 (s br, 3H, -CH ₃), 1.57 (m br, 10H, CH ₂)	δ = 14.4 (C ₅), 23.2 (C ₂), 32.8 (C ₃), C ₁	(CH ₃), 30.2 (C ₄), C ₁ (18.0)	ν̄ = 511 (ms), 673 (s), 758 (s), 838 (sh, ms), 888 (s), 900 (sh, ms), 1261 (s), 1342 (ms), 1368 (s), 1409 (ms), 1465 (vs), 2079 (w), 2855 (vs), 2868 (vs), 2922 (vs), 2960 (s)	1.0 : 6.1	3750	Mono	98	1.80
16	62	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.6	2100	Mono	100	2.35
17	65	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.5	2100	Mono	100	1.93
18	68	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.4	3450	Mono	99	2.03
19	98	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.5	3600	Mono	100	1.68
20	74	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.7	3750	Mono	100	1.74
21	48	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 5.5	4000	Bi	80	2.74
22	79	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.7	4200	Mono	90	1.95
23	65	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.7	4850	Mono	90	1.35
24	35	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	s. Verbindung 15	1.0 : 6.6	5900	Mono	95	1.95

2.6 Literatur und Anmerkungen

- 1 F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830.
- 2 F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 2291.
- 3 R. West, A. Indriksons, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6110.
- 4 S. Yahima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Iimura, *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2569.
- 5 J. Hiyashi, M. Omori, S. Yajima, U.S. Patent 4,159,259, **1979**.
- 6 A. Wolff, R. West, *Appl. Organomet. Chem.* **1987**, 1, 7.
- 7 R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, S. R. Kurtz, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 2818.
- 8 M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 136, 451.
- 9 E. Reichmanis, G. Smolinsky, C. W. Wilkins, *Solid State Technol.* **1985**, 28(8), 130.
- 10 I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1712.
- 11 P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2342.
- 12 P. A. Bianconi, F. C. Schilling, T. W. Weidman, *Macromolecules* **1989**, 22, 1697.
- 13 H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1316.
- 14 K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 22.
- 15 A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6260.

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane (SiR)_n

- 16 H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1993**, 32, 1054.
- 17 A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5853.
- 18 N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140.
- 19 N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1717.
- 20 K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Macromolecules* **1990**, 23, 3423.
- 21 W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1674.
- 22 L.A. Vermeulen, K. Huang, *Polymer* **1999**, 41, 441.
- 23 R. G. Jones, S. J. Holder in *Silicon-Containing Polymers* (Eds.: R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), Kluwer Academic Publishers, **2000**, 353.
- 24 Es werden die Molekulargewichte gemäß der GPC-Messergebnisse angegeben. Die wirklichen Werte sind in guter Näherung vier Mal so groß.
- 25 B. Lacave-Hoffin, L. Hevesi, J. Devaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 765.

3. Darstellung und Charakterisierung löslicher Silicium-Nanopartikel

3.1 Einleitung

Nanodimensionierte Silicium-Partikel sind Gegenstand aktueller Forschung, wobei drei wichtige Anwendungsbereiche im Fokus der Untersuchungen stehen. Zum einen gilt es, nanokristalline (nc-) Si-Teilchen mit einem Durchmesser von $\varnothing \leq 8$ nm herzustellen.¹ Diese fluoreszieren aufgrund von Größen- und Oberflächeneffekten im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und sind für die Anwendung in Leuchtdioden relevant. Des Weiteren gilt das Interesse der Herstellung von Si-Nanopartikeln, welche aus a-Silicium bestehen und breite Anwendung auf dem Gebiet der Photovoltaik finden.² Die Herstellung von Teilchen, die einen nanodimensionierten Si-Kern mit $\varnothing > 8$ nm aufweisen, ist für die Mikroelektronik relevant. Derartige Partikel besitzen die Eigenschaften des "bulk"-Siliciums, sind jedoch durch Modifizierung der Oberfläche mit langkettigen Alkylresten in organischen Lösungsmitteln löslich.

Im Folgenden wird eine neue Methode zur Herstellung löslicher nanodimensionierter Silicium-Teilchen vorgestellt. Durch Dotieren der Nanopartikel resultieren zudem Materialien, die eine deutlich verbesserte elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

3.2 Bisheriger Kenntnisstand

Es sind im Prinzip drei Methoden zur Darstellung von Silicium-Nanopartikeln bekannt.³ Die erste beruht auf Abscheidungsprozessen aus der Gasphase.^{4,5} Die zweite Methode geht auf das elektrochemische Ätzen von Siliciumwafern zurück, welche anschließend zum Ablösen der nanodimensionierten Teilchen mit Ultraschall behandelt werden.⁶ Die dritte Methode erfolgt ausschließlich

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

analog der Wurtz-Kupplung durch Reduktion von Siliciumtetrahalogeniden (SiHal_4)^{7,8,9,10} bzw. Tetraethoxysilan $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$ ¹¹.

Um die Löslichkeit der Si-Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln zu verbessern ist es möglich, die Oberfläche der Teilchen mit Substituenten abzusättigen, die einen langen Alkylrest tragen. Für eine solche Modifizierung werden Partikel verwendet, welche durch Wurtz-Kupplung in Lösung hergestellt werden und eine reaktive Oberfläche besitzen (Abb. 3.1). Diese werden in einem zweiten Schritt durch Reaktion mit primären Alkoholen oder Lithium-Alkylen abgesättigt.^{7,9}

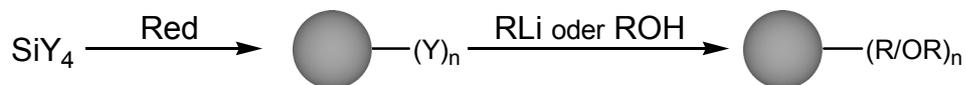


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Synthese von Silicium-Nanopartikeln durch Reduktion von SiY_4 ($\text{Y} = \text{Hal}, \text{OEt}$).

Findet die Kupplungsreaktion in Anwesenheit von RSiCl_3 statt, entstehen nanodimensionierte Silicium-Teilchen, deren Oberfläche bereits mit dem Rest R abgesättigt ist. Heath et al. beschreiben die Darstellung derartiger Verbindungen.¹² Sie entstehen bei einer Temperatur von 385°C in einem Autoklaven durch Erhitzen von SiCl_4 und OctSiCl_3 in Hexan mit Natrium (Abb. 3.2).

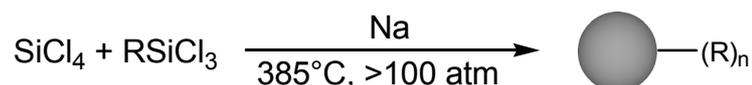


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Kupplungsreaktion von SiCl_4 und RSiCl_3 ($\text{R} = \text{Oct}$).

Versuche, eine entsprechende Reaktion bei Normaldruck durchzuführen, führten bisher ausschließlich zu polysilinartigen Produkten, bei denen lediglich 2 – 3% des vorhandenen Siliciums auf SiCl_4 zurückgehen; der Rest entstammt den SiR -Einheiten.¹³

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

Die Bildung von Nanopartikeln wird durch transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Messungen belegt. Zur Präparation der Probe wird **25** in Hexan gelöst und ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz kurz in die Lösung getaucht; anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Eine TEM-Aufnahme ist in Abb. 3.4 gezeigt.

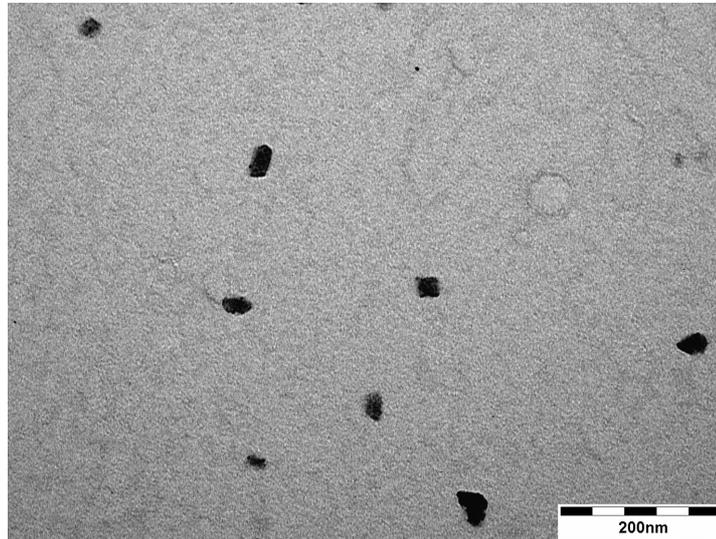


Abb. 3.4: TEM-Aufnahme (Phillips 100 CM) von **25**.

Die TEM-Aufnahme zeigt nanodimensionierte Partikel. Eine statistische Auswertung der Partikeldurchmesser ergibt, dass die meisten Teilchen einen Durchmesser von 20 bis 35 nm aufweisen (Abb. 3.5).

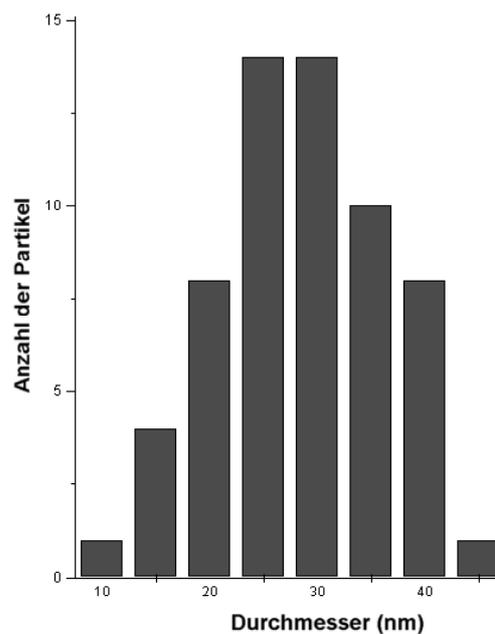


Abb. 3.5: Histogramm der Partikelgrößen (72 Partikel) von **25**.

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

44% : 56% beträgt. Die Ergebnisse der GPC-Messungen für die Produkte **25** – **27** sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Produkt	R	Modalität	PD-Index
26	Hex	poly	>>
25	Oct	mono	1.46
27	Hexdec	mono	1.04

Tab. 3.1: Auswertung der GPC-Messungen für **25** – **27**.

Aus Tab. 3.1 ist zu ersehen, dass eine Abhängigkeit zwischen der Länge der Kohlenstoffkette von RSiCl_3 und der Breite und Modalität der Produktverteilung besteht. So liegt **26** polymodal mit einer breiten Größenverteilung der Partikel vor. Trägt RSiCl_3 eine Octyl-Gruppe, so entsteht ein monomodales Produkt **25**, das mit einem PD-Index von 1.46 eine bereits enge Größenverteilung aufweist. Durch Verwendung von HexdecSiCl_3 entstehen Teilchen (**27**), welche ebenso in monomodaler Verteilung anfallen, jedoch mit einem PD-Index von 1.04 einer nahezu idealen Verteilung entsprechen. Die TEM-Aufnahme in Abb. 3.7 zeigt Partikel von **27**, deren gemittelter Durchmesser 29 nm beträgt.

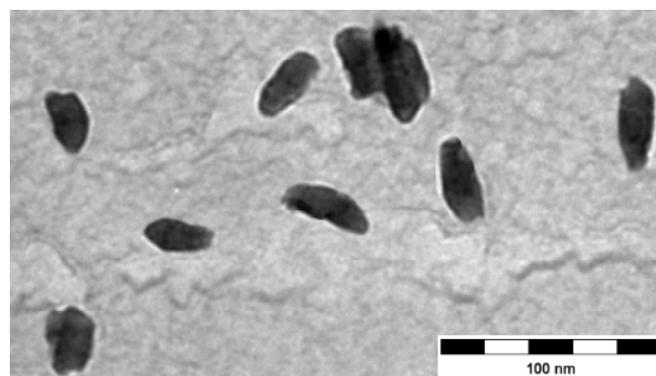


Abb. 3.7: TEM-Aufnahme (Phillips 100 CM) von **27**.

Diese Versuchsreihe veranschaulicht, dass man durch Verwendung von RSiCl_3 mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette des Restes "R" Produkte erhält, die eine engere Größenverteilung aufweisen. Wird HexdecSiCl_3 eingesetzt, resultieren Nanopartikel, die mit einem PD-Index von 1.04 eine fast einheitliche Größe aufweisen.

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

breiten Größenverteilung der Partikel vor, die die Bestimmung eines PD-Index nicht zulässt. Im Vergleich dazu entstehen bei der Synthese von **28** Teilchen, die in einer monomodalen Verteilung mit einem PD-Index von 2.2 vorliegen. Das Molekulargewicht beträgt 4900.

Wie exemplarisch an dem System SiBr_4 – HexSiCl_3 untersucht worden ist, können Partikelgröße, Modalität und Breite der Produktverteilung durch die Stöchiometrie des Ansatzes in etwa gesteuert werden. Folglich sollte es ganz allgemein möglich sein, durch die Wahl des Restes "R" und durch die Variation des Verhältnisses SiBr_4 zu RSiCl_3 die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Teilchen gezielt zu beeinflussen und auf diese Weise maßgeschneiderte Partikel herzustellen.

3.3.2 Darstellung von dotierten Si-Nanopartikeln

Reines kristallines Silicium besitzt unter Standardbedingungen eine geringe elektrische Leitfähigkeit und zählt zu den Halbleitern. Durch gezielte Verunreinigung mit Fremdelementen ist es möglich, Defekt- bzw. Überschuss-Halbleiter zu erzeugen, die eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen. Im Fall des kristallinen Siliciums sind mehrere Verfahren zur Dotierung mit Gruppe 13- oder Gruppe 15-Elementen bekannt, wobei diese im Prinzip auf das Einbringen des Dotiermittels in den Si-Kristall beruhen.¹⁴ Auch für über die Gasphase hergestellte Silicium-Nanopartikel sind analoge Prozesse zum Einführen von Fremdelementen bekannt.^{15,16} Eine Methode, bei der Nanopartikel mit einem dotierten Silicium-Kern direkt aus den monomeren Einheiten in Lösung hergestellt werden, ist bisher jedoch noch nicht beschrieben worden. Dies wird erstmals durch Ultraschall vermittelte Wurtz-Kupplung möglich.

Es werden SiBr_4 , HexSiCl_3 und Bortrichlorid (BCl_3) bzw. Phosphortrichlorid (PCl_3) oder Galliumtrichlorid (GaCl_3) in Hexan vorgelegt; unter intensiver Ultraschallbestrahlung wird tropfenweise Na/K-Legierung zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit MeOH versetzt und die flüssige Phase zentrifugiert. Nach Ausfällen des Produktes aus dem Zentrifugat mit Hexan enthält man im Falle des BCl_3 -Ansatzes eine braune (**29**), bei der Umsetzung mit PCl_3 eine orangefarbene (**30**) und bei der Reaktion mit GaCl_3

.....

Exkurs: Leitfähigkeitsbestimmung nach der 2- bzw. 4-Elektroden Methode

Die elektrische Leitfähigkeit κ ist als Reziprokwert des spezifischen elektrischen Widerstands ρ definiert (E.1).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{E.1}$$

Der spezifische Widerstand ist eine von der Geometrie der Messkammer unabhängige Größe, welche durch $\rho = R/z$ mit dem Widerstand R und der Zellkonstante z verknüpft ist.

Um die Leitfähigkeit einer Probe zu bestimmen, wird zunächst der elektrische Widerstand R_x ermittelt, welcher sich aus dem Quotienten der Spannung U und der Stromstärke I ergibt (vgl. Abb. E.2, Gl. E.2).

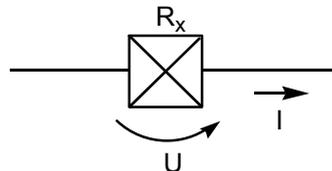


Abb. E.1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Widerstands R_x von U und I .

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{E.2}$$

Anschließend kann dann über $\kappa = 1/\rho = z/R_x$ die Leitfähigkeit berechnet werden.

2-Elektroden Methode

Eine einfache Methode zur Messung des elektrischen Widerstands einer Probe R_x ist die 2-Elektroden Methode, bei der eine Spannung an die Probe angelegt und der Strom gemessen wird.

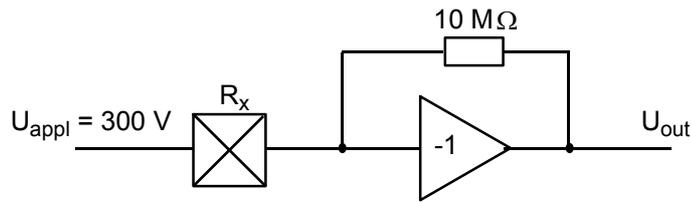


Abb. E.2: Schaltung zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Proben **28** und **29** nach der 2-Elektroden Methode.

In Abb. E.2 ist die Schaltung zur Messung der Probenwiderstände von **28** bzw. **29** dargestellt. Dabei wird das Objekt zwischen eine applizierte Spannung von $U_{\text{appl}} = 300 \text{ V}$ und der virtuellen Masse eines Transimpedanzverstärkers mit einem Verstärkungsfaktor von -1 geschaltet. Mit der resultierenden Ausgangsspannung U_{out} und dem Rückkoppelwiderstand von $10 \text{ M}\Omega$ ergibt sich R_x nach Gl. E.3.

$$R_x = - \frac{U_{\text{app}}}{U_{\text{out}}} \cdot 10 \text{ M}\Omega$$

E.3

Die für **28** und **29** angefertigte Messzelle besteht aus zwei dotierten Siliciumelektroden, welche durch eine isolierende Polyethylenscheibe (PE-Scheibe) mit integrierter Probenöffnung voneinander getrennt sind.

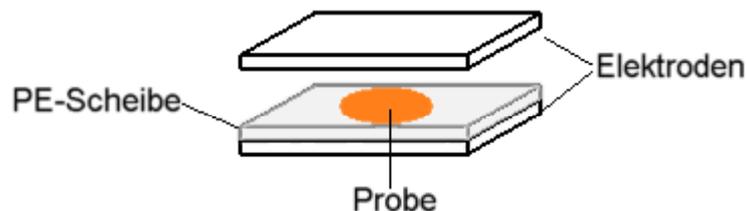


Abb. E.3: Messzelle für die Leitfähigkeitsbestimmung von **28** und **29**.

Bei der 2-Elektroden Methode wird genau genommen nicht nur der Widerstand der Probe ermittelt, sondern die Summe der einzelnen in der Messzelle auftretenden Widerstände. Diese setzen sich aus dem Widerstand der Probe (R_x) und aus den Widerständen an den Elektroden (R_{el}) zusammen, welche durch Überspannungsphänomene und Elektrodenmaterial bestimmt werden (Abb. E.4).

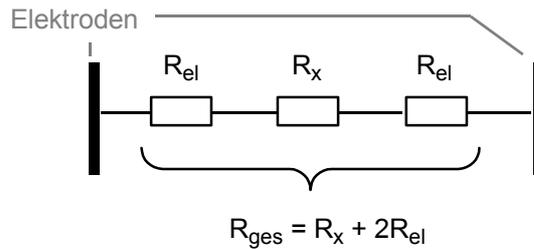


Abb. E.4: Schematische Darstellung der Widerstände in einer Messzelle bei der 2-Elektroden Methode.

Im Falle der Verbindungen **28** und **29** ist R_x gegenüber R_{el} sehr groß, so dass der Einfluss der Widerstände an den Elektroden vernachlässigt werden kann; der Gesamtwiderstand R_{ges} der Zelle wird dem Probenwiderstand R_x gleichgesetzt (E.4).

$$R_x \gg R_{el} \implies R_x \equiv R_{ges}$$

E.4

Die Verbindungen **25** und **30** besitzen stark abweichende Leitfähigkeitseigenschaften. R_{el} ist groß und kann nicht vernachlässigt werden, so dass die 4-Elektroden Methode angewandt wird.

4-Elektroden Methode

Mit der 4-Elektroden Methode ist es möglich, den Probenwiderstand R_x unabhängig von den Elektrodenwiderständen R_{el} zu bestimmen.¹⁸

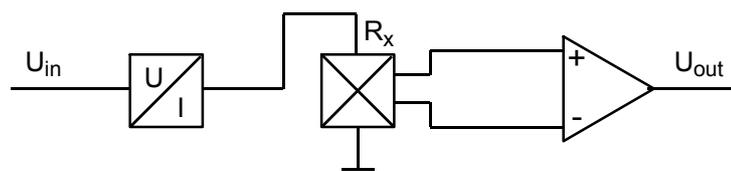


Abb. E.5: Schaltung für die 4-Elektroden Methode.

Das Prinzip dieser in Abb. E.5 dargestellten Messmethode ist, dass die Spannung zwischen den beiden inneren Elektroden in Abhängigkeit von einem an den äußeren beiden Elektroden aufgeprägten Strom gemessen wird (Abb. E.6).

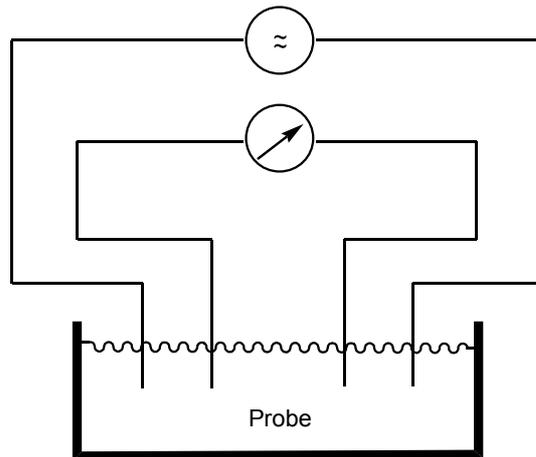


Abb. E.6: Schematische Darstellung der 4-Elektroden Methode.

Durch die Verwendung eines hochohmigen Verstärkers (\triangleright , Abb. E.5) ist die Stromdichte an den inneren Elektroden vernachlässigbar (Abb. E.7). Es folgt, dass die gemessene Spannung U_{out} gleich dem Spannungsabfall U_R über der Probe ist.

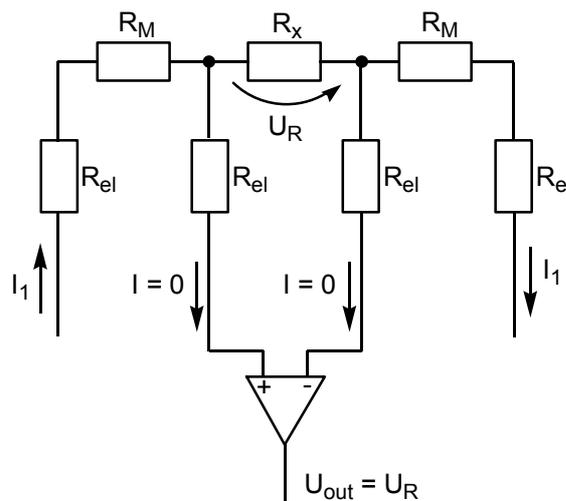


Abb. E.7: Schematische Darstellung der Widerstände bei der 4-Elektroden Methode.

Der Widerstand R_x ergibt sich analog Gl. E.2 als Quotient der gemessenen Spannung U_{out} durch die Stromstärke I_1 (E.5).

$$R_x = \frac{U_{\text{out}}}{I_1}$$

E.5

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

Probe	Fremdelement (E)	Si : E	κ [S/cm]
25	-	-	$< 2 \cdot 10^{-7}$
29	B	1 : x^{17}	$9 \cdot 10^{-4}$
30	P	1 : 30	$7 \cdot 10^{-4}$
31	Ga	1 : 22	$4 \cdot 10^{-6}$

Tab. 3.3: Leitfähigkeit von **25**, **28** und **29**.

Der Tab. 3.3 wird entnommen, dass die nicht dotierte Verbindung **25** einen Leitwert unter $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm besitzt und folglich ein Isolator ist. **31** weist eine um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit als **25** auf. Dem gegenüber besitzen **29** und **30** mit $\kappa = 9 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7 \cdot 10^{-4}$ S/cm einen um nahezu vier Größenordnungen höheren Leitwert als die undotierte Verbindung; die Leitfähigkeit liegt somit im Bereich von Halbleitermaterialien!

Die teilweise dramatisch erhöhte Leitfähigkeit kann wie folgt begründet werden; geht man davon aus, dass die Oberfläche der Partikel vollständig mit Alkylgruppen belegt ist, sollte ein direkter Kontakt zwischen den dotierten Rümpfen der Teilchen nicht möglich sein. In diesem Fall könnte ein Ladungstransport zwischen den Partikeln einzig durch Tunneleffekte stattfinden (vgl. Abb. 3.10a). Dieses würde jedoch entsprechend einer Reihenschaltung von Widerständen allenfalls zu einer geringfügig erhöhten Leitfähigkeit führen.

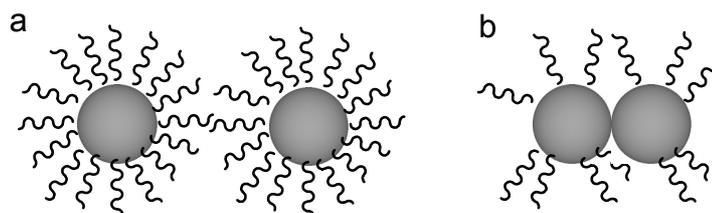


Abb. 3.10: Schematische Darstellung von Kontakten zwischen den Partikeln.

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Oberfläche der Teilchen nicht vollständig mit Hexylgruppen belegt ist und es so zum direkten Kontakt der dotierten Bereiche kommt (Abb. 3.10b). Der Transport elektrischer Ladung zwischen den Partikeln kann in diesem Fall über einen Hoppingmechanismus verlaufen und zu stark erhöhter Leitfähigkeit führen.

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es erstmals gelungen ist, die ultraschallvermittelte Wurtz-Kupplung auf die Darstellung von dotierten Nanopartikeln auf Siliciumbasis zu übertragen. Werden zur Dotierung BCl_3 , PCl_3 oder GaCl_3 verwendet, entstehen Teilchen (**29** – **31**), welche zum Teil massiv erhöhte elektrische Leitfähigkeiten aufweisen; im Falle von **29** und **30** liegen diese im Halbleiterbereich.

3.4 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik s. Kapitel 2.4.

Instrumentelle Analytik:

NMR-Spektroskopie: Bruker Avance DRX 500

^1H -NMR (500.13 MHz) ext. TMS.

^{13}C -NMR (124.7 MHz) ext. TMS.

Messtemperatur: 300 K. Alle Angaben erfolgen als δ Werte in ppm. ^{13}C -NMR-Spektren sind Protonen-breitbandenkoppelt gemessen.

PL-Spektroskopie: Perkin Elmer LS 50 B, gemessen in Hexan, Messtemperatur 290 K, Software Perkin-Elmer FL Winlab 4.00.02.

IR-Spektroskopie: Bruker Vektor 22; Probe als Film zwischen KBr-Platten.

TEM-Aufnahmen: Philips CM 100 und Philips CM 200 Super Twin.

CH-Analysen: Perkin-Elmer Elementanalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

EDX-Messungen: ISIS 2000

GPC-Messungen: Lychrogel PS 40 (5 μm)-Säule (Merck)
Laufgeschwindigkeit: 0.5 ml/min
Laufmittel: THF
Detektion: Fluoreszenz, $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$
Standard: Polystyrol

3.4.1 Ultraschallvermittelte Darstellung von Si-Nanopartikeln

Standardprozedur zur Darstellung der Silicium-Nanopartikel 25 – 28

2.07 g Na/K-Legierung (67 mmol) werden innerhalb von 7 min an die Spitze des aktivierten US-Horns (Amplitude 60%) zu einer Lösung aus x ml RSiCl_3 (10 mmol) und 2.24 ml SiBr_4 (10 mmol) in 40 ml Hexan getropft. 5 min nach Zugabe werden 40 ml THF zugegeben. Nach weiteren 5 min wird das US-Horn entfernt und die Reaktionslösung mit einer 1.6 M Lösung des entsprechenden Alkylmagnesiumbromids in Diethylether neutralisiert. Zu dem Gemisch werden 5 ml MeOH gegeben. Dann wird die flüssige Phase abgetrennt und das Produkt durch weitere Methanolzugabe ausgefällt. Das Präzipitat wird in THF gelöst und erneut mit einem Überschuss Methanol ausgefällt. Die Produkte werden als roter wachsartiger Feststoff erhalten; sie sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Hexan gut löslich.

[Si_{0.74}(SiOct)]_n (25):

R: Oct (2.48 ml).

Ausbeute: 1.1 g (6.9 mmol; 69% bezogen auf OctSiCl₃).

EDX (at%): Si : C 1.0 : 4.6

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.95$ (s br, 3H, -CH₃), 1.38 (m br, 14H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.1 (C₇), 29.9 (C₆), 30.1 (C₅), 32.4 (C₄), 33.6 (C₃), C₁ (18.0) und C₂ (30.2) sind breit und nicht aufgelöst.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 689$ (ms), 723 (ms), 838 (sh, s), 885 (ms), 905 (sh, w), 1258 (ms), 1294 (ms), 1344 (ms), 1378 (ms), 1408 (ms), 1467 (s), 2107 (w), 2853 (vs), 2866 (vs), 2917 (vs), 2960 (vs).

GPC:	M _p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	5100	mono	100	1.46

[Si_{0.67}(SiHex)]_n (26):

R: Hex (1.98 ml).

Ausbeute: 1.0 g (7.8 mmol; 78% bezogen auf HexSiCl₃).

EDX (at%): Si : C 1.0 : 3.6

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.97$ (s br, 3H, -CH₃), 1.59 (m br, 10H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.2 (C₅), 30.2 (C₂), 32.3 (C₄), 34.9 (C₃), C₁ (18.0) ist breit und nicht aufgelöst.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 672$ (s), 761 (s), 839 (sh, ms), 888 (ms), 910 (sh, ms), 1260 (ms), 1295 (ms), 1344 (ms), 1378 (ms), 1407 (ms), 1461 (s), 2088 (w), 2853 (vs), 2869 (vs), 2921 (vs), 2959 (vs).

GPC:	M _p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	-	poly	-	>>

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

[Si_{0.78}(SiHexdec)]_n (27):

R: Hexdec (3.68 ml).

Ausbeute: 2.1 g (7.2 mmol; 72% bezogen auf HexdecSiCl₃).

EDX (at%): Si : C 1.0 : 9.0

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s br, 3H, -CH₃), 1.33 (m br, 30H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.1 (C₁₅), 29.9 (C₁₄), 30.6 (C₅₋₁₃), 32.4 (C₄), 35.3 (C₃), C₁ (18.0) und C₂ (30.2) sind breit und nicht aufgelöst.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 742 (ms), 827 (sh, ms), 885 (ms), 902 (sh, w), 1257 (ms), 1294 (ms), 1344 (ms), 1378 (ms), 1408 (ms), 1467 (s), 2123 (w), 2852 (vs), 2860 (vs), 2922 (vs), 2955 (vs).

GPC:	M _P	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	2600	mono	100	1.04

[Si_{0.23}(SiHex)]_n (28):

Anmerkung: HexSiCl₃ wird in 3-fachem Überschuss eingesetzt → 1.92 g Na/K-Legierung (61.8 mmol), 2.97 ml HexSiCl₃ (15 mmol), 1.12 ml SiBr₄ (5.0 mmol).

Ausbeute: 1.0 g (8.3 mmol; 55% bezogen auf HexSiCl₃).

EDX (at%): Si : C 1.0 : 4.9

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s br, 3H, -CH₃), 1.60 (m br, 10H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.3 (C₅), 30.2 (C₂), 32.3 (C₄), 34.9 (C₃), C₁ (18.0) ist breit und nicht aufgelöst.

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 672 (s), 760 (s), 834 (sh, ms), 888 (ms), 901 (sh, ms), 1260 (ms), 1294 (ms), 1342 (ms), 1378 (ms), 1407 (ms), 1463 (s), 2088 (w), 2852 (vs), 2877 (vs), 2922 (vs), 2957 (vs).

GPC:	M _p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	4900	mono	96	2.20

3.4.2 Darstellung von dotierten Si-Nanopartikeln

Standardprozedur zur Darstellung der dotierten Silicium-Nanopartikel 29 – 31

2.04 g Na/K-Legierung (66 mmol) werden innerhalb von 9 min an die Spitze des aktivierten US-Horns (Amplitude 60%) zu einer Lösung aus 1.78 ml HexSiCl₃ (9 mmol), 2.00 ml SiBr₄ (9 mmol) und 1.33 ml 1.5 M BCl₃/Hexan [bzw. 0.17 ml PCl₃; 0.35 g GaCl₃] (2 mmol) in 40 ml Hexan getropft. 5 min nach Zugabe werden 40 ml THF zugegeben. Nach weiteren 5 min wird das US-Horn entfernt und die Reaktionslösung mit 10 ml MeOH versetzt. Dann wird die flüssige Phase eingengt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit 3 ml THF verdünnt und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Nach Trocknen im Vakuum wird eine farbige viskose Lösung erhalten.

[Si_{0.2}(SiHex)B_x] (29), angenäherte Zusammensetzung:

Farbe: braun.

Ausbeute: 1.0 g (~8.0 mmol; ~89%, bezogen auf HexSiCl₃).

EDX (at%): Si : C 1.0 : 4.9

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (s br, 3H, -CH₃), 1.51 (m br, 10H, CH₂).

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 23.0 (C_5), 29.6 (C_2), 33.5 (C_4), 35.0 (C_3), C_1 (18.0) ist breit und nicht aufgelöst.

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 674$ (w), 838 (sh, ms), 888 (w), 910 (w), 1251 (ms), 1297 (ms), 1342 (w), 1377 (w), 1408 (w), 1444 (ms), 2859 (vs), 2871 (vs), 2928 (vs), 2957 (vs).

GPC:	M_p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	3100, > 40000	bi	50 / 50	1.67 / >>2

[$\text{Si}_{0.18}(\text{SiHex})\text{P}_{0.01}$] (30):

Farbe: orange.

Ausbeute: 0.9 g (7.4 mmol; 82%, bezogen auf HexSiCl_3).

EDX (at%): Si : C : P 1.00 : 5.12 : 0.03

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.99$ (s br, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.62 (m br, 10H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.5$ (CH_3), 23.3 (C_5), 29.6 (C_2), 32.1 (C_4), 34.7 (C_3), C_1 (18.0) ist breit und nicht aufgelöst.

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 672$ (s), 761 (s), 839 (sh, ms), 888 (ms), 910 (sh, ms), 1260 (ms), 1295 (ms), 1344 (ms), 1378 (ms), 1407 (ms), 1461 (s), 2088 (w), 2853 (vs), 2869 (vs), 2921 (vs), 2959 (vs).

GPC:	M_p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	8700, > 40000	bi	50 / 50	1.44 / >> 2

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

[Si_{0.11}(SiHex)Ga_{0.01}] (31):

Farbe: rot.

Ausbeute: 0.7 g (5.9 mmol; 65%, bezogen auf HexSiCl₃).

EDX (at%): Si : C : Ga 1.00 : 5.42 : 0.05

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (s br, 3H, -CH₃), 1.65 (m br, 10H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.0 (C₅), 32.2 (C₄), 34.9 (C₃), C₁ (18.0) und C₂ (29.6) sind breit und nicht aufgelöst.

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 689 (w), 764 (s), 845 (sh, ms), 889 (ms), 900 (sh, w), 1251 (ms), 1296 (ms), 1377 (s), 1408 (s), 1444 (s), 2111 (w), 2859 (vs), 2866 (vs), 2927 (vs), 2954 (vs).

GPC:	M _p	Modalität	Intensität [%]	Polydispersitäts-Index
	-	poly	-	>>

3.5 Literatur und Anmerkungen

- 1 J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3164.
- 2 A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner, *Science* **1999**, *285*, 692.
- 3 Für eine Literaturübersicht über die bisher bekannten Methoden siehe: R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chem. Commun.* **2002**, 1822.
- 4 R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12461.
- 5 D. Mayeri, B. L. Phillips, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 765.
- 6 G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M. H. Nayfeh, L. Wagner, L. Mitas, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 841.
- 7 R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, J. C. Garno, P. P. Power, G.-Y. Liu, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1150.
- 8 A. Kornowski, M. Giersig, R. Vogel, A. Chemseddine, H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 634.
- 9 R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chem. Commun.* **2002**, 1822.
- 10 J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, P. N. Provencio, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 2074.
- 11 N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1988**, *10*, 3278.
- 12 J. R. Heath, *Science* **1992**, *258*, 1131.
- 13 M. Sasaki, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 771.

Kapitel 3: Darstellung und Charakterisierung löslicher Si-Nanopartikel

- 14 H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik – Grundlagen und Anwendung*, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 121.
- 15 F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrora, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 267.
- 16 X. L. Jiang, Y. L. He, H. C. Zhu, *J. Phys.: Cond. Mat.* **1994**, 6, 713.
- 17 Es ist nicht möglich, über die EDX-Analyse den Borgehalt in der Probe **28** zu ermitteln. Es wird jedoch angenommen, dass ein Einbau stattgefunden hat, da die Eigenschaften der bekannten borfreien Verbindungen $(\text{SiHex})_n$ und $[\text{Si}_x(\text{SiHex})_y]$ deutlich von denen der Verbindung **28** abweichen.
- 18 U. Pliquet, M. R. Prausnitz in *Methods in Molecular Medicine* (Eds.: M. J. Jaroszeski, R. Heller, R. Gilbert), Humana Press Inc., Totowa, NJ, **1999**, 37, 400.

Zusammenfassung

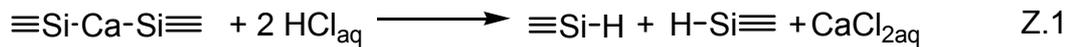
Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Chemie von Siloxenen und mit dem Aufbau polymerer Verbindungen, in denen Siliciumatome 3-fach oder 4-fach miteinander verknüpft vorliegen.

Das unlösliche Wöhler-Siloxen wird aufgrund seiner starken Fluoreszenz als Diodenmaterial auf Siliciumbasis untersucht. Ein die Anwendung limitierender Faktor ist die Licht- und Luftempfindlichkeit der Verbindung; durch Oxidationsprozesse wird die Siliciumschicht abgebaut und das Fluoreszenzvermögen zerstört. In **Kapitel 1** werden die Darstellung von Wöhler-Siloxenen und Experimente zur Aufklärung des Oxidationsverlaufs von Siloxenschichten beschrieben. Des Weiteren wird die Synthese alkoxy- und siloxysubstituierter Wöhler-Siloxene vorgestellt. Die Auswirkung der Substitution auf den oxidativen Schichtabbau steht dabei im Zentrum der Untersuchungen.

Die folgenden Kapitel befassen sich mit dem Aufbau von löslichen Materialien, die über ein Siliciumgerüst verfügen. **Kapitel 2** thematisiert die ultraschallvermittelte Wurtz-Kupplungsreaktion von Hexyl(trichlor)silan zu Polysilinen, wobei die Abhängigkeit der Teilchengröße von den Reaktionsbedingungen untersucht wird. In **Kapitel 3** wird ein neues Verfahren zur Darstellung von geschützten Nanopartikeln mit einem Silicium-Kern beschrieben. Des Weiteren werden bor-, gallium- und phosphordotierte nanodimensionierte Si-Partikel hergestellt und deren Dunkelleitfähigkeit bestimmt.

Kapitel 1: Untersuchungen zur Darstellung und von Eigenschaften von Siloxenen

Die Reaktion zur Darstellung des Wöhler-Siloxens $\{\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\}$ verläuft formal in zwei Teilreaktionen (Z.1, Z.2).



Es wird gezeigt, dass bei der Umsetzung von CaSi_2 mit konzentrierter Salzsäure die Hydrolyse der SiH-Bindung (Z.2) während des komplexen Synthesevorgangs erfolgen muss. Eine nachträgliche Umsetzung der SiH-Funktion des Polysilin(ws) $\{(\text{SiH})_n\}$ mit Wasser oder konzentrierter Salzsäure führt nicht zur Entstehung von Wöhler-Siloxen.

Die Oxidation der Siliciumschicht des Wöhler-Siloxens ist mit einem Intensitätsrückgang der Fluoreszenz verbunden. Das Methoxy-Wöhler-Siloxen $\{\text{SiH}_3(\text{OMe})_3\}$ weist jedoch zu Beginn der Oxidation eine Verstärkung der Fluoreszenz auf, welche nach dem Erreichen eines Intensitätsmaximums langsam wieder abnimmt. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei der Autooxidation durch UV-Licht ($\lambda = 363 \text{ nm}$) sowie bei der Oxidation durch externe Sauerstoffquellen stark oxidierte Bereiche entstehen, welche neben nicht oxidierten fluoreszenzaktiven Bereichen vorliegen (Abb. Z.1). Die oxidierten Bereiche bewirken eine Isolation der Emissionszentren. Die strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände wird abgeschwächt und führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Bei weiterer Oxidation dominiert der Schichtabbau, was zu einem Intensitätsrückgang führt. Die Blauverschiebung der Fluoreszenz während der Bestrahlung wird durch den beschriebenen Mechanismus ebenfalls erklärt. Durch die Oxidation der Schicht werden nicht oxidierte lumineszierende Bereiche verkleinert, was zu einer Aufweitung der Bandlücke führt.

Zusammenfassung und Ausblick

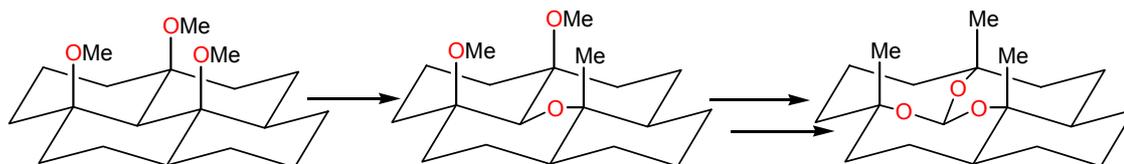
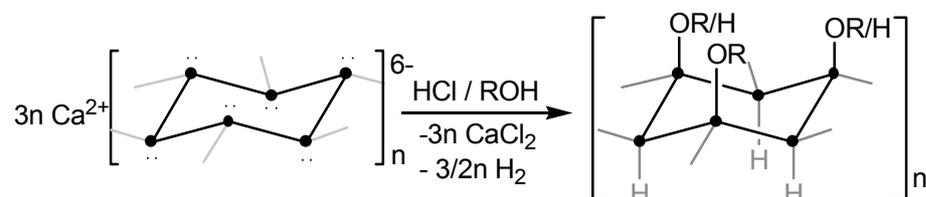


Abb. Z.1: Schematische Darstellung der Insertion von Sauerstoff in die Si-Si-Bindungen der Silicium-Schicht. Nicht beteiligte Substituenten werden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Die Untersuchung des Methoxy-Wöhler-Siloxens zeigt, dass es unter Inertgasbedingungen bei Tageslicht gelagert selbst nach 1.5 Jahren eine deutliche Fluoreszenz zeigt, während das OH-substituierte Wöhler-Siloxen unter gleichen Bedingungen innerhalb weniger Tage nicht mehr fluoresziert. Die Fluoreszenzbeständigkeit des Methoxy-Wöhler-Siloxens liegt im Schutzgruppencharakter der Methoxygruppen begründet, welche den Autooxidationsprozess stark hemmen.

Darstellung von Alkoxy-Wöhler-Siloxenen

Die Alkoxy-Wöhler-Siloxene **1 – 9** werden durch Umsetzung von CaSi_2 mit einer entsprechenden, HCl-gesättigten alkoholischen Lösung hergestellt (Abb. Z.2).



♣ = Si; R = Me (**1**), Et (**2**), Pr (**3**), Bu (**4**), Pent (**5**), Hex (**6**), Oct (**7**), Dec (**8**), Dodec (**9**)

Abb. Z.2: Darstellung der Alkoxy-Wöhler-Siloxene **1 – 9**.

Die Produkte **1 – 9** zeigen im Vergleich zum Wöhler-Siloxen eine erhöhte Stabilität gegenüber Atmosphärien und 0.1 M KOH-Lösung.

Mit zunehmendem räumlichem Anspruch der Alkoxy-substituenten sinkt der Substitutionsgrad der Siloxene von 3 Alkoxygruppen pro Sechsringeinheit bei **1** auf etwa 0.9 bei **9**.

Zusammenfassung und Ausblick

Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen

Erstmals wird die Darstellung von Siloxy-Wöhler-Siloxenen beschrieben. Diese werden nach zwei Verfahren synthetisiert:

1. Die siloxysubstituierten Wöhler-Siloxene **10** und **11** werden durch Umsetzung von CaSi_2 mit Chlorsilanen unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure erhalten (Abb. Z.3).



Abb. Z.3: Darstellung der Siloxy-Wöhler-Siloxene **10** und **11**.

Die Produkte besitzen aufgrund der Eigenschaft der Siloxysubstituenten, untereinander verknüpfte Siloxaneinheiten auszubilden, keine einheitliche Struktur. Es werden aufgrund des Überschusses an Chlorsilan *in situ* entstehende Hydroxygruppen an der Si-Schicht zu Siloxygruppen umgesetzt, so dass die resultierenden Verbindungen **10** und **11** keine Hydroxygruppen tragen. Somit findet keine Autooxidation bei Bestrahlung statt. **10** und **11** können mehrere Tage unter nur geringer Abnahme der Fluoreszenzintensität an der Luft gehandhabt werden. Die Zersetzung mit 0.1 M KOH verläuft deutlich langsamer als beim Wöhler-Siloxen.

2. Die Darstellung der Siloxy-Wöhler-Siloxene **12** – **14** aus dem Wöhler-Siloxen erfolgt durch Silylierung von OH-Gruppen der Si-Schicht mit Chlorsilanen in Anwesenheit von Aminen und Wasser (Abb. Z.4).

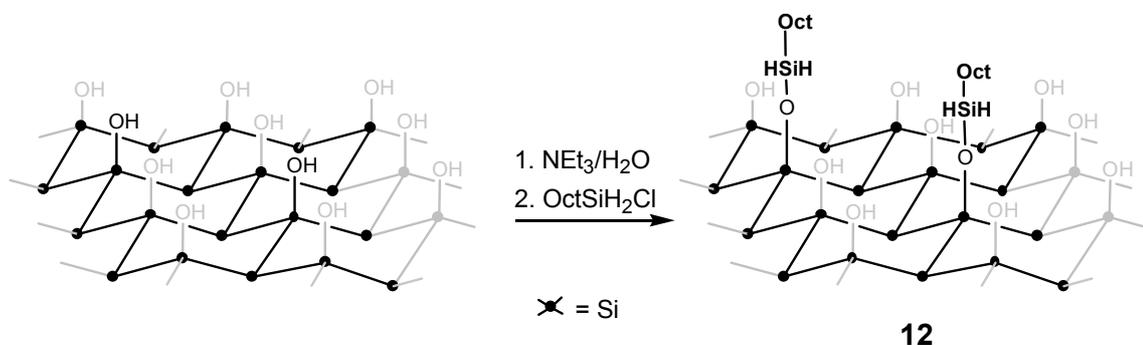


Abb. Z.4: Schematische Darstellung der Synthese des octylsiloxy-substituierten Wöhler-Siloxens **12**. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffsubstituenten nicht abgebildet worden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Zusammensetzung von **12** kann näher bestimmt werden und ergibt, dass jede dritte bis vierte Hydroxygruppe durch eine Octylsiloxygruppe ersetzt worden ist.

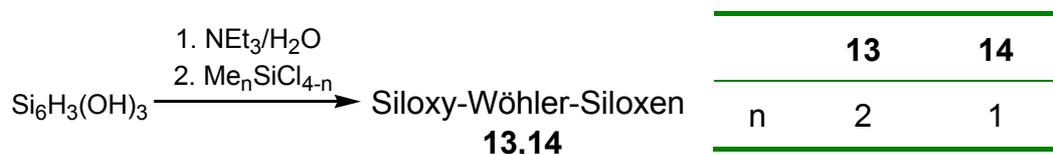


Abb. Z.5: Darstellung der Siloxy-Wöhler-Siloxene **13** und **14**.

Im Falle von **13** und **14** (Abb. Z.5) ist eine Angabe der Struktur nicht möglich, da eine Verknüpfung der Substituenten untereinander über Siloxanbrücken möglich ist.

Die Verbindungen **12** – **14** sind hydrophob und zersetzen sich nur langsam in 0.1 M KOH-Lösung. Bei Lichtkontakt verlieren sie jedoch innerhalb weniger Stunden die Fähigkeit zur Fluoreszenz. Dieses Verhalten ist eine Folge der unvollständigen Substitution der OH-Gruppen, welche lichtinduziert in die SiSi-Bindungen der Schichten insertieren.

Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung löslicher Polysilane

Poly(hexylsilin) wird unter verschiedenen Bedingungen durch Reduktion von HexSiCl₃ unter Ultraschallbedingungen dargestellt (Abb. Z.6).

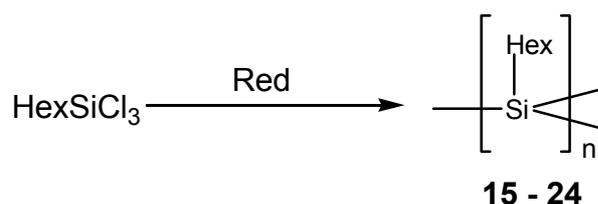


Abb. Z.6: Darstellung der Poly(hexylsilane) **15** – **24**.

Eine Variation der Reaktionsbedingungen zeigt, dass die Größe der resultierenden Teilchen (**15** – **24**) stark von der Temperatur der Reaktionslösung und dem verwendeten Reduktionsmittel abhängt. Bei niedrigen Temperaturen entstehen deutlich höhermolekulare Produkte, während durch Variation des Reduktionsmittels hoch- wie auch niedermolekulare Verbindungen gebildet werden. Weitere experimentelle Parameter wie die

Zusammenfassung und Ausblick

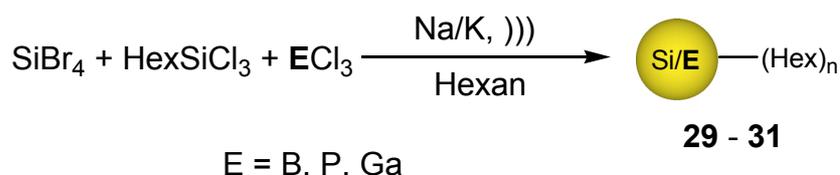


Abb. Z.9: Darstellung der dotierten Nanopartikel **29 – 31**.

Erfolgt die Umsetzung in Anwesenheit von BCl_3 , GaCl_3 oder PCl_3 , so entstehen bor- (**29**) bzw. phosphor- (**30**) oder galliumdotierte (**31**) Si-Partikel (Abb. Z.9). Diese weisen eine zum Teil massiv erhöhte Leitfähigkeit auf; im Falle von **29** und **30** liegt sie um etwa vier Größenordnungen über der der nicht dotierten Verbindung **26** und somit im Bereich von Halbleitermaterialien.

Ausblick

Mit den in **Kapitel 1** vorgestellten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch die Darstellung substituierter Siloxene fluoreszierende Verbindungen entstehen, welche deutlich stabiler gegenüber Atmosphärien und Licht sind als das bisher als Diodenmaterial untersuchte Wöhler-Siloxen. Nähere Untersuchungen dieser Materialien hinsichtlich eines Einsatzes in optoelektronischen Bauteilen lassen neue Erkenntnisse über die Verwendung von Siloxenen in Leuchtdioden erwarten.

Die in **Kapitel 2** beschriebene Abhängigkeit der Polysilinsynthese von den Reaktionsbedingungen determiniert wichtige Parameter hinsichtlich des zukünftigen Einsatzes der Wurtz-Kupplung unter Ultraschallbedingungen.

In **Kapitel 3** wird eine neue Methode zur Darstellung von löslichen Silicium-Nanopartikeln bei Raumtemperatur und Normaldruck vorgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse geben Anlass, die Reaktionsbedingungen weiter zu optimieren und auf diese Weise das Molekulargewicht der Produkte und deren Verteilung gezielt zu kontrollieren. Die Synthese löslicher bor-, phosphor- und galliumdotierter Siliciumteilchen mit erhöhten Leitfähigkeiten ist zudem im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Mikroelektronik von Bedeutung. So können durch "*spin coating*" oder "*spray*"-Verfahren dünne Schichten von siliciumhaltigen Nanopartikeln auf Trägermaterialien aufgebracht werden, die verbesserte Leitfähigkeitseigenschaften besitzen.

Anhang 1A: Auswertung der EDX-Elementaranalyse von Siloxenen mit nicht Si-haltigen Substituenten

Enthält der Substituent des Siloxens kein Silicium, lässt sich der Substitutionsgrad der Si-Schichten ($Q_{Si/C}$) aus dem Quotienten des Silicium-Gehalts (X_{Si}) und des Kohlenstoff-Gehalts (X_{CR}) ermitteln.

$$\frac{X_{Si}}{X_{CR}} = Q_{Si/C}$$

X_{Si} ist der aus dem Ergebnis der EDX-Analyse erhaltene Silicium-Wert in Atomprozent (at%). X_{CR} ist der Quotient aus dem prozentualen Anteil Kohlenstoff aus den EDX-Messdaten (X_C) und der Anzahl der Kohlenstoff-Atome pro Substituent.

$$\frac{X_C}{n} = X_{CR}$$

Der Wert $Q_{Si/C}$ gibt an, am wievielen Si-Atom jeweils ein Substituent gebunden ist.

Anhang 1B: Auswertung der EDX-Elementaranalyse von Siloxenen mit Si-haltigen Substituenten

Besitzt ein Substituent des Siloxens Siliciumatome, ist es nicht möglich, die Daten der EDX-Messung für Kohlenstoff und Silicium direkt ins Verhältnis zu setzen, um eine Aussage über den Substitutionsgrad der Verbindung zu treffen. Vielmehr muss erst der Anteil der Silicium-Atome der Schicht (X_{SiS}) aus dem gesamten Si-Gehalt (X_{Si}) der Probe und dem Kohlenstoff-Gehalt bestimmt werden. Dieser wird dann mit der Formeleinheit des Substituenten, gleichbedeutend mit dem Anteil an Silicium am Substituenten (X_{SiR}), ins Verhältnis gesetzt und ergibt so den Substitutionsgrad der Verbindung.

Dieses wird am Beispiel der Verbindung **12** erläutert:

Das Ergebnis der EDX-Analyse lautet (at%):

Si	O	C	Ca	Cl
38.4	24.1	35.9	0.5	1.1

Die Verbindung besitzt die allgemeine Formel $Si_6H_{6-x}(R)_x$, wobei "R" den Si-haltigen Substituenten symbolisiert, der im Falle von Verbindung **12** eine $OSi(H)_2Oct$ -Gruppe ist. Der Substituent "R" besteht aus acht Kohlenstoffatomen und einem Siliciumatom. Wird der Kohlenstoffgehalt (X_C) durch acht geteilt, ergibt das den Anteil der Si-Atome des Substituenten (X_{SiR}).

$$X_{SiR} = \frac{X_C}{8} = \frac{35.9}{8} = \underline{\underline{4.5}}$$

X_{SiR} wird vom Gesamtgehalt an Silicium (X_{Si}) subtrahiert, um den Anteil der Si-Schichtatome (X_{SiS}) zu erhalten:

$$X_{SiS} = X_{Si} - X_{SiR} = 38.4 - 4.5 = \underline{\underline{33.9}}$$

X_{SiS} und X_{SiR} werden anschließend ins Verhältnis gesetzt:

$$X_{SiS} : X_{SiR} \equiv \mathbf{7.5 : 1.0}$$

Da lediglich jedes zweite Si-Atom eine OH-Gruppe trägt, wurde gerundet jede dritte bis vierte Hydroxyl-Gruppe der Schicht durch einen Octylsiloxy-Substituenten ersetzt.

Anhang 2: Zur Molekulargewichtsverteilung von Polymeren

Polymere bestehen in der Regel aus einer Vielzahl verschiedener molekularer Spezies. Die durchschnittliche molare Masse "M" wird allgemein über den folgenden mechanistischen Zusammenhang definiert.ⁱ

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n}$$

Abhängig vom Wert n ergeben sich die für die GPC wichtigen Molekulargewichte M_n und M_w :

$M_n \rightarrow n = 0 \rightarrow$ Mittleres Molekulargewicht gemittelt über alle Teilchen.

$M_w \rightarrow n = 1 \rightarrow$ Mittleres Molekulargewicht gemittelt über alle Gewichtsanteile.

Somit folgt:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad \text{mit} \quad w_i = N_i M_i$$

Der Polydispersitätsindex M_w/M_n ist ein Maß für die Größenverteilung der Partikel im Produkt und besitzt im Idealfall den Wert 1.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\sum N_i M_i^2 \cdot \sum N_i}{\sum N_i M_i \cdot \sum N_i M_i}$$

ⁱ Handbuch: *PL Polymerstandards*, Polymer Laboratories, 2002, 3.