

Festkörper-NMR-, ^{129}Xe -NMR- und BET-Studien
an adsorbierten benzoiden Verbindungen auf
mesoporösen Materialien

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Volkhard Francke

aus Einbeck

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule-Siegen

Siegen 2001

Daß etwas neu ist und daher gesagt werden sollte, merkt man erst, wenn man auf scharfen Widerspruch stößt.

Konrad Lorenz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1995 bis August 2001 an der Universität-Gesamthochschule Siegen im Fachbereich Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Günther angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Günther danke ich für die interessante Themenstellung, die vielfältigen Anregungen und Ratschläge sowie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden mit einem NMR-Spektrometer durchgeführt, das im Rahmen der Forschungsbeihilfe der VW-Stiftung zur Verfügung gestellt wurde.

Für die vielen neuen Aspekte und der Erweiterung des Wissensbereiches auf Silicagel-Polymersysteme, die durch die intensive Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Spange (Dept. of Polymer Chemistry, Chemnitz) entstanden, bedanke ich mich.

Für die Ausdauer der sicherlich nicht einfachen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Silicagelproben, bedanke ich mich bei der AC II und hier vorallem bei Herrn Dr. Kienle und Herrn Dipl. Chem. Zaiß.

Mein besonderer Dank gilt der PC II für die Überlassung der Physisorptionsanlage. Weiterhin möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen zur Optimierung der Anlage bei Herrn Dipl. Chem. Mörtel und Herrn Dipl. Chem. Daub bedanken.

Herrn Dr. B. Schäfer danke ich für die sehr intensiven Diskussionen und der sorgfältigen Durchsicht dieser Arbeit hinsichtlich der physikalischen Inhalte.

Herrn Dr. R. He danke ich für die intensive Unterstützung im Zusammenhang mit NMR-Experimenten in Lösung, sowie der Durchsicht dieser Arbeit hinsichtlich der kernresonanzspektroskopischen Thematik.

Bei allen Kollegen der organischen Chemie möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Herrn P. Kerzdörfer sowie den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereiches danke ich für die gute Zusammenarbeit in Verbindung mit glastechnischen Problemstellungen.

Meiner jetzigen Arbeitskollegin Frau Hoeflich, sowie meiner Schwester Dipl. Chem. Viola Francke bedanke ich mich für die geleistete Korrekturarbeit bei der Erstellung dieses Manuskriptes. Der SVP Deutschland AG danke ich für drucktechnische Hilfestellungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken, die mit viel Geduld und Aufmunterung sehr zum erfolgreichen Abschluß meiner Promotion beigetragen haben.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. vorgestellt:

M. Ebener, V. Francke, H. Günther, „*Solid state ^{13}C MAS NMR as a tool for the study of reactions between compounds adsorbed on porous materials*“, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 505.

G.v.Fircks, H. Hausmann, V. Francke, H. Günther, „*High resolution solid state ^{19}F - and ^{15}N MAS NMR spectra of fluoro aromatics and aromatic nitrogen heterocycles physisorbed on silica and alumina*“, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5074.

V. Francke „*Solid state and ^{129}Xe NMR studies of adsorbed species on porous silica gels*“, Posterbeitrag: *13th ISMAR Sattelite Conference in Leipzig*, 2. - 7. August **1998**.

V. Francke, „*Solid state and ^{129}Xe NMR studies of adsorbed species on porous silica gels*“, Posterbeitrag: *GDCH-GERM-Fachgruppen-Tagung in Obernai (Frankreich)*, 27. - 30. September **1998**.

S. Oepen, M. Ebener, V. Francke, H. Günther, „*NMR study of adsorption techniques for organic compounds on silica surfaces*“, *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, 142.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ausgangslage und Zielsetzung	1
1.2 Silicagel	3
2. Ergebnisse und Diskussionen	7
Kapitel I	
<i>Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an beladenen Silicagelen</i>	7
I.1 Einführung	7
I.2 Kristalline und adsorbierte Spezies auf Silicagel	8
I.3 Vergleich unterschiedlicher Adsorptionstechniken	17
I.4 Einfluß von Parametern auf die Adsorptionseigenschaften organischer Adsorptive auf Silicagel	21
I.4.1 Parameter der Kugelmühle	21
I.4.2 Einfluß der Rotationsfrequenz	24
I.4.3 Einfluß der Temperatur	26
I.4.4 Korngröße des Silicagels	32
I.4.5 Porengröße des Silicagels	34
I.4.6 Einfluß des physisorbierten Wassers	35
I.4.7 Einfluß des Ausheizgrades	42
I.4.8 Schmelzpunkt und Molekülgröße	47
I.4.9 Einfluß der Aufbewahrungszeit	58
I.4.10 Resümee	61
I.5 Anwendung der adsorbierten Spezies zur Charakterisierung von Oberflächenparametern	63
I.5.1 Porengröße	64
I.5.2 Beladungsgrad des Silicagels	70
I.5.3 Resümee	72
I.6 Relaxationsphänomene fester organischer Adsorptive auf Adsorbentien	72
I.6.1 T_1 -Relaxationsphänomene der adsorbierten und kristallinen Spezies	75
I.6.2 ^{19}F - T_1 -Relaxationsuntersuchungen an 9-Fluoranthracen (19) adsorbiert auf Silicagelen unterschiedlicher Porengröße	78
I.6.3 ^{19}F - T_1 -Relaxationsuntersuchungen an 1-Fluoranthracen (2) adsorbiert auf Silicagel mit unterschiedlichem Oberflächenwassergehalt	80
I.6.4 Einfluß des Ausheizgrades auf das T_1 -Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies	82
I.6.5 ^{19}F - T_1 -Relaxationsuntersuchungen an 9-Fluoranthracen (19) adsorbiert auf Silicagelen mit unterschiedlichen Beladungsgraden von Hexamethylbenzol (1)	83
I.6.6 Resümee	85

Kapitel II

<i>Xenon-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Silicagelen</i>	86
II.1 Einführung	86
II.2 Ein Vergleich von nicht beladenen und beladenen Silicagelen	88
II.2.1 Untersuchungen an nicht beladenen Silicagelen	88
II.2.1.1 Einfluß der Korngröße	96
II.2.2 Untersuchungen an beladenen Silicagelen	98
II.2.2.1 Variation des Adsorptivgehaltes	99
II.2.2.2 Ein Vergleich mit festkörperspektroskopischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -MAS-NMR-Experimenten	102
II.2.2.3 Tieftemperaturmessungen an beladenen und modifizierten Silicagelen	104
II.2.2.4 Koaleszenzphänomen	115
II.3 Resümee	124

Kapitel III

<i>Physisorptionsuntersuchungen an beladenen Silicagelen</i>	127
III.1 Einführung	127
III.2 Güteklassifizierung der Physisorptionsanlage	128
III.3 Schmelzpunkteinfluß des organischen Adsorptivs auf die spezifische Oberfläche von beladenen Silicagelen	132
III.4 Einfluß der Temperierung	134
III.5 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massengewichtsanteil an organischem Adsorptiv	136
III.6 Gegenüberstellung zweier physikalischer Meßmethoden: BET-Physisorption und Festkörper-NMR-Spektroskopie	143
III.7 Resümee	148

Kapitel IV

<i>Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Silicagelen</i>	150
IV.1 Einführung	150
IV.2 Korngrößenbestimmung	150
IV.3 Oberflächenstrukturen von Silicagel 22	154
IV.4 Oberflächenstrukturen von Silicagelen unter dem Aspekt der mechanischen Behandlung	155
IV.5 Oberflächenstrukturen von Silicagelen mit unterschiedlichen Porengrößen	158

IV.6 Resümees	161
3. Zusammenfassung und Ausblick	162
4. Experimenteller Teil	164
4.1 Verwendete Materialien	164
4.1.1 Silicagele	164
4.1.2 Vycorglas und LiChroprep RP	164
4.1.3 Organische Adsorptive	165
4.1.4 Probengase	176
4.2 Synthesen	166
4.2.1 Allgemeines	166
4.2.1.1 Präparative Durchführung	166
4.2.1.2 Reinheitskontrolle und Charakterisierung	166
4.2.2 Synthese von 1-Fluoranthracen	167
4.2.3 Synthese von 2-Fluoranthracen	168
4.2.4 Synthese von 9-Fluoranthracen	170
4.2.5 Synthese von 9-Trimethylsilylanthracen	171
4.2.6 Synthese von 9,10-Bis(diisopropyl)anthrylphosphin	172
4.3 Vakuumapparaturen	172
4.3.1 Anlage I [Xenon, Dehydroxylierung]	172
4.3.2 Anlage II [Physisorption]	173
4.4 Probenpräparation	175
4.4.1 Präparation der beladenen Adsorbentien	175
4.4.1.1 Adsorptionstechnik I: Mörser	175
4.4.1.2 Adsorptionstechnik II: Kugelmühle	176
4.4.1.3 Adsorptionstechnik III: Adsorption aus Lösung	176
4.4.1.4 Adsorptionstechnik IV: Adsorption aus der Schmelze	177
4.4.2 Probenpräparation der Festkörper-NMR-Proben	177
4.4.2.1 Nichtgetrocknetes Adsorbens	177
4.4.2.2 Getrocknetes Adsorbens	177
4.4.2.3 Beladung des Adsorbens mit Wasser	178
4.4.3 Probenpräparation für Proben der NMR-Spektroskopie in Lösung	178
4.4.4 Probenpräparation unter Hochvakuum	179
4.4.4.1 Proben für Xenon-NMR-Messungen	179
4.4.4.2 Proben für Physisorptionsmessungen	179
4.4.4.3 Proben für rasterelektronenmikroskopische Messungen	180
4.5 NMR-Experimente	180
4.5.1 Allgemeine Meßbedingungen	180
4.5.1.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie	180
4.5.1.2 Xenon-NMR-Spektroskopie	181
4.5.1.3 NMR-Experimente in Lösung	182
4.5.2 Meßparameterbeschreibung der NMR-Experimente	182
4.6 Physisorptionsmessungen	182
4.6.1 Allgemeine Meßparameter der Physisorptionsmessungen	182
4.6.2 Theorie und Auswertung der Adsorptionsisothermen	183
4.7 Rasterelektronenmikroskopie	186
4.7.1 Allgemeine Parameter rasterelektronenmikroskopischer Messungen	186
4.8 Parameter der NMR-Experimente	187

5. *Literaturverzeichnis* _____ **191**

Anhang

A.1 *Tabellen* _____ **i**

Strukturformeln

Sammlung der verwendeten organischen Adsorptive

1. Einleitung

1.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Mit Silicagel verbindet man heute einen reichen Fundus an Einsatzmöglichkeiten in Wissenschaft und Technik. Dabei erstrecken sich die Anwendungen dieses porösen Feststoffes vom praktischen Einsatz in der Säulenchromatographie und der Katalysatorforschung bis hin zur industriellen Verwendung in Gütern des täglichen Bedarfs^[1]. Das setzt eine dementsprechend gute Charakterisierung und Kenntnis der Struktur und Eigenschaften dieses Materials voraus. Dabei hat die Festkörper-NMR-Spektroskopie sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Methoden entwickelt, da sie insbesondere das Studium von Adsorptionsphänomenen gestattet.

Die bisherigen kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an Adsorptiven im Zusammenhang mit porösen Oberflächen konzentrierten sich auf gasförmige und flüssige Adsorptive. Zahlreiche Publikationen auf diesem Gebiet wurden veröffentlicht, wie beispielsweise wegweisende Studien von Michel^[2 a-c] und Boddenberg^[3 a-d]. Der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand stand vor allem in jüngster Zeit zunehmend im Vordergrund der Festkörper-NMR-Spektroskopie, wie aktuelle Veröffentlichungen von Strange^[4] und Aksnes^[5] belegen. Die Phasenübergänge dienen zur Charakterisierung der Oberfläche poröser Materialien, beispielsweise der Porengröße, durch Relaxationszeitstudien. Nach der Einführung des sogenannten *Adsorptionseffektes* von festen organischen Adsorptiven auf porösen Materialien durch Ebener^[6], fanden Untersuchungen derartiger Systeme verstärktes Interesse. Wichtige Aspekte hinsichtlich dieser Thematik wurden von Ebener^[6], v. Fircks^[7] und Oepen^[8] untersucht.

Eine Kombination aus Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen mit Physisorptionsdaten aus BET-Experimenten an beladenen Silicagelen stellte Oepen^[8] in ihren Studien erstmalig vor. Die aufgrund der eingesetzten Adsorptionstechnik des Mörserns ermittelte Inhomogenität des organischen Adsorptivs auf dem Adsorbens machte es zwingend notwendig, eine alternative Adsorptionstechnik einzuführen, mit der eine Homogenitätssteigerung erreicht werden kann. Neben der Tatsache, daß bisher nur wenige Publikationen zu dieser Thematik erschienen sind, war dies einer der entscheidenden Beweggründe für die Durchführung der im folgenden behandelten Experimente. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei in drei, den Materialwissenschaften zugewandten, anwendungsorientierte Themengebiete:

1. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie

Das vorrangige Ziel war hier zunächst die Einführung einer standardisierten Adsorptionstechnik. Nach der erfolgreichen Etablierung einer verbesserten und optimierten Adsorptionstechnik konnte der Einfluß verschiedener Parameter, die für den Adsorptionsprozeß von ganz entscheidender Bedeutung sind, anhand eines Modellsystems untersucht werden. Abschließend wurden praktische Anwendungsmöglichkeiten zur Untersuchung von porösen Oberflächen behandelt, um das Potential der Methode aufzuzeigen.

2. Die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie

In den letzten Jahren hat sich die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie zur Oberflächencharakterisierung poröser Materialien eindrucksvoll durchgesetzt^[9]. Inwiefern sich diese Untersuchungsmethode auch auf durch Adsorption fester organischer Substanzen veränderten silikatischen Oberflächen ausdehnen läßt und welche neuen Konsequenzen sich hieraus ergeben, soll an einigen ausgewählten Beispielen erläutert werden.

3. Physisorptions- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Oepen^[8] konnte über Physisorptionsuntersuchungen keine homogene Verteilung des organischen Adsorptivs, welches durch die Verreibungstechnik des Mörsers auf dem Adsorbens aufgebracht wurde, feststellen. Aufgrund der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden neuen standardisierten Adsorptionstechnik der Kugelmühle wurde unter Anwendung der BET-Physisorptionstechnik eine Verbesserung der Homogenität der Verteilung von organischen Molekülen auf dem Adsorbens aufgezeigt. Ergänzend hierzu wurde der Einfluß anhand einer Reihe von Adsorptionsparametern (Adsorptionstechnik, Porengröße, Schmelzpunkt des organischen Adsorptivs) auf die Veränderung der spezifischen Oberfläche diskutiert. Die Kombination von kernresonanzspektroskopischen Experimenten mit Physisorptionsuntersuchungen soll erstmalig anhand der Ermittlung von Monoschichtkapazitäten erläutert werden. Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Untersuchungen komplettieren schließlich die Untersuchungen zur Morphologie nicht beladener und unterschiedlich behandelter Silicagеле.

Auf folgende Aspekte wird in dieser Arbeit genauer eingegangen:

- **Einführung einer standardisierten Adsorptionstechnik**
- **Vertiefung der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an unterschiedlichen festen organischen Adsorptiven auf Silicagelen**
- **Einfluß von Adsorptionsparametern auf das Verhältnis adsorbierter und kristalliner Spezies**
- **Anwendung der adsorbierten Spezies zur Oberflächencharakterisierung poröser Adsorbentien**
- **Neue Resultate über beladene Silicagelsysteme mit Hilfe der Xenon-NMR-Spektroskopie**
- **Erweiterung der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf Physisorptionsmessungen nach der BET-Methode an diesen Systemen**

1.2 Silicagel

Silicagel, auch Kieselgel oder Kieselsäuregel genannt und im Jahre 1640 von van Helmont^[10] entdeckt, ist eine feste, amorphe Modifikation des Siliciumdioxids der formalen Summenformel $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, deren Gerüststruktur im Gegensatz zu Zeolithen nur unzureichend charakterisiert ist. Heute geht man aufgrund der unterschiedlichen Untersuchungen mit kristallinen Modifikationen davon aus, daß Silicagel aus nicht periodisch gepackten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern aufgebaut ist. Durch Fehler im regulären SiO_4 -Tetraedergitter des α -Quarz entsteht ein gestörtes, aber zusammenhängendes Netzwerk (*Continuous Random Network*)^[11].

Silicagele zeichnen sich vorallem durch eine große Porösität mit mittleren Porendurchmessern von etwa 10 bis 3000 Å aus, wobei spezifische Oberflächen von 20 bis 1000 m²/g erreicht werden können. Die Porenstruktur des porösen Festkörpers hat auf die Aktivität und Selektivität einen ganz entscheidenden Einfluß. Hierbei werden die unterschiedlichen Porengrößen, die abhängig von der Packungsdichte und der Größe der Primärteilchen sind, gemäß einer IUPAC-Empfehlung in Mikroporen [Porenradien < 1 nm], Mesoporen [Porenradien zwischen 1 nm und 25 nm] und Makroporen [Porenradien > 25 nm] unterteilt^[12].

Aus der hohen spezifischen Oberfläche resultiert die wichtigste Anwendung des Silicagels in seinem außerordentlichen Adsorptionsvermögen, welches insbesondere bei chromatographischen Verfahren und bei der Trocknung und Reinigung von Gasen und Flüssigkeiten seine Bedeutung heute hat. Vorallem werden Silicagele sowohl als Füllstoff in der Farb- und Reifenindustrie, sowie auch als Adsorbentien für Katalysatoren in der heterogenen Katalyse eingesetzt^[13]. Neben diesen klassischen Anwendungsfeldern finden Silicagele zunehmend auch in neueren Technologien, wie beispielsweise der Optoelektronik und der Elektrolumineszenz ihren Einsatz. Der vielfältige Gebrauch des Silicagels in der Technik zeigt die enorme Bedeutung von materialwissenschaftlichen Untersuchungen an diesen Adsorbentien.

Der hohe Verbreitungsgrad des Siliciumdioxids als ein Hauptbestandteil der Erdkruste, sowie die bis heute durchlaufene rasante Wandlung der Anwendungsbreite, hat dazu geführt, daß das Material bereits frühzeitig eine zentrale Rolle einnahm. Mit Beginn des menschlichen Lebens spielte das Siliciumdioxid eine wichtige Rolle, zuerst in Form des Feuersteins in Werkzeugen und Waffen, später in Form von Sand für das Töpferwesen^[1]. Kombiniert mit den Oxiden des Magnesiums, des Aluminiums, des Calciums und des Eisens bildet Siliciumdioxid silikatische Mineralien im Boden und in Gesteinen. Siliciumdioxid ist eine Verbindung, die in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode vollkommen verschiedene Erscheinungsformen und Anwendungen aufweist. Am besten verstanden ist das kristalline α -Quarz^[14]. Von größerem Interesse für Anwendung und mittlerweile unentbehrlich für Wissenschaft und Technik sind die amorphen Modifikationen Quarzglas, Silicagel und Aerogel.

Zur Herstellung der Silicagele werden, vereinfacht dargestellt, zunächst Alkalisilikate mit Säuren behandelt^[15]. Die gebildeten $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Einheiten wandeln sich schnell in hydratisiertes Silicagel um, wobei kugelige SiO_2 -Partikel entstehen, die auf ihrer Oberfläche Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Durch Kondensationsprozesse entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, wobei die Geschwindigkeit der Gelbildung durch Parameter wie pH-Wert, Temperatur und Durchmischungsgrad beeinflußt wird^[16]. Die Porengröße des Silicagels wird während des Waschvorganges, zur Entfernung der bei der Umsetzung entstandenen Salze, über den pH-Wert eingestellt. Das hieraus erhaltene Hydrogel, wird durch Dehydratation in das Xerogel

oder nach Austausch der Porenflüssigkeit durch ein organisches Medium in das Aerogel überführt. Silicagel-Xerogele und -Aerogele besitzen ein ähnliches Adsorptionsvermögen wie Aktivkohlen^[17]. Entsprechend den zahlreichen Verfahrensvarianten läßt sich Silicagel jedoch reproduzierbar mit homogenen oder heterogenen Porengrößenverteilungen in allen Porengrößenbereichen herstellen, wie beispielsweise Vycor-Glas (*Corning*) und Controlled Pore Glas (*Fluka*)^[18,19].

Oberflächeneigenschaften

Eigenschaften und Strukturen von Silicagelen wurden besonders in den sechziger und den siebziger Jahren intensiv erforscht. Wichtige und wegweisende Beiträge dazu erschienen von Friapiat^[20], Kiselev^[21], Hair^[22] und Peri^[23]. Die wesentlichsten Aspekte über Silicagele wurden von Iler^[18] ausführlich behandelt und zusammengetragen.

Das hervorstechendste Merkmal der Silicagele ist die Bedeckung der Oberfläche mit Hydroxylgruppen (= Silanolgruppen), so daß nach Carman die Siliciumatome durch diese Gruppen koordinativ abgesättigt sind^[24]. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie^[21,22,23] gelang eine Unterscheidung der Silanolgruppen in drei verschiedene Spezies. Die Gruppen liegen als freie (isolierte) und gepaarte (geminale und vicinale) Hydroxylgruppen auf der Silicageloberfläche vor. Isolierte Silanolgruppen lassen sich durch Dehydroxylierungsvorgänge erzeugen. Dabei kondensieren unter Wasserabspaltung benachbarte Silanolgruppen zu sogenannten Siloxangruppen, wobei isolierte Silanolgruppen zurückbleiben können. Seit den achtziger Jahren ist eine Unterscheidung dieser Gruppen auch über die Festkörper-NMR-Spektroskopie^[25] und die Fluoreszenzspektroskopie^[26] möglich.

Adsorptions- und Desorptionsprozesse des physisorbierten und chemisorbierten Wassers auf der Silicageloberfläche bestimmen die Eigenschaften des Silicagels, wie z.B. dessen Aktivität in außerordentlichem Maße. Physisorbiertes Wasser läßt sich von der Silicageloberfläche durch mehrstündiges Evakuieren im Hochvakuum unter Raumtemperatur oder durch Erhitzen des Silicagels auf 150°C entfernen^[18]. Dieser Vorbehandlung kommt eine entscheidende Bedeutung bei Diskussionen über Oberflächeneigenschaften dieser Adsorbentien und Adsorptionsprozesse zu. Shapiro und Kolthoff konnten bereits 1950 zeigen, daß Silanolgruppen die eigentlichen Adsorptionsplätze auf der Silicageloberfläche darstellen^[27]. Mit zunehmender Hydratisierung nimmt das Adsorptionsvermögen ab, werden die freien Adsorptionsplätze durch Wassermoleküle belegt^[28]. Die Adsorption von Substanzen auf der Silicageloberfläche beruht im allgemeinen auf der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den entsprechenden Adsorptivmolekülen^[29 a]. Bisher existierten neben den Arbeiten von Ebener^[6], v.Fircks^[7] und Oepen^[8] nur wenige Festkörper-NMR-spektroskopische Studien, die derartige Systeme eingehender untersucht haben.

Meßmethodik

Zur Ermittlung von Oberflächen- und Porenstrukturen mesoporöser Adsorbentien ist die Kleinwinkelstreuung eine wichtige Methode^[30]. Während mit Hilfe der Pulverdiffraktion interatomare Abstände vermessen werden können, lassen sich mit der Kleinwinkelstreuung Dichtefluktuationen in der Größe der Mesoporendurchmesser bestimmen. Für technische Anwen-

dungen weitaus wichtiger als die makroskopische Oberflächenstruktur ist die Porengröße dieser Materialien. Im allgemeinen wird dieser Parameter mit Porosimetrieverfahren ermittelt. Die Entwicklung dieser Meßmethodik ist jedoch auch heute noch nicht abgeschlossen. Zur Charakterisierung der Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche und Porengröße, stehen insbesondere die Standardverfahren der Quecksilberporosimetrie- und Adsorptions-/Desorptionsmessungen zur Verfügung. In der Quecksilberporosimetrie wird Quecksilber unter hohem Druck in die Poren gepreßt und dann die eingepreßte Menge als Funktion des Druckes dargestellt. Der Druck auf die Porenwand entsteht durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers. Unproblematisch ist diese Methode aufgrund der Giftigkeit des Quecksilbers und der Möglichkeit einer Porenwandschädigung durch den hohen Druck (kbar-Bereich) nie gewesen. Aufgründessen ist man bestrebt, zur Untersuchung der Porengröße andere Flüssigkeiten einzusetzen^[31]. Gase, wie Argon und Stickstoff werden in der Adsorptions-/Desorptionsmethode bei einer definierten Temperatur, z. B. die des flüssigen Stickstoffs, bis zum Sättigungsdampfdruck adsorbiert und anschließend wieder desorbiert. Aus dem erhaltenen Hystereseverlauf der Isothermen kann die Porengrößenverteilung ermittelt werden^[32]. Ein Porosimetrieverfahren mittels „Kristallisation in Mesoporen“ liefert zusätzliche Informationen über die Porenmorphologie der Adsorbentien^[30]. Ein Vergleich verschiedener Silicagele ergab eine Öffnung des Poreneinganges [siehe Abb. III.11, III.12]. Dieses Verfahren ist daher eine sinnvolle Ergänzung zu den erwähnten Standardporosimetrieverfahren. Um ein Gesamtbild der Porenstruktur einer Substanz zu ermitteln, müssen jedoch verschiedene Porosimetrieverfahren miteinander kombiniert werden.

Erst in jüngerer Zeit hat sich vorallem die Festkörper-NMR-Spektroskopie dieser Problematik angenommen. Über das Relaxationsverhalten der Protonen an mit Wasser gesättigten Mesoporen konnte eine Porengrößenverteilung ermittelt werden. Vorallem Phasenübergänge, die von Strange^[4] und Aksnes^[5] vor kurzem in verschiedenen Studien diskutiert wurden, dienen zur Charakterisierung der Oberfläche poröser Materialien.

Begriffe und Terminologie: Sorptionsphänomene

Im allgemeinen spricht man von **Adsorption**, wenn sich in einer Grenzflächenschicht zwischen zwei Phasen unter Einfluß von Grenzflächenkräften eine Komponente gegenüber dem Inneren der Phase anreichert. Die vorliegende Arbeit übernimmt die nachfolgend erläuterte Terminologie der Sorptionsphänomene, um eine eindeutige Unterscheidung zwischen **Adsorptiv**, **Adteilchen** und **Adsorbens** vornehmen zu können (vgl. Abb. 1.1).

Treffen auf eine feste oder flüssige Oberfläche (= **Adsorbens**) (vgl. Abb. 1.1), Atome oder Moleküle (= **Adsorptiv**), so werden sie mit einer bestimmten Haftwahrscheinlichkeit festgehalten oder wieder reflektiert. Die auf der Adsorbensoberfläche durch Dipolkräfte, van-der-Waals-Kräfte (Physisorption) oder durch Austauschkräfte (Chemisorption) haftenden Adsorptive werden **Adteilchen** (Adsorpt) genannt. Diese Adteilchen können mit der Oberfläche eine stöchiometrische chemische Bindung eingehen, wobei es zu einer Umlagerung der Teilchen des Adsorbens kommt. Weiterhin können Adteilchen in das Adsorbens eindiffundieren, was als **Absorption** (absorbierte Teilchen) oder auch Okklusion bezeichnet wird. Die Adteilchen können in der sogenannten **Adsorptionsphase** (**Adsorbat** = Komplex aus Adteilchen und Adsorbens) in einer Schicht dicht gepackt sein. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie

Moleküle und Atome an der Oberfläche des Adsorbens haften können. Die **Physisorption** beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen (z.B. Dispersions- oder Dipolwechselwirkungen) zwischen den Adteilchen und dem Adsorbens. Bei der **Chemisorption** werden Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an das Adsorbens gebunden. In dieser Arbeit handelt es sich ausschließlich um Physisorptionsphänomene. Der grundlegende Unterschied zwischen der Physisorption und der Chemisorption zeigt sich in der Adsorptionsenthalpie. Liegt die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} oberhalb von -50 kJ mol^{-1} , spricht man von Physisorption; wenn sich jedoch ΔH_{ads} unterhalb von -50 kJ mol^{-1} befindet, liegt eine Chemisorption vor. Dieser Übergang ist jedoch keine starre Grenze, sondern verläuft fließend.

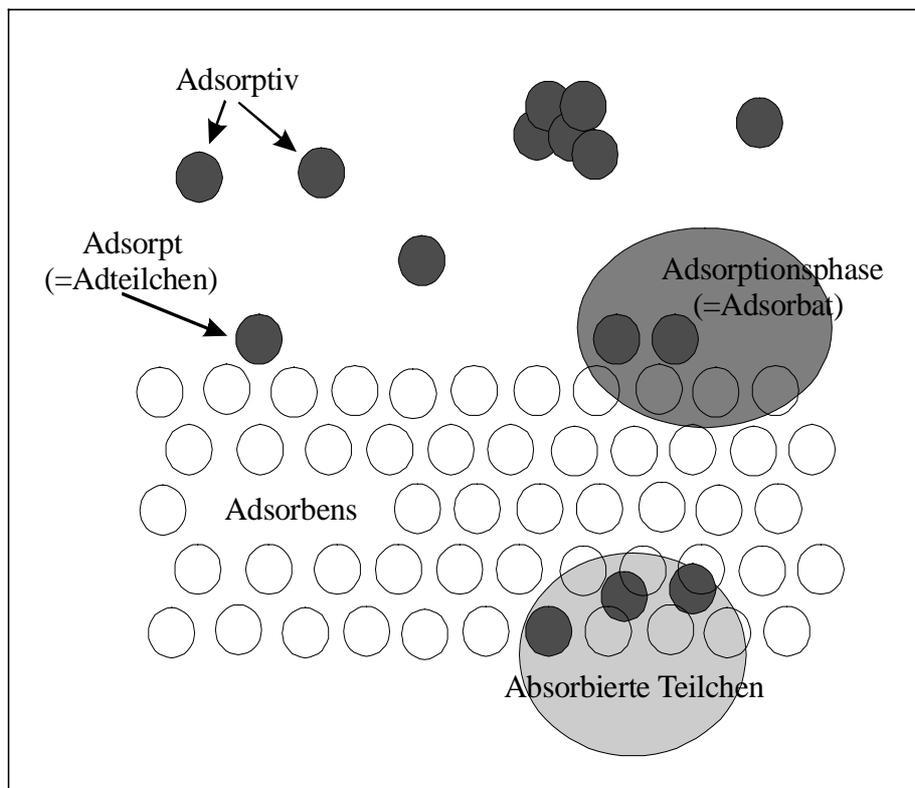


Abb. 1.1: Schematische Darstellung von Sorptionsprozessen.

2. Ergebnisse und Diskussionen

Kapitel I

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an beladenen Silicagelen

I.1 Einführung

Festkörper-kernresonanzspektroskopische Untersuchungen erlauben es einerseits, das Adsorbens an sich zu untersuchen und daraus wertvolle Informationen über die Struktur der Oberfläche zu gewinnen. Andererseits läßt sich die Oberfläche des Adsorbens mit Hilfe geeigneter kernresonanzaktiver Sonden, die durch Adsorption aufgebracht werden, studieren^[33].

Die Adsorption organischer Moleküle auf Silicagelen^[34 a-c], Aluminiumoxiden^[35 a-b], Zeolithen^[36] und verwandten Adsorbentien^[34] beschränkte sich in früheren Arbeiten meist auf gasförmige und leicht flüchtige Adsorptive. Erst in jüngster Zeit konnten Ebener^[6] und v. Fircks^[7] zeigen, daß organische Adsorptive mit höheren Molekulargewichten nach der Adsorption durch mechanisches Aufziehen auf Adsorbentien eine ausreichend hohe Restbeweglichkeit zeigen. Die daraus resultierende Verminderung linienverbreitender Wechselwirkungen, wie beispielsweise die Anisotropie der chemischen Verschiebung und der dipolaren als auch quadrupolaren Kopplung, erlauben in der Regel die Detektion hochaufgelöster Festkörper-NMR-Spektren. Das Potential dieses Aspekts liegt in der Anwendungsmöglichkeit typischer Pulsfolgen aus der Lösungs-NMR-Spektroskopie^[7], sowie in der direkten Untersuchung der Oberfläche des Adsorbens durch das kernresonanzspektroskopische Sondenmolekül des Adsorptivs, wie im Verlauf dieses Kapitels noch eingehend diskutiert werden wird. Nach dem mechanischen Aufziehen von Hexamethylbenzol (vgl. Abb. I.1) bzw. 7-Ethoxy-4-methyl-cumarin mit Hilfe durch Mörsern auf Silicagel 60 konnten hochaufgelöste $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren detektieren werden^[6].

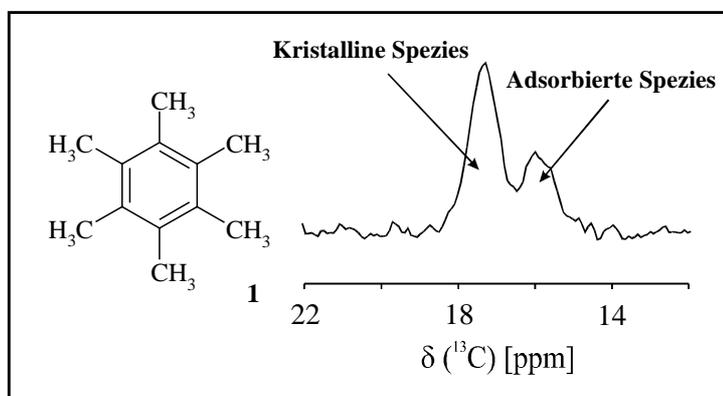


Abb. I.1: 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum des Systems Silicagel 60 - Hexamethylbenzol (1) [5:1] (Standard TMS)^o.

^o Die folgenden Spektrenabbildungen dieser Arbeit beziehen sich auf den Standard TMS.

Zudem wurde für die Methylresonanzen des Adsorptivs jeweils zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen („*Adsorptionseffekt*“) beobachtet, die man der adsorbierten und der kristallinen (bulk) Spezies zuordnete^[6]. Abb. I.1 zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1** nach der Adsorption auf Silicagel 60. Die entsprechenden namentlichen Bezeichnungen der in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive sind im experimentellen Teil unter Abs. 4.1.3 aufgelistet. In einer Übersicht hinter dem Anhang dieser Arbeit befinden sich die Strukturformeln der organischen Adsorptive. Die Präparationen der Festkörper-NMR-Proben mit Hilfe der unterschiedlichen Adsorptionstechniken werden im experimentellen Teil unter Abs. 4.4 ausführlich beschrieben. Die Parameter der kernresonanzspektroskopischen Spektren sind in tabellarischer Form in Abs. 4.8 aufgelistet.

I.2 Kristalline und adsorbierte Spezies auf Silicagel

In diesem Abschnitt soll der „*Adsorptionseffekt*“ durch den Einsatz des Systems Silicagel 60 und **1** genauer verifiziert werden. Weiterhin wird dieses Phänomen auf andere feste organische Verbindungen und NMR-aktive Kerne ausgedehnt, um somit die breite Anwendbarkeit dieses Effektes zu demonstrieren.

Ergebnisse

Abb. I.2 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren des Systems von Silicagel 60 und **1** in Abhängigkeit von der Beladung des Adsorbens mit Adsorptiv. Mit abnehmendem Beladungsgrad an organischem Adsorptiv (**1**) beobachtet man einen prozentualen Abfall der Menge an kristalliner Spezies und analog dazu eine Zunahme der adsorbierten Spezies. Ab einem Massengewichtsverhältnis von annähernd 10:1 [Silicagel 60:**1**] wird nur noch das NMR-Signal der adsorbierten Spezies detektiert. Dem Verschwinden des Methylsignals für die kristalline Spezies geht ebenfalls ein Abklingen der Rotationsseitenbanden der quartären Kohlenstoffatome des Adteilchens in ungefähr diesem Einwaagebereich einher. Das Adsorptiv liegt in diesem Beladungsbereich als Adteilchen vollständig adsorbiert auf der Oberfläche des Silicagels vor. Ab einer Grenzkonzentration, die der Monoschichtkapazität entspricht, worauf im Verlauf dieser Arbeit noch genauer eingegangen wird, beobachtet man aufgrund einer vollständigen Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit Adteilchen einen Anstieg des Signals der kristallinen Spezies. Beide Spezies dieses Systems lassen sich bezüglich ihrer chemischen Verschiebung eindeutig differenzieren^o.

^oEine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung beider Spezies vom Massengewichtsverhältnis des Systems Silicagel und **1** wird nicht beobachtet. In diesem Zusammenhang konnte Oepen^[8] für das Adsorptiv 7-Ethoxy-4-methylcumarin eine Tieffeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies mit zunehmendem Beladungsgrad feststellen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde dies für die kristalline Spezies nicht beobachtet. Die Ursache dieses differenzierten Verhaltens der adsorbierten Spezies kann in einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Adteilchen zum Silicagel in der Adsorbatphase liegen, wie sie Snyder et al.^[29 a-b] beschrieb. Beide Substanzen unterscheiden sich deutlich in ihren funktionellen Gruppen. Für aromatische Verbindungen ohne polare funktionelle Gruppen geht man von einer planaren Ausrichtung der Adteilchen parallel zur Silicageloberfläche aus. Dagegen bevorzugen Verbindungen mit polaren funktionellen Gruppen eher eine vertikale Ausrichtung.

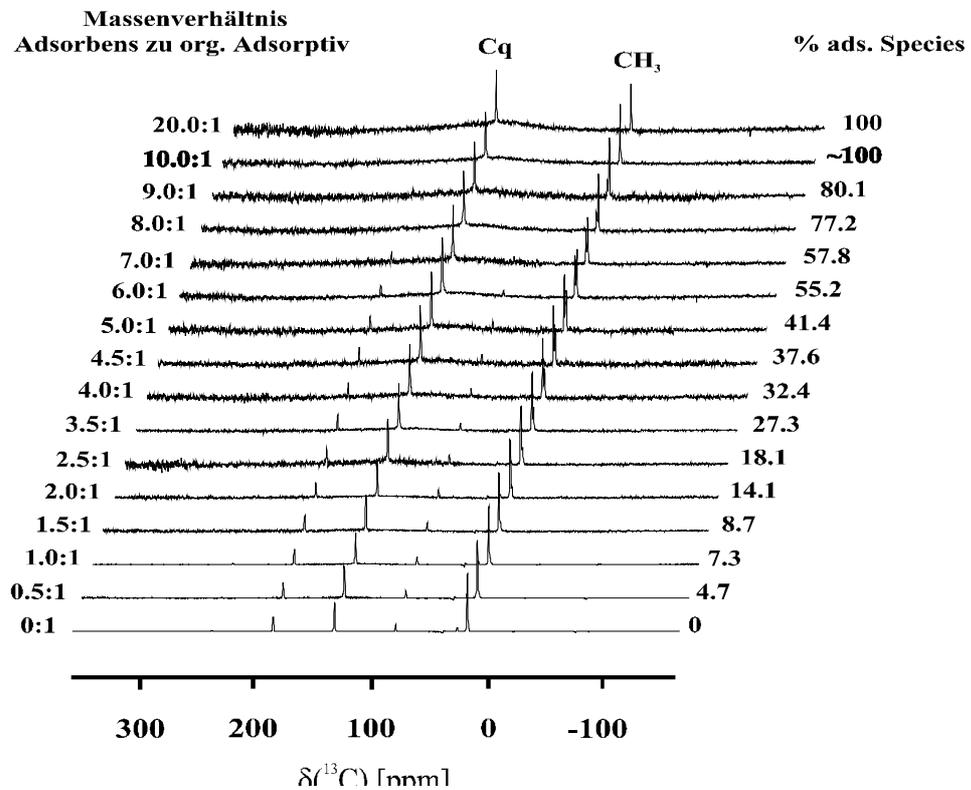
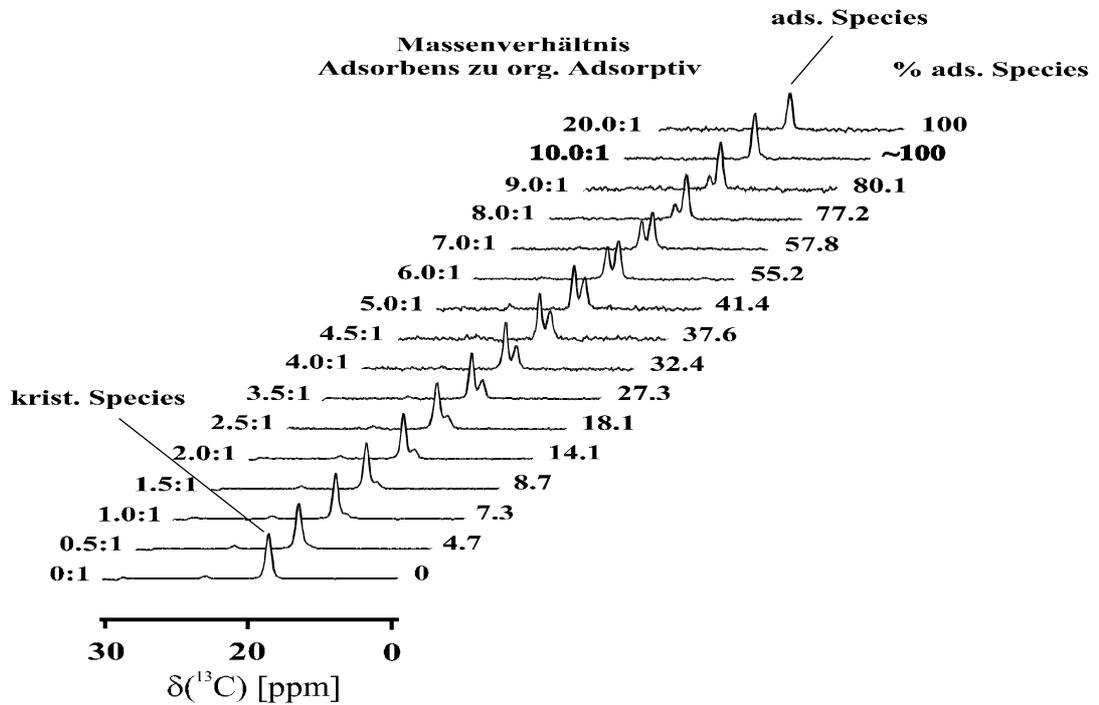


Abb. I.2: 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von **1** auf Silicagel 60 in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Adsorptionstechnik Mörser (Ads.T.: I).

In der folgenden Abb. I.3 und Tab. A.1 (Anhang) sind die Ergebnisse der beiden Adsorptionstechniken des Mörserns und Kugelmahlens gegenübergestellt. Ein Vergleich beider Techniken zeigt, daß etwa ab einem Bereich des Massengewichtsverhältnisses (Silicagel 60:1) von 4.0 bis 3.5:1 der prozentuale Anteil adsorbierter Spezies beim Kugelmahlen bei weiterer Reduktion des Adsorptivanteils erheblich stärker ansteigt. Die Differenz beträgt bis zu 24 %. Unterhalb dieses Massengewichtsverhältnisses von 7.0:1 liegt die Differenz innerhalb der Fehlergrenze (vgl. Abs. I.3).

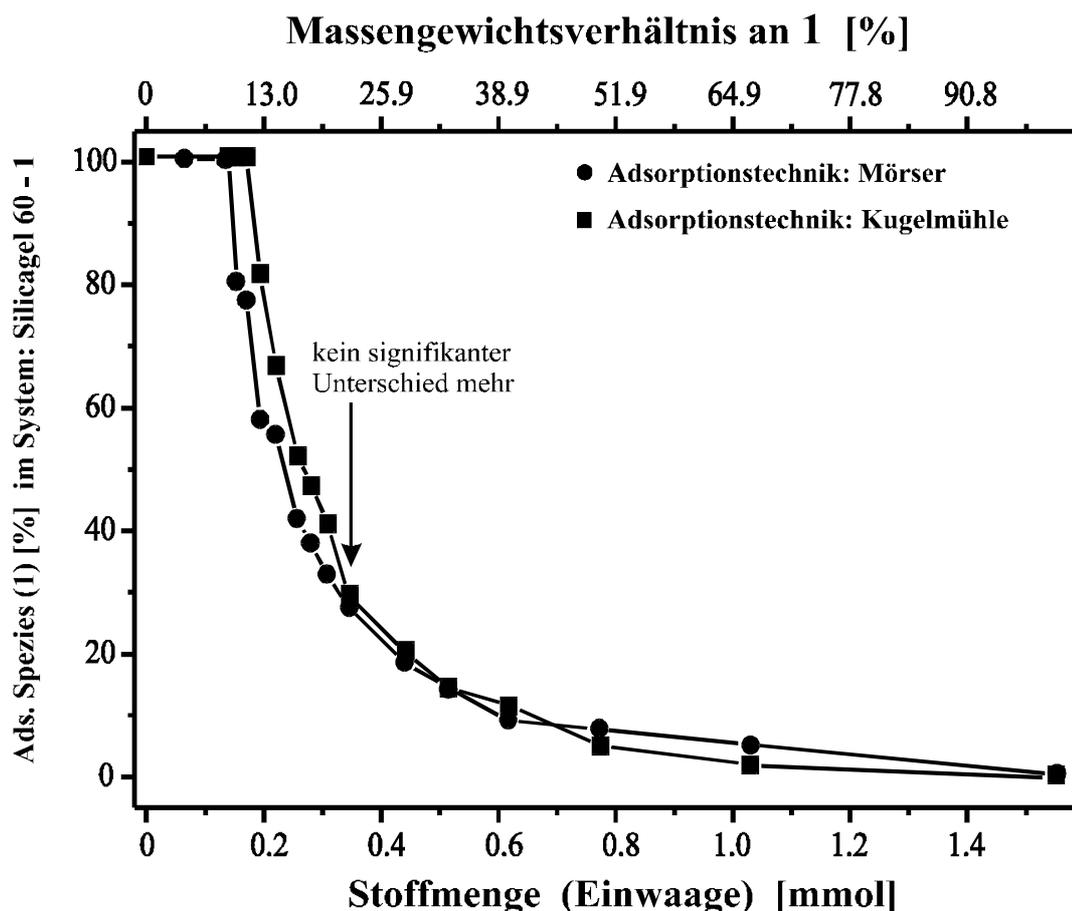


Abb. I.3: Abhängigkeit des prozentualen Anteils an adsorbierter Spezies im System Silicagel 60 - 1 von der eingewogenen Stoffmenge an 1 bezüglich der Adsorptionstechniken des Mörserns und des Kugelmahlens.

Das Adsorptionsverhalten anhand einer Reihe von fluorierten Aromaten wurde in den Arbeiten von v. Fircks^[7] und Francke^[37] diskutiert. Inwieweit sich diese Verbindungen bezüglich einer kernresonanzspektroskopischen Unterscheidung von adsorbierter und kristalliner Spezies eignen, war bisher nicht Gegenstand der Untersuchungen. Nachfolgend wird dies an den NMR-aktiven Kernen ¹⁹F, ²⁹Si und ³¹P erläutert.

^{19}F -MAS-NMR

Der entscheidende Vorteil des ^{19}F -Kerns liegt in der natürlichen Häufigkeit von 100 % und in seiner hohen NMR-Empfindlichkeit. Die in ^1H -MAS-NMR-Spektren auftretenden Signale des physisorbierten Oberflächenwassers und der Silanolgruppen des Silicagels entfallen in den ^{19}F -MAS-NMR-Spektren. Mit dem verwendeten Spektrometer ließen sich keine protonenkoppelten Fluorspektren aufnehmen. Dies hat zur Folge, daß für die kristalline Spezies hohe Linienbreiten detektiert werden, da im Festkörper die effektive dipolare Wechselwirkung zu den Protonen nicht ausgemittelt werden konnte. Wird die Halbwertsbreite als ein Maß für nicht ausgemittelte dipolare Wechselwirkung angesehen, so kann man davon ausgehen, daß die erheblich reduzierte Linienbreite der adsorbierten Spezies aus einer hohen Beweglichkeit der Adteilchen auf dem Adsorbens resultiert^[7]. Abb. I.4 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{19}F -MAS-NMR-Spektren des Systems Silicagel 60 und 1-Fluoranthracen (**2**) in Abhängigkeit von der Beladung des Adsorbens.

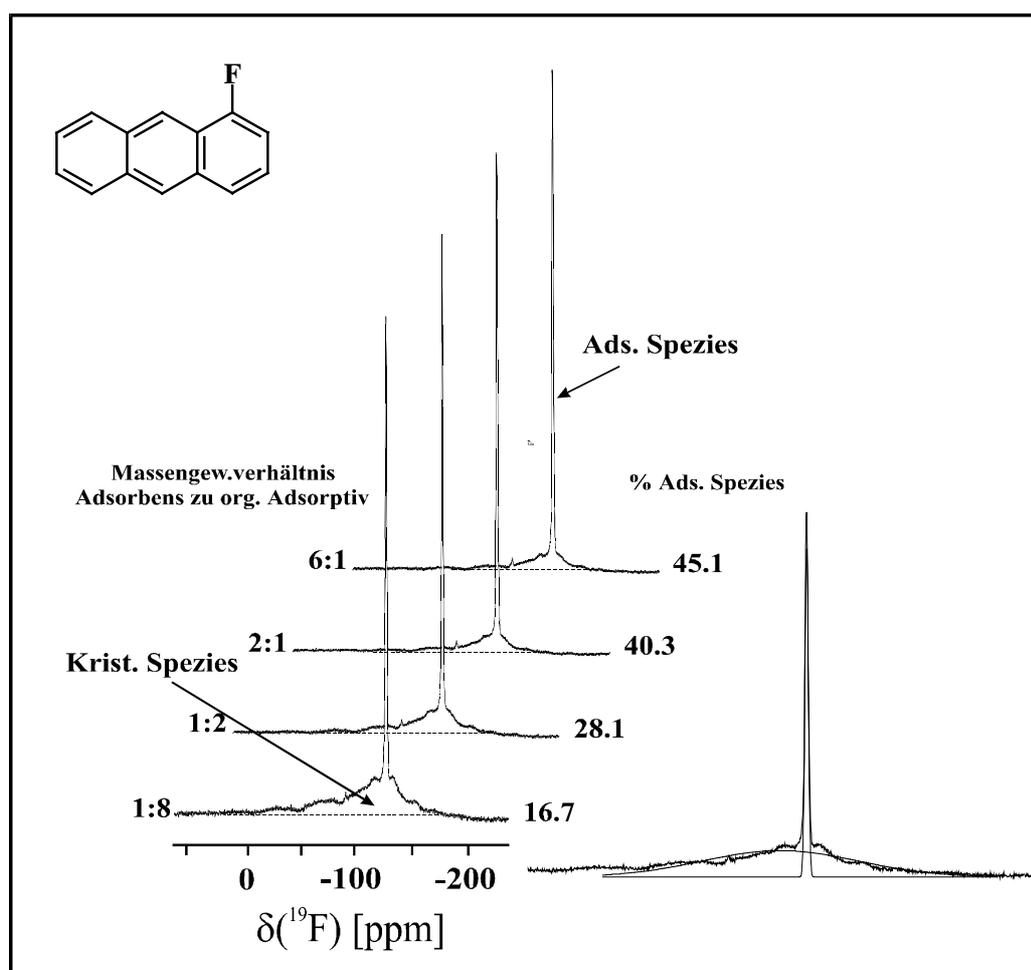
1-Fluoranthracen (2)

Abb. I.4: 282.4 MHz ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **2** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Ads.T.: I., Vergrößerung rechts unten: Gaußlinien-Anpassung.

Mit einem abnehmendem Massengewichtsanteil an **2** beobachtet man einen prozentualen Anstieg der adsorbierten Spezies oder entsprechend dazu eine Abnahme der kristallinen Spezies. Die jeweiligen prozentualen Anteile wurden durch eine Gaußlinien-Anpassung ermittelt.

Die bisherigen Studien^[6, 7] hinsichtlich der Adsorption organischer fester Substanzen auf Silicagelen konzentrierten sich schwerpunktmäßig auf die Kerne ^1H , ^{19}F , ^{13}C und ^{15}N . Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei weitere Spin-1/2 Kerne in die Thematik eingeführt werden. In den folgenden Abb.en I.5 bis I.9 wird dies an den Kernen ^{29}Si und ^{31}P demonstriert.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren

Der ^{29}Si -Kern mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt ein negatives magnetogyrisches Verhältnis von $\gamma = -0.531$ und eine natürliche Häufigkeit von nur 4.7 %. Daher scheint der Kern für die in dieser Arbeit bezüglich der Adsorptionsthematik oft verwendeten sehr geringen Adsorptivkonzentrationen eher ungeeignet zu sein. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde der Siliciumkern bisher hauptsächlich zur Untersuchung der Gerüststruktur anorganischer Adsorbentien eingesetzt, nicht jedoch für Studien an adsorbierten Substanzen auf dem Adsorbens. Vor diesem Hintergrund werden in den nächsten Abbildungen drei Substanzen untersucht, die jeweils Trimethylsilylgruppen enthalten. Abb. I.5 und I.6 zeigen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**3**) und 9-Trimethylsilyl-anthracen (**4**), welche auf Silicagel 60 adsorbiert wurden.

Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**3**)

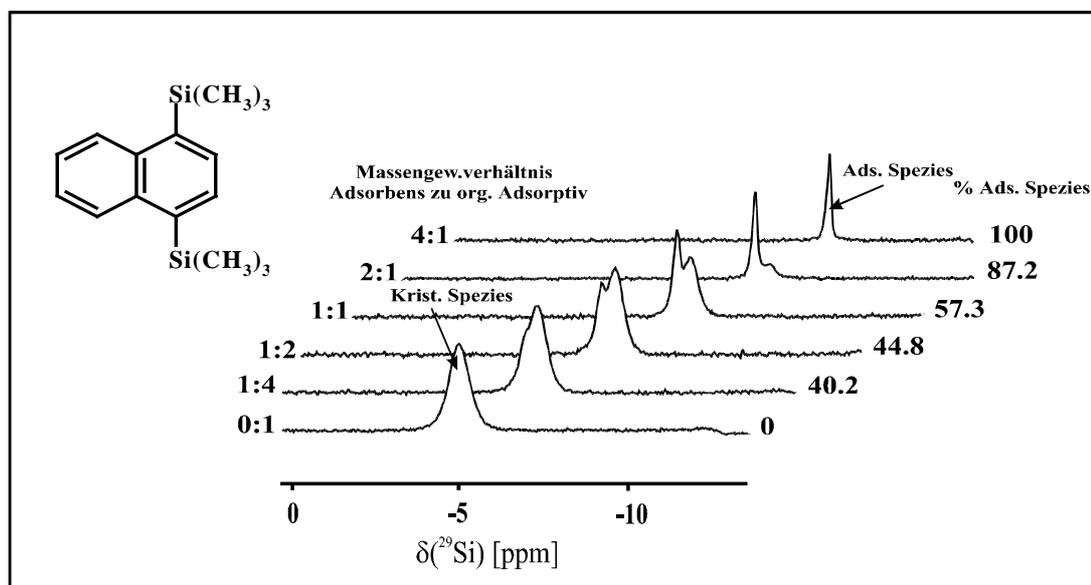


Abb. I.5: 59.62 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **3** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Ads.T.: I; ([0:1]: $\delta = -5.10$ ppm [ads./krist. Spezies], [4:1]: $\delta = -4.70$ ppm [ads./krist. Spezies]).

Die entsprechenden Meßergebnisse und ermittelten kernresonanzspektroskopischen Größen der siliciumorganischen Systeme sind in den Tab. A.2 und A.3 im Anhang zusammenfassend dokumentiert.

9-Trimethylsilyl-octahydroanthracen (**4**)

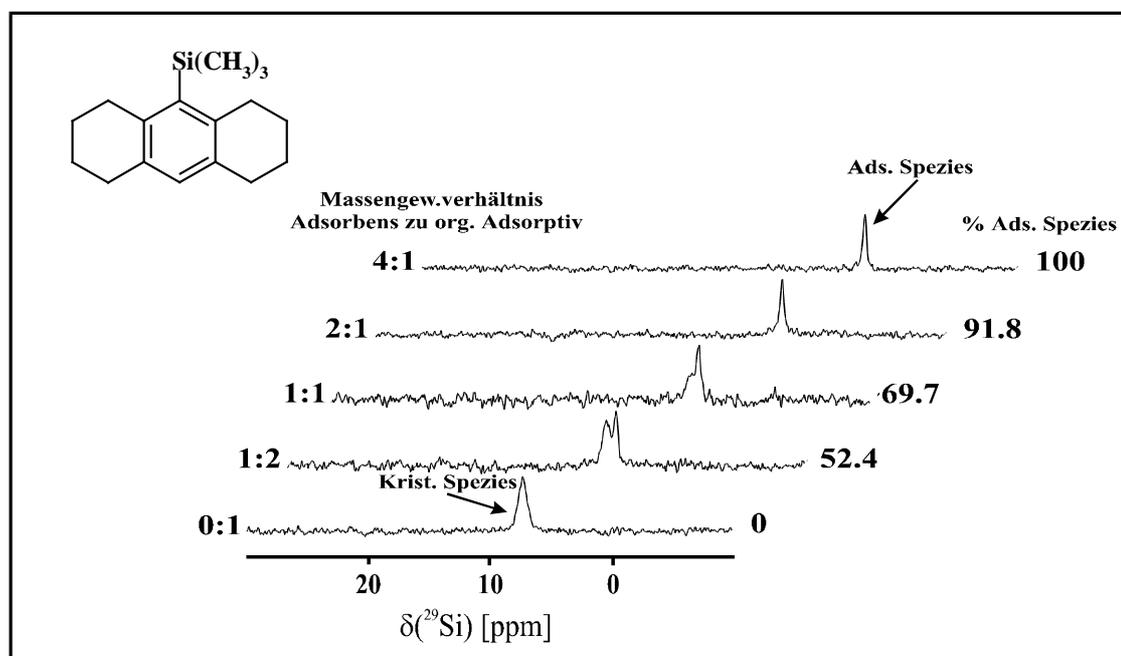


Abb. I.6: 59.62 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **4** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Ads.T.: I; ([0:1]: $\delta = -7.30$ ppm [ads./krist. Spezies], [4:1]: $\delta = 6.56/-$ ppm [ads./krist. Spezies]).

Wie an den vorangegangenen Systemen beobachtet wurde, nimmt auch der prozentuale Anteil der adsorbierten Spezies siliciumorganischer Adsorptive sukzessiv mit Reduktion der Adsorptiveinwaagekonzentration zu. Im Rahmen der Meßgenauigkeit beobachtet man keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebung beider Spezies in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses.

Die Linienbreite zeigt dagegen ein differenzierteres Verhalten. Mit abnehmender Beladung an organischem Adsorptiv wird ein deutlicher Rückgang in der Linienbreite der adsorbierten Spezies beobachtet (**3** = 25.8 Hz (1:4) auf 8.4 Hz (4:1) und **4** = 35.8 Hz (1:2) auf 21.5 Hz (4:1) (Silicagel:Adsorptiv)). Die Ursache der abnehmenden Linienbreite folgt aus einer erhöhten Beweglichkeit der adsorbierten Spezies auf dem Adsorbens. Die Überbeladung des Adsorbens mit Adteilchen und das daraus resultierende Auftreten von kristalliner Spezies führt zu einer Reduktion der Beweglichkeit der adsorbierten Spezies. Die fortschreitende Behinderung der Beweglichkeit wird demnach durch die Erhöhung der Adteilchenkonzentration und der dadurch ansteigende Anteil kristallinen Materials verursacht. Die kristalline Spezies zeigt hingegen keine einheitliche Systematik ihrer kernresonanzspektroskopischen Parameter.

Ein weiteres Beispiel der erfolgreichen kernresonanzspektroskopischen Auflösung siliciumorganischer Adsorptive bezüglich einer Unterscheidung in adsorbierter und kristalliner Spezies demonstriert Abb. I.7.

9-Trimethylsilylanthracen (5)

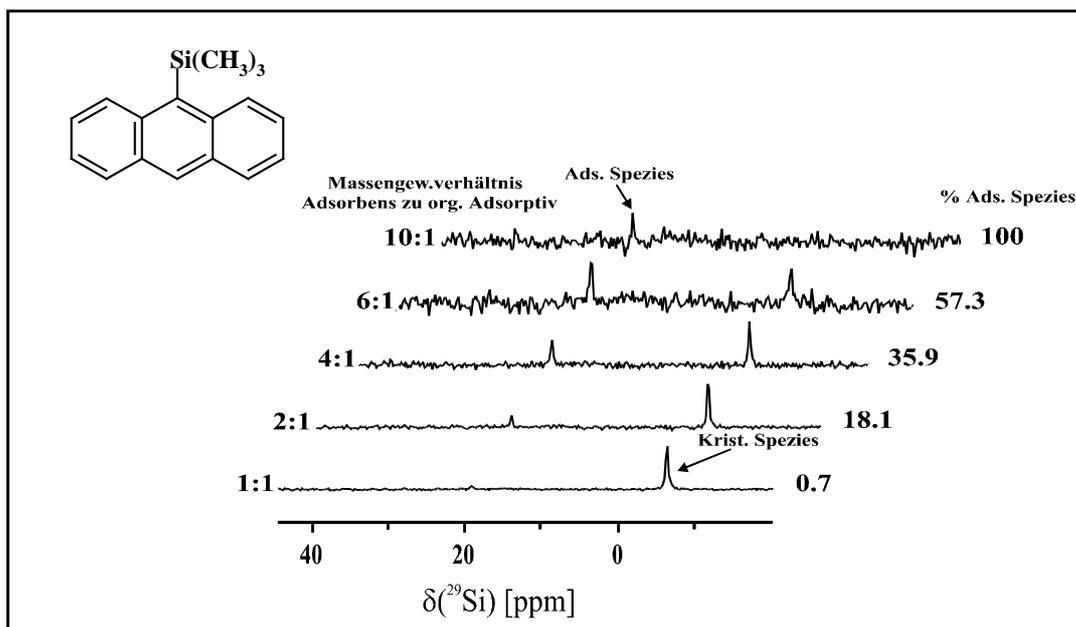


Abb. I.7: 59.62 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **5** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Ads.T.: I; ([1:1]: $\delta = 19.0/ -6.8$ ppm [ads./krist. Spezies], [10:1]: $\delta = 19.7/--$ ppm [ads./krist. Spezies]).

Eine kernresonanzspektroskopische Unterscheidung in kristalliner und adsorbierter Spezies ist auch mit Hilfe des Adsorptivs 9-Trimethylsilylanthracen (**5**) möglich. Die große Differenz in der chemischen Verschiebung beider Spezies ist jedoch bemerkenswert, vergleicht man diese mit der des strukturell ähnlichen Adsorptivs **4** und dessen sehr geringe Differenz in der chemischen Verschiebung. Ein Aspekt, der diesen Effekt hinreichend begründen könnte, liegt in der unterschiedlichen Größe des aromatischen Systems. Nach Synder et al.^[29 a-b] wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen organischem Adsorptiv und den Silanolgruppen des Adsorbens auch von der Größe des aromatischen Systems beeinflusst. Je größer das aromatische System ist, desto stärker kann sich ein derartiger Kontakt zur Adsorbensoberfläche ausbilden. Dieser interessante Aspekt, der Wechselwirkungsstärke von organischen Adteilchen mit der Adsorbensoberfläche und der Beobachtung der chemischen Verschiebungsdifferenz als eine Funktion der Größe des aromatischen Systems, kann die Grundlage weiterer interessanter Festkörper-NMR-spektroskopischer Studien an entsprechenden Systemen bilden. Generell hat dieser Aspekt bisher in der Literatur kaum Beachtung gefunden. Zum Abschluß dieses Abschnittes werden die beobachteten Phänomene auf den Kern des Phosphors ausgedehnt.

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren

Der ^{31}P -Kern mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt die natürliche Häufigkeit von 100 %. Dies macht den Kern vor dem Hintergrund der oft sehr geringen Einwaagekonzentrationen für derartige Studien sehr attraktiv. Die teilweise sehr langen Relaxationszeiten dieses Kernes im Festkörper wirkt sich dagegen auch in den verwendeten Systemen nachteilig auf die Meßzeit aus, da zur Ermittlung des Verhältnisses beider Spezies die Relaxationszeit der kristallinen

Spezies berücksichtigt werden muß. Dennoch soll dieser Kern in die Studien mit einbezogen werden, um eine möglichst breite Anwendbarkeit des „Adsorptionseffektes“ auf unterschiedliche kernresonanzaktive Kerne aufzuzeigen.

Triphenylphosphin (6)

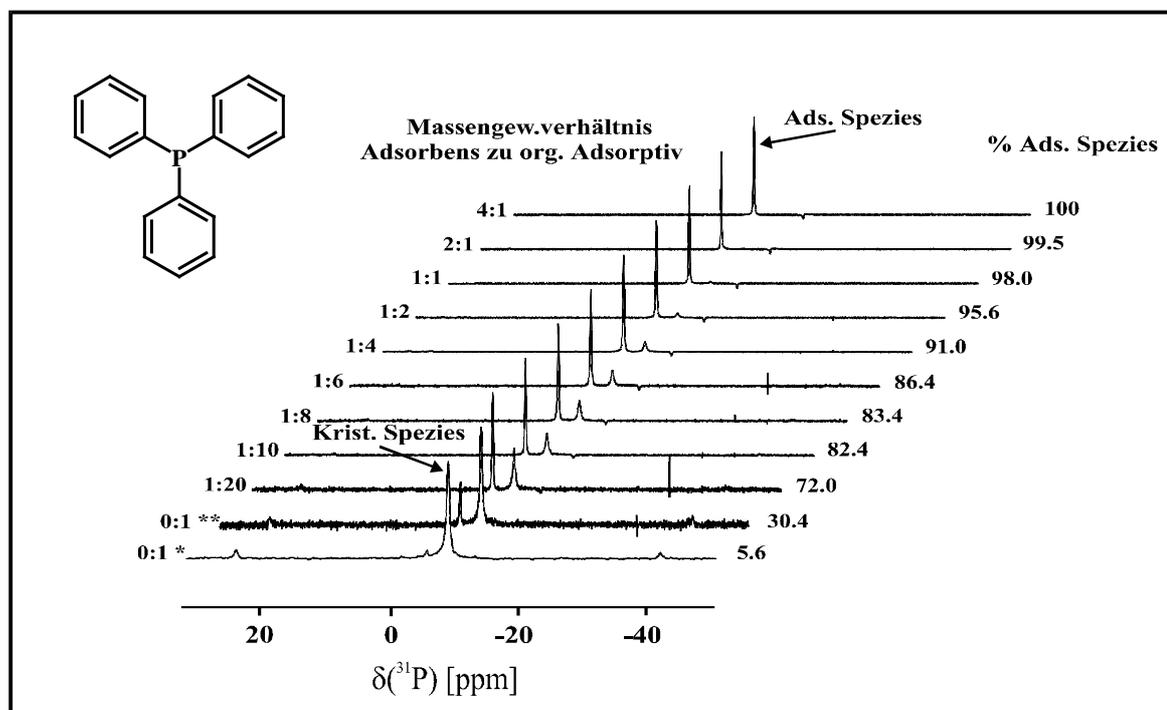


Abb. I.8: 121.44 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **6** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, *keine mechanische Behandlung, **mechanische Behandlung (Ads.T.: I) des Festkörpers; ([0:1]*: $\delta = -6.14/-9.48$ ppm [ads./krist. Spezies], [4:1]: $\delta = -6.12/--$ ppm [ads./krist. Spezies]).

Ein zunehmender Gehalt des Adsorbens führt analog zu den diskutierten Systemen zu einer prozentualen Zunahme der Menge an adsorbierter Spezies des Triphenylphosphins (**6**). Auffällig ist, daß im Falle von **6** bei einem Massengewichtsverhältnis von 4:1 (Adsorbens:Adsorptiv), dieses bereits vollständig adsorbiert vorliegt, wohingegen Tris(p-tolyl)phosphin (**7**) noch kristalline Anteile der Spezies zeigt (vgl. Abb. I.9). Beide strukturell ähnlichen Phosphorverbindungen unterscheiden sich vor allem in ihren Schmelzpunkten. Adsorptiv **6** zeigt gegenüber **7** mit 75 bis 78 °C (**7**: 145 bis 147 °C) den sehr viel niedrigeren Schmelzbereich beider Adsorptive. Dies unterstützt die Vermutung, daß organische Adsorptive mit niedrigem Schmelzbereich, sich sehr viel effektiver auf die Silicageloberfläche adsorbieren lassen, so daß der Anteil an adsorbierter Spezies bereits bei einem geringeren Einwaageverhältnis an Adsorptiv höhere Werte erreicht.

Tris(p-tolyl)-phosphin (7)

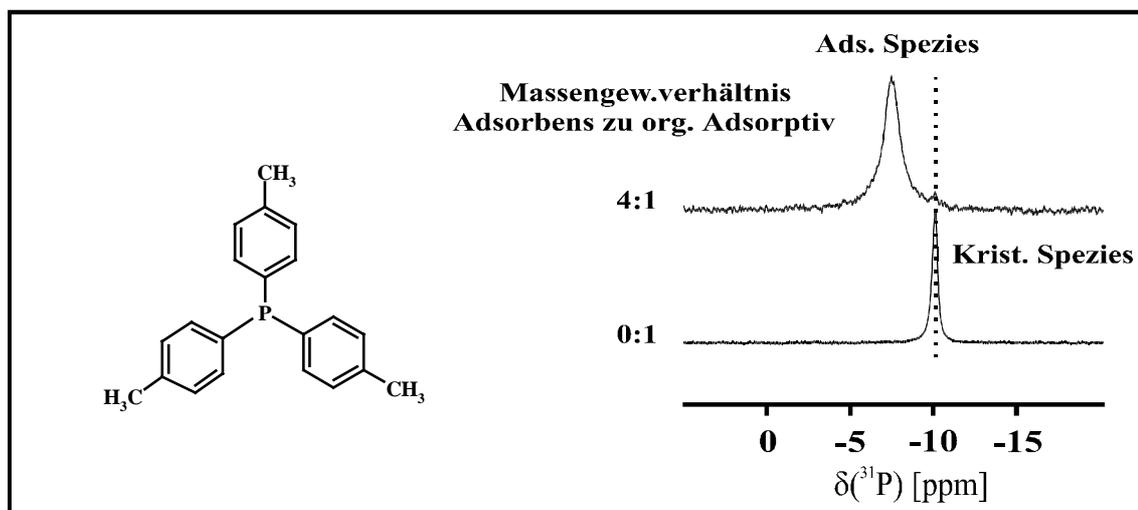


Abb. I.9: 121.44 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **7** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses, Ads.T.: I., Ads. Spezies: $\delta = -7.6$ ppm, Krist. Spezies: $\delta = -10.2$ ppm.

Bezüglich der physikalischen Größe des Dipolmoments wird ebenfalls ein Unterschied hinsichtlich beider Adsorptive festgestellt. Mit 1.92 (25 °C/Cyclohexan)^[38] zeigt **7** ein höheres Dipolmoment als **6** mit 1.48 (25 °C/Cyclohexan)^[39]. Nach Snyder et al.^[29 a-b] sollte ein höheres Dipolmoment des Adsorptivs zu einer effektiveren Adsorption auf der Silicageloberfläche führen. Obwohl **6** ein geringeres Dipolmoment aufweist, wird im Vergleich zum Adsorptiv **7** aber ein höherer Anteil an adsorbierter Spezies beobachtet. Diese Beobachtung unterstützt die Aussage, daß bezüglich beider Phosphorsysteme der Schmelzpunkt eine entscheidende Rolle bei der Adsorption zukommt. In Tab. A.4 (Anhang) sind die kernresonanzspektroskopischen Werte für **6** zusammenfassend dargestellt.

Ein weiterer und neuer Aspekt, der bisher in den vorangegangenen Systemen nicht berücksichtigt und diskutiert wurde, soll hier kurz erwähnt werden. Das Adsorptiv **6** zeigt ein interessantes Phänomen, das mehr Klarheit über den Einfluß des Schmelzpunktes auf das Adsorptionsverhalten organischer Adsorptive geben könnte. Wird die Reinsubstanz **6** fünf Minuten intensiv in einem Achatmörser gemahlen, so beobachtet man im anschließenden ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum bereits ein sehr deutliches Signal, das mit $\delta = -6.2$ ppm der adsorbierten Spezies ähnelt. Der relativ niedrige Schmelzpunkt des Adsorptivs könnte die Ursache dafür sein, daß während des mechanischen Vorganges bereits Teile der bulk-Form eine Art kalten Schmelzfluß erfahren, so daß man zwei unterschiedliche Spezies im NMR-Spektrum beobachtet. Signifikante Änderungen in der chemischen Verschiebung beider Spezies werden auch am System Silicagel 60 (K60)/**6** nicht beobachtet. Die konstante chemische Verschiebung in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses ist Ausdruck einer effektiven Abschirmung des Phosphorkerns durch die Benzylgruppen, so daß die Silicageloberfläche keinen starken Einfluß auf den Phosphorkern ausüben kann. In der Linienbreite ergibt sich für die adsorbierte Spezies eine deutliche Abnahme mit zunehmendem Adsorbensgehalt, was die in den vorangegangenen Abschnitten aufgestellten Thesen untermauert (**6** = 31.3 Hz [0:1] auf 20.1 Hz [4:1] [Silicagel:Adsorptiv]). Die kristalline Spezies zeigt kein derartiges Verhalten.

Das Auftreten von adsorbierter und kristalliner Spezies in einem jeweils vom System abhängigen spezifischen Massengewichtsverhältnis des Adsorptivs konnte erfolgreich an einer Reihe von Substanzen beobachtet werden. Dieses Phänomen konnte erstmalig auch an NMR-aktiven Kernen wie ^{29}Si und ^{31}P ausgedehnt werden. Für weitergehende Untersuchungen ist der ^{13}C -Kern (Modellverbindung: Hexamethylbenzol (**1**)) jedoch geeigneter, da zum einen die Ermittlung der jeweiligen Anteile der einzelnen Spezies durch eine bessere Signaltrennung exakter vorgenommen werden kann. Zum anderen eignet sich **1** insbesondere auch deshalb, da hier ein sinnvoller Kompromiß von aufzuwendender Meßzeit pro Experiment zur Ergebnisermittlung der einzelnen Spezies erreicht wird. Aufgrund der in den Reihenuntersuchungen oft notwendigen hohen Anzahl an NMR-Experimenten, eignen sich die ^{29}Si - und ^{31}P -Kerne für die in den folgenden Abschnitten untersuchten Aspekte weniger gut. Grundsätzlich kann nach den vorliegenden Ergebnissen auch für andere NMR-aktive Kerne, wie beispielsweise ^{15}N , ^{119}Sn und ^{77}Se , das auftretende Phänomen zweier unterschiedlicher Spezies erwartet werden. Nachdem für die weiteren Untersuchungen eine geeignete Modellsubstanz gefunden wurde, wird im folgenden Abschnitt die Adsorptionstechnik standardisiert und optimiert.

I.3 Vergleich unterschiedlicher Adsorptionstechniken

Im Vergleich zu den nur schlecht kontrollierbaren Adsorptionsparametern des Mörsers, zeichnet sich die Kugelmühle durch eine Reihe von Vorteilen aus. Mit Hilfe dieser Adsorptionstechnik lassen sich die Parameter der Probenpräparation vereinheitlichen. Der sogenannte menschliche Faktor wird somit weitgehend eliminiert. Entsprechend sollten sich diese Aspekte auch in einer verbesserten Reproduzierbarkeit widerspiegeln. Weiterhin läßt die Technik ein intensiveres Vermischen von Adsorbens und Adsorptiv erwarten. Ergänzend zu den mechanischen Adsorptionstechniken wird die Reproduzierbarkeit auch am Adsorptionsverfahren der Adsorption aus Lösung untersucht, da Aguilar-Parilla et al.^[40] insbesondere für diese Adsorptionstechnik eine bessere Verteilung der organischen Substanz auf dem Adsorbens vermutete. Im Rahmen dieser Arbeit werden die untersuchten Adsorptionstechniken in vier verschiedene Techniken eingeteilt.

Adsorptionstechnik I:	Mörser
Adsorptionstechnik II:	Kugelmühle
Adsorptionstechnik III:	Adsorption aus Lösung
Adsorptionstechnik IV:	Adsorption aus der Schmelze

Auf die Präparationsweise der einzelnen Adsorptionstechniken wird detailliert im experimentellen Teil dieser Arbeit unter Abs. 4.4.1 eingegangen werden.

Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der einzelnen Adsorptionstechniken konzentrierten sich auf die Adsorptionstechniken I bis III, wobei die Adsorptionstechniken I und II den Schwerpunkt bildeten. Aufgrund der Vergleichbarkeit wurden für alle Adsorptionstechniken dieselben Einwaageverhältnisse und NMR-Meßbedingungen gewählt. Eine Beurteilung

der Reproduzierbarkeit der jeweiligen Adsorptionstechnik geschah über einen Vergleich der Q-Werte. Hierbei wurde der Q-Wert aus der Bildung des Quotienten der integralen Signalintensität von kristalliner zu adsorbierter Spezies ermittelt. Die Bestimmung der Signalintensitäten der einzelnen Spezies erfolgte über eine Lorentzlinien-Anpassung. Die Bildung des Q-Mittelwertes für die Adsorptionstechniken I und II wurde jeweils aus einer Meßreihe von zehn NMR-Experimenten gleichen Parametersatzes vorgenommen. Bezüglich der Adsorptionstechnik III bildeten fünf NMR-Experimente die Basis des Q-Mittelwertes. Für jedes Experiment wurde eine neue Probe unter den jeweils gleichen Bedingungen präpariert. Abb. I.10 zeigt die einzelnen Adsorptionstechniken hinsichtlich ihrer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren und Tab. A.5 im Anhang.

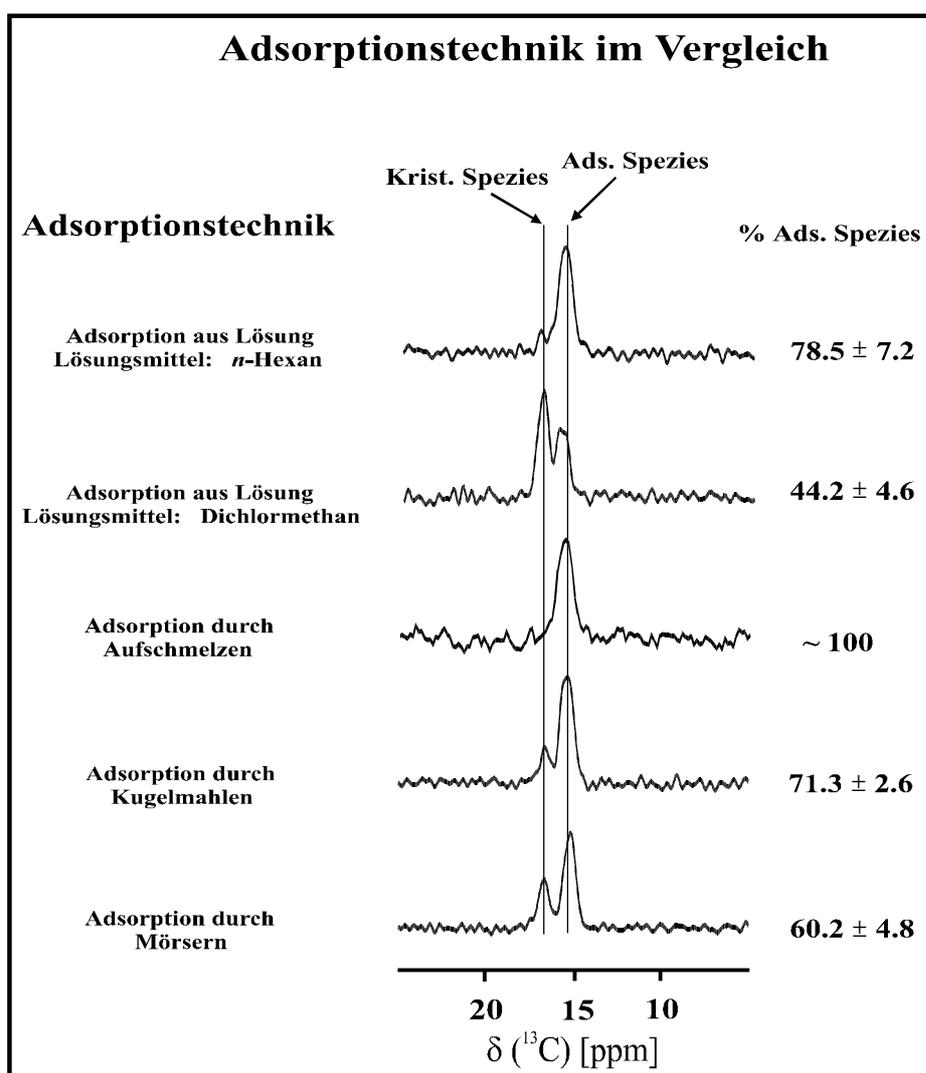


Abb. I.10: 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **1** [6:1] in Abhängigkeit der Adsorptionstechnik, Einwaagemenge von 35.7 mg an **1**.

Die Tab. I.1 faßt die entsprechenden Ergebnisse der einzelnen Adsorptionstechniken zusammen.

Tab. I.1: Quotient (Q) aus der integralen Signalintensität des Methylsignals der kristallinen und adsorbierten Spezies im System Silicagel 60 und 1.

System	Q-Mittelwert	Q-Standardabweichung	max. Q-Wert % ads. Spezies Stoffmenge*10 ⁻⁴ /mol*	min. Q-Wert % ads. Spezies Stoffmenge*10 ⁻⁴ /mol*
Adsorptionstechnik I: Mörser	0.637	0.114	0.89 54.2 1.14	0.48 67.5 1.41
Adsorptionstechnik II: Kugelmühle	0.416	0.059	0.49 66.9 1.40	0.32 76.0 1.60
Adsorptionstechnik III: Adsorption aus Lösung LM.: Dichlormethan	1.284	0.233	1.60 38.4 0.81	0.95 49.8 1.05
Adsorptionstechnik III: Adsorption aus Lösung LM.: n-Hexan	0.284	0.123	0.47 67.8 1.42	0.16 86.3 1.81

*Bezogen auf 200mg Einwaage [6:1].

Unter den *mechanischen Adsorptionsverfahren* zeichnet sich die Adsorptionstechnik II (*Kugelmühle*) durch eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus. Der prozentuale Anteil adsorbierter Spezies fällt im Durchschnitt um annähernd 10 % höher aus. Die Adsorptionswerte beziehen sich dabei jeweils auf eine einheitliche Parametereinstellung der Kugelmühle (Mahlzeit: $t = 5$ min, Mahlgeschwindigkeit: $G = 50$ Hz). Eine generell geringere Reproduzierbarkeit und starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel wird für die Adsorptionstechnik III (*Adsorption aus Lösung*) beobachtet. Die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittel führt zu einem deutlich höheren Anteil an adsorbierter Spezies. Ein entscheidender Nachteil dieser Adsorptionstechnik liegt in der zeitaufwendigen und meist unzureichenden Lösungsmittelentfernung vom Adsorbens. Unter gleichen Einwaageverhältnissen wird mit der Adsorptionstechnik IV (*Aufschmelzen*) ein annähernd 100 prozentiger Anteil an adsorbierter Spezies erreicht. Dies ist eine Folge des effektiveren Adsorptionsprozesses dieser Technik, dem ein längerer Zeitraum zur Verfügung steht. Dabei wird das organische Adsorptiv aufgeschmolzen, so daß es in das Porensystem hineinfließen kann. Dennoch eignet sich die Adsorptionstechnik IV aufgrund ihrer zeitaufwendigen Präparationsweise (vgl. Abs. 4.4.1) insbesondere nicht für Reihenuntersuchungen, wie sie in dieser Arbeit häufig durchgeführt wurden. Daher stellt die Adsorptionstechnik des Kugelmahlens die Methode der Wahl dar. Sie vereint neben einer guten Reproduzierbarkeit und einem hohen Anteil an adsorbierter Spezies vorallem auch einen minimalen Arbeits- und Zeitaufwand. Eine Auflistung von Vor- und Nachteilen der untersuchten Adsorptionstechniken ist in Tab. I.2 dargestellt.

Tab. I.2: Vergleich der einzelnen Adsorptionstechniken hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile.

Adsorptionstechnik	Vorteile	Nachteile
Adsorptionstechnik I Mörser	<ul style="list-style-type: none"> - Geringer Zeitaufwand - Einfache Handhabung - Einfachere Möglichkeit der Untersuchung ausgeheizter Silicagele. 	<ul style="list-style-type: none"> - Geringe Reproduzierbarkeit (Adsorptionsparameter nicht reproduzierbar)
Adsorptionstechnik II Kugelmühle	<ul style="list-style-type: none"> - Geringer Zeitaufwand - Hohe Reproduzierbarkeit - Variable Adsorptionsparameter (Mahlzeit und Mahlgeschwindigkeit) 	<ul style="list-style-type: none"> - Aufwendigere Handhabung als Adsorptionstechnik I.
Adsorptionstechnik III Adsorption aus Lösung	<ul style="list-style-type: none"> - Hoher Anteil an adsorbierter Spezies möglich, im Vergleich zur Technik I und II, bei vergleichbaren Bedingungen. - Starke Lösungsmittelabhängigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Zeitaufwendig - Geringe Reproduzierbarkeit - Adsorptionsergebnis stark abhängig von der Wahl des Lösungsmittels. - Entfernung des Lösungsmittels problematisch und zeitaufwendig.
Adsorptionstechnik IV Aufschmelzen	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatur als Adsorptionsparameter einstellbar. - Hoher Beladungsgrad erreichbar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Zeitaufwendig

Nach dem anhand der vorliegenden Ergebnisse ein Adsorptionsverfahren (Kugelmühle) zur Verfügung steht, daß sich im Vergleich zur Methode des Mörsers durch eine höhere Reproduzierbarkeit und einer besseren Kontrolle der Adsorptionsparameter auszeichnet, wird im folgenden Abschnitt die Abhängigkeit des Adsorptionsprozesses von einer Vielzahl von Parametern diskutiert.

Bevor die Adsorptionsparameter einzeln diskutiert werden, muß vorher kurz auf den relativen Fehler der kernresonanzspektroskopischen Größen wie der chemischen Verschiebung und der Linienbreite eingegangen werden, die aus den Reihenuntersuchungen dieses Abschnitts ermittelt wurden. Aufgrund der Tatsache, daß die Adsorptionstechniken I und II in den nachfolgenden Abschnitten die ausschließlich zur Anwendung gekommenen Adsorptionsverfahren darstellen, werden diese in der Tab. I.3 ausschließlich erwähnt.

Tab. I.3: Relativer Fehler der chemischen Verschiebung und der Linienbreite des Systems Silicagel 60 und 1 [6:1].

Adsorptionstechnik	I		II	
	ads. Spezies	krist. Spezies	ads. Spezies	krist. Spezies
Chemische Verschiebung [ppm]	± 0.03	± 0.03	± 0.04	± 0.06
Linienbreite [Hz]	± 2.44	± 2.67	± 11.2	± 5.03

Bezüglich der chemischen Verschiebung ergab sich unabhängig von der Adsorptionstechnik für beide Spezies ein relativer Fehlerbereich von $\delta \approx 0.03$ bis 0.06 ppm. Für die Linienbreite wurde ein relativer Fehlerbereich von $\nu_{1/2} \approx 2$ bis 11 Hz bestimmt.

I.4 Einfluß von Parametern auf die Adsorptionseigenschaften organischer Adsorptive auf Silicagel

In den Festkörper-NMR-Studien von Ebener^[6] stand die Adsorptionstechnik des Mörserns als die zentrale Methode zur Adsorption fester organischer Verbindungen auf mesoporöse Adsorbentien im Mittelpunkt. Hierbei wurde der Einfluß der Material- und Moleküleigenschaften auf die Festkörper-MAS-NMR-Spektren adsorbierter Moleküle diskutiert. Die Untersuchungen konzentrierten sich vor allem auf die Parameter der Korngröße, der Porengröße und des physisorbierten Wasseranteils des Adsorbens, sowie der Molekülgröße und des Schmelzpunktes der Adsorptive.

Durch eine Kombination aus Stickstoff-Physisorptions- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen konnte nachgewiesen werden, daß die Adsorptionstechnik des Verreibens mit Hilfe des Mörsers keine homogene Verteilung des Adsorptivs auf dem Adsorbens erzeugt^[8]. Insbesondere dieser Aspekt machte es zwingend notwendig, verschiedene Ansatzpunkte aus den Arbeiten von Ebener^[6], v. Fircks^[7] und Oepen^[8], vor allem vor dem Hintergrund der Einführung der Kugelmühle als Adsorptionstechnik, weiterführend zu diskutieren. Um das System von Adsorbens und Adsorptiv möglichst einfach zu halten und eine hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit herzustellen, wurde für den Großteil der Messungen **1** als Adsorptiv eingesetzt. Adsorptive, die unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten, wurden im Gegensatz zu Ebener^[6] nur verwendet, wenn es die Fragestellung zuließ. Nach Snyder et al.^[29 a-b] weisen derartige Adsorptive gegenüber dem Adsorbens Silicagel ein sehr unterschiedliches Wechselwirkungsverhalten auf, so daß dessen Einsatz zur Untersuchung von Adsorptionsparametern als nicht geeignet erscheint.

Mit Einführung der Kugelmühle als eine weitere Adsorptionstechnik zur Untersuchung derartiger Systeme, stellt sich nun die Frage, inwieweit deren Parameter die Adsorption beeinflussen und mit welchem Ausmaß sie dies tun. Im folgenden Abschnitt wird diese Fragestellung aufgegriffen und erläutert.

I.4.1 Parameter der Kugelmühle

Nach Aguilar-Parilla et al.^[40] handelt es sich bei den Adsorptionsprozessen dieser Art um einen, im Vergleich zur langsameren Oberflächendiffusion, sehr schnellen Verteilungsprozeß des organischen Festkörpers auf dem mesoporösen Adsorbens. Daher kommt den Adsorptionsbedingungen eine besondere Bedeutung zu. Die wichtigsten Parameter mit denen man die Effektivität der Adsorption mittels Kugelmahlen beeinflussen kann, sind einerseits die Oszillationszeit und die Oszillationsgeschwindigkeit, andererseits die Einwaagemenge von Adsorbens und Adsorptiv. Zur Einführung einer standardisierten Adsorptionstechnik mechanischer Art, ist die Kenntnis des Einflusses der Adsorptionsparameter der Kugelmühle auf das Adsorptionsverhalten organischer Verbindungen daher notwendig.

Ergebnisse

Abb. I.11 bis I.13 zeigen den Einfluß der Oszillationszeit, der Oszillationsgeschwindigkeit der Kugelmühle und des Einwaagevolumens auf das Adsorptionsverhalten, charakterisiert durch

den prozentualen Anteil an adsorbierter Spezies und der adsorbierten Stoffmenge pro Flächeneinheit (m^2) des Adsorbens.

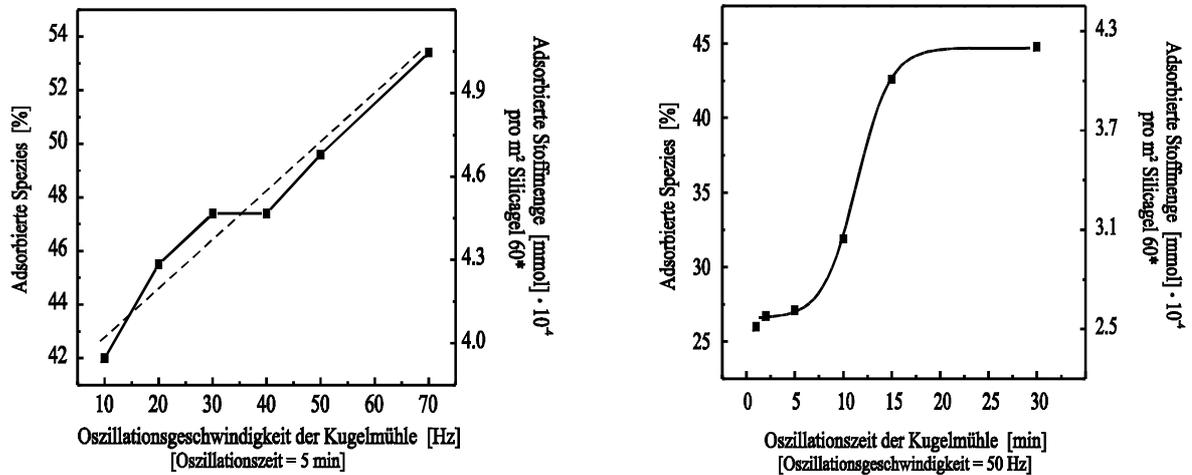


Abb. I.11, I.12: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m^2 Adsorbens im System Silicagel 60 - **1** [4:1] in Abhängigkeit von der Oszillationszeit, Oszillationsgeschwindigkeit, * Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Wie in Abb. I.11 illustriert, wird mit zunehmender Oszillationsgeschwindigkeit (G) ein annähernd linearer Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies beobachtet. Eine Zunahme dieses Parameters von $G = 60$ Hz äußert sich in einem Anstieg der adsorbierten Spezies um etwa 11 %. Bezüglich der Oszillationszeit (t) beobachtet man eine stärkere Zunahme an adsorbierter Spezies und eine nichtlineare Abhängigkeit, die im Zeitintervall von $t \approx 5$ bis 15 min zu einem deutlichen Anstieg der adsorbierten Spezies von ungefähr 20 % führt (vgl. Abb. I.12). Ab einer Oszillationszeit von $t \approx 20$ min nähert sich der Kurvenverlauf einem Grenzwert von 45 % adsorbierter Spezies an. Während die Oszillationsgeschwindigkeit und -zeit jeweils zu einem Anstieg der adsorbierten Spezies führt, weicht das Verhalten der adsorbierten Spezies in Abhängigkeit zum Gesamteinwaagevolumen deutlich ab. Man erkennt in Abb. I.13, daß der prozentuale Anteil an adsorbierter Spezies im Einwaagebereich von 0.4 bis 0.6 g ein Maximum durchläuft. Dieser Bereich stellt somit das günstigste Verhältnis von Mahlgut und Mahlkörper (Achatkugel und Kugelmühlengefäß) dar, um einen möglichst hohen Anteil an adsorbierter Spezies zu erhalten. Die maximale Differenz an adsorbierter Spezies beträgt dabei bis zu 30 %. Der Einwaagebereich II. zeigt einen maximal erreichbaren prozentualen Anteil an adsorbierter Spezies in diesem System von etwa 76 %. Hier wird ein optimales Verhältnis des Mahlgutvolumens zum Restvolumen des Kugelmühlengefäßes erreicht, welches für den mechanischen Adsorptionsvorgang von großer Bedeutung ist. Eine Verringerung des Restvolumens (Einwaagebereich III.) führt zu einer deutlichen Abnahme an adsorbierter Spezies. Grund hierfür könnte ein ungenügender Kontakt zwischen Mahlgut und Mahlkörper (Mahlkugeln und Gefäßwand) sein, da bei hohem Mahlgutvolumen die Kugeln im Mahlgut „schwimmen“. Die Stoßhäufigkeit der Mahl­kugeln zueinander wird derart verringert, daß ein effektives Vermahlen des Adsorbens mit dem Adsorptiv nicht mehr stattfindet.

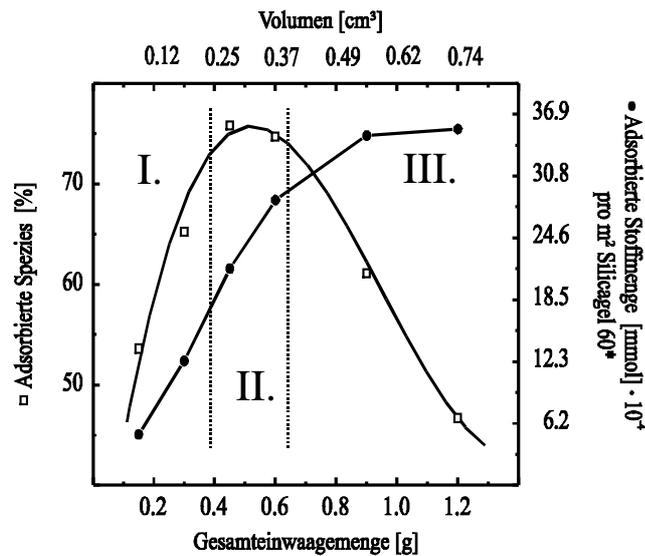


Abb. I.13: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m² Adsorbens im System Silicagel 60 - 1 [2:1] in Abhängigkeit vom Einwaagevolumen, *Bezogen auf 1g Silicagel 60, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Mit einer Raumauffüllung des Kugelmühlengefäßes von etwa 7 bis 9 %, was hier einer Gesamteinwaage von 0.45 bis 0.60 g entspricht, wird bezüglich der Adsorptionseffektivität dieses Systems ein optimales Ergebnis erzielt. Die entsprechenden Werte faßt Tab. A.6 im Anhang zusammen. Zu beachten gilt es, daß die ermittelten Werte für die Abmessungen dieses Kugelmühlengefäßes, wie sie im experimentellen Teil unter Abs. 4.4.1.2 aufgeführt sind, und dem verwendeten Einwaageverhältnis von 2:1 [Silicagel:Adsorptiv] gelten.

Standardisierte Adsorptionsparameter

Das Ziel einer standardisierten Adsorptionstechnik ist durch die Kenntnis der jeweiligen Adsorptionsparameter erreicht worden. Für die weiteren Untersuchungen in diesem Abschnitt wurde die Kugelmühle (Adsorptionstechnik II) eingesetzt.

Als optimale Parameter für die Adsorptionstechnik der Kugelmühle erwiesen sich:

Oszillationszeit:	5 min
Oszillationsgeschwindigkeit:	50 Hz
Gesamteinwaagevolumen:	0.2 bis 0.3 g

Sofern in den einzelnen Abschnitten nicht anders erwähnt, stellen dies die standardisierten Adsorptionsparameter für die weiteren Studien an Adsorptionsphänomenen in dieser Arbeit dar.

I.4.2 Einfluß der Rotationsfrequenz

NMR-Experimente werden häufig bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen durchgeführt. In ihren Arbeiten zur Temperaturkalibrierung von CP/MAS-NMR-Proben konnten Ridell et al.^[41] zeigen, daß eine Erhöhung der Rotationsfrequenz zu einer Erwärmung der Probensubstanz im Rotor führt. Inwiefern der Einfluß der Rotationsfrequenz sich auf den prozentualen Anteil der adsorbierten Spezies auswirkt, soll im Verlauf dieses Abschnittes erläutert werden.

Ergebnisse

In Abb. I.14 ist der Einfluß der Rotationsfrequenz auf das Adsorptionsverhalten, das durch den prozentualen Anteil der adsorbierten Spezies beschrieben wird, illustriert. Die NMR-Experimente wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt.

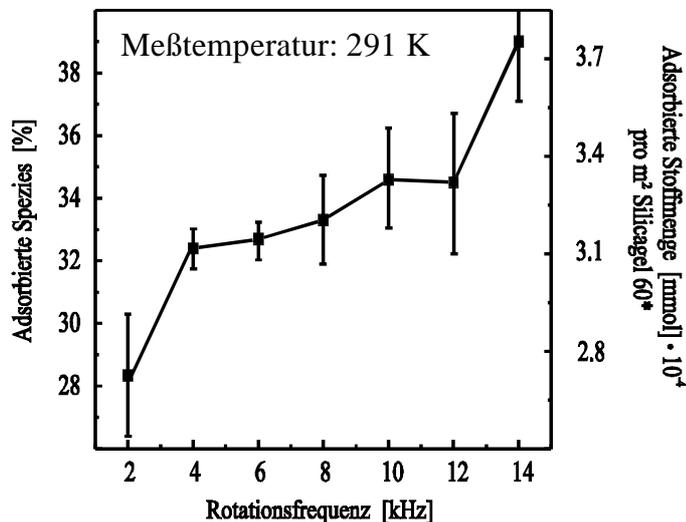


Abb. I.14: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m² Adsorbens im System Silicagel 60 - 1 [4:1] in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit, Temperatur: 291 K, * Bezogen auf 1g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Mit zunehmender Steigerung der Rotationsfrequenz zeigt sich ein Anstieg der adsorbierten Spezies um maximal etwa 11 %. Im Rotationsfrequenzbereich von 2 bis 4 kHz und 12 bis 14 kHz wird jeweils die stärkste Zunahme beobachtet, allerdings auch mit einem deutlich höheren relativen Fehler behaftet. Die Balken geben den Fehler der Standardabweichung aus jeweils 3 bis 5 Experimenten je Rotorfrequenz an. Im Bereich von 2 kHz führt eine ungenügende Signaltrennung beider Spezies zu einem hohen relativen Fehler. Der ansteigende relative Fehler mit zunehmender Rotationsfrequenz ist ein Resultat der höheren Instabilität des Rotors bei diesen hohen Frequenzen. Ridell et al.^[41] ermittelten eine Zunahme der Temperatur um 9 K bei gleichzeitiger Erhöhung der Rotationsfrequenz von 9 kHz. Mit Hilfe von Glg. I.1^[41] läßt sich für den in Abb. I.14

$$T \text{ (K)} = 0.066 [v_{\text{Rot}} \text{ (kHz)}]^2 + 285.5$$

Glg. I.1

untersuchten Rotationsfrequenzbereich (2 bis 14 kHz) ein Anstieg der Temperatur von 12.7 K errechnen. Als Kalibrierungssubstanz verwendeten Ridell et al.^[41] Benzyl-*tert*-butylmethylammoniumbromid, da diese Verbindung im Bereich von 286 bis 295 K eine Koaleszenz der *tert*-Butylgruppe zeigt. Obwohl man es in dieser Arbeit mit einem sehr viel komplexeren System zu tun hat und die Temperatureffekte sich abweichend zu den von Ridell et al.^[41] beobachteten Abhängigkeiten auswirken könnten, liefern sie dennoch wertvolle Hinweise zu den vorherrschenden Bedingungen dieses Systems im Rotor.

Wie aus Abb. I.14 ersichtlich und in Tab. A.7 (Anhang) zusammenfassend dargestellt ist, führt eine Erhöhung der Rotationsfrequenz von 12 kHz zu einem Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies von annähernd 11 %.

Ridell et al.^[41] führten ihre Untersuchungen bei Raumtemperatur durch. Nicht untersucht wurde der Aspekt, ob ein Temperaturanstieg in der Probe auch beobachtet wird, wenn die Meßreihe bei einer höheren Temperatur begonnen wird. Abb. I.15 zeigt die Abhängigkeit des Anteils an adsorbierter Spezies als Funktion der Rotationsfrequenz bei einer Basistemperatur von 319 K.

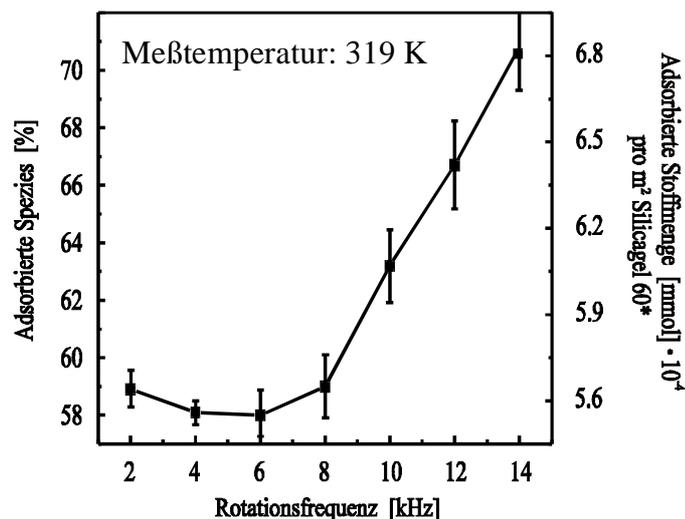


Abb. I.15 : Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m² Adsorbens im System Silicagel 60 - 1 [4:1] in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz, Temperatur: 319 K, *Bezogen auf 1g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Bemerkenswerterweise wird auch hier ein ungefähr 11 % iger Anstieg der adsorbierten Spezies im Bereich der Rotationsfrequenz von 2 bis 14 kHz beobachtet. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich jedoch signifikant. Nach einem nahezu konstanten Verlauf im Bereich der Rotationsfrequenz von 2 bis 8 kHz, beobachtet man oberhalb von 8 kHz einen Anstieg der adsorbierten Spezies. Die zunehmende Erwärmung der Probe wirkt sich bei einer höher gewählten Basistemperatur erst bei höheren Rotationsfrequenzen aus, sonst hätte man bereits ab einer Rotationsfrequenz von 2 kHz einen deutlichen Anstieg beobachtet. Somit ist der Einfluß der Rotationsfrequenz im wesentlichen darin begründet, daß es zu einer Erwärmung der Probe kommt, die wiederum das Signalverhältnis von adsorbierter zu kristalliner Spezies beeinflusst. Der Einfluß der Temperatur auf das Signalverhältnis beider Spezies wird im nächsten Abschnitt erläutert.

I.4.3 Einfluß der Temperatur

Die Temperatur übt einen deutlichen Einfluß auf die Beweglichkeit adsorbierter organischer Verbindungen auf porösen Adsorbentien aus^[6]. Eine Temperaturerhöhung führte zu einer Steigerung der Beweglichkeit der organischen Adteilchen auf der Oberfläche des Adsorbens, so daß hieraus eine Verringerung der Linienbreite der NMR-Signale resultierte und dies wiederum zu einer verbesserten Auflösung der NMR-Spektren führte. Eine Änderung von Linienform und Linienanzahl im Festkörper-NMR-Spektrum wurde in jüngster Zeit anhand von geeigneten Substanzen zur Temperaturkalibrierung ausgenutzt (Ridell et al.^[41], Köhler et al.^[42]). Die Temperatur einen starken Einfluß auf Festkörper-NMR-Spektren aus^[42]. Vor diesem Hintergrund soll der Temperatureinfluß der des Systems Silicagel und **1** untersucht werden.

Folgende Fragestellungen stehen hierbei im Vordergrund:

- Wie wirkt sich eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur auf das Verhältnis beider Spezies im System Silicagel und **1** aus?
- Inwiefern ist die durch die Rotationsfrequenz bewirkte Zunahme der adsorbierten Spezies als eine Funktion des Temperaturanstiegs zu interpretieren?
- Kann der Temperatureinfluß auf andere Systeme, an denen das Phänomen der adsorbierten und kristallinen Spezies nebeneinander verifiziert werden konnte, ausgeweitet werden?

Ergebnisse

Abb. I.16 und I.17 zeigen den Einfluß einer Erhöhung der Temperatur auf das Signalverhältnis adsorbierter versus kristalliner Spezies im System Silicagel 60 und **1**. Mit zunehmender Temperatur steigt der prozentuale Anteil annähernd linear bis etwa 95 % an, in einem Bereich also, in dem fast nur noch die adsorbierte Spezies vorliegt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der annähernd 100 % ige Anteil bereits bei einer Temperatur von 92 °C erreicht wird, obwohl der Schmelzpunkt von **1** mit 168 °C deutlich höher liegt.

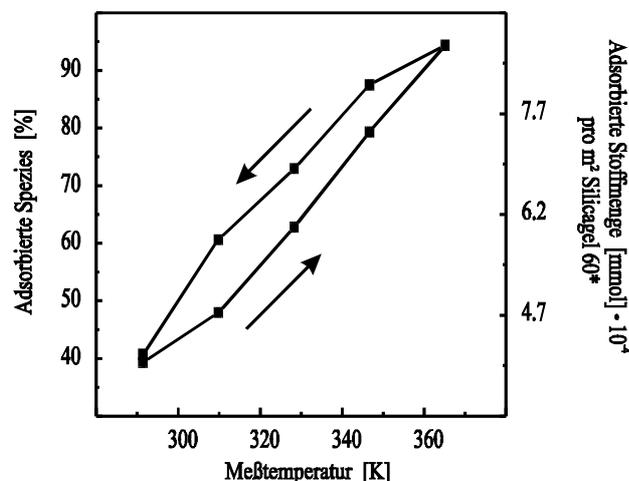


Abb. I.16: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m² Adsorbens im System Silicagel 60 - **1** [4:1], in Abhängigkeit der Temperatur, Aufheiz-/Abkühlungsprozeß, *Bezogen auf 1g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

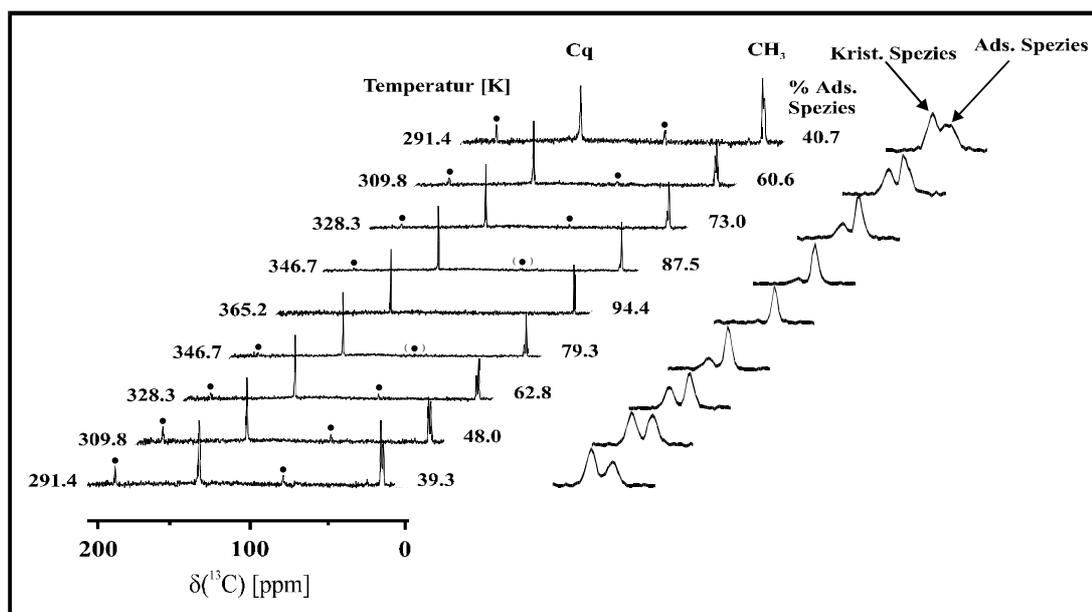


Abb. I.17: $75.5 \text{ MHz } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von **1** auf Silicagel 60 in Abhängigkeit der Temperatur, Einwaagemenge von 40.0 mg an **1**.

Wird das System Adsorbens und Adsorptiv anschließend langsam wieder abgekühlt, so beobachtet man eine schrittweise Erniedrigung des Anteils an adsorbierter Spezies zugunsten der kristallinen Spezies. Der Kurvenverlauf zeigt eine Hystereseerscheinung. Die Differenz der jeweiligen Anteile an adsorbierter Spezies zum Aufheizvorgang kann jedoch in einer zu kurz gewählten Wartezeit von 15 min liegen, in der das System die von außen eingestellte Temperatur noch nicht vollständig wieder übernommen hat. Vorallem vor dem Hintergrund, daß man es mit einem heterogenen Mehrkomponentensystem zu tun hat, könnte zu noch längeren Wartezeiten führen. Die letzte Temperatureinstellung (Raumtemperatur) wurde dementsprechend am darauffolgenden Tag gemessen, was einer Wartezeit von ungefähr 12 Stunden entspricht. Der innerhalb der für das System ermittelten Fehlergrenze bestimmte Anteil adsorbierter Spezies nach dem Aufheizvorgang entspricht exakt dem Verhältnis, das vor dem Aufheizvorgang detektiert wurde. Da es nach dem Aufheizvorgang nicht zu einem weiteren Anstieg an adsorbierter Spezies kommt, ist dies ein Indiz für die Rekristallisation des aufgeschmolzenen kristallinen Anteils. Diese Spezies entspricht dem Festkörper des Adsorptivs oder einer ähnlichen Phase, da keine Veränderung der chemischen Verschiebung stattfindet. In diesem Bereich des Massengewichtsverhältnisses von 4:1 ist mit einer vollständigen Beladung des Silicagels 60 durch **1** zu rechnen. Hinsichtlich der NMR-Untersuchungen beobachtet man mit zunehmender Temperatur eine deutliche Abnahme in der Linienbreite der adsorbierten Spezies von $\nu_{1/2} = 56 \text{ Hz}$ (291.4 K) auf 30 Hz (365.2 K), die Folge einer Beweglichkeitserhöhung durch Steigerung der Temperatur, wie sie schon v. Fircks^[7] beobachtete. Eine Änderung der chemischen Verschiebung von $\delta \approx 0.09 \text{ ppm}$ liegt annähernd im Rahmen der ermittelten Fehlergrenze und ist somit nicht signifikant. Keine systematische Änderung bezüglich der chemischen Verschiebung ergibt sich erwartungsgemäß für die kristalline Spezies.

Der Vorgang des Aufheizens eines derartigen Systems führt zu einem vollständigen Aufschmelzen der kristallinen Spezies bereits deutlich unter dem Schmelzpunkt der Spezies. Die anschließende Abkühlung des Systems auf Raumtemperatur demonstriert die vollständige

Rekristallisation des Anteils von kristalliner Spezies. Die Ergebnisse zeigen, daß eine exakte Temperaturangabe für Systeme, in denen adsorbierte und kristalline Spezies nebeneinander detektiert werden, außergewöhnlich wichtig ist. Inwieweit eine Erniedrigung der Temperatur das System beeinflußt zeigen Abb. I.18 und I.19.

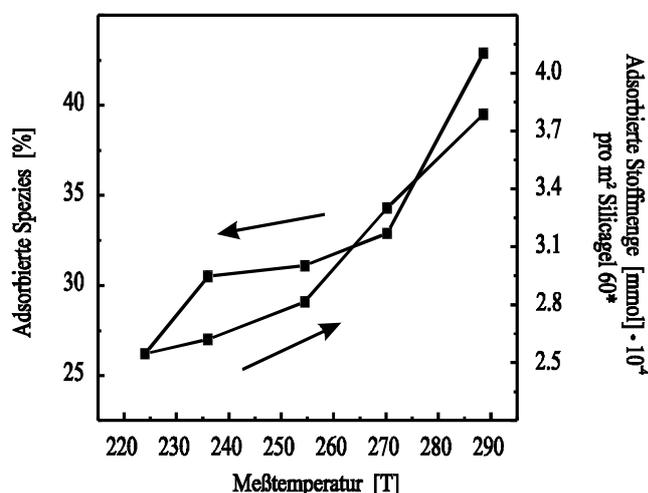


Abb. I.18: Tieftemperaturmessungen: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, adsorbierte Stoffmenge pro m² Adsorbens im System Silicagel 60 - 1 [4:1], in Abhängigkeit der Temperatur, *Bezogen auf 1g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Im Bereich tieferer Temperatur führt eine Absenkung der Temperatur zu einer nichtlinearen Abnahme des Anteils an adsorbierter Spezies zugunsten der kristallinen Spezies. Daß es bei Temperaturen von annähernd -50 °C nicht zu einem vollständigen Auskristallisieren des adsorbierten Anteiles kommt, ist bemerkenswert.

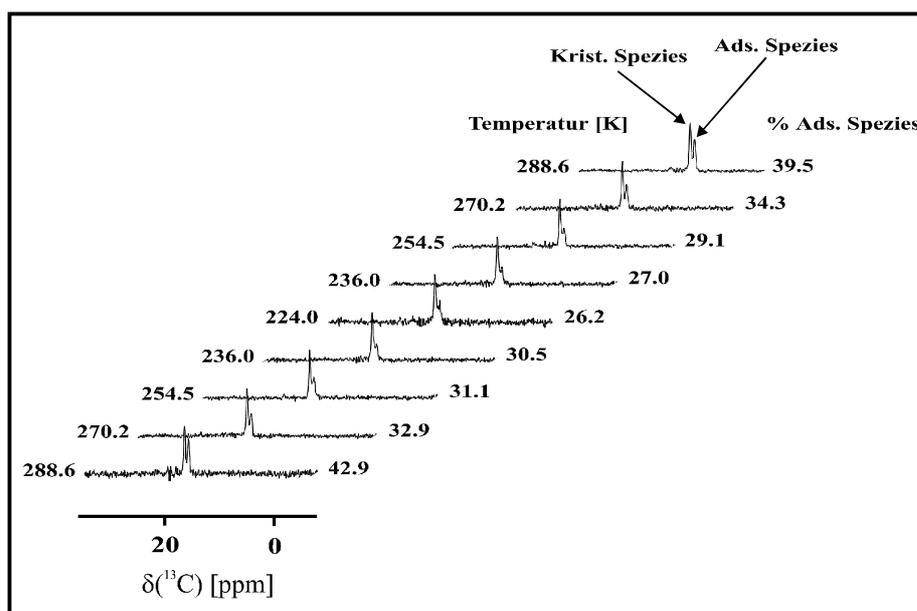


Abb. I.19: 75.5 MHz ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren von 1 auf Silicagel 60 in Abhängigkeit der Temperatur, Einwaagemenge von 40.0 mg an 1.

Die Reversibilität des Verhältnisses beider Spezies, die für eine Erhöhung der Temperatur dieses Systems beobachtet wurde, findet sich auch in einer Temperaturerniedrigung wieder. Analog zur Temperaturerhöhung registriert man ebenfalls eine signifikante Änderung der Linienbreite von $\nu_{1/2} = 66$ Hz auf etwa 110 Hz aufgrund einer verminderten Beweglichkeit der Adteilchen.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit auf das Verhältnis beider Spezies im System Silicagel 60 und **1** soll nun auf weitere Systeme ausgedehnt werden. Abb. I.20 bis I.23 zeigt jeweils die Temperaturabhängigkeit unterschiedlicher organischer Adsorptive auf Silicagel 60. Hierbei wurden vorrangig die in dieser Arbeit eingeführten Kerne ^{31}P , ^{29}Si und ^{19}F sowie der ^2H -Kern untersucht.

Abb. I.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren des Systems Silicagel 60 und Triphenylphosphin (**6**). Bei einer Temperatur von 365.2 K wird ein deutlicher Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies auf 100 % beobachtet. Eine Reversibilität wie sie im vorhergehenden System beobachtet wurde, liegt auch hier vor. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung und der Linienbreite der adsorbierten Spezies ergeben sich deutliche Abhängigkeiten. Im Vergleich zu **1**, dessen Methylgruppen eine sehr effektive Eigenrotation zeigen^[6], und somit sich eine Temperaturänderung auf die chemische Verschiebung und Linienbreite nicht signifikant auswirkt, wird bezüglich des Adsorptivs **6** das Phosphoratom im Zentrum des Moleküls betrachtet, so daß sich ein Temperatureinfluß sehr viel stärker auswirken sollte.

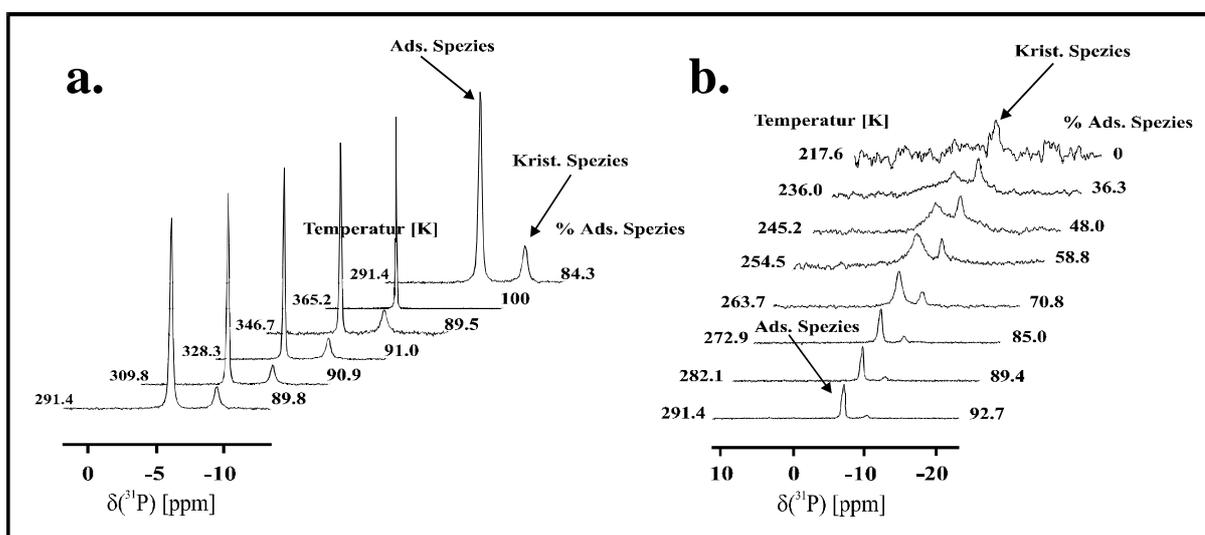


Abb. I.20 a,b: 121.44 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **6** [1:8] in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Temperaturerhöhung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Linienbreite der adsorbierten Spezies von $\nu_{1/2} = 27.0$ (291.4 K = Raumtemperatur) auf 9.7 Hz (365.2 K) und zu einer Tieffeldverschiebung der adsorbierten Spezies von $\delta = -6.2$ auf -4.6 ppm. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Temperaturerniedrigung einen deutlichen Anstieg der Linienbreite von $\nu_{1/2} = 27.2$ (291.4 K) auf etwa 330 Hz (365.2 K) und eine Hochfeldverschiebung von $\delta = -6.2$ auf -8.0 ppm. Eine Zunahme der Linienbreite mit sinkender Temperatur wird im allgemeinen auch bei kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen in Lösung beobachtet. Der Anstieg und Ab-

fall der Linienbreite ist ein Ausdruck einer veränderten Situation bezüglich der Beweglichkeit der adsorbierten Spezies. Demnach bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Reduktion der Linienbreite. Eine Erniedrigung der Temperatur dagegen eine deutliche Zunahme der Linienbreite der adsorbierten Spezies dieses Systems. Im Gegensatz zum Temperaturverhalten der chemischen Verschiebung des Adteilchens **1**, wird bezüglich **6** ein signifikanter Unterschied beobachtet. Die mit abnehmender Temperatur beobachtete Hochfeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies, ist die Ursache einer zunehmend intensiveren Wechselwirkung der Adteilchen mit der Silicageloberfläche. Eine Adsorption von **1** auf Silicagel ergab im Vergleich zur kristallinen Spezies ebenfalls eine Hochfeldverschiebung in der chemischen Verschiebung und unterstützt somit diese Vermutung. Eine Zunahme in der Temperatur führt zu einer erhöhten Beweglichkeit von **6** und damit insofern auch zu einer Abschwächung der Wechselwirkung zum Adsorbens. Folge ist die Beobachtung einer Tieffeldverschiebung. Eine Reproduktion der bisherigen Ergebnisse hinsichtlich einer Zunahme des Anteils an adsorbierter Spezies mit zunehmender Temperatur ergibt sich auch für die Adteilchen Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**3**) und 9-Trimethylsilyl-octahydroanthracen (**4**) (vgl. Abb. I.21 a,b).

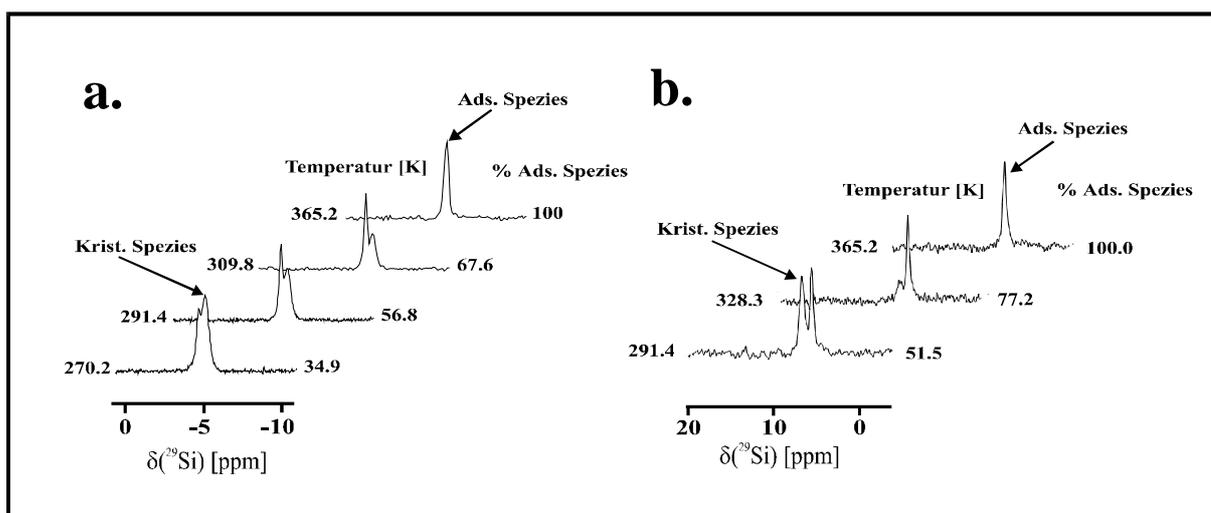


Abb. I.21 a,b: 59.62 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **3** und **4**, [**3** = 1:2; **4** = 1:1] in Abhängigkeit der Temperatur.

Für beide Systeme wird ein prozentualer Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies beobachtet. Aufgrunddessen, daß das Siliciumatom in einer funktionellen Gruppe eingebaut ist, und somit eine Eigenrotation im Vergleich zum Gesamtmolekül aufweist, zeigen die NMR-Charakteristika der chemischen Verschiebung und der Linienbreite der adsorbierten Spezies übereinstimmend zum Adsorptiv **1** keine Abhängigkeit von der Temperatur auf.

Wie bereits darauf hingewiesen wurde, kann die hohe Linienbreite der kristallinen Spezies von 1-Fluoranthracen (**2**) in den Fluor-NMR-Spektren, als ein Resultat der ungenügenden Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkungen interpretiert werden. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine deutliche Reduzierung der Menge des kristallinen Anteils in diesem System (vgl. Abb. I.22). Die NMR-Signale der adsorbierten Spezies zeigen eine wesentlich effektivere Ausmittelung dieser dipolaren Wechselwirkung aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit.

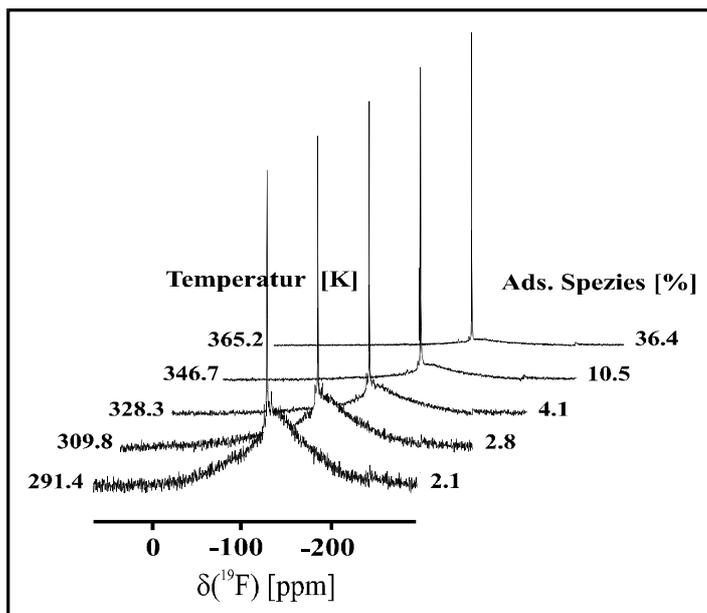


Abb. I.22: 282.4 MHz ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **2** [10:1] in Abhängigkeit der Temperatur.

In Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Untersuchungen an den Adsorptiven **1**, **3** und **4** registriert man auch für **2** eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit in der Linienbreite der adsorbierten Spezies. Der Temperaturanstieg führt zu einer Reduktion der Linienbreite von $\nu_{1/2} \approx 150$ auf 110 Hz. Die chemische Verschiebung zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur. Die entsprechenden Werte der Linienbreite und der Anteil der adsorbierten Spezies wurden durch Gaußlinien-Anpassung ermittelt. Mit zunehmender Temperatur registriert man in den ^2H -NMR-Spektren einen starken Abfall in der Intensität der Rotationsseitenbanden und eine erhebliche Reduktion der Quadrupolkonstante^[43] von 4.8 auf 2.8 kHz für das auf Silicagel 60 adsorbierte Anthracen- d_{10} (**8**) (vgl. Abb. I.20). Die Linienbreite des Zentralsignals reduziert sich von $\nu_{1/2} \approx 600$ (291.4 K) auf etwa 250 Hz (365.2 K).

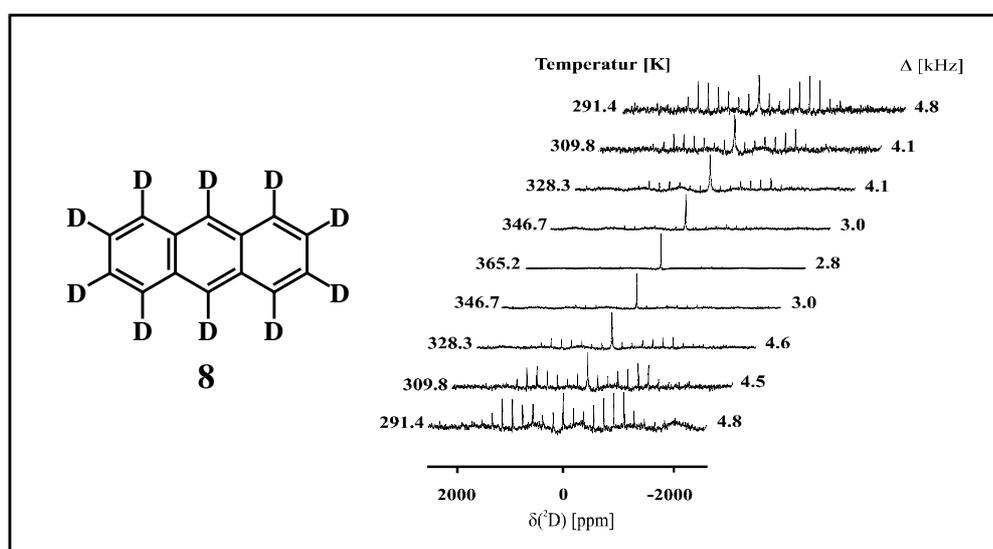


Abb. I.23: 46.07 MHz $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **8** [6:1] in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Untersuchungen ergaben eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der Signalintensität beider auftretenden Spezies von der Temperatur. Zieht man daher den Parameter der Signalintensität zur Interpretation der Ergebnisse heran, so ist es zwingend notwendig, die jeweilig vorherrschende Temperatur anzugeben. Anhand des Systems Silicagel 60 und **1** bei einem Massengewichtsverhältnis von 4:1 konnte sowohl für den Aufheiz- als auch für den Abkühlungsprozeß eine Reversibilität der Signalintensität beider Spezies beobachtet werden. Berücksichtigt man die Tatsache, daß man sich bei diesem Massengewichtsverhältnis oberhalb der Monoschichtkapazität (vgl. Kap. III) befindet, so wird klar, daß beim Aufschmelzen der kristallinen Spezies es zu keiner Intensitätssteigerung zugunsten der adsorbierten Spezies mehr kommen kann. Systeme mit einem Massengewichtsverhältnis, welches unterhalb der Monoschichtkapazität liegt, sollten demnach sehr wohl zu einer Intensitätssteigerung der adsorbierten Spezies führen. Das letzte Beispiel [Silicagel 60 - **8**] hingegen unterstreicht noch einmal die Wichtigkeit einer exakten Signaltrennung von adsorbierter und kristalliner Spezies.

Nachdem in den letzten Abschnitten Parameter diskutiert wurden, die das System Adsorptiv und Adsorbens von außen beeinflussen, wird jetzt auf Parameter eingegangen, die den Einfluß des Adsorbens und dessen Veränderung auf die Adsorptionseigenschaften des Adsorptivs beschreiben.

I.4.4 Korngröße des Silicagels

Ebener^[6] diskutierte den Einfluß der Korngröße auf das System LiChrospher^[44], einem sphärischen Silicagel mit enger Korngrößen- und Porengrößenverteilung und einem Phenanthren und Adamantanon als organisches Adsorptiv. Die Korngrößen lagen im Bereich von 5 bis 15 µm, was einem sehr engen Korngrößenbereich entsprach. Die zur Beurteilung des Korngrößeneinflusses verwendeten NMR-Charakteristika der Empfindlichkeit und der Linienbreite zeigten keine signifikanten Unterschiede. Da in dieser Arbeit Silicagele mit sehr unterschiedlichen Korngrößenbereichen eingesetzt wurden, muß dieser Punkt erneut untersucht werden. Jetzt wurden Silicagele gleicher Porengröße mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen verwendet. Um einen Vergleich mit bisherigen Untersuchungen dieser Arbeit herzustellen, kamen bereits eingesetzte Korngrößenbereiche wieder zum Einsatz. Der Bereich der Korngröße wurde ausgedehnt, da Ebener^[6] in einem engen Korngrößenbereich keine signifikante Abhängigkeit feststellen konnte. Ein in diesem Zusammenhang vermuteter Einfluß der Porengröße^[6] auf die Adsorptionseigenschaften wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Ergebnisse

Um den Einfluß der Einwaagemenge auszuschließen, wurde darauf geachtet, daß alle Proben bei der Präparation eine Raumauffüllung des Kugelmühlengefäßes von 9.1 % aufwiesen. Eine Bestimmung der Partikelgröße nach dem Mahlvorgang der Systeme wurde nicht vorgenommen. Abb. I.24 zeigt die erhaltenen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **1** auf Silicagel 40 unterschiedlicher Korngrößenbereiche.

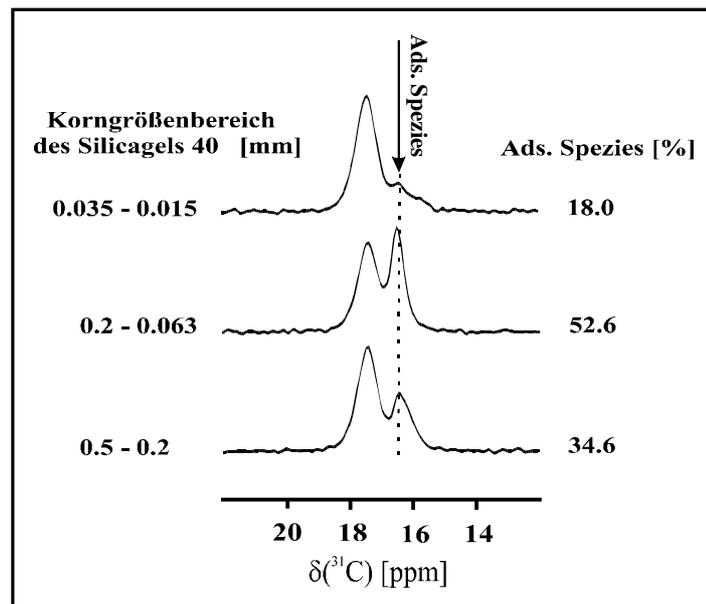


Abb. I.24: 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 40 adsorbiertem **1** [2:1] in Abhängigkeit von der Korngröße des Silicagels.

Auffällig ist ein hoher kristalliner Anteil der erhalten wird, wenn Silicagel mit einem Korngrößenbereich von 0.015 bis 0.035 mm verwendet wird. Die Korngröße reicht für eine optimale Adsorption von **1** auf dem Silicagel offenbar nicht mehr aus, die Folge einer verminderten Reibung zwischen den Mahlkugeln der Kugelmühle und den kleinen Silicagelpartikeln. Dieser Aspekt sollte sich auch in einer entsprechend geringeren Reibungswärme auswirken. Der Übergang zu einer höheren Korngröße (0.063 bis 0.2 mm) zeigt einen bemerkenswerten Anstieg des Anteils der adsorbierten Spezies von etwa 35 %. Der anschließend beobachtete Rückgang bei einem weiteren Anstieg der Korngröße auf 0.2 bis 0.5 mm ist Folge einer wieder ungenügenden Vermahlung von Adsorptiv und Adsorbens. In diesem Fall könnte die Mahlzeit für eine optimale Zerkleinerung der Adsorbenspartikel und einer anschließenden Vermahlung der Partikel mit dem organischen Adsorptiv nicht mehr ausreichen. Für Silicagel 60 konnte diese Abnahme, wenn auch nicht in diesem Ausmaß, mit 5 % ebenfalls gefunden werden. Der allgemein sehr komplexe Zusammenhang zwischen Mahlgut (Adsorptiv und Adsorbens) und Mahlkörper (Mahlkugel und Gefäßwand der Kugelmühle) hinsichtlich der Korngröße kann im Rahmen dieser Arbeit nur angerissen werden. Jedoch zeigt sich bereits hier eine enorme mechanische Abhängigkeit zwischen der Korngröße des Silicagels und der Adsorptionseffektivität. Der Korngrößenbereich 0.063 bis 0.2 mm zeigt das optimalste Adsorptionsergebnis von den hier untersuchten Bereichen. Es ist daher sehr wichtig die jeweilige Korngröße bei Verwendung der mechanischen Adsorptionstechnik anzugeben, da diese einen starken Einfluß auf die Adsorption ausübt. Charakteristische Größen der Kernresonanzspektroskopie wie die chemische Verschiebung, die Linienbreite und die Empfindlichkeit ergaben keine Abhängigkeit zur Korngröße.

I.4.5 Porengröße des Silicagels

Neben der Korngrößenabhängigkeit sollte auch die Porengröße einen erheblichen Einfluß auf die Adsorption fester organischer Verbindungen auf porösen Materialien zeigen. Nach Iler et al.^[18] nimmt die Adsorptionskraft der Silicagele mit kleineren Porendurchmessern im Vergleich zu großporigen Silicagelen deutlich zu. Grund ist eine deutlich höhere Silanolgruppen-dichte pro Quadratnanometer des Silicagels. Der für die Oberflächenaktivität interessanteste Bereich des Porendurchmessers liegt nach Snyder et al.^[29 a-b] zwischen 10 und 100 Å. Oberhalb von 100 Å wird dagegen nur noch ein sehr geringer Einfluß des Porendurchmessers auf die Aktivität des Silicagels beobachtet. Ebener^[6] untersuchte in diesem Zusammenhang das System Phenanthren (Adsorptiv) und LiChrospher (Adsorbens) mit Porendurchmessern von 60, 100 und 300 Å. LiChrospher mit einem Porendurchmesser von 60 Å lieferten kein ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren, da Phenanthrenmoleküle aufgrund ihrer Molekülgröße kaum noch in die Poren gelangten und daher keine effektive Adsorption mehr stattfinden konnte. Die Detektion von NMR-Spektren wurde dann mit zunehmender Porengröße realisiert. Weiterhin verbesserte sich dabei Signal-Rausch-Verhältnis. Die Untersuchungen ergaben einen ersten Hinweis auf eine Abhängigkeit der Adsorption organischer Verbindungen von der Porengröße^[6]. Der Tatsache, daß das LiChrospher mit einem Porendurchmesser von 60 Å kein NMR-Spektrum ergab, ist allerdings eine Funktion der Molekülgröße und nicht der Adsorptionskraft in Abhängigkeit der Porengröße. Aus diesem Grund wurde **1** als Adsorptiv eingesetzt, das mit einem Moleküldurchmesser von etwa 10 Å^[45] in alle Poren der hier eingesetzten Silicagele gelangen sollten, so daß die Molekülgröße keine wichtige Rolle spielte.

Ergebnisse

Abb. I.25 zeigt den prozentualen Anteil adsorbierter Spezies und adsorbierter Stoffmenge an **1** normiert auf einen Quadratmeter pro Gramm Silicagel in Abhängigkeit der Porengröße.

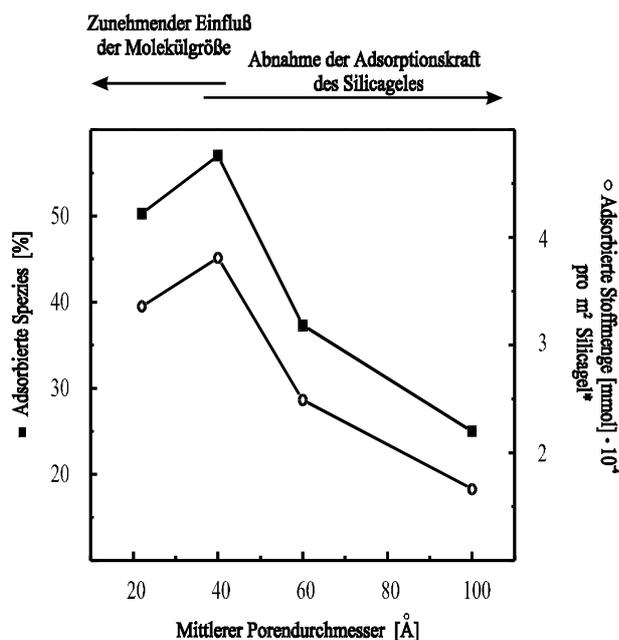


Abb. I.25: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m² im System Silicagel - **1** in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser der Silicagele, *Bezogen auf 1 g Silicagel, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Wie der Tab. A.8 im Anhang zu entnehmen ist, wurden die Einwaagemenge des Adsorptivs jeweils auf die zur Verfügung stehende spezifische Oberfläche angepaßt, um gleiche Beladungsverhältnisse für alle Silicagel herzustellen. Mit zunehmender Porengröße des Silicagels beobachtet man einen starken Abfall des Anteils an adsorbierter Spezies um bis etwa 30 %. Bemerkenswert ist das Maximum im Bereich der Porengröße von 40 Å. Die Ursache dieses Kurvenverlaufes könnte ein Wechselspiel zweier für die Adsorption bedeutender Einflüsse sein. Mit zunehmender Porengröße verringert sich die Adsorptionskraft der Silicageloberfläche auf das Adteilchen, so daß der Anteil an adsorbierter Spezies bis zu einem Grenzwert hin abnimmt. Dieser Grenzwert ist durch den Wert festgelegt, den der prozentuale Anteil der adsorbierten Spezies bei einem Silicagel mit einem größtmöglichen Porendurchmesser erreicht, gleichzusetzen mit einer ebenen Fläche. Der prozentuale Abfall der adsorbierten Spezies auf einem Porendurchmesser von unter 40 Å ist dem zunehmenden Einfluß der Molekülgröße von **1** zuzuschreiben. Wie sich herausstellt ist auch die Berücksichtigung und Angabe der jeweiligen Porengröße eines Systems zwingend notwendig, um das Verhältnis beider Spezies bezüglich unterschiedlicher Systeme vergleichen zu können.

I.4.6 Einfluß des physisorbierten Wassers

Untersuchungen an auf LiChrospher 100 adsorbiertem 7-Ethoxy-4-methylcumarin und Phenanthren ergaben, daß der Gehalt an physisorbiertem Oberflächenwasser des Adsorbens Auswirkungen auf die Linienbreite der detektierten NMR-Signale der Adteilchen hat und daher die Auflösbarkeit des NMR-Spektrums beeinflusst^[6]. Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adteilchen sind demnach vom prozentualen Anteil der Oberflächenfeuchte des Adsorptionsmittels abhängig. Die Aktivität des Adsorbens wird in entscheidender Weise vom Wassergehalt bestimmt, da Wassermoleküle die hydroxidischen Adsorptionsstellen, vorwiegend isolierte Silanolgruppen, besetzen und nach Hertl et al.^[28] dadurch eine Adsorption der Adsorptivmoleküle blockieren. Abb. I.26 zeigt verschiedene Möglichkeiten der Wasseranbindung an die Silanolgruppen^[46].

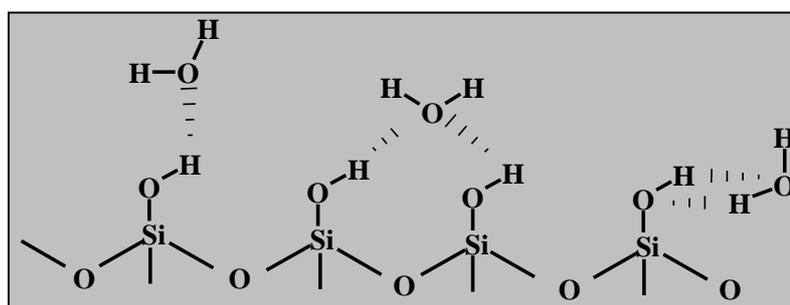
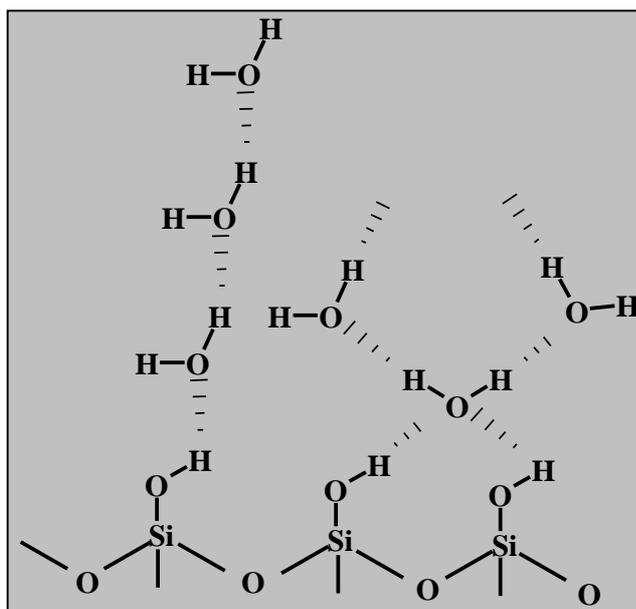


Abb. I.26: Möglichkeiten der Wasseranbindung über Wasserstoffbrückenbindung an die Silanolgruppen.

Die Anlagerung der Wassermoleküle findet in mehrstufigen Prozessen als Physisorption statt und führt letztendlich zu clusterartigen Formationen zwischen Wassermolekülen und den Silanolfunktionen^[28]. Abb. I.27 zeigt die entsprechende Multilayerausbildung des Wassers auf der Silicageloberfläche.

Abb. I.27: Multischichtadsorption von Wasser an Silicagel^[28].

Thermogravimetrische Untersuchungen an nicht vorbehandelten Adsorbentien, wie Silicagel, Aluminiumoxid, Cellulose und Aktivkohle, ergaben ein Oberflächenwassergehalt von 1 bis 5 %. Für gemörstertes und nicht gemörstertes Silicagel 60 [Merck] ermittelte man ein Oberflächenwassergehalt von 4.5 %. Polare Adsorbentien wie Silicagel, Aluminiumoxid und Cellulose lagen im oberen Bereich, unpolare Adsorbentien wie Aktivkohle mit 1.7 % dagegen im unteren Bereich des Wassergehaltes^[37].

Ebener^[6] zeigte in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen, daß 7-Ethoxy-4-methylcumarin (**9**) eine im Vergleich zu Phenanthren starke Abhängigkeit zum Oberflächenwassergehalt aufweist. Grundlage dieser Ergebnisse waren jeweils Messungen an drei LiChrospher 100 - Proben, die von Merck mit unterschiedlich eingestelltem Wassergehalt bezogen wurden. Für **9** beobachtete man mit zunehmendem Wassergehalt ein deutliches Ansteigen des Anteils der adsorbierten Spezies. Hinsichtlich der Änderung der Linienbreite konnte keine einheitliche Abhängigkeit zur Oberflächenfeuchte des Adsorbens aufgezeigt werden. Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit anderen Ergebnissen dieser Arbeit herzustellen, wurde Silicagel 60 als Adsorbens gewählt. Die Adsorptive **1** und **9** eigneten sich für diese Untersuchung vor allem deshalb, da hier eine exakte Ermittlung der Signalintensität von adsorbierter und kristalliner Spezies vorgenommen werden konnte.

Ergebnisse

Mit zunehmender Einwirkungszeit des Wassers auf das Silicagel 60 nimmt der Anteil physisorbierten Wassers auf dem Silicagel 60 linear zu (vgl. Abb. 4.5 im Exp. Teil). Die lineare Zunahme des physisorbierten Wassers bewirkt einen starken Abfall der adsorbierten Spezies von **1** (vgl. Abb. I.28). Die Werte wurden mit Hilfe des Softwareprogrammes Origin^[47] über eine Polynomfunktion 2. Grades angepaßt. Die Probenpräparation ist in Abs. 4.4.2.3 erläutert.

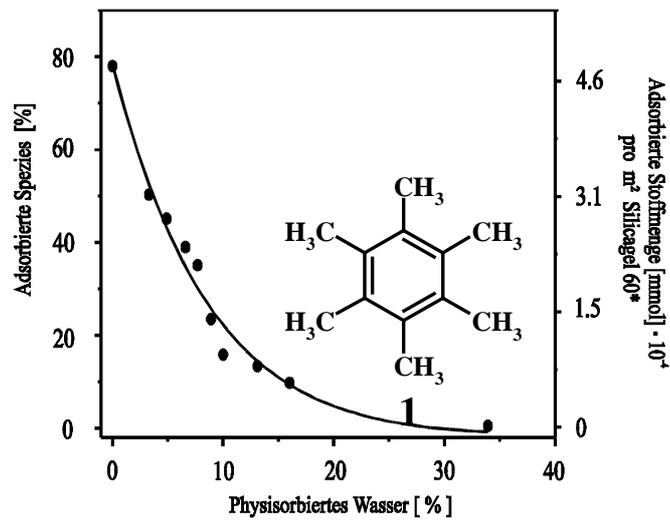


Abb. I.28: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m² im System Silicagel 60 - **1** in Abhängigkeit vom Gehalt physisorbierten Wassers, *Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Der maximale Anteil adsorbierter Spezies wird bei einem Wassergehalt von 0 % erreicht, was dem ausgeheiztem Silicagel entspricht. Bereits geringe Mengen an Wasser verursachen einen starken prozentualen Abfall der adsorbierten Spezies bzw. eine Zunahme des ¹³C-NMR-Signals der kristallinen Spezies. Abb. I.29 führt die entsprechenden ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren von **1** auf Silicagel 60 in Abhängigkeit vom Wassergehalt auf.

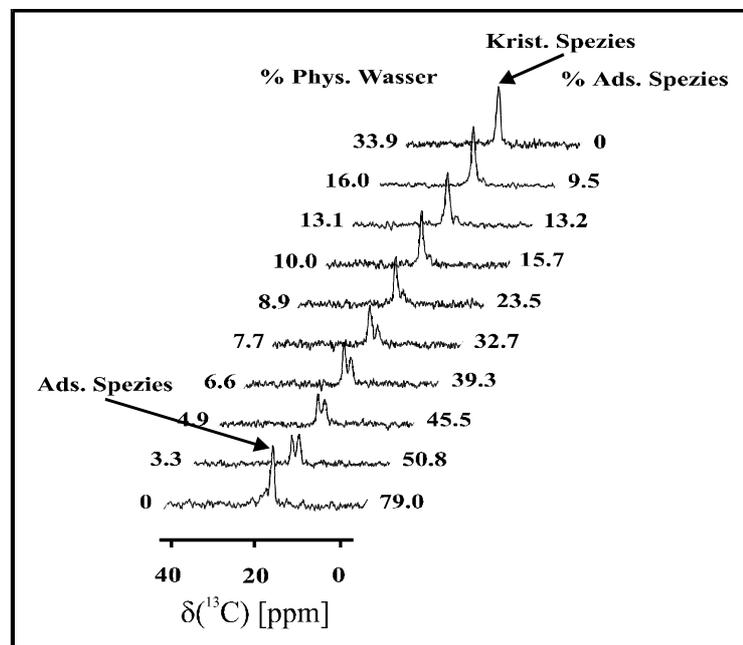


Abb. I.29: 75.5 MHz ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **1** [8:1] in Abhängigkeit Wassergehaltes, Einwaagemenge von 30.0 mg an **1**.

Eine Überprüfung der chemischen Verschiebung beider Spezies ergab ein bemerkenswert unterschiedliches Verhalten der adsorbierten und kristallinen Spezies in Abhängigkeit vom

Anteil physisorbierten Wassers (vgl. Abb. I.30). Tab. A.9 im Anhang listet die experimentell ermittelten Werte auf. Während das NMR-Signal der adsorbierten Spezies mit zunehmendem Wassergehalt zu einer Hochfeldverschiebung führt, kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ein derartiger Effekt für die kristalline Spezies nicht beobachtet werden.

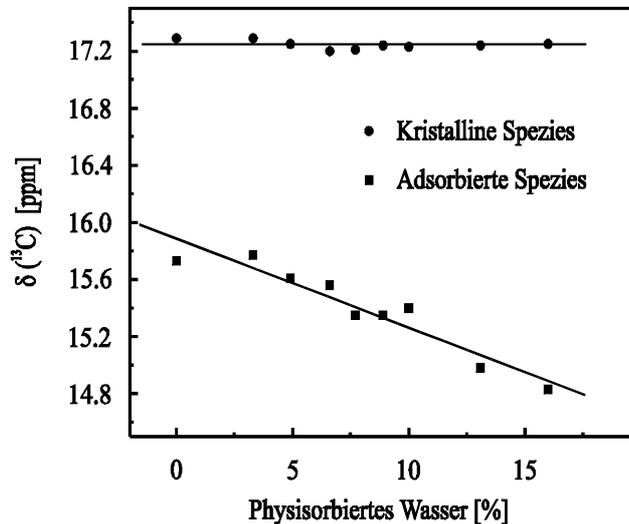


Abb. I.30: Chemische Verschiebungen der Methylgruppen des auf Silicagel 60 adsorbierten **1** in Abhängigkeit vom physisorbierten Wasseranteil.

Snyder et al.^[29 a-b] diskutierte in seinen Arbeiten eine parallele Anordnung der benzoiden Adteilmoleküle zur Oberfläche des Adsorbens hin (vgl. Abb. I.31). Gregg und Sing beschrieben die Wechselwirkung des Benzolringes mit den Hydroxylgruppen des Silicagel über einen aromatischen π -Elektron-Proton-Komplex^[48].

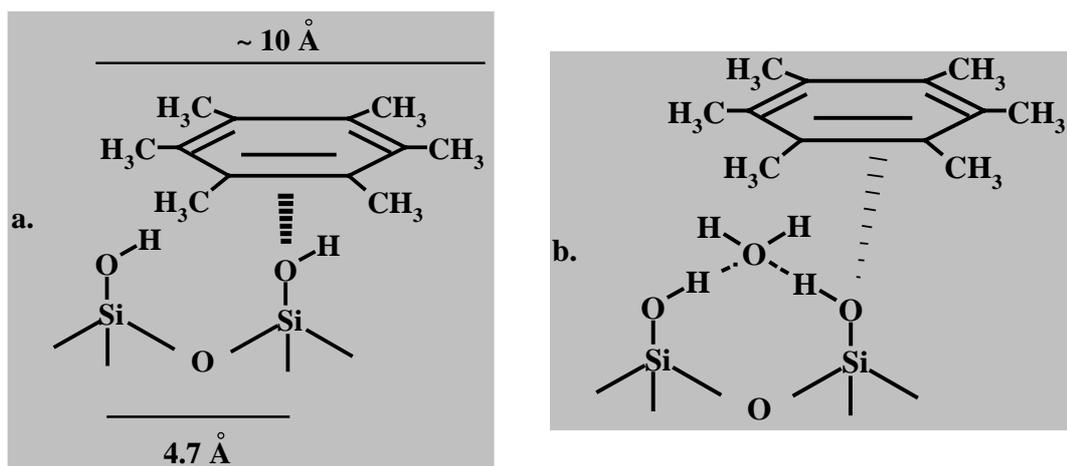


Abb. I.31: Wechselwirkung des Adteilmoleküls mit den Silanolgruppen des Silicagels^[29,49].

Die Adsorption der aromatischen Moleküle findet nach Kiselev et al.^[21] bevorzugt an isolierten Silanolgruppen statt. Dabei bewegen sich die Moleküle nach Woessner et al.^[50] mit Sprüngen über die Oberfläche. Aus NOE- und Korrelationszeituntersuchungen konnte eine stärkere Wechselwirkung zwischen Adteilmolekülen und Adsorbens abgeleitet werden, da eine stärkere

Bindung zur Adsorbensoberfläche die Beweglichkeit beeinträchtigt^[7]. Die Beladung des Silicagels mit Wassermolekülen zu einer Mehrschichtenadsorption des Wassers^[28]. Dem zunehmenden Wassergehalt folgend, beobachtet man eine deutliche Hochfeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies um $\Delta\delta = 1$ ppm. Eine erhöhte Beweglichkeit bzw. eine verminderte sterische Kompression der Adteilchen begründet diese Beobachtung jedoch nicht. Die sterische Kompression von Molekülen bewirkt in der Kernresonanzspektroskopie am Adsorptiv **1** eine Hochfeldverschiebung, so daß im vorliegenden Fall eine Tieffeldverschiebung erwartet worden wäre. Ebener ermittelte für in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöstes **1** eine chemische Verschiebung von $\delta = 16.9$ ppm^[6]. Allerdings sind beide Lösungsmittel beispielsweise bezüglich ihrer Polarität nicht miteinander vergleichbar. Eine Begründung der Hochfeldverschiebung könnte in der zunehmenden Blockierung der aktiven Zentren und der Ausbildung mehrerer Schichten von Wassermolekülen auf dem Silicagel liegen, die zu einer Vergrößerung der Distanz zwischen Adteilchen und paramagnetischen Zentren führt.

Um ein detaillierteres Bild über die Adsorptionswirkung von mit physisorbiertem Wasser beladenen Silicageloberflächen zu gewinnen, wurde als ein weiteres Adsorptiv 7-Ethoxy-4-methylcumarin (**9**) untersucht. Inwieweit funktionelle polare Gruppen am Adsorptiv einen Einfluß auf die Adsorption ausüben könnten, zeigt Abb. I.32 und die dazugehörigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren in Abb. I.33. Die entsprechenden experimentellen Meßwerte faßt Tab. A.10 im Anhang zusammen. Auffällig ist der im Vergleich zum vorherigen System anfängliche Anstieg der Menge adsorbierter Spezies bis zu einem Wassergehalt des Silicagels 60 von ungefähr 10 %. Anschließend beobachtet man einen annähernd linearen Abfall, bis mit etwa 60 % Wassergehalt nur noch kristalline Spezies detektiert wird. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung und der Linienbreite beider Spezies zeigt sich kein signifikanter Einfluß des physisorbierten Wassers auf diese Parameter, wie ihn Ebener^[6] beobachtete. Es stellt sich die Frage nach der Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der hier untersuchten Adsorptive.

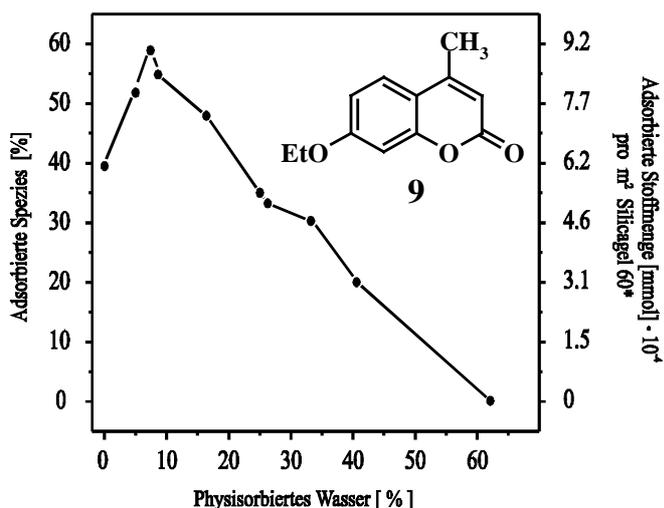


Abb. I.32: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m^2 im System Silicagel 60 - **9** in Abhängigkeit vom Gehalt physisorbierten Wassers, *Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Kratochvil et al.^[51] diskutierte eine vertikale Ausrichtung der Adteilchen mit funktionellen polaren Gruppen zur Oberfläche des Silicageles hin. Als Adsorptiv diente 1-Fluorantrachi-

non, daß mit den isolierten Silanolgruppen des Silicagels eine starke Wechselwirkung unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes eingeht^[37].

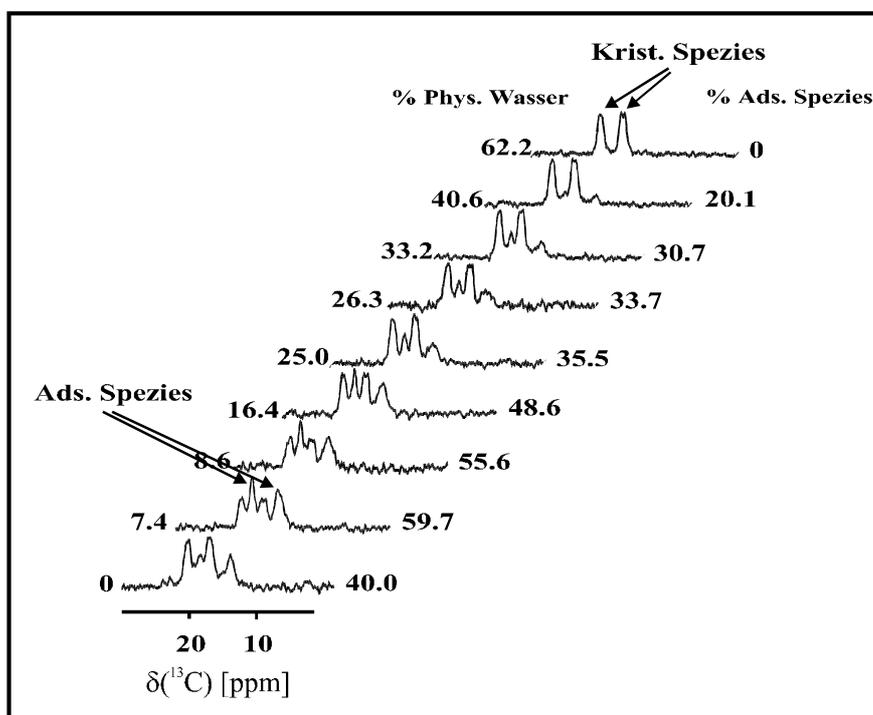


Abb. I.33: 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **9** [2:1] in Abhängigkeit vom Wassergehalt, Einwaagemenge von 90.0 mg an **9**.

Eine Klassifizierung in drei Gruppen hinsichtlich der Stärke dieser Wechselwirkung von Adteilchen mit hydroxylierten Oberflächen nahm Curthoys et al.^[52] vor. Carbonylfunktionen zeigen demnach mittel bis starke Wechselwirkungen mit Silanolgruppen, die auch Kiselev et al.^[21] im Rahmen der Untersuchungen von Acetylaceton auf Silicagel bestätigte. **9** besitzt neben anderen funktionellen Gruppen auch eine Carbonylfunktion, so daß diese eine starke Wechselwirkung mit den Silanolgruppen eingehen kann. Der zunehmende Gehalt an physorbiertem Wasser übt einen weitaus geringeren Einfluß auf die Linienbreite und die chemische Verschiebung der adsorbierten Spezies aus, als es im Falle des Adsorptivs **1** beobachtet wurde.

Ein bestimmter Wassergehalt unterstützt anfänglich die Adsorption von **9** bis zu einem kritischen Grenzwert, ab der eine Mehrschichtenadsorption des Wassers beginnen könnte. Ab diesem Punkt wird die Wechselwirkung der Adteilchen zur Silicageloberfläche derart herabgesetzt und blockiert, so daß der Anteil adsorbierter Spezies zusehends zurückgedrängt wird.

Ein weiteres Adsorptiv, das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, soll im Hinblick auf den Einfluß des Oberflächenwassers überprüft werden. In Abb. I.34 sind die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem 1-Fluoranthracen (**2**) aufgeführt. Ähnlich dem Adsorptiv **9** wird auch hier zunächst ein Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies bis zu einem Wassergehalt von etwa 5 % beobachtet, gefolgt von einem raschen Rückgang (vgl. Abb. I.35). Aufgrund der polaren Gruppe des Fluors ähnelt **2** in seinem Adsorptionsverhalten **9**. Bezüglich der chemischen Verschiebung ergibt sich für die adsorbierte Spezies keine Änderung.

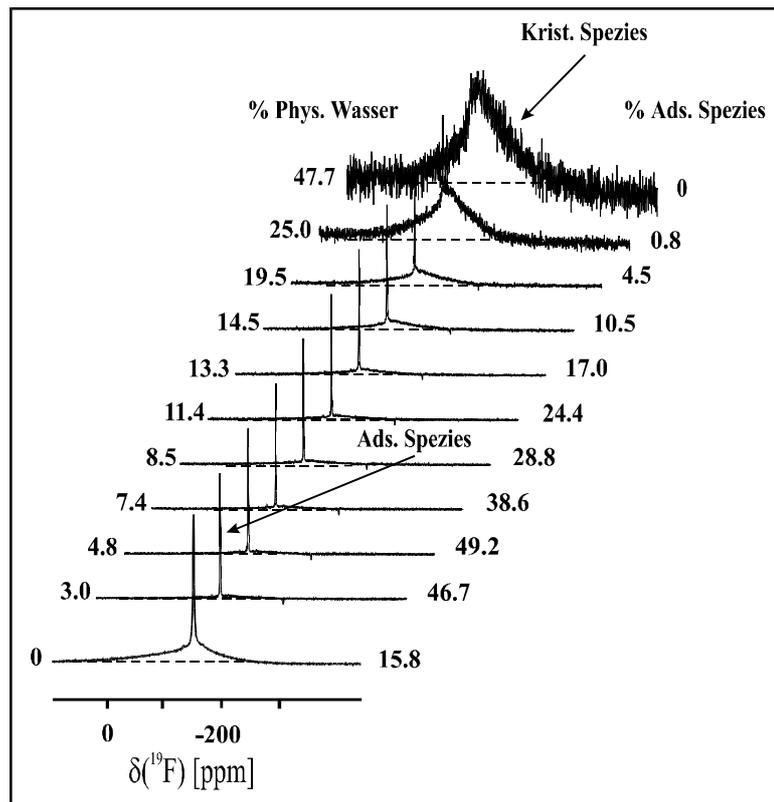


Abb. I.34: 282.4 MHz ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **2** [5:1] in Abhängigkeit vom Wassergehalt, Einwaagemenge von 40 mg an **2**.

Die Empfindlichkeit der Linienbreite nicht protonenkoppelter Fluor-NMR-Signale gegenüber äußeren Einflüssen (siehe Linienbreite vs. Temperatur, Abs. I.4.3) macht sich mit zunehmendem Wassergehalt in einer Reduzierung bemerkbar (vgl. Tab. A.11 im Anhang).

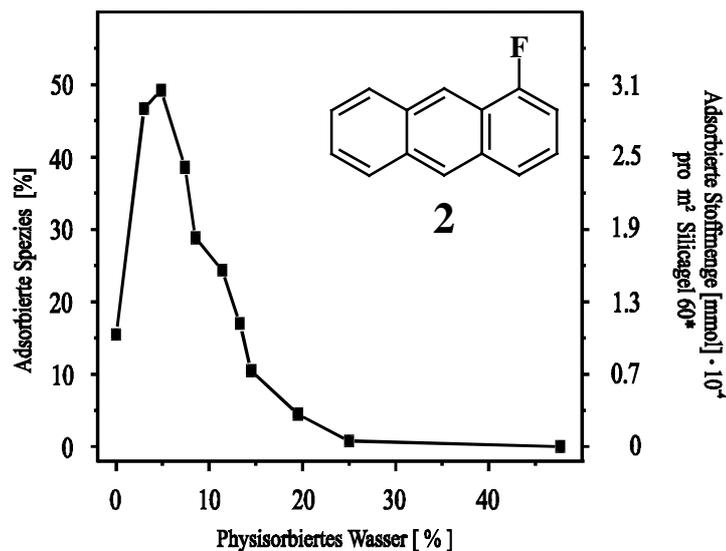


Abb. I.35: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m² im System Silicagel 60 - **2** in Abhängigkeit vom Gehalt physisorbierteren Wassers, *Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine allgemein starke Abhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit fester organischer Adsorptive von der jeweils vorherrschenden Oberflächenwasserkonzentration. Generell wird eine Abnahme der Menge an adsorbierter Spezies mit zunehmender Konzentration des Oberflächenwassers beobachtet. Adsorptive mit polaren Gruppen zeigen abweichend von unpolaren Adsorptiven einen anfänglichen Anstieg in der Adsorptionsfähigkeit. Weiterhin wird eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Hexamethylbenzols (**1**) vom Oberflächenwassergehalt beobachtet.

All diese Beobachtungen sind Beweise dafür, daß die adsorbierte Phase (Adteilchen) einen direkten Kontakt zur Oberfläche des Silicagels hat. Läge die adsorbierte Phase in Form eines Schmelztröpfchens auf der Oberfläche vor, könnte das Wasser nicht so einen starken Einfluß auf die chemische Verschiebung aufweisen. Somit ergibt sich erstmalig ein Zusammenhang zwischen

- der Art der Adteilchen mit oder ohne polare funktionelle Gruppen,
- der Konzentration des Oberflächenwassers,
- der Signalintensität beider Spezies des Adteilchens.

I.4.7 Einfluß des Ausheizgrades

Der Einfluß der Oberflächenwasserkonzentration auf die Adsorptionseffektivität verdeutlichte, daß dem Einfluß der Adsorbensoberfläche auf den Vorgang der Adsorption eine große Bedeutung zukommt. Zahlreiche Untersuchungen zur Dehydroxylierung von hydroxidischen porösen Materialien durch Kiselev et al.^[21], Thorp et al.^[53 a-b], de Boer et al.^[54] und Dzis'ko et al.^[55] unterstreichen das große praktische Interesse, um ein detailliertes Bild der Oberflächenstruktur und ihres Einflusses auf Adsorptionsprozesse zu gewinnen. Zur Charakterisierung der Oberflächen stehen eine Anzahl von analytischen Methoden zur Verfügung, unter denen vor allem die Festkörper-NMR-Spektroskopie eine herausragende Stellung eingenommen hat.

Grundlegende Studien einer genaueren Vorstellung über Silicageloberflächen leistet seit 1980 Maciel et al.^[56 a-d]. Insbesondere mit Hilfe der direkten kernresonanzmagnetischen Anregung der Siliciumatome durch die ²⁹Si-¹H-CP/MAS-NMR-Spektroskopie gelang es, einen tieferen Einblick in die Charakterisierung der unterschiedlichen Oberflächenspezies zu gewinnen. Dabei stand die thermische Behandlung, der Austausch der Protonen gegen Deuteriumatome und die Derivatisierung der Silicageloberflächen im Vordergrund. Neben der direkten Untersuchung von porösen Oberflächen, zog nach Einführung der Xenon-NMR-Spektroskopie durch wegweisende Arbeiten von Yu et al.^[57], Brun et al.^[58 a-b], Fraissard et al.^[59 a-c] und Terskikh et al.^[60 a-b], die indirekte Charakterisierung derartiger Oberflächen eine größere Aufmerksamkeit nach sich. Durch die hohe Empfindlichkeit des Xenons gegenüber Oberflächenänderungen wie Dehydroxylierungsvorgänge scheint dieser Kern geradezu prädestiniert für derartige Studien zu sein. In der Arbeit von Oepen^[8] wurde aufgrund sich ändernder Oberflächenpolaritäten die chemische Verschiebung des Xenons mit dem Dehydroxylierungsgrad der Silicageloberfläche korreliert. Groß^[61] konnte zudem eine Abhängigkeit bezüglich der Porengröße aufzeigen. Experimente in denen organische Adsorptive in fester Form zur Untersuchung von Dehydroxylierungsvorgängen eingesetzt wurden, sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Inwieweit das System Silicagel und **1** die Ergebnisse der

Xenon-NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch Oepen^[8] bestätigen und erweitern kann, soll in diesem Abschnitt erläutert werden.

Zur Präparation der dehydroxylierten Adsorbentien wurde Silicagel 60 im Hochvakuum (Anlage 1, Abs. 4.3.1) zwischen Raumtemperatur und 900 °C zwölf Stunden lang ausgeheizt. Die stattfindenden Dehydratations- und Dehydroxylierungsprozesse während des Ausheizvorganges sind in Abb. I.37 schematisch wiedergegeben^[18]. In Dehydrationsprozessen desorbiert das physikalisch gebundene Wasser bis etwa einer Ausheiztemperatur von 200 °C (vgl. Abb. I.36)^[10]. Anschließend wird bis etwa 400 °C das über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silanolgruppen gebundene Wasser desorbiert, wobei hier Dehydroxylierungsprozesse auftreten. Die angegebenen Ausheiztemperaturen sind vorallem auch abhängig von der Porengröße des Silicagels^[18].

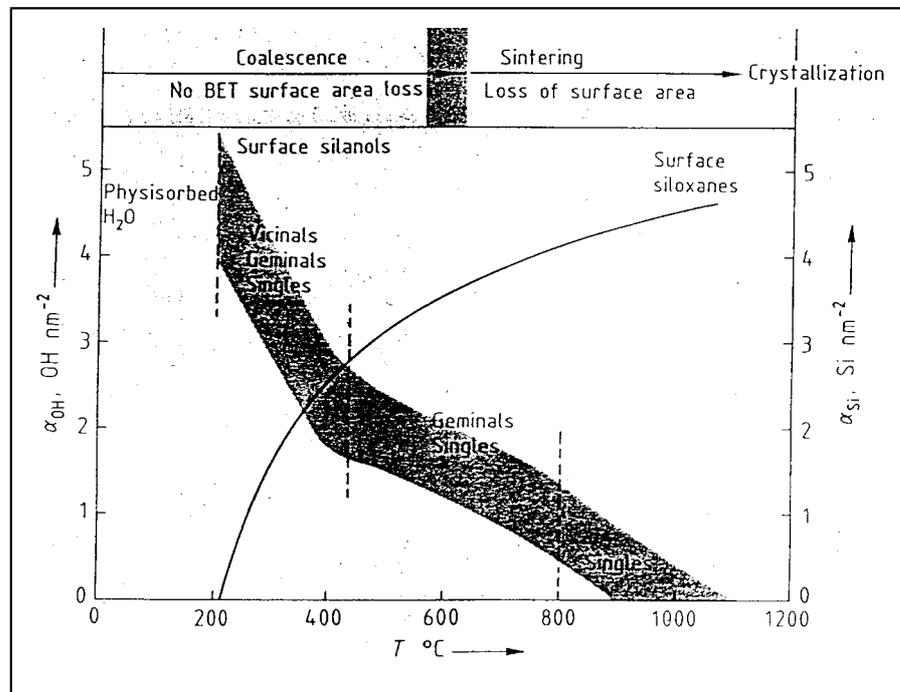


Abb. I.36: Einfluß der Ausheiztemperatur auf Silicagel^[10].

Die nach Francke^[37] durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen ergaben an Silicagel 60, daß bis etwa 150 °C Ausheiztemperatur der größte Anteil physisorbierten Wassers entfernt wird. Der Oberflächenwasseranteil betrug in diesem Temperaturbereich etwa 4.5 %. Einen weiteren aber viel geringeren Gewichtsverlust (~1.0 %) wurde im Temperaturbereich 150 bis 400 °C registriert. Temperaturen über 400 °C führen hinsichtlich der Siloxangruppen zu einer Vergrößerung des Si-O-Si Winkels. Dies hat zur Folge, daß die Siloxangruppen weniger reaktiv sind, so daß eine Rehydratation langsamer abläuft, da sie dann unter den dort vorherrschenden Bedingungen eine neue Gleichgewichtslage einstellen können und daher weniger „gespannt“ sind^[18]. Ab einer Ausheiztemperatur von mehr als 600 °C können Sinterungsprozesse auftreten (vgl. Abb. I.36), die aber nur zu einer geringeren Verringerung der spezifischen Oberfläche des Silicagels führen^[8].

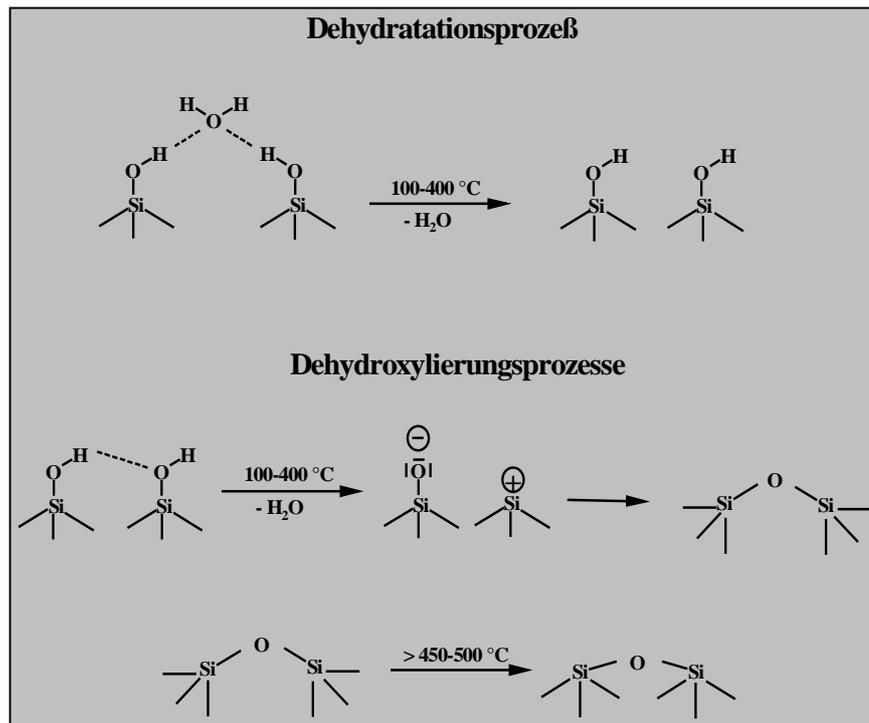


Abb. I.37: Schematische Darstellung der Dehydratations- und Dehydroxylierungsprozesse^[18].

Ergebnisse

Den Einfluß unterschiedlicher Ausheiztemperaturen der Silicageloberfläche auf den prozentualen Anteil der adsorbierten Spezies im System Silicagel 60 / Hexamethylbenzol (**1**) zeigt Abb. I.38. Die entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren sind in Abb. I.39 illustriert.

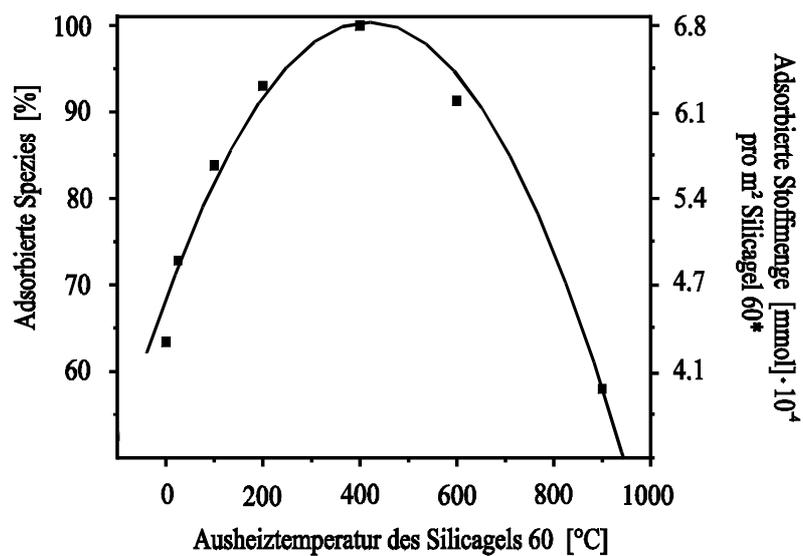


Abb. I.38: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m² im System Silicagel 60 - **1** in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur des Silicagels 60, *Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Der Anstieg des Anteils an adsorbierter Spezies mit zunehmendem Dehydroxyierungsgrad ist eine Folge der sich verändernden Oberfläche des Silicagels während des Ausheizvorganges. Snyder et al.^[29 a-b] zeigte, daß die Oberflächenaktivität mit dem Ausheizgrad korreliert. Oepen^[8] fand ein Maximum der Silanolgruppendichte im Bereich der Ausheiztemperatur von 400 °C. Die Adsorption der Moleküle von **1**, die vornehmlich über Silanolgruppen stattfindet, ist abhängig von der Silanolgruppendichte der Silicageloberfläche^[29]. Der Anstieg der adsorbierten Spezies ist eine unmittelbare Funktion des Anstiegs der Silanolgruppendichte. Im Bereich der Dehydroxyierungstemperatur von etwa 400 °C durchläuft der prozentuale Anteil der adsorbierten Spezies ein Maximum. Die anschließende Abnahme (vgl. Tab. A.12 im Anhang) wird von einer erheblichen Reduzierung der Silanolgruppendichte um etwa 50 % begleitet (300 → 700 °C)^[8]. Das beobachtete Maximum des Anteils der adsorbierten Spezies in einem Bereich des Dehydroxyierungsgrades von annähernd 400 °C korreliert mit Xenon-NMR-spektroskopischen Studien.

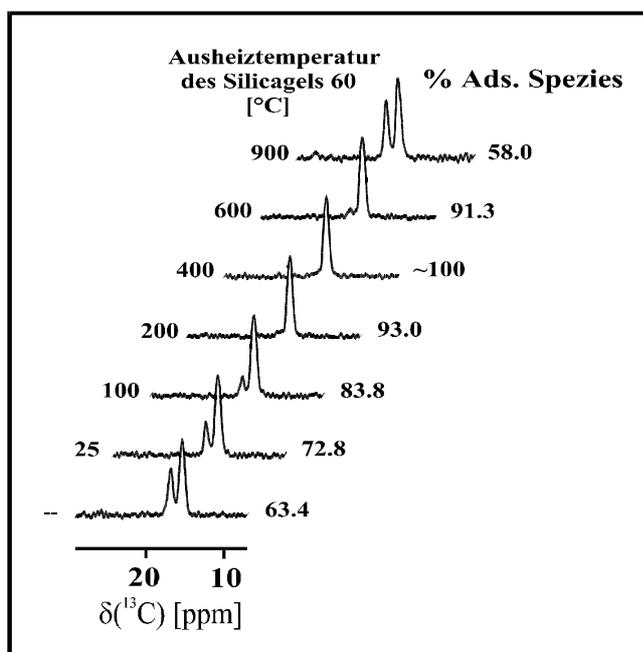


Abb. I.39: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **1** [6:1] in Abhängigkeit des Ausheizgrades, Ads.T.: I, Einwaagemenge von 35.7 mg an **1**.

Oepen^[8] fand in diesem Zusammenhang ein Maximum der chemischen Verschiebung des Xenons ebenfalls in diesem Bereich des Ausheizgrades. Der Verlust an spezifischer Oberfläche in einem Dehydroxyierungsbereich bis zu 900 °C ist vernachlässigbar. Bei einer Ausheiztemperatur von 700 °C und einer Haltezeit von 21 Stunden nimmt die spezifische Oberfläche des Silicagels 60 um etwa 3 % ab^[25].

Physisorbiertes Wasser hat bei der Adsorption von 1-Fluoranthracen (**2**), wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde, einen starken Einfluß auf die Linienbreite der adsorbierten Spezies. Ein zunehmender Wassergehalt führte zu einer erheblichen Reduzierung der Linienbreite. Mit Hilfe von Relaxations- und Korrelationsexperimenten beobachtete v. Fircks^[7] eine Reduzierung der Beweglichkeit beim Übergang von gelösten zu adsorbierten organischen

Adsorptiven. Eine weitere aber weniger starke Reduzierung erfolgte nach die Trocknung des Adsorbens. Dehydroxylierungsvorgänge üben demnach einen deutlichen Einfluß auf die Linienbreite der adsorbierten Spezies und somit auf die Beweglichkeit der Adteilchen auf dem Adsorbens aus. Aus diesem Grunde war es zu erwarten, daß der Ausheizgrad des Silicagels die Linienbreite der ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von adsorbiertem **2** in erheblichem Umfange beeinflussen würde. In der folgenden Abb. I.40 sind ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von **2** adsorbiert auf nicht ausgeheiztem und ausgeheiztem Silicagel 60 (Ausheiztemperatur: 250 und 900 °C) gegenübergestellt.

Mit zunehmendem Ausheizgrad des Silicagels nimmt die Linienbreite der adsorbierten Spezies um bis zu $v_{1/2} \approx 1500$ Hz zu (vgl. Tab. A.13 im Anhang). Weiterhin fällt der Anstieg des Basislinienuntergrundes auf, das der kristallinen Spezies von **2** entspricht. Der deutliche Anstieg in der Linienbreite des NMR-Signals ist das Resultat einer zunehmend schwächeren Ausmittelung der dipolaren Kopplung und somit auch ein Indiz dafür, daß die Beweglichkeit der Adteilchen auf ausgeheiztem Silicagel stark eingeschränkt wird.

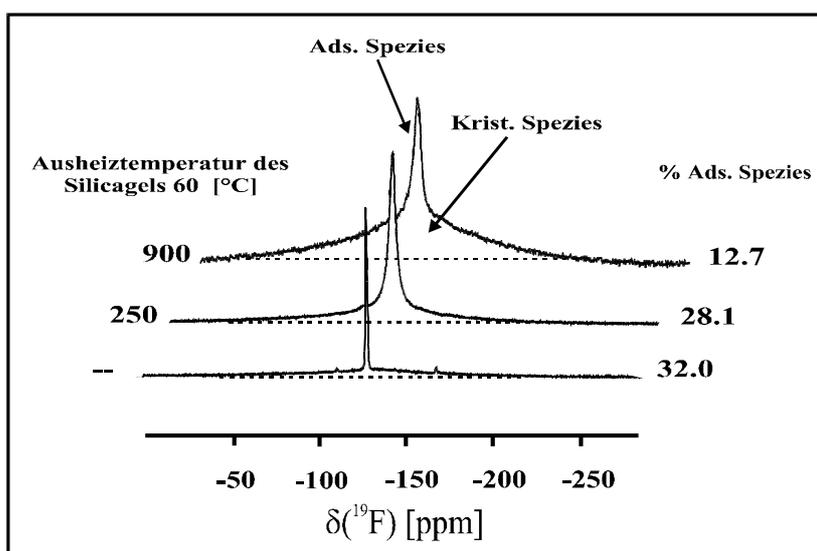


Abb. I.40: 282.4 MHz ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **2** [6:1] in Abhängigkeit des Ausheizgrades, Ads.T.: I, Einwaagemenge von 40 mg an **2**, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Die Ergebnisse können für auf Silicagel 22 adsorbiertes **2** reproduziert werden (vgl. Abb. I.41). Auffällig ist jedoch die insgesamt geringere Linienbreite, ein Effekt der unterschiedliche Ursachen haben könnte (Silicagel 60 = 1420 Hz (250 °C) auf 1850 Hz (900 °C) und Silicagel 22 = 600 Hz (250 °C) auf 1200 Hz (900 °C)). Das kleinporige Silicagele im Vergleich zu großporigen Silicagelen unter vergleichbaren Bedingungen und unabhängig vom Ausheizgrad einen höheren Anteil physisorbierten Wassers enthalten, führten Kiselev et al.^[21] und Dzis'ko et al.^[55] in ihren Untersuchungen an. Dieser höhere Wassergehalt bewirkt eine größere Beweglichkeit der Moleküle. Weiterhin benötigt man für kleinporigere Silicagele höhere Ausheiztemperaturen, um alles physisorbierte Wasser entfernen zu können^[55]. Inwieweit die Oberflächenstruktur und damit die Porengröße einen Einfluß auf die Linienbreite ausübt, wird in Abs. I.5 näher erläutert. Die Charakteristika aus den kernresonanzspektroskopischen Messungen sind in Tab. A.13 im Anhang dokumentiert.

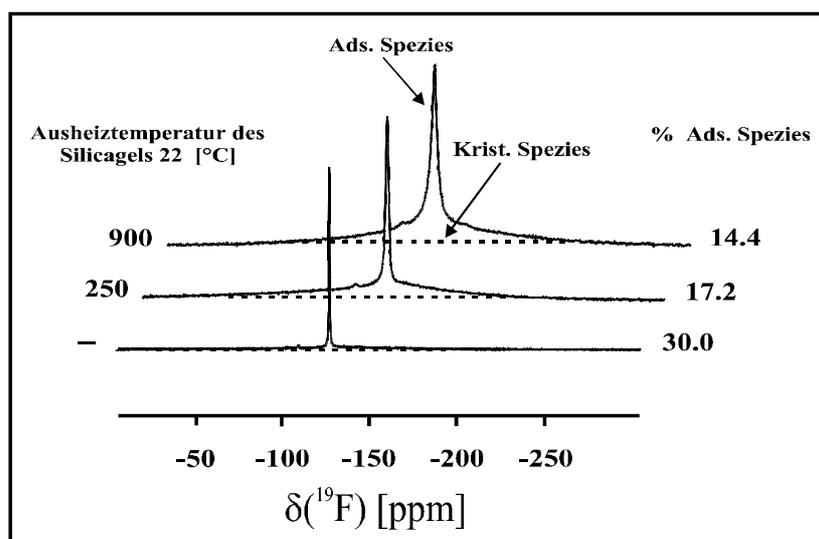


Abb. I.41: 282.4 MHz ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von Silicagel 22 mit **2** beladen [6:1] in Abhängigkeit des Ausheizgrades, Ads.T.: I, Einwaagemenge von 40 mg an **2**, Korngröße: 0.2 bis 0.5mm.

Die bisherigen Studien, die die Adsorption fester organischer Verbindungen auf Adsorbentien untersuchten, konzentrierten sich einerseits auf verschiedene Parameter der Probenpräparation und andererseits auf die Oberfläche des Adsorbens selbst. Parameter, die das Adsorptivmolekül mit in den Adsorptionsvorgang einbringt, sind zum einen die Molekülgröße und zum anderen der Schmelzpunkt. Anhand einer Reihe strukturell ähnlicher Adsorptive werden diese Aspekte im nächsten Abschnitt erläutert. Es wird bewiesen, daß diese Parameter ebenfalls das Ausmaß der Adsorption stark beeinträchtigen.

I.4.8 Schmelzpunkt und Molekülgröße

Nach Schwedt^[62] ist die Molekülgröße der Adsorptive einer der entscheidenden Parameter bei der chromatographischen Trennung von Substanzen. Die Einflüsse, die das Adsorptivmolekül mit in den Adsorptionsvorgang einbringt, sind die Molekülgröße und der Schmelzpunkt des Adsorptivs. Inwieweit diese Parameter die Festkörper-NMR-Spektren beeinflussen, war bisher weitgehend unbekannt und daher Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen^[6,7]. Ein Grund dieser Studien war die Beobachtung, daß Anthracen in Verbindung mit mesoporösen Adsorbentien kein hochaufgelöstes NMR-Spektrum lieferte. Die Beobachtung machte es notwendig diese Parameter näher zu untersuchen. Zunächst konzentrierten sich die Messungen auf den Parameter der Molekülgröße des Adsorptivs. Im Gegensatz zu Anthracen zeigten die auf LiChrospher 100 adsorbierten Verbindungen 9-Anthryltrifluormethylketon und 9-Methylanthracen jeweils ein hochaufgelöstes NMR-Spektrum. Beide Adsorptive weisen eine höhere Molekülgröße und ein sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt in einem Bereich von etwa 80 °C auf. Anthracen demgegenüber besitzt mit 213 °C einen weitaus höheren Schmelzpunkt. Inwieweit nun der Schmelzpunkt hier die dominierende Rolle und nicht die Molekülgröße spielt blieb ungeklärt. Nachdem Ebener^[6] die Molekülgröße aufgrund seiner Beobachtungen als relevanten Faktor ausschloß, wurde der Adsorptivschmelzpunkt näher untersucht. Als Adsorp-

tive dienten eine Reihe von Adamantanderivaten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Anthron. Eine systematische Abhängigkeit der kernresonanzspektroskopischen Empfindlichkeit der Adsorptive vom jeweiligen Schmelzpunkt konnte nicht nachgewiesen werden. Weiterhin wurde die anfängliche Vermutung von Ebener^[6], daß oberhalb eines Schmelzbereiches von 120 bis 130 °C ein Aufbringen der Substanzen auf dem Träger unter Beibehaltung der Beweglichkeit nicht mehr möglich sei, durch Untersuchungen von v. Fircks^[7] in Frage gestellt. Daß funktionelle Gruppen am Adsorptivmolekül einen deutlichen Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit ausüben, wurde in diesem Kapitel bewiesen. Dies hat zur Konsequenz, daß die folgenden Untersuchungen an Adsorptiven mit weitgehend ohne funktionellen Gruppen polaren Charakters durchgeführt wurden.

Ergebnisse

Zur Klärung des Sachverhaltes, inwieweit der Adsorptivschmelzpunkt einen entscheidenden Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit benzoider Aromaten ausübt, wurden in den folgenden Untersuchungen Adsorptive ausgewählt, die sich in ihrer Struktur und in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften ähnlich sind. Kriterien für die Ähnlichkeit der Adsorptivmoleküle sind die Molekülgröße, das Dipolmoment und die Art der funktionellen Gruppen. Die Differenz in der Molekülgröße beispielsweise der monomethylierten Anthracene beträgt durch die unterschiedliche Positionierung der Methylgruppe etwa 3 Å, was bezüglich der Porengröße des Adsorbens von 60 Å keine beeinflussende Größe darstellt. Die Molekülgrößen wurden mittels Standardmethoden ermittelt^[45]. Berechnungen bezüglich des Dipolmoments monofluorierter Anthracenisomere^[37] ergaben geringere Differenzen der einzelnen Isomere untereinander, so daß die Dipolmomente der einzelnen Methylanthracenisomere ebenfalls nicht stark voneinander abweichen dürften. Einflüsse des Dipolmoments und der Molekülgröße auf die Adsorptionseigenschaft und somit auf die Auflösbarkeit der NMR-Spektren können bezüglich dieser Isomerenreihen demnach vernachlässigt werden. Der einzig signifikante Parameter, der hinsichtlich der einzelnen Isomeren starke Abweichungen zeigt, ist der Adsorptivschmelzpunkt. Inwieweit diese physikalische Größe nun einen Einfluß auf die kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit ausübt wird in den folgenden Beispielen erläutert.

Abb. I.42 zeigt die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren dreier auf Silicagel 60 adsorbierter Methylanthracenisomere. In einem Vergleich der NMR-Spektren fällt die stark differierende kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit der Adteilchen auf. Die NMR-Signale im Aromatenbereich des Adteilchens, welches den höchsten Schmelzpunkt aufweist, lassen sich unter den gegebenen Meßbedingungen nicht mehr auflösen. Das Phänomen, daß jeweils das höherschmelzende Adsorptiv innerhalb einer Reihe von monosubstituierten Anthracenisomeren, kein auflösbares NMR-Spektrum ergab, wurde nach Francke^[37] anhand einer Reihe von Adsorptiven erstmals vorgestellt.

Die in Position 1 und 9 monosubstituierten Methylanthracene unterscheiden sich hinsichtlich des Schmelzpunktes nur geringfügig. Dennoch ergeben sich auch hier Unterschiede in der Linienbreite der NMR-Signale im Aromatenbereich. Die auf Silicagel 60 adsorbierten Verbindungen weisen durchschnittliche Linienbreiten von $\nu_{1/2} = 20$ bis 40 Hz für 9-Methylanthracen und $\nu_{1/2} = 43$ bis 63 Hz für 1-Methylanthracen auf.

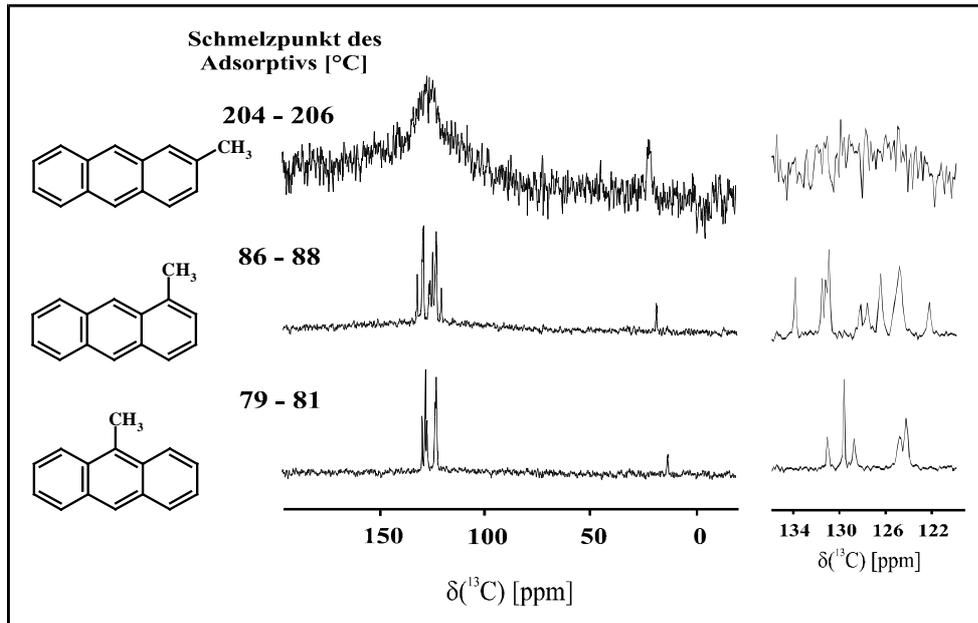


Abb. I.42: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbierten Methylanthracenisomeren [6:1], Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die höheren Linienbreiten für das höher schmelzende Adsorptiv beobachtet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit als Modellsubstanz dienende Hexamethylbenzol (**1**) ist in der Abb. I.43 Adsorptiven gegenübergestellt, die hinsichtlich ihrer Struktur und ihres Dipolmomentes vergleichbar sind.

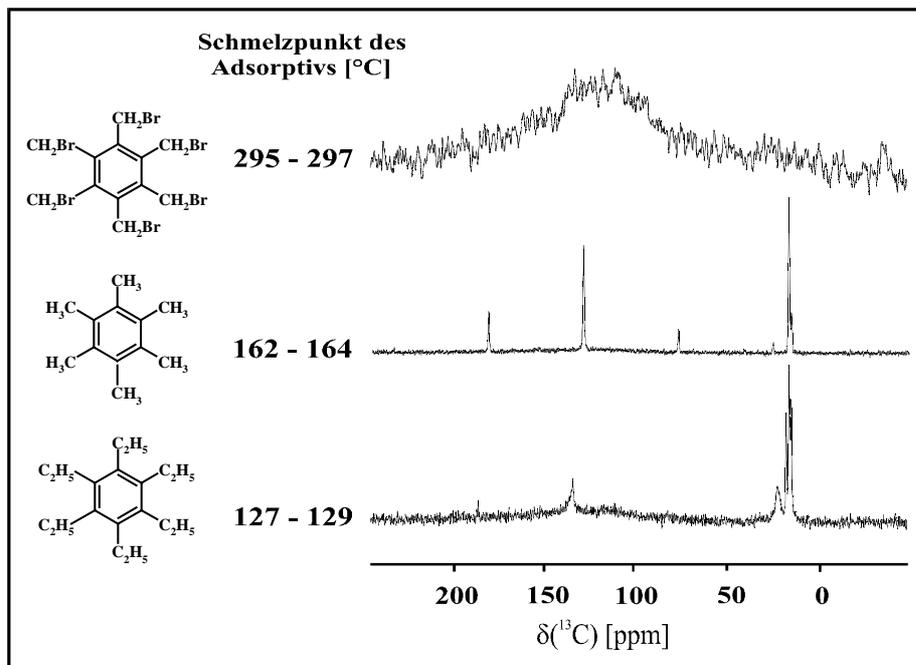


Abb. I.43: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbierten polysubstituierten Alkylbenzolen [6:1], Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Analog zur Tendenz in der kernresonanzspektroskopischen Auflösbarkeit der Methylanthracene wird mit zunehmendem Schmelzpunkt des Adsorptivmoleküls eine Verminderung der Auflösbarkeit der NMR-Spektren beobachtet. Die NMR-Signale im Aromatenbereich und die der Methylengruppen von Hexakis(brommethyl)benzol **14** können nicht mehr aufgelöst werden, so daß diese Verbindung weitgehend kristallin auf dem Adsorbens vorliegt (vgl. Abb. III.3.d). Ein Vergleich von **1** und Hexaethylbenzol **13** zeigt eine Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses und einen Anstieg des Basislinienuntergrundes im Bereich der Aromatensignale. Obwohl der Schmelzpunkt für **13** geringer ist, wird hier eine Abnahme der Adsorptionseigenschaft beobachtet. Da es sich bei beiden Adsorptiven um unpolare Verbindungen handelt, kann ein Einfluß des Dipolmomentes ausgeschlossen werden. Der Grund liegt demnach in einem Anstieg der Molekülgröße von 10 Å für **1** auf 13 Å für **13**.

Um die bisher beobachteten Phänomene herauszuarbeiten, wurden anhand einer Reihe von ähnlichen benzoiden aromatischen Verbindungen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren aufgenommen (vgl. Abb. I.44).

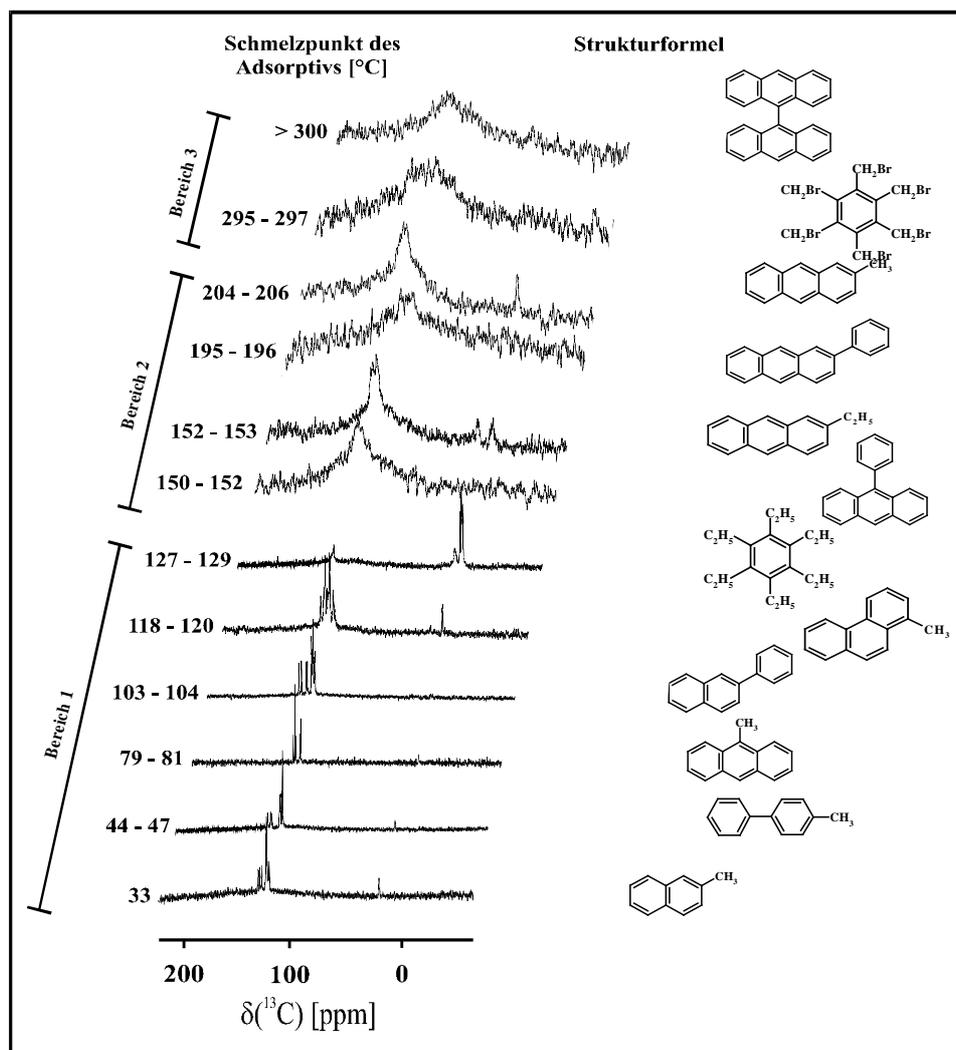


Abb. I.44: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbierten unterschiedlichen benzoiden Adsorptiven [6:1], Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Bereits der visuelle Vergleich der NMR-Spektren läßt drei Teilbereiche bezüglich der kernresonanzspektroskopischen Auflösbarkeit erkennen. Der erste Teilbereich zeichnet sich durch eine hohe Auflösbarkeit sämtlicher NMR-Signale aus. Mit zunehmendem Schmelzpunkt innerhalb dieses Teilbereiches beobachtet man einen Anstieg im Bereich der Linienbreite der aromatischen NMR-Signale von $\nu_{1/2} \approx 20$ bis 40 Hz bis hin zu $\nu_{1/2} \approx 62$ bis 200 Hz. Die Molekülgröße der Adsorptive, die etwa zwischen 11 bis 15 Å liegt, übt bei Adsorptiven mit geringen Schmelzpunkten keinen signifikanten Einfluß aus. Im zweiten Teilbereich, der durch Adsorptive mit Schmelzpunkten zwischen annähernd 150 bis 210 °C gekennzeichnet ist, geht die gute kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit der Signale im aromatischen Bereich verloren. Ein Vergleich phenyl- und alkylsubstituierter Anthracene läßt den Schluß zu, daß hier zunehmend die Molekülgröße als beeinflussender Faktor auf die Adsorption an Bedeutung gewinnt. Das hier nicht abgebildete NMR-Spektrum von **1**, welches mit einem Schmelzpunkt von 168 °C und einer deutlich kleineren Molekülgröße ein gut aufgelöstes Spektrum zeigt, stützt diese Vermutung. Weiterhin bemerkenswert ist die deutliche Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses und die Zunahme der kristallinen Spezies, die dem breiten Untergrundsignal im Verschiebungsbereich der Aromatensignale entspricht. Oberhalb eines Adsorptivschmelzpunktes von etwa 300 °C, dem dritten Teilbereich, läßt sich kein hochauflösendes NMR-Spektrum mehr erhalten, so daß nur ein unspezifisches sehr breites Signal detektiert wird, welches der kristallinen Spezies entspricht. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren der vorliegenden Untersuchungen unterstützen die These, daß der Schmelzpunkt des Adsorptivmoleküls benzoider Verbindungen ohne polare funktionelle Gruppen einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit der organischen Adsorptive ausübt. Der Schmelzpunkt eines Adsorptivs, ist demnach insbesondere in den hier verwendeten mechanischen Verreibungstechniken ein nicht zu vernachlässigender Adsorptionsparameter. Je niedriger der Schmelzpunkt der zu adsorbierenden Verbindung ist, desto eher wird man bei der Vermahlung eine homogene Beladung des Adsorbens mit organischen Adsorptivmolekülen erreichen können. Dabei kommt es bei Substanzen mit geringen Schmelzpunkten zu einem sogenannten kalten Schmelzfluß, der die Substanz in die Poren gelangen läßt^[63]. Der Übergang einer kristallinen Spezies (Festkörper) in eine adsorbierte Spezies (Adteilchen) ist bei organischen Adsorptiven mit niedrigen Schmelzpunkten besonders effektiv. Nicht zu vernachlässigen ist weiterhin, die auf der Oberfläche des Silicagels auftretende Schmelzpunkterniedrigung der auf ihr adsorbierten Verbindung. In DSC-Untersuchungen von Mu et al.^[64] an auf Silicagel adsorbierten anorganischen Salzen wurde eine beachtliche Schmelzpunkterniedrigung des Adsorptivs registriert. Aksnes et al.^[5] berichtete in diesem Zusammenhang von einer Schmelzpunkterniedrigung des Adsorptivs Hexamethyldisilan (HMDS) in kleinen Poren des Silicagels (40 Å). Die erreichbare unterschiedliche Homogenität des Adsorptivs auf dem Adsorbens, verursacht durch eine Varianz im Adsorptivschmelzpunkt, sollte sich in einer mehr oder weniger deutlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche des Adsorbens bemerkbar machen. Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wird in Kap. III anhand einer Reihe von organischen benzoiden Adsorptiven, deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-MAS-Spektren in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, mit Hilfe von BET-Physisorptionsmessungen der Aspekt genauer hinterfragt. Hochschmelzende benzoide Adsorptive ohne funktionelle Gruppen lassen sich unter MAS-NMR-Standardbedingungen, Raumtemperatur und moderaten Rotationsfrequenzen kernresonanzspektroskopisch nicht mehr auflösen. Welche Möglichkeiten einer Empfindlichkeitsteigerung dennoch zur Verfügung stehen, soll an den folgenden drei Substanzen demonstriert werden.

In Abb. I.45 sind $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Experimente und verschiedener Systeme des bei 442 °C schmelzenden Coronens (**15**) dargestellt. Zunächst wurde das Festkörper-NMR-Spektrum von **15** als Reinsubstanz unter CP/MAS-Bedingungen aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist eine hohe Anisotropie der chemischen Verschiebung in dieser Verbindung, die durch eine Anzahl von Rotationsseitenbanden gekennzeichnet wird. Eine kernresonanzspektroskopische Auflösung der einzelnen C-Positionen (1-3) gelingt nicht. Dadurch, daß das Experiment den Magnetisierungsübertrag durch dipolare Wechselwirkung vom H-Kern zum C-Kern ausnutzt, wird die Position 3, welche ein direkt gebundenes H-Atom besitzt in ihrer Empfindlichkeit gegenüber den anderen Positionen stark hervorgehoben. Ein erst in den letzten Jahren entwickeltes sehr nützliches Experiment zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden ist das SELTICS-Experiment^[65]. Durch eine gezielte Pulsfolge lassen sich die Rotationsseitenbanden eliminieren. Das CP/MAS-SELTICS-Spektrum von **15** zeigt eine effektive Unterdrückung der Rotationsseitenbanden.

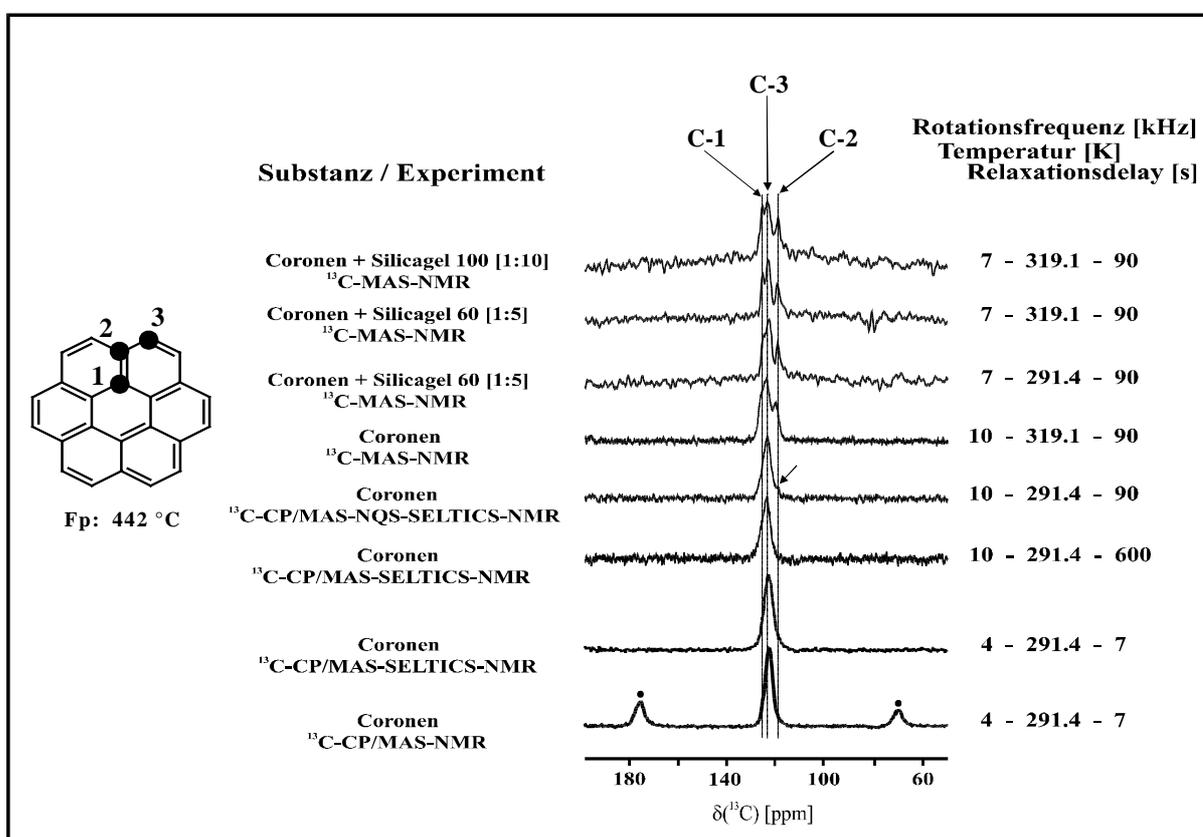


Abb. I.45: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren an verschiedenen Coronen Systemen mit Hilfe unterschiedlicher Experimente, •Rotationsseitenbanden., Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Unabhängig vom Relaxationsdelay (7 bzw. 600 s) können die einzelnen C-Atompositionen nicht aufgelöst werden. Zur Empfindlichkeitssteigerung quartärer C-Atome unter Beibehaltung der CP/MAS-Pulsfolge werden häufig NQS-Experimente eingesetzt. Das von Opella und Frey entwickelte Experiment, schaltet das Entkopplerfeld für eine kurze Zeit Γ in der Regel 30 bis 100 μs ab bevor der Zerfall der durch die CP/MAS-Pulssequenz erzeugte ^{13}C -Quermagnetisierung registriert wird^[65]. Die durch die ^{13}C - ^1H -Wechselwirkung bewirkte Dephasierung der ^{13}C -Magnetisierung ist um so stärker, je größer die dipolare Wechselwirkung des

^{13}C -Kernes ist. Die Signalintensität quartärer Kohlenstoffe wird somit verstärkt, da die dipolare Wechselwirkung mit $1/r^3$ abnimmt und nach dem zusätzlichen Delay Γ die Quermagnetisierung protonierter Kohlenstoffe zerfallen sein sollte. Methylen- und Methinsignale lassen sich auf diese Weise sehr gut eliminieren. Die durch den NQS-Teil bewirkte Steigerung der Empfindlichkeit quartärer C-Atome führt bei **15** zu einer ersten Auflösung quartärer Positionen, wenn auch nicht sehr deutlich. Es zeigt sich jedoch, daß selbst eine Modifizierung des CP/MAS-Experiment nicht zu einer ausreichenden kernresonanzspektroskopischen Auflösung der einzelnen C-Atompositionen in diesem Molekül führt. Die Signalintensitäten der einzelnen C-Atome wurden durch Gauß-Linienanpassung ermittelt und ergeben ein Verhältnis von 1:1:5 ($\text{C}_1:\text{C}_2:\text{C}_3$). Neben der indirekten Anregung, nutzt das MAS-Experiment die direkte Anregung der heteronuklearen Kerne aus, allerdings im Vergleich zum CP/MAS-Experiment im allgemeinen mit einem deutlichen Empfindlichkeitsverlust einhergehend. Das MAS-NMR-Spektrum von **15** zeigt einen deutlichen Anstieg in der Signalintensität der quartären C-Atome in einem Verhältnis von 1:1:2 ($\text{C}_1:\text{C}_2:\text{C}_3$). Da eine Erhöhung der Temperatur oftmals zu einem Empfindlichkeitsgewinn führt, ist dies ein weiterer wichtiger Vorteil des Experimentes.

Tab. I.4: Ergebnisse unterschiedlicher ^{13}C -NMR-Experimente an **15**.

System Experiment	C_1			C_2			C_3			SI- Verhältnis
	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI*	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI*	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI*	
15 CP/MAS-NQS-SELTCIS	127.6	195	0.7	119.6	190	0.8	124.1	250	3.3	1-1.1-4.7 ~ (1-1-5)
15 MAS	127.0	150	3.3	120.5	220	3.9	124.4	202	6.4	1-1.2-1.9 ~ (1-1-2)
15 + Silicagel 60 MAS	126.0	120	2.4	119.3	180	2.4	123.4	190	4.5	1-1-1.9 ~ (1-1-2)
15 + Silicagel 60 MAS (T: 319.1 K)	126.2	100	3.2	119.4	228	2.6	123.6	165	5.0	1.2-1-1.9 ~ (1-1-2)
15 + Silicagel 100 MAS	126.5	145	1.4	119.4	200	1.6	123.9	235	2.5	1-1.1-1.8 ~ (1-1-2)

* Signalintensität (Gauß-Linienanpassung)

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur (T: 291.4 K) aufgenommen.

Die Adsorption von **15** auf Silicagel 60 führt zwar nicht zu einem weiteren Intensitätsanstieg der quartären C-Atome, jedoch zu einer leichten Verbesserung der Auflösbarkeit und Signal-trennung. Erhöht man die Temperatur um etwa 28 °C so können erstmals alle NMR-Signale von **15** aufgelöst werden. Aspekte der Beweglichkeit, wie sie insbesondere bei Adsorptiven mit geringem Schmelzpunkt eine eminent wichtige Rolle zeigen, sollten bei **15** zwar eher eine untergeordnete Rolle spielen, üben aber anscheinend dennoch einen gewissen Effekt aus. Daher läßt ein weiterer Anstieg der Temperatur eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit vermuten. Die Erhöhung der Porengröße auf 100 Å macht sich zwar nicht in einer Empfind-

lichkeitssteigerung bemerkbar, dennoch fällt die Zunahme der Signalintensität des NMR-Signal für die C₂-Position auf. Der Grund dieser Intensitätszunahme könnte eine effektivere planare Anordnung des Adteilchens zur Silicageloberfläche sein, da der Krümmungsradius mit zunehmender Porengröße abnimmt. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung ergibt sich kein signifikanter Trend. Die Abnahme der Linienbreite wird bei einer Adsorption von **15** auf Silicagel 60 beobachtet. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer weiteren Verringerung der Linienbreite der quartären C-Atome.

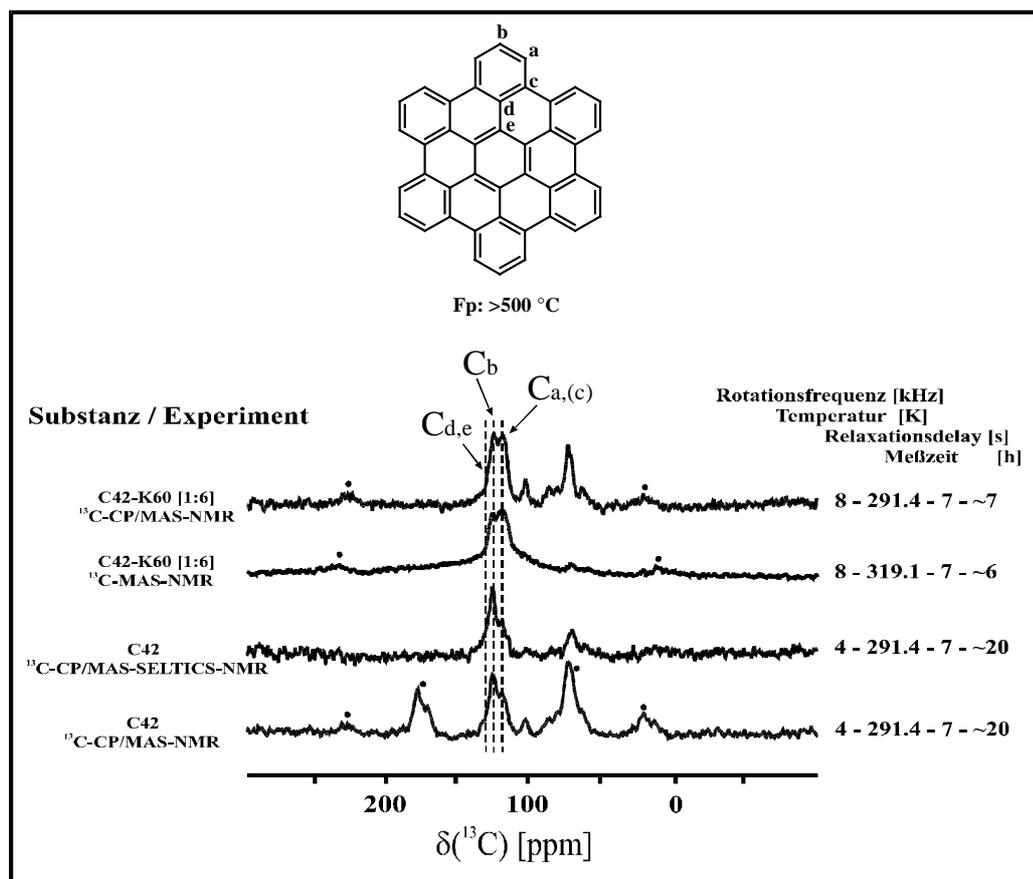


Abb. I.46: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Experimente und Systeme, •Rotationsseitenbanden, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

C42 (16), eine am Max-Planck-Institut für Polymerforschung von Fourace^[66] hergestellte Verbindung, zeigt mit einem Schmelzpunkt von über 500 °C und einer höheren Molekülgröße im Vergleich zu Corenen noch weiter verschlechterte Adsorptionseigenschaften. In Abb. I.46 sind ^{13}C -NMR-Spektren unterschiedlicher Experimente und Systeme von **16** aufgezeigt. Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von **16** zeigt eine im Vergleich zum Coronen deutlich erhöhte Anisotropie in der chemischen Verschiebung. Der Abfall der Signalintensität der Rotationsseitenbanden vollzieht sich nur sehr langsam. Unter Anwendung der SELTICS-Pulssequenz lassen sich auch hier die Rotationsseitenbanden wiederum effektiv unterdrücken. Das zusätzlich bei $\delta = 75$ ppm auftretende Signal ist die Ursache einer vom Hersteller der Verbindung nicht spezifizierten Verunreinigung. In beiden Spektren kann eine eindeutige Signal-separierung nur mit Hilfe einer Gauß-Linienanpassung vorgenommen werden. Die Adsorption von **16** auf Silicagel 60 ergibt hinsichtlich der Auflösung der einzelnen C-Atomposi-

tionen keinen signifikanten Vorteil. Auffällig ist dennoch die Änderung in der Signalintensität und die erhebliche Zunahme des Signal-Rausch-Verhältnis von 14.7 (10000 Scans) auf 26.0 (3000 Scans) bei gleichzeitiger Abnahme der Meßzeit. Das anschließende CP/MAS-NMR-Spektrum von auf Silicagel 60 adsorbiertem **16** zeigt, das **16** auf Silicagel weitgehend kristallin vorliegt. Im Vergleich zum NMR-Spektrum der Reinsubstanz wird ein deutlicher Unterschied in der Signalintensität der Signale beobachtet. Zur genauen Interpretation des NMR-Spektrums wurden diese mit Hilfe des Softwareprogramms Origin einer Gauß-Linienanpassung unterzogen (vgl. Abb. I.47).

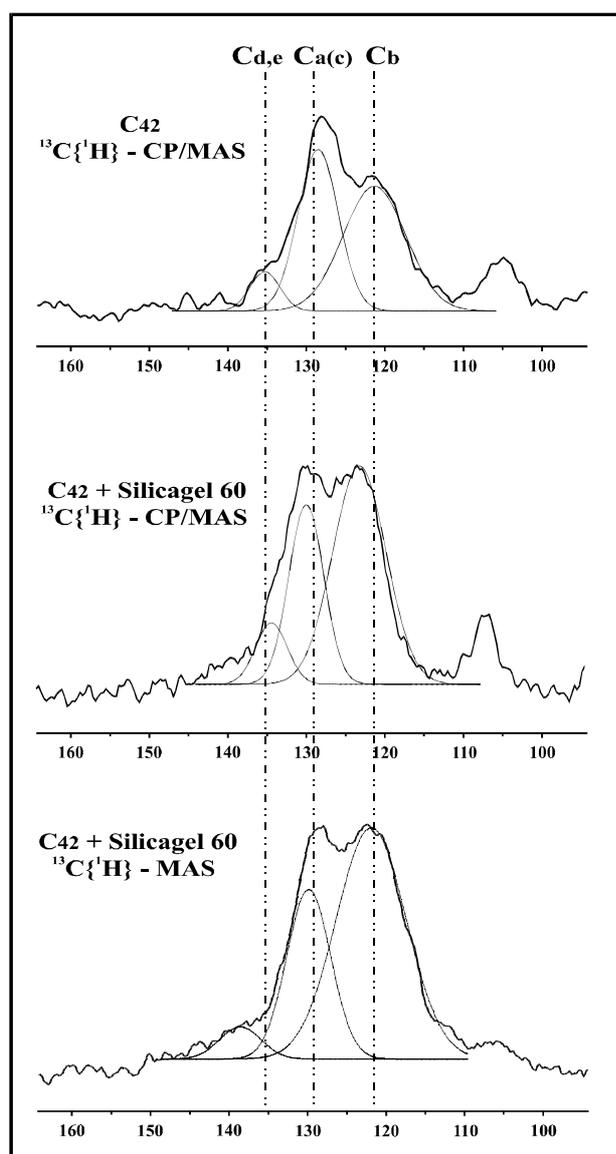


Abb. I.47: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Experimente und Systeme.

Da sich **16** aus Pyren-Einheiten aufbauen läßt, wurde eine ähnliche Zuordnung der chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome nach Nagy et al.^[67 a-b] vorgenommen. Die Zuordnung von C_a und C_b ergibt sich aus einer orthogonalen Anordnung von Pyren-Molekülen im Kristall. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum zeigen die C-Atome, die direkt ein Proton

gebunden haben, wie erwartet die höchsten Signalintensitäten. Aufgründessen können diese Signale den CH-Fragmenten zugeordnet werden. Die in ihrer Empfindlichkeit weniger bevorzugten quartären C-Atome werden bei 135.4 ppm detektiert. Es ergibt sich ein Verhältnis der Signalintensitäten von 3:4:1 ($C_b:C_{a(c)}:C_{d,e}$). Die Adsorption von **16** auf Silicagel 60 führt zu einer beachtlichen Veränderung der Signalintensitäten für die C-Atompositionen $C_{a(c)}$ und C_b . Die quartären C-Atome bleiben davon unberührt. Ein Grund für diese Signalintensitätsveränderung zugunsten der C_a -Position könnte sein, daß die voraussichtlich weitgehend orthogonale Anordnung der Moleküle im Kristall, welches die Signalintensität von C_b unterstützt, durch die Adsorption von **16** auf Silicagel 60 gestört wird. Daher unterstützen die Relaxationsmechanismen auch zunehmend die C_a -Position, was sich in einem Anstieg der Signalintensität äußert. Aufgründessen, daß die MAS- und CP/MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **16** weitgehend identisch sind und daher davon ausgegangen werden kann, das **16** vorwiegend in kristalliner Form auf der Oberfläche verteilt vorliegt, kann hier nicht von einer planaren Anordnung des Adteilchens zur Silicageloberfläche ausgegangen werden. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tab. I.5 zusammenfassend dargestellt.

Tab. I.5: Ergebnisse der unterschiedlicher ^{13}C -NMR-Experimente an **16**.

System Experiment	16 CP/MAS				16 + Silicagel 60 CP/MAS				16 + Silicagel 60 MAS			
	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI	SF*	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI	SF*	δ [ppm]	$\nu_{1/2}$ [Hz]	SI	SF*
C_b	121.4	600	8.8	6.6	121.2	500	8.8	9.2	121.5	660	16.9	12.8
$C_{a(c)}$	128.6	390	11.3	5.5	127.7	330	7.2	4.9	129.4	420	12.4	5.9
$C_{d,e}$	135.4	290	2.8	1.0	132.0	295	2.5	1.5	138.0	395	2.3	1.1
	3:4:1 7:6:1				3.5:3:1 6:3:1				7:5:1 12:6:1			

*Signalintensität/-fläche [Gauß-Linienanpassung] $\cdot 10^4$, NMR-Spektren bei Raumtemperatur (T: 291.4 K) aufgenommen.

Das theoretische Verhältnis von CH: C_q -Atomen der Verbindung beträgt 1:1.3. Allein die aus den NMR-Spektren ermittelten Signalintensitäten ergeben jedoch ein Verhältnis 7:1 bis 12:1. Unklar ist hier die Zuordnung der chemischen Verschiebung der C_c -Position. Nach Nagy et al.^[67 a-b] liegt die chemische Verschiebung im Verschiebungsbereich der C_a -Position. Unter Einbeziehung dieses Aspekts erhält man ein Verhältnis [CH+(C_c): C_q] von 3:1, was den ermittelten Verhältnissen der Signalintensität tendenziell näher kommt. Die aus den Signalflächen ermittelten Verhältnisse zeigen gegenüber den theoretischen Werten eine noch stärkere Abweichung.

9,10-Bis(diisopropyl)anthrylphosphin (**17**), welches durch Derivatisierung aus 9,10-Bromanthracen hergestellt wurde, besitzt funktionelle Gruppen, die eine Unterscheidung zwischen adsorbierter und kristalliner Spezies zulassen sollten. Die in Abb. I.48 a illustrierte Abhängigkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren vom Massenverhältnis an organischem Adsorptiv

zeigt, daß das Adsorptiv als kristalline Spezies auf der Oberfläche des Silicagels vorliegt. Im Gegensatz zu Adsorptiven wie Triphenylphosphin (**6**) und Tris(p-tolyl)-phosphin (**7**) beobachtet man kein weiteres Signal für die adsorbierte Spezies. Die Signalaufspaltung der kristallinen Spezies ist Folge unterschiedlicher Positionen der Phosphoratome im Festkörper^[68]. Abb. I.48 b zeigt die Temperaturabhängigkeit der kristallinen Spezies.

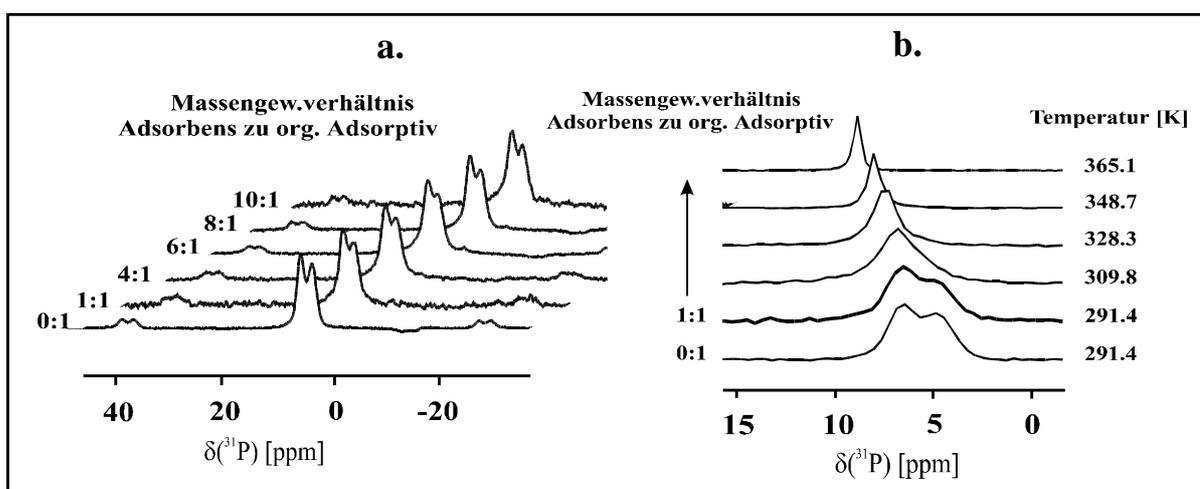
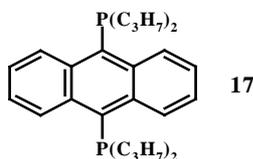


Abb. I.48 a,b: 75.4 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **17**.

Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung des NMR-Signals um $\delta \approx 2.5$ ppm und einer Abnahme der Linienbreite von $\nu_{1/2} = 230$ Hz auf 70 Hz. Beide NMR-Signale verschmelzen dabei mit zunehmender Temperatur. Dies ist ein Indiz dafür, daß bei höherer Temperatur zwischen beiden Positionen in der kristallinen Spezies kernresonanzspektroskopisch nicht unterschieden werden kann und untereinander austauschen.

Wie in Abs. I.2 beobachtet wurde, führt die mechanische Behandlung (Kugelmühle) von **6**, zu einem weiteren Signal bei $\delta \approx -6$ ppm. Es wurde vermutet, daß der relativ niedrige Schmelzpunkt des Adsorptivs die Ursache des Auftretens des neuen Signals sein könnte. Eine mechanische Behandlung von Substanzen kann zu einem kalten Schmelzfluß führen, welches dann die bulk-Form teilweise in eine aufgeschmolzene Spezies überführt. Dieser Aspekt soll an der strukturell verwandten Verbindung **7**, die einen deutlich höheren Schmelzpunkt aufweist, verglichen werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **7** wurde nach der mechanischen Behandlung durch die Kugelmühle kein zusätzliches Signal gefunden.

Ein Vergleich beider Adsorptive läßt den Schluß zu, daß niedrige Adsorptivschmelzpunkte den kalten Schmelzfluß bei mechanischer Behandlung (Kugelmühle) des Festkörpers unterstützen. Allerdings muß das System aus kernresonanzspektroskopischer Sicht in der Art und Weise dafür geeignet sein, daß beide Spezies nebeneinander aufgelöst werden können. Aufgrund der hohen Linienbreiten der Signale im Festkörper ist dies meist sehr schwierig. Drei weitere Adsorptive (vgl. Abb. I.49), die einer mechanischen Behandlung ausgesetzt wurden,

zeigen kein weiteres Signal im Vergleich zur unbehandelten Probe. Somit kann dieser Effekt insbesondere für Verbindungen mit hohen Adsorptivschmelzpunkten vernachlässigt werden.

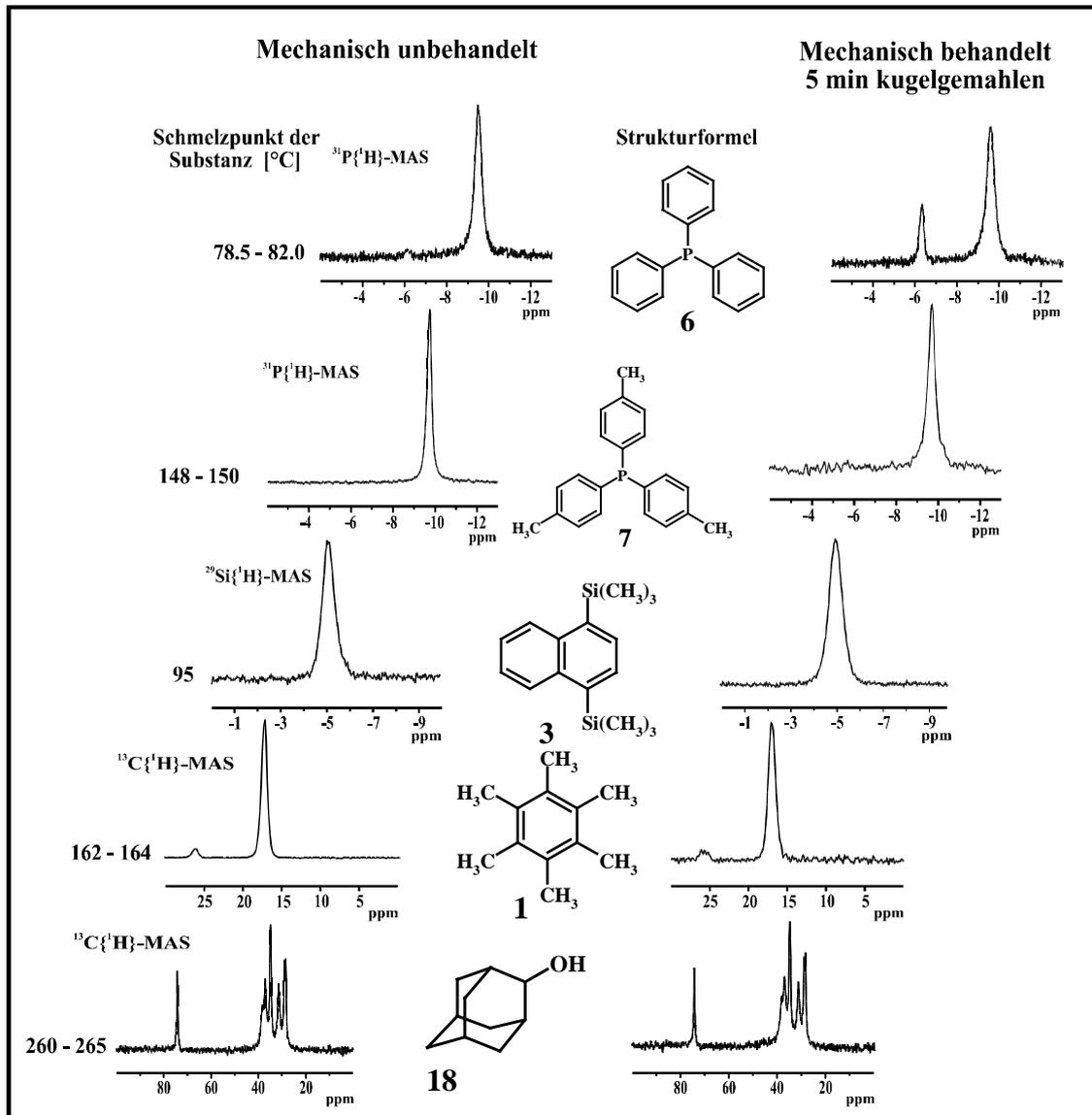


Abb. I.49: Gegenüberstellung mechanisch behandelter und unbehandelter organischer Adsorptive in Festkörper-MAS-NMR-Spektren.

I.4.9 Einfluß der Aufbewahrungszeit

Bisher existierten keine Untersuchungen darüber, inwieweit der Parameter Zeit eine Änderung dieser Systeme bewirkt. Eine Klärung dieses Sachverhaltes ist insofern auch für zukünftige Studien an diesen Systemen von Interesse, da die Probenpräparation oftmals bis zu einer Woche vor den eigentlichen kernresonanzspektroskopischen Experimenten stattfinden kann und daher sogenannte Alterungserscheinungen des Systems auftreten können. Mögliche Alterungserscheinungen sind zum einen das Abdampfen der adsorbierten Spezies vom Silicagel, zum anderen die Agglomerisierung der adsorbierten Spezies auf der Silicageloberfläche. Mi-

krokristalline und nanokristalline Partikel neigen aufgrund des energetisch günstigeren Zustandes größerer Partikel zur Agglomeration. Springob^[69] konnte dies an auf Silicagelen adsorbiertem Fluoranthren mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie als Funktion des mittleren Porendurchmessers verifizieren. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Anwendungsmöglichkeiten der adsorbierten Spezies in Abs. I.5.1 genauer diskutiert. Nach Haasen^[70] kommt es auf der Adsorbensoberfläche häufig zu einer heterogenen Keimbildung aus einem Porenkondensat (Adsorbatphase) heraus. Nach einem von Jander^[71] vorgestellten sehr einfachen Modell stört die Adsorbensoberfläche die Struktur der auf ihr liegenden Phase, wie sie beispielsweise die adsorbierte Spezies darstellt und regt dadurch die Rekristallisation der Phase an. Die Störungen, die durch die Adsorbensoberfläche ausgelöst werden, wirken sich daher zunächst auf die adsorbierte Schicht des Adsorptivs aus, die im unmittelbarem Kontakt zur Adsorbensoberfläche steht. Da diese durch die Oberfläche des Adsorbens stabilisiert wird, unterscheiden sich ihre Eigenschaften von denen der im Inneren der adsorbierten Phase^[72]. Die physikalischen Prozesse der Agglomerisierung und der Rekristallisation aus der adsorbierten Phase heraus, sollten auf das Verhältnis der adsorbierten und kristallinen Spezies einen Einfluß ausüben. Je nachdem wie schnell diese Prozesse ablaufen, sollte man innerhalb des Beobachtungszeitraumes eine Zeitabhängigkeit registrieren können. Anhand zweier in Bezug auf das Adsorptionsverfahren unterschiedlich präparierter Proben wurde der Aspekt der Zeitabhängigkeit des Systems Silicagel 60 und Hexamethylbenzol (**1**) untersucht. Die Proben wurden jeweils nach den kernresonanzspektroskopischen Messungen unter gleichen Bedingungen aufbewahrt, um einen eventuellen Temperatureinfluß aus unterschiedlichen Umgebungstemperaturen auszuschließen. Zur Verhinderung eines Abdampfens der adsorbierten Spezies in die Atmosphäre, wurden die Proben entsprechend in verschlossenen Rotoren aufbewahrt. Ein eventueller Transport der adsorbierten Spezies an die Rotorinnenwand kann aufgrund der kleinen Flächen des Rotors ($A = 2.5 \text{ cm}^2$, 5 mm-Standard-Rotor) im Vergleich zur hohen Oberfläche des Adsorbens ($A = 92.5 \text{ m}^2$) vernachlässigt werden.

Ergebnisse

Die Zeitabhängigkeit des Anteils an adsorbierter Spezies im System Silicagel 60 und **1** ist in Abb. I.50 graphisch dargestellt. In einem Beobachtungszeitraum von 225 Tagen registriert man für beide Systeme einen Rückgang der adsorbierten Spezies um etwa 11 %. Die Bestimmung der Standardabweichung aus neun Messungen desselben Systems ergab eine prozentuale Differenz von 0.7 %, so daß der beobachtete Rückgang des prozentualen Anteils der adsorbierten Spezies im System als signifikant angesehen werden kann. Interessanterweise beobachtet man einen unterschiedlichen Kurvenverlauf bezüglich beider Adsorptionstechniken. Während der Kurvenverlauf der nach der Adsorptionstechnik I präparierten Probe bei etwa 75 Tagen einen Grenzwert erreicht, stellt man bezüglich der Adsorptionstechnik II einen stetigen Abfall der adsorbierten Spezies fest. Aus zeitlichen Gründen konnte eine weitere Verfolgung der Aufbewahrungszeit nicht mehr vorgenommen werden.

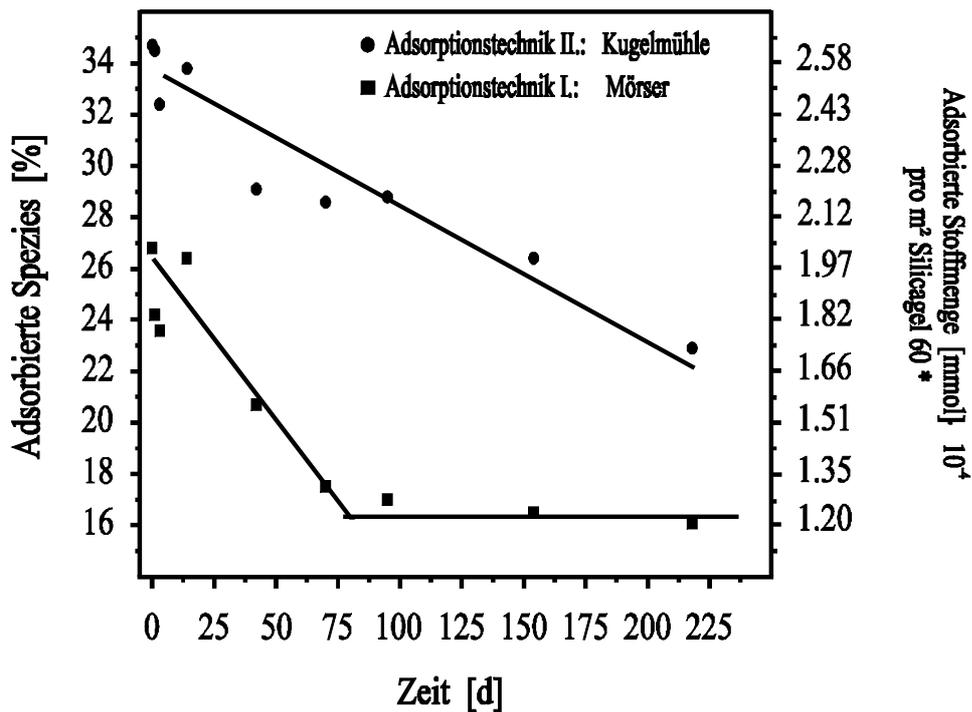


Abb. I.50: Prozentualer Anteil an adsorbierter Spezies, Stoffmenge adsorbierter Spezies pro m² im System Silicagel 60 - 1 [5:1] in Abhängigkeit des Beobachtungszeitraumes, *Bezogen auf 1 g Silicagel 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Die erwähnte heterogenere Verteilung der Adteilchen auf der Oberfläche des Adsorbens, die insbesondere durch das Adsorptionsverfahren des Mörserns hervorgerufen wird, könnte hier eine schnellere Abnahme des Adteilchenanteiles unterstützen. Die Tendenz zur Rekristallisation oder Reorganisation kleiner Partikel zu größeren Verbänden (Agglomeration) ist in heterogenen Systemen wesentlich stärker ausgeprägt^[69]. Systeme in denen zum Beispiel die organischen Adteilchen heterogen auf einer porösen Oberfläche verteilt sind. Der Abb. I.50 ist zu entnehmen, daß innerhalb der ersten 14 Tagen ein Rückgang der adsorbierten Spezies annähernd innerhalb des ermittelten relativen Fehlers beobachtet wird. Den eigentlichen Rückgang registriert man demnach oberhalb dieser Aufbewahrungszeit. Als Konsequenz hieraus ergibt sich, das bezüglich derartiger Systeme, die hinsichtlich des Signalverhältnisses von adsorbierter und kristalliner Spezies untersucht werden, eine Aufbewahrungszeit oberhalb dieser zeitlichen Grenze nicht zu empfehlen ist.

Die entsprechenden ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren, der nach der Adsorptionstechnik II hergestellten Probe, dokumentiert Abb. I.51.

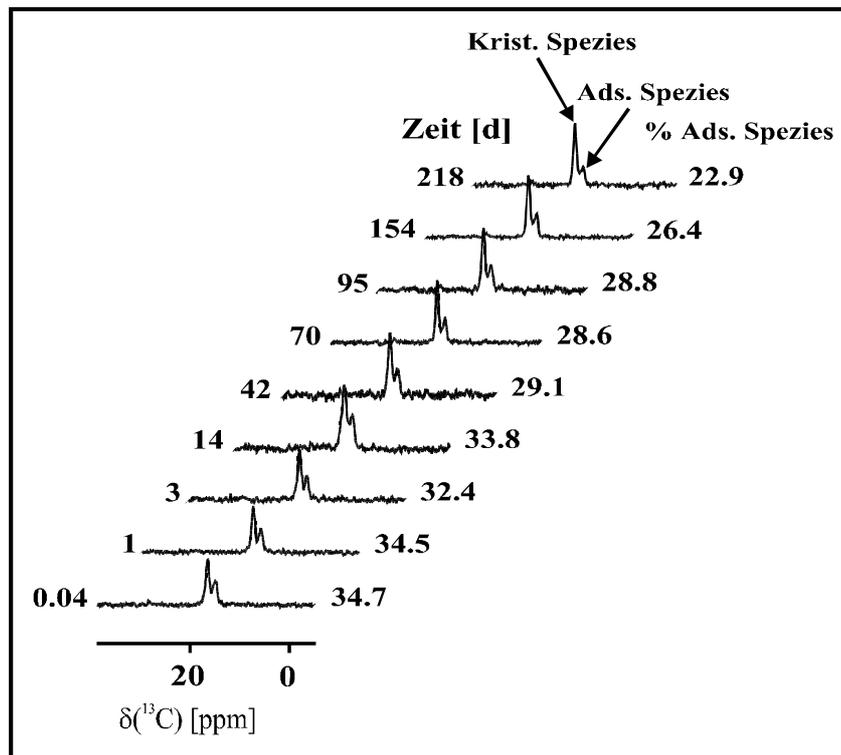


Abb. I.51: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **1** [5:1] in Abhängigkeit des Beobachtungszeitraumes.

Generell neigen derartige Systeme unabhängig von der Adsorptionstechnik zu einer Verringerung der Menge an adsorbierter Spezies oder entsprechend zu einer Erhöhung des kristallinen Anteils des organischen Adsorptivs.

I.4.10 Resümee

Im vorliegenden Festkörper-NMR-spektroskopischen Kapitel konnte gezeigt werden, daß Adsorptionsparameter einen außerordentlich großen und vielfältigen Einfluß auf die Adsorptionseffektivität fester organischer Adsorptive auf Silicagele ausüben. Zahlreiche neue Erkenntnisse wurden hinzugewonnen.

Übersicht von neuen Erkenntnissen und Einblicken:

Einführung der Adsorptionstechnik des Kugelmahlens

Mit Einführung des Kugelmahlens als eine neue Form der mechanischen Adsorptionstechnik wurde eine für diese Systeme optimierte Probenpräparation vorgestellt. Die Vorteile dieser Adsorptionstechnik sind die hohe Reproduzierbarkeit der NMR-Spektren und eine intensivere Vermischung zwischen organischem Adsorptiv und Adsorbens. Die hohe Reproduzierbarkeit wurde durch die Ausschaltung des menschlichen Faktors erreicht, da sich die Adsorptionsparameter, wie Mahlgeschwindigkeit und -zeit besser kontrollieren ließen.

Einfluß der Rotationsfrequenz

Der Rotationsfrequenzeinfluß auf das Signalintensitätsverhältnis von adsorbierter und kristalliner Spezies wird im wesentlichen durch entstehende Temperatureffekte bestimmt. Mit zunehmender Rotationsfrequenz wurde ein Anstieg zugunsten des Anteils an adsorbierter Spezies (**1**) beobachtet.

Einfluß der Temperatur

Es wurde eine signifikante Abhängigkeit des Signalintensitätsverhältnisses von adsorbierter und kristalliner Spezies mit der jeweiligen Temperatur beobachtet. Ein Anstieg der Temperatur äußerte sich in einer Zunahme des prozentualen Anteils an adsorbierter Spezies (**1**) im System Silicagel/**1**.

Einfluß der Korngröße auf die Adsorption

Es konnte eine erwähnenswerte Abhängigkeit der Korngröße des Silicagels auf das Ausmaß der Adsorption aufgezeigt werden. Eine jeweilige Angabe der Korngröße, betrachtet man das Signalintensitätsverhältnis von adsorbierter und kristalliner Spezies (**1**) mit kernresonanzspektroskopischen Methoden, ist daher unabläßlich. Den höchsten Anteil an adsorbierter Spezies im System Silicagel 40/**1** beobachtete man für den mittleren Korngrößenbereich (0.063 bis 0.2 mm).

Einfluß der Porengröße auf die Adsorption

Die Porengröße des Silicagels besaß ebenfalls eine bemerkenswerte Wirkung auf das Signalintensitätsverhältnis beider Spezies (**1**). Zwei unterschiedliche Einflüsse waren hierbei von Bedeutung, zum einen die Molekülgröße des Adsorptivs, zum anderen die Adsorptionskraft des Silicagels als Funktion der Porengröße. Mit zunehmender Porengröße des Silicagels registrierte man einen deutlichen Rückgang des prozentualen Anteils an adsorbierter Spezies.

Einfluß des Wassergehaltes auf die Adsorptionseffektivität

Das der Gehalt an physisorbiertem Wasser einen entscheidenden Beitrag zur Adsorptionseffektivität dieser Art von Systemen liefert, konnte in dieser Arbeit erstmals unter Anwendung Festkörper-NMR-spektroskopischer Methoden belegt werden. Der Anstieg des Wassergehaltes auf dem Silicagel wurde durch eine Abnahme der Adsorptionseffektivität und durch einen deutlichen Rückgang des Anteils an adsorbierter Spezies (**1**) begleitet. Adsorptive mit funktionellen polaren Gruppen zeigten einen anfänglichen Anstieg in der Adsorptionseffektivität.

Einfluß des Ausheizgrades auf die Adsorptionseffektivität

Xenon-NMR-Untersuchungen ergaben in den Studien von Oepen^[8] eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Xenons vom Ausheizgrad mit einem Maximum des Verschiebungswertes bei einer Ausheiztemperatur von ungefähr 400 °C. Einen Einfluß des Ausheizgrades auf das Signalintensitätsverhältnis von adsorbierter und kristalliner Spezies wurde in dieser Arbeit erstmalig nachgewiesen. In sehr guter Übereinstimmung mit Xenon-NMR-

Untersuchungen^[8], wurde bei einer Ausheiztemperatur von 400 °C ein Maximum des prozentualen Anteils an adsorbierter Spezies (1) in den Festkörper-NMR-Spektren beobachtet.

Schmelzpunkteinfluß

Das Verständnis des von Ebener^[6] und v. Fircks^[7] postulierten Zusammenhangs zwischen dem Schmelzpunkt organischer Adsorptive und dessen kernresonanzspektroskopischer Auflösbarkeit konnte in dieser Arbeit vertieft und anhand einer Reihe ähnlicher benzoider Adsorptive bewiesen werden.

Aufbewahrungszeit des Probensystems

Der Auswahl unterschiedlicher Adsorptionsparameter komplettierend, zeigte sich in einer Zeitreihenuntersuchung eine Abhängigkeit des Signalintensitätsverhältnisses beider Spezies vom Aufbewahrungszeitraum der präparierten Probe. Die Aufbewahrung der Probe über einen Zeitraum von 14 Tage hinaus, führte zu einer Veränderung der Probe, die in einer Abnahme der Signalintensität der adsorbierten Spezies zu erkennen war.

Konsequenz und Ausblick

Mit Einführung des mechanischen Adsorptionsverfahrens des Kugelmahlens zur Probenpräparation derartiger Systeme, steht erstmals eine Technik zur Verfügung, mit der sich eine Reihe von Adsorptionsparameter zuverlässiger kontrollieren lassen. Dennoch zeigte sich anhand einer Vielzahl von Experimenten, daß es sich bei diesem System bestehend aus Silicagel und einem festen organischen Adsorptiv um ein sehr komplexes System handelt, das abhängig ist von einer großen Anzahl von Adsorptionsparametern.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse muß betont werden, daß, wenn man das Signalintensitätsverhältnis von adsorbierter und kristalliner Spezies als eine relevante Größe für weitere Oberflächenuntersuchungen einsetzen möchte, derartige Adsorptionsparameter, wie sie hier besprochen wurden, detailliert festzuhalten sind. Die Auswirkungen auf das System müssen bekannt sein, um eine sinnvolle Interpretation der erzielten Ergebnisse zuzulassen.

Andererseits, und hier werden die daraus resultierenden Anwendungen mit angesprochen, sollte sich aus der hohen Empfindlichkeit dieser Systeme bzw. des organischen Adsorptivs, als ein Sondenmolekül wie es beispielsweise Xenon in der Xenon-NMR-Spektroskopie ist, zukünftig interessante neue Aspekte zur Oberflächenuntersuchung ergeben.

I.5 Anwendung der adsorbierten Spezies zur Charakterisierung von Oberflächenparametern

Bisher konnte gezeigt werden, daß das Signalintensitätsverhältnis der kristallinen und adsorbierten Spezies zueinander stark von äußeren Einflüssen (Oberflächenwasserkonzentration, Ausheizgrad, Korngröße, Porengröße, Temperatur etc.) abhängig ist. Dabei erfahren die untersuchten kernresonanzspektroskopischen Charakteristika der adsorbierten Spezies eine direkte Beeinflussung durch die Oberfläche des Silicagels. Einer der interessantesten und zugleich

industriell auch am bedeutendsten Parameter von Adsorbentien ist die Porengröße. Untersuchungen eines Stoffes hinsichtlich seiner Porosität ist eine Domäne der Physisorptionsmessungen nach der *BET*^[73]- und *Dubin*^[74]-Methode, dem Verfahren der Quecksilberporosimetrie und der Mikroskopie (Munn et al.^[75]). Inwieweit kernresonanzspektroskopische Studien an adsorbierter Spezies einen Beitrag zur Bestimmung von Porengrößen liefern kann, soll anhand einer Reihe von Experimenten diskutiert werden.

I.5.1 Porengröße

Das die Porengröße einen Einfluß auf das Signalintensitätsverhältnis beider Spezies ausübt wurde erstmals im Abs. I.4.5 dieser Arbeit erwähnt. Die adsorbierte Spezies, die eine unmittelbare Wechselwirkung mit der Silicageloberfläche eingeht, sollte daher hinsichtlich der chemischen Verschiebung und der Linienbreite eine Porengrößenabhängigkeit ergeben^[29 a-b]. In Abb. I.52 ist die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen kristalliner und adsorbierter Spezies von Hexamethylbenzol (**1**) in Abhängigkeit des Porendurchmessers des Silicagels aufgetragen.

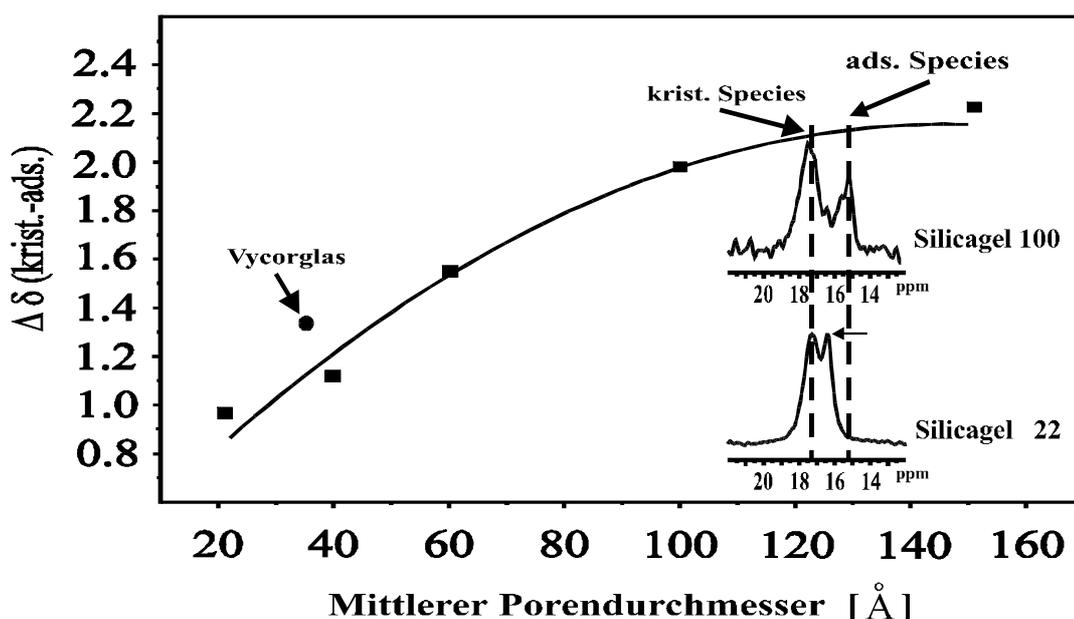


Abb. I.52: Differenz der chemischen Verschiebung (aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren) zwischen kristalliner und adsorbierter Spezies von **1** im System Silicagel - **1** in Abhängigkeit des Porendurchmessers des Adsorbens, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Die genauen Werte sind in der Tab. I.6 aufgeführt. Der abnehmende mittlere Porendurchmesser des Silicagels äußert sich in einer Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung der adsorbierten Spezies, wohingegen die chemische Verschiebung der kristallinen Spezies erwartungsgemäß unverändert bleibt. Berücksichtigt man den in der Grafik nicht abgebildeten Wert von Silicagel 1000 mit $\Delta\delta \approx 2$ ppm, so strebt die Differenz der chemischen Verschiebung einem Grenzwert von annähernd $\Delta\delta = 2$ ppm an. Die beobachtete Tieffeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies in Zusammenhang mit einer Abnahme des mittleren Porendurchmessers ist Ausdruck einer veränderten Situation in der Pore. Mit abnehmendem

Porendurchmesser nimmt die Krümmung der Silicageloberfläche zu. Kleinporige Silicagele weisen nach Unger eine höhere Oberflächenheterogenität an Silanolgruppen und eine hieraus resultierende höhere Oberflächenaktivität auf^[76]. Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Ausbildung eines sogenannten Kraftkäfigs^[76] bei kleinen Poren. Nach diesem Modell bildet sich aufgrund der räumlichen Nähe der gegenüberliegenden Porenflächen ein Kraftkäfig (dipolare Wechselwirkung) aus. Größere Poren dagegen weisen analog zu planaren Hydroxyloberflächen ein gewöhnliches Kraftfeld auf^[76]. Der interessanteste Bereich des Porendurchmessers beschränkt sich nach Snyder et al.^[29 a-b] dabei auf 10 bis 100 Å. Springob^[69] adsorbierte Fluoranthene auf Silicagel unterschiedlichen mittleren Porendurchmessers. Bei annähernd konstantem Bedeckungsgrad[#] zeigte sich in Untersuchungen der Fluoreszenzspektroskopie, daß das Anregungsspektrum von Fluoranthenen auf Silicagel 22 die größte Ähnlichkeit mit kristallinem Fluoranthen aufwies, während das Spektrum von Fluoranthenen auf Silicagel 1000 dem Lösungsspektrum beinahe identisch war. Mit abnehmender Porengröße des Silicagels beobachtete man eine Rotverschiebung der Spektren. Die zunehmende Aggregatbildung der adsorbierten Spezies in kleineren Poren ähnelt immer mehr einer Situation der Moleküle im Festkörper. Auf weitporigen Silicagelen liegen dagegen die Adteilchen weitgehend als isolierte, adsorbierte Teilcheneinheiten vor.

Die Begünstigung der Aggregatbildung in kleineren Poren, könnte sich aus der Tatsache ergeben, daß in derartigen Poren eine intermolekulare Wechselwirkung benachbarter Adteilchen aufgrund der zunehmenden Porenkrümmung bzw. der kleineren Porengröße effektiver wird.

Tab. I.6: Chemische Verschiebung in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmesser.

System	$\delta (^{13}\text{C})$ krist. Spezies [ppm]	$\delta (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [ppm]	$\Delta\delta (^{13}\text{C})$ krist.-ads. Spezies [ppm]
Silicagel 22 + 1	17.25	16.28	0.97
Silicagel 40 + 1	17.32	16.20	1.12
Silicagel 60 + 1	17.39	15.86	1.53
Silicagel 100 + 1	17.33	15.21	2.12
Silicagel 150 + 1	17.30	15.10	2.20
Vycorglas +1	17.28	15.92	1.36

Diese Vermutungen werden durch Festkörper-NMR-spektroskopische Beobachtungen wie die der Tieffeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies mit abnehmendem Porendurchmesser bestätigt (siehe Abb. I.52). Je größer die Hochfeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies ausfällt, desto „isolierter“ liegen die Adteilchen auf der Silicageloberfläche vor, bzw. desto mehr entfernen sie sich von einem Zustand, der einer Aggregatausbildung oder einer kristallinen Phase entspricht.

[#] Die von Springob verwendeten Adsorptivkonzentrationen pro g Silicagel (22 bis 1000) lagen zwischen 10^{-4} bis 10^{-8} mol. Zur Anwendung kam jeweils die Adsorptionstechnik III^[69].

Somit ist ein wichtiger und nützlicher Zusammenhang zwischen

der **chemischen Verschiebung** (ads. Spezies) \Leftrightarrow **Porengröße** (Silicagel)

gegeben. Um diesen Befund auch auf andere Adsorbentien zu übertragen und anzuwenden, wurden die Untersuchungen auf Vycorglas ausgedehnt. Vycorglas, eine Siliciumdioxid-Modifikation, besteht aus unregelmäßig geformten Poren^[77]. Das Porennetzwerk, welches das gesamte Adsorbens durchzieht, besteht aus schlauchartig sich verzweigenden Strukturen, die sich teilweise zu größeren Hohlräumen ausweiten. Der Schwerpunkt der relativ engen Porengrößenverteilung liegt bei etwa 37 Å. Auf Vycorglas adsorbiertes **1** weist gegenüber der kristallinen Spezies eine chemische Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta \approx 1.36$ ppm auf. Dieser Wert liegt über dem Wert von Silicagel 40, mit einer chemischen Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 1.12$ ppm (vgl. Abb. I.52). Ein Grund hierfür könnte einerseits die unterschiedliche strukturelle Umgebung, andererseits in einer durch den Herstellungsprozeß bedingten veränderten Konzentration an paramagnetischen Zentren auf der Oberfläche zu suchen sein. Dennoch befindet sich der Wert der chemischen Verschiebungsdifferenz im erwarteten Bereich der Kurve. Somit kann die Ermittlung der Porengröße auch auf andere Adsorbentien als Silicagel angewendet werden.

Die Linienbreite der adsorbierten Spezies ist ebenfalls ein wichtiger kernresonanzspektroskopischer Parameter, der empfindlich gegenüber Veränderungen auf der Silicageloberfläche reagiert. Wie erwähnt wurde, erwartet man mit abnehmender Beweglichkeit der Adteilchen einen Anstieg der Linienbreite des Resonanzsignals der Adteilchen. Die Abhängigkeit der Linienbreite der adsorbierten Spezies des Adsorptivs 9-Fluoranthracen (**19**) von der Porengröße des Silicagels zeigt Abb. I.53

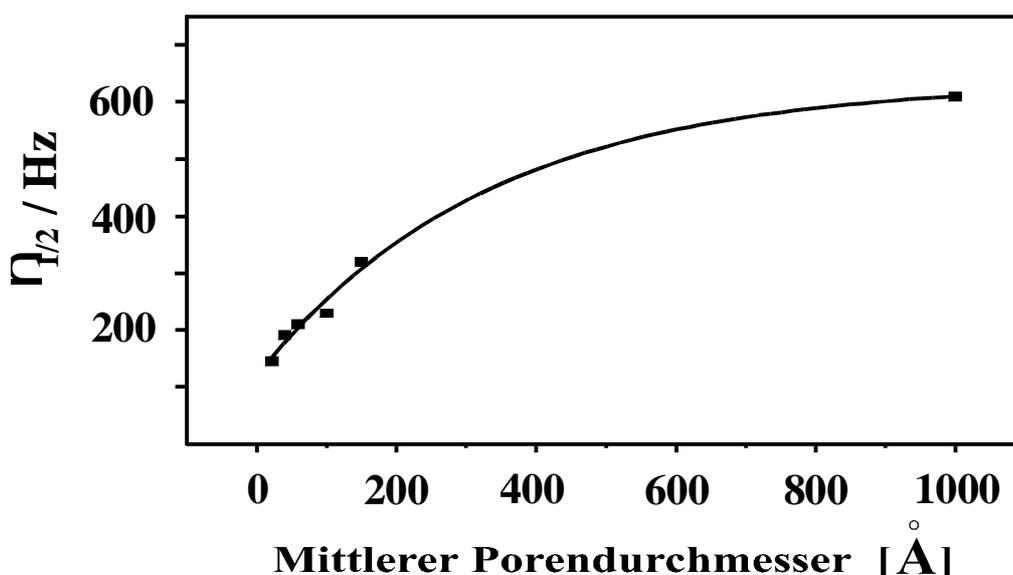


Abb. I.53: ^{19}F -Linienbreiten der adsorbierten Spezies von **19** im System Silicagel - **19** in Abhängigkeit des Porendurchmessers des Adsorbens.

Es wird ein Anstieg der Linienbreite der adsorbierten Spezies beobachtet, der mit zunehmendem Porendurchmesser abflacht. Zwei wesentliche Effekte müssen in diesem Zusammenhang

diskutiert werden. Zunächst wie sich die Beweglichkeit der Adteilchen mit zunehmender Porengröße des Silicagels verhält und andererseits die Effektivität der Wechselwirkung des Adteilchens gegenüber paramagnetischen Zentren. Nach Dzisko wird mit zunehmender Porengröße zusehends weniger Wasser effektiv an die Oberfläche des Silicagels gebunden^[55]. Der Grund liegt in einer niedrigeren Hydroxylgruppendichte pro nm² Silicagel, bedingt durch den Herstellungsprozeß der Silicagele^[18]. Wasser wird hauptsächlich auf der hydroxylierten Silicageloberfläche adsorbiert und nicht auf der Siloxanoberfläche. Eine Reduzierung der Wasserkonzentration führt jedoch zu einem Verlust der Beweglichkeit der Adteilchen auf der Adsorbensoberfläche^[7]. Dies sollte zu einem Anstieg der Linienbreite des Resonanzsignals der Adteilchen mit zunehmender Porengröße führen (vgl. Abb. I.53). Eine Wechselwirkung der Adteilchen mit paramagnetischen Zentren führt im allgemeinen zu einem Anstieg der Linienbreite des Resonanzsignals, da die Relaxationszeit stark verkürzt wird. Kleinere Poren zeigen eine höhere Oberflächenheterogenität an Silanolgruppen und somit auch eine stärkere Oberflächenaktivität gegenüber über Wasser und den organischen Adteilchen^[78]. Dies sollte zu einer stärkeren Wechselwirkung der Adteilchen mit den paramagnetischen Zentren führen. Allerdings ist in diesen Poren im allgemeinen auch der Anteil physisorbierten Wassers größer^[18], was wiederum zu einer Vergrößerung des Abstands zwischen den paramagnetischen Zentren und der Adteilchen führt. Die effektivste Adsorption von **19** auf Silicagel findet, wie in den folgenden Abb. I.54 und I.55 zu sehen ist, nicht bei einer Porengröße von 22 Å statt, sondern in einem Bereich der Porengröße von 40 bis 60 Å.

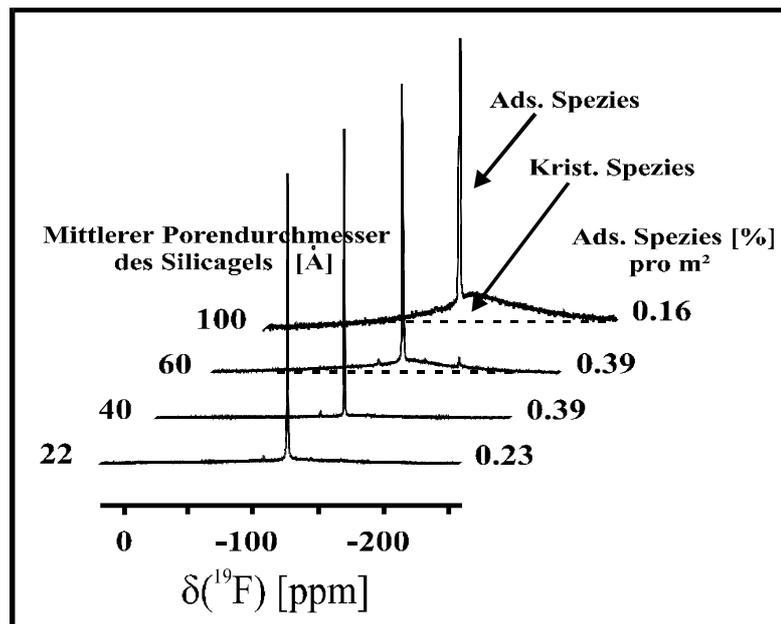


Abb. I.54: 282.4 MHz ¹⁹F-MAS-NMR-Spektren von **19** auf Silicagelen unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern (gleiche Korngröße des Silicagels (0.2 bis 0.5 mm) und Beladungskonzentration).

Diese Effekte deuten darauf hin, daß mit zunehmender Porengröße auch eine effektivere Wechselwirkung mit den paramagnetischen Zentren stattfinden könnte, aufgrund der verringerten Oberflächenwasserkonzentration bzw. Hydroxylgruppendichte, so daß diese Vermutung den Anstieg der Linienbreite des Resonanzsignals der Adteilchen unterstützt (vgl. Abb.

I.53). Im Abs. I.6 werden diesbezüglich die entsprechenden Relaxationszeiten des Adteilchens **19** auf Silicagelen mit unterschiedlicher Porengröße diskutiert und dieser Sachverhalt vor dem Hintergrund der Relaxationsphänomene erläutert.

Der Einfluß der Porengröße auf die Adsorptionseffektivität eines organischen Adsorptivs wurde anhand **1** im Abs. I.4.5 diskutiert. Dabei wurde ein Maximum des prozentualen Anteiles der adsorbierten Spezies im Bereich des mittleren Porendurchmessers von etwa 40 Å beobachtet. Eine Vergrößerung des Porendurchmessers führt zu einem Rückgang der Adsorption, die Folge einer nachlassenden Adsorptionskraft der Silicagelporen^[76]. Das Maximum wurde als ein Wechselspiel aus der Molekülgröße des Adsorptivmoleküls und der Adsorptionskraft der Silicagelpore interpretiert. Diese These soll durch ein weiteres Beispiel untermauert werden.

Abb. I.54 bis I.55 demonstrieren die Porengrößenabhängigkeit des Adsorptivs **19**. Wie im Abs. I.4.5 (vgl. Abb. I.25) beobachtet man wiederum ein Maximum der Stoffmenge an adsorbierter Spezies, hier im Bereich des mittleren Porendurchmessers von 40 bis 60 Å. Zu kleineren und größeren mittleren Porendurchmessern nimmt die adsorbierte Stoffmenge deutlich ab.

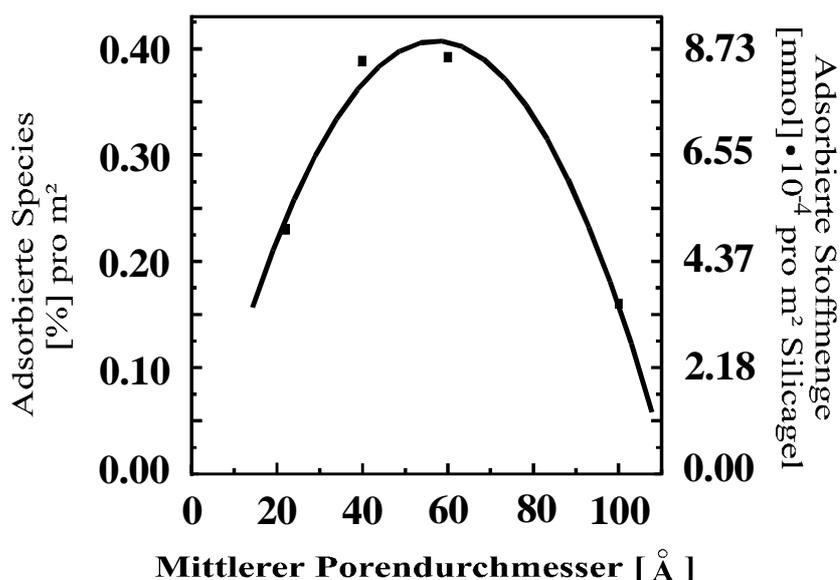


Abb. I.55: Mittlerer Porendurchmesser des Silicagels in Abhängigkeit der adsorbierten Spezies **19** pro m² Silicagel.

Im Vergleich zum Adsorptiv **1** ist das Maximum der Kurve (vgl. Abb. I.55) des Adsorptivs **19** zu größeren Porendurchmessern (**1**: 20 bis 40 Å, **19**: 40 bis 60 Å) verschoben. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die Molekülgröße von **19** mit etwa 12 Å um 2 Å größer als die von **1** mit etwa 10 Å ist, so daß sich der Einfluß der Molekülgröße bereits bei größeren Porendurchmessern bemerkbar macht. Weiterhin sollte **1** aufgrund seiner Methylgruppen eine größere Flexibilität hinsichtlich der Moleküldeformation zeigen, so daß das Adsorptiv eher in kleinere Poren gelangen sollte, als ein vergleichsweise starrer Grundkörper wie es **19** ist. Ein weiterer Aspekt der erwähnt werden soll ist die Tatsache, daß **19** gegenüber **1** einen sehr viel geringeren Schmelzpunkt aufweist. Es gibt jedoch keine Erklärung, die die Beobachtung hinreichend begründen könnte, warum organische Adsorptive mit höheren

Schmelzpunkten eine bevorzugte Adsorption in Adsorbentien mit kleineren Poren erfahren. Hierzu könnten weitere Studien der Porengröße in Abhängigkeit des Adsorptivschmelzpunktes Abhilfe schaffen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluß der Porengröße des Silicagels auf das Ausmaß der Adsorption organischer Verbindungen. Die Molekülgeometrie des organischen Adsorptivs und anwesende funktionelle Gruppen sind wichtige Einflußfaktoren die das Adsorptiv mit einbringt. Mit Hilfe von Modelladsorptiven, wie es beispielsweise **1** sein könnte, sollte zukünftig eine Bestimmung oder erste Abschätzung von Porengrößen der Adsorbentien möglich sein.

Das die Temperatur in einem erheblichen Maße die Adsorption beeinflusst, wurde im Abs. I.4.3 erläutert. Inwiefern dieser Aspekt für eine Charakterisierung der Porengröße der Silicagele ausgenutzt werden kann, soll anhand des Systems Silicagel und Triphenylphosphin (**6**) diskutiert werden. Abb. I.56 a und b zeigen den Temperatureinfluß der chemischen Verschiebung und der Linienbreite in Abhängigkeit der Porengröße unterschiedlicher Silicagele.

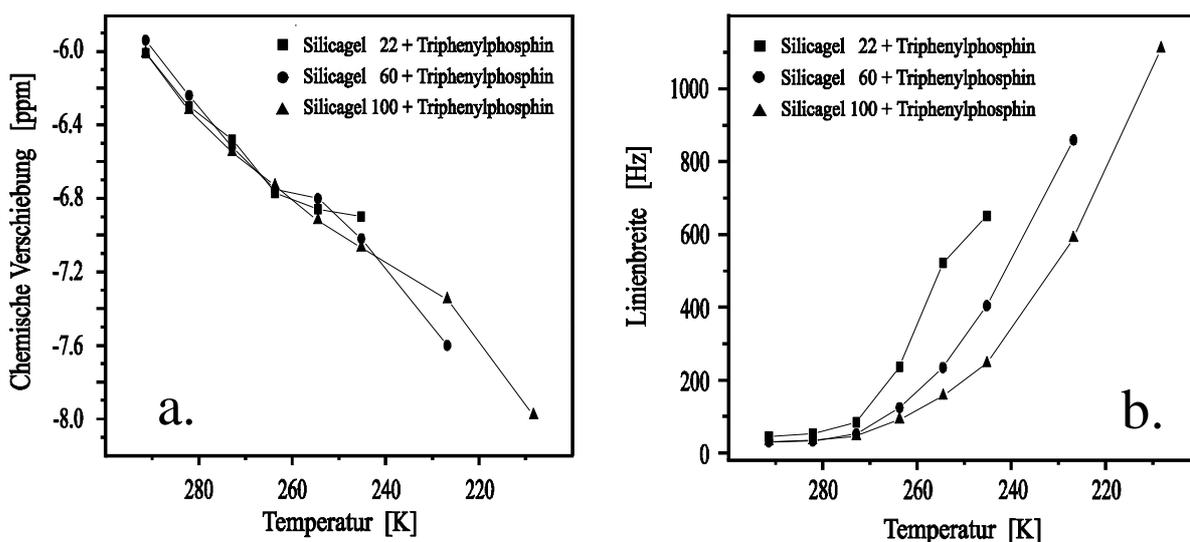


Abb. I.56 a,b: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung, der Linienbreite als Funktion der Porengröße im System Silicagel - **6** (jeweils gleiche Korngröße (0.2 bis 0.5 mm) des Silicagels und Beladungskonzentration).

Der Einfluß der Porengröße auf die chemische Verschiebung des Adsorptivs, wie sie bei Raumtemperaturmessungen an auf Silicagelen unterschiedlicher Porengröße adsorbiertem **1** bewiesen wurde, läßt sich am Adsorptiv der Phosphorverbindung nicht beobachten. Die im Vergleich zu **1** effektivere Abschirmung des Phosphoratoms von der Oberfläche des Silicagels durch die Phenylgruppen ist ein wesentlicher Grund hierfür. Unabhängig von der Porengröße führt eine Erniedrigung der Temperatur dennoch zu einer leichten Hochfeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies. Weiterhin wird, wie aus Abb. I.56 b ersichtlich, eine deutliche Zunahme der Linienbreite der adsorbierten Spezies beobachtet.

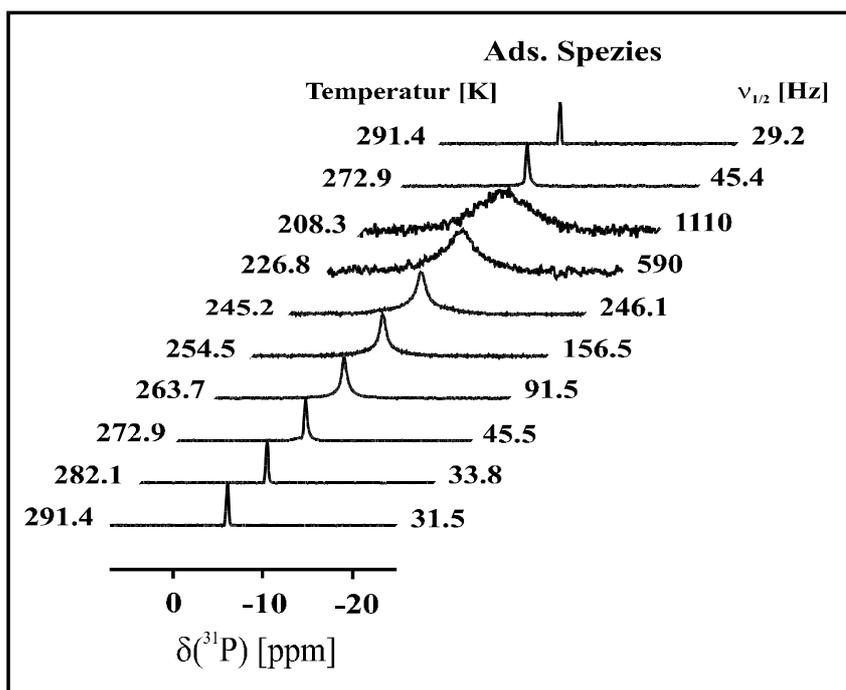


Abb. I.57: 121.44 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 100 adsorbiertem **6** [1:5.3] in Abhängigkeit der Temperatur, Einwaagemenge von 37.6 mg an **6**.

Ab einer Temperatur von etwa 272.9 K divergieren die Linienbreiten der einzelnen Systeme in Abhängigkeit ihrer Porengröße deutlich. Der Einfluß der Porengröße zeigt sich in einem stärkeren Anstieg der Linienbreite der adsorbierten Spezies mit abnehmender Porengröße des Silicagels. Die nach Springob^[69] ohnehin schon begünstigte Aggregatbildung der Teilchen der adsorbierten Spezies in kleineren Poren, wird durch eine Erniedrigung der Temperatur noch zusätzlich unterstützt, so daß der Anstieg der Linienbreite dieser Systeme bereits bei höheren Temperaturen einsetzt. In kleineren Poren wird die Situation, in der die Teilchen der adsorbierten Spezies zunehmend einer Spezies von aggregierten Teilchen ähneln, sehr viel früher erreicht als an einem großporigen Silicagel, auf der die Adteilchen weitgehend als isolierte, adsorbierte Einheiten vorliegen. In Abb. I.57 sind die Festkörper-NMR-Spektren als Funktion der Temperatur für auf Silicagel 100 adsorbiertes **6** illustriert. Somit zeigt sich ein signifikanter Temperatureinfluß der Linienbreite in Abhängigkeit der Porengröße des Silicagels.

I.5.2 Beladungsgrad des Silicagels

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte veranschaulichten, daß sich die adsorbierte Spezies in unterschiedlichster Weise zur direkten Untersuchung von Silicageloberflächen eignet. Eine Veränderung der Silicageloberfläche durch deren Beladung mit einer weiteren festen organischen Substanz sollte durch ein geeignetes Sondenmolekül ebenfalls wahrgenommen werden. Dazu untersuchte man die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von 9-Fluoranthracen (**19**) auf Silicagelproben, die mit Hexamethylbenzol (**1**) beladen wurden. Abb. I.58 zeigt die Abhängigkeit der Linienbreite der adsorbierten Spezies von **19** von der Einwaagemenge an **1** auf Silicagel 22.

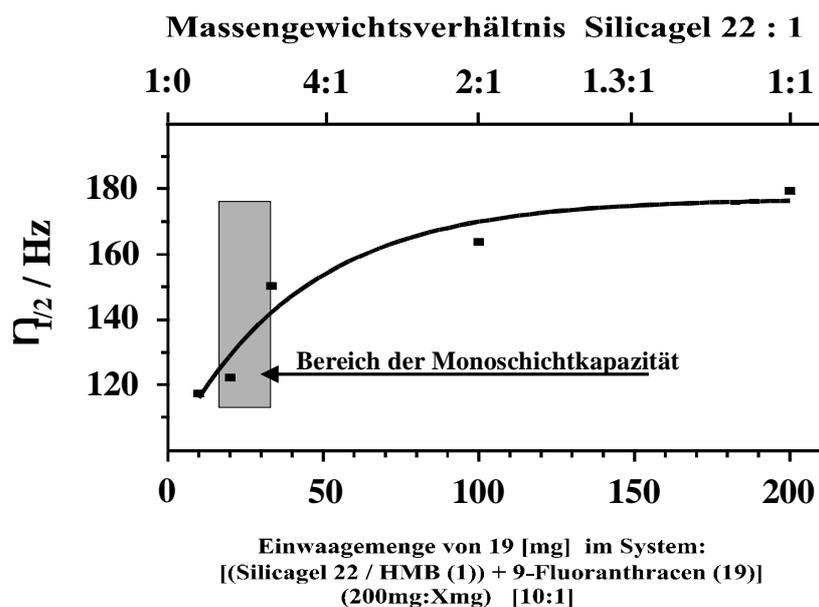


Abb. I.58: Linienbreite der adsorbierten Spezies von **19** in Abhängigkeit der Einwaagemenge (**1**) des Silicagels 22, Ads.T.: I.

Eine zunehmende Beladung der Silicageloberfläche mit **1** führt zunächst zu einem Anstieg der Linienbreite des ^{19}F -NMR-Signals vom Sondenmolekül **19**. Durch die zusätzliche Beladung der Silicageloberfläche mit **1** wird die Beweglichkeit von **19** herabgesetzt, so daß ein Anstieg in dessen Linienbreite beobachtet wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Abb. I.58 aus der hervorgeht, daß mit steigender Einschränkung der Beweglichkeit die T_1 -Relaxationszeit von **19** zwar wieder zunimmt (vgl. auch Abb. I.64), jedoch die T_2 -Relaxationszeit weiter abnimmt und zunehmend die Linienbreite dahingehend bestimmt, daß sie weiter ansteigt. Das Adsorptiv **19** kann die zunehmende Beladung des Silicagels mit **1** bezüglich einer Linienbreitenänderung wiedergeben. Dabei veranschaulichen die Ergebnisse, daß die Linienbreite sich einem Grenzwert annähert (vgl. Abb. I.58). Aus der in Kap. III. Abs. III.7 ermittelten Monoschichtkapazitäten (Abb. I.58 -> grauer Balken) geht hervor, daß eine vollständige Beladung der Oberfläche des Silicagels 22 mit **1** in einem Bereich der Massengewichtsverhältnisse von etwa 12-7:1 [Silicagel 22:**1**] erreicht wird. Oberhalb des Bereiches der Monoschichtkapazität, die einer vollständigen Beladung des Silicagels mit **1** entspricht, würde man für **19** keine Änderung der Linienbreite mehr erwarten, da sich die Heterogenität des Systems nicht mehr verändert. Tatsächlich beobachtet man aber einen weiteren Anstieg der Linienbreite von **19**. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß sich **1** mit Hilfe der Adsorptionsmethode I nicht homogen auf das Silicagel verteilen läßt. Eine genaue Untersuchung dieser Vermutung wird in Kap. III mit Hilfe von Physisorptionsmessungen vorgestellt und diskutiert. Ein weiterer Punkt, der zur Änderung der Linienbreite oberhalb der Monoschichtkapazität beitragen könnte, ist das Adsorptiv **19** selbst. Der entscheidende Vorteil der Physisorptionsmethode sowie vor allem der des Adsorptivs Argon ist, daß im Gegensatz zu **19** aufgrund der Inertheit des Argons gegenüber dem Silicagel keine Verdrängung des Adsorptivs **1** von dessen Adsorptionsplätze stattfindet. Argon detektiert unter den bei Physisorptionsexperimenten vorherrschenden Meßbedingungen die zur Verfügung stehende freie Fläche des Silicagels. Das Adsorptiv **19** mit seiner polaren funktionellen Gruppe des Fluors hingegen konkurriert mit **1** um die Adsorptionsplätze auf der Silicageloberfläche, so daß eine höhere Ein-

waagemenge an **1** notwendig ist, um eine vollständige Beladung mit **1** zu erreichen. Aufgrunddessen eignet sich **19** zur Bestimmung von Monoschichtkapazitäten nicht, kann jedoch den Beladungsvorgang bezüglich seiner Linienbreitenänderung widergeben.

I.5.3 Resümee

Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung der Porengröße von Silicagelen?

- Am Beispiel der adsorbierten Spezies des organischen Adsorptivs Hexamethylbenzol konnte erstmals mit Hilfe der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie ein Zusammenhang zwischen der Porengröße des Silicagels und der chemischen Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der adsorbierten Spezies vorgestellt werden. Eine Reduzierung der Porengröße führte zu einer Tieffeldverschiebung des NMR-Signals der adsorbierten Spezies. Erwartungsgemäß war die chemische Verschiebung der kristallinen Spezies hiervon nicht betroffen, da diese von der Porengrößenänderung unbeeinflusst bleibt. Daß die Ermittlung der Porengröße sich auf andere Adsorbentien ausdehnen läßt, wurde bezüglich des Vycorglas aufgezeigt.
- Weitere Meßwertgrößen die zur Charakterisierung der Porengröße zur Verfügung stehen, wie die Linienbreite der NMR-Signale oder das Ausmaß der Adsorption, welche sich mit Hilfe des Signalintensitätsverhältnisses von adsorbierter zu kristalliner Spezies ermitteln läßt, ergaben erste Ansätze, die zukünftig mit anderen Modellverbindungen weiterentwickelt werden sollten.

Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung von Beladungsgraden?

- Neben der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierung der Porengröße des Silicagels konnte gezeigt werden, daß sich mit geeigneten Sondenmolekülen, wie es beispielsweise monofluorierte Anthracene sind, eine zunehmende Beladung der Silicageloberfläche durch eine zweite organische Substanz verfolgen läßt. Die zunehmende Beladung ging mit einem Anstieg in der Linienbreite des ^{19}F -NMR-Signals einher, bis ein Grenzwert erreicht wurde, der einer völligen Beladung der Oberfläche des Silicagels entsprechen könnte. Weitere Untersuchungen sollten sich beispielsweise auf Aspekte richten, inwieweit derartige oder andere Systeme zur Bestimmung von Monoschichtkapazitäten herangezogen bzw. wie diese Systeme dahingehend optimiert werden können.

I.6 Relaxationsphänomene fester organischer Adsorptive auf Adsorbentien

Neben der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante, die zu den aussagekräftigsten kernresonanzspektroskopischen Parametern gehören, hat in den letzten Jahren das Interesse an Relaxationszeiten als ergänzende Meßgröße stark zugenommen. Aus den Relaxationszeiten können eine Reihe zusätzlicher Informationen gewonnen werden. So reflektiert sie beispielsweise die inter- und intramolekulare Beweglichkeit eines Moleküls in seiner Umge-

bung wieder. Die wichtigsten Relaxationszeiten sind die longitudinale Relaxationszeit (T_1), auch Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt, und die transversale Relaxationszeit (T_2), auch Spin-Spin-Relaxationszeit genannt. T_1 charakterisiert die Zeit die benötigt wird, um den Magnetisierungsvektor aus der x-y-Ebene nach Anregung wieder in die Gleichgewichtslage der z-Ebene um das äußere Magnetfeld präzedieren zu lassen. Bei diesem Prozeß findet ein Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und der Umgebung (Gitter) statt. Die zeitliche Änderung der z-Komponente des Magnetisierungsvektors wird durch die Bloch'sche Differentialgleichung beschrieben^[79,80]. Neben der z-Magnetisierung existiert eine zweite Magnetisierung in der x-y-Ebene, die im allgemeinen als transversale Magnetisierung $M_{x,y}$ bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um einen Entropieprozeß der Dephasierung des makroskopischen Magnetisierungsvektor in der x-y-Ebene. Die zeitabhängige Relaxation der transversalen Magnetisierung nennt man transversale Relaxationszeit (T_2). Unterschiedliche Relaxationsmechanismen, wie die dipolare Relaxation, die Spin-Rotations-Relaxation, die Relaxation durch die Anisotropie der Abschirmung, die Relaxation durch skalare Kopplung und die Relaxation durch paramagnetische Verunreinigungen (Elektron-Kern-Relaxation) beeinflussen die Effektivität des Relaxationsprozesses. Aus dem additiven Zusammenwirken der einzelnen Relaxationsbeiträge resultiert die experimentell beobachtete Relaxationszeit (T_1, T_2).

Die Relaxationszeiten zeigen in den verschiedenen Medien (gasförmig, flüssig und fest) sehr unterschiedliche Verhaltensweisen auf. Einen wesentlichen Anteil hieran hat die molekulare Korrelationszeit (τ_c), welche die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Umorientierungen eines Teilchens darstellt und demnach ein Maß für die Beweglichkeit des Teilchens ist. Glg.I.2 zeigt die umgekehrt proportionale Abhängigkeit von τ_c zu T_{1-DD} (= Dipol-Dipol-Relaxation) auf.

$$\tau_c = \left(\frac{4\pi}{\mu_0} \right)^2 \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} \tau_{CH} \frac{1}{T_{1-DD}} \quad \text{Glg. I.2}$$

Abb. I.59 stellt die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der molekularen Korrelationszeit τ_c dar^[81].

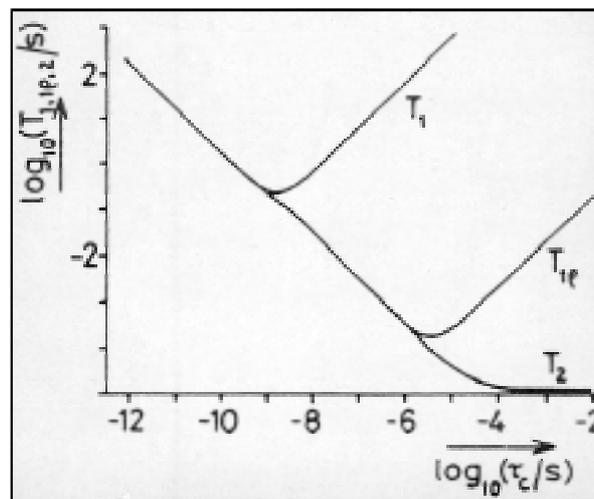


Abb. I.59: Abhängigkeit der Relaxationszeiten (T_1 , T_2 , T_ρ) von der Korrelationszeit (τ_c).

Im Bereich sehr kleiner Korrelationszeiten (10^{-12} bis $\sim 10^{-9}$ s) gilt generell die Beziehung $T_1 = T_2$, wobei die Relaxationszeiten im allgemeinen im Sekundenbereich liegen. Dies korreliert mit Bedingungen einer sehr schnellen Beweglichkeit, wie sie in niederviskosen Lösungen und Gasen vorliegen. Da die Linienbreite umgekehrt proportional zur Relaxationszeit ist, detektiert man in diesem Bereich sehr kleine Linienbreiten der jeweiligen Resonanzsignale.

Mit einem Anstieg der Korrelationszeit, gleichzusetzen mit einer Abnahme der molekularen Beweglichkeit, beobachtet man ein unterschiedliches Verhalten der Relaxationszeiten. Dieser Bereich entspricht viskosen Lösungen und Festkörpern mit einer deutlich reduzierten Beweglichkeit der Teilchens. Für T_1 (s) beobachtet man deutlich größere Werte als für T_2 (μ s), so daß nur noch T_2 maßgeblich zu den hohen Linienbreiten der Resonanzsignale beiträgt. Aufgrund der im Vergleich zu Lösungen sehr viel komplizierteren Bewegungsprozesse im Festkörper sind jedoch Abweichungen vom Idealbild der Abhängigkeit von T und τ_c (siehe Abb. I.59) zu erwarten^[81].

Die in dieser Arbeit untersuchten Adsorbatsysteme stellen einen Übergangsbereich zwischen den Bereichen niederviskose Lösung und viskose Lösung bzw. Festkörper dar. Studien von Relaxationszeiten organischer Verbindungen auf porösen Adsorbentien konzentrierten sich in der Vergangenheit vorwiegend auf Adsorptive in gasförmigem (Wasserstoff^[82], Neon^[82] und Sauerstoff^[83 a-b]) und flüssigem (Wasser^[84 a-b] und organische Verbindungen^[85]) Zustand. Im Vordergrund stand dabei vor allem die Charakterisierung der Oberfläche des porösen Adsorbens und Bewegungsstudien am Adteilchen selbst [Woessner^[50], Michel^[2 a-c]]. Das vor allem auch industriell wichtige Interesse an der Oberflächencharakterisierung poröser Adsorbentien, äußerte sich in einer enorm gestiegenen Anzahl von Publikationen. Zunehmend werden kernresonanzspektroskopische Methoden zur Untersuchung von Porenstrukturen und Porenverteilungen eingesetzt [Strange^[4], Davis^[86], Tabony^[87], Aksnes^[5]]. Die physikalischen Eigenschaften von flüssigen und kristallinen Verbindungen auf derartigen Oberflächen können sehr unterschiedlicher Natur sein. Als Konsequenz wurden Bewegungsstudien erstmals auf adsorbierte organische Verbindungen erweitert, wobei als Adsorptive Biphenylen und Decafluorbiphenylen und als Adsorbens LiChrospher, ein sphärisches Silicagel, im Vordergrund standen^[7]. Die Untersuchungen beschränkten sich einerseits auf die experimentelle Ermittlung von ^{13}C - und ^{19}F - T_1 -Zeiten nach der *Inversion Recovery Methode*^[88] und andererseits auf die Ermittlung von NOE-Daten und der Berechnung von Korrelationszeiten dieser Adsorptive zur Beurteilung ihrer Beweglichkeit. Bezüglich des Überganges von gelösten zu adsorbierten Verbindungen auf porösen Materialien wurde eine deutliche Reduzierung der T_1 -Relaxationszeit registriert, analog zu auf Adsorbentien adsorbierten flüssigen Verbindungen [Du^[89], Brinkner^[90]]. Nach Boddenberg et al. liegt die Ursache hier in einer deutlich reduzierten Beweglichkeit der Adteilchen in der Adsorbatschicht^[91]. Mittels dieser Reduzierung der Beweglichkeit bzw. dem Ansteigen der Korrelationszeit (τ_c), wird mit der abnehmenden transversalen Relaxationszeit (T_2) ein Ansteigen der Linienbreite des Resonanzsignals erwartet. Nach v. Fircks^[7] wird als eine Hauptursache der Reduzierung der T_1 -Relaxationszeit die Wechselwirkung des organischen Adsorptivs mit den paramagnetischen Zentren angesehen, wie beispielsweise Eisen(III)-Ionen es sind, die als Verunreinigungen auf der Adsorbensoberfläche vorliegen. Weitere Einflüsse, die sich auf das Relaxationszeitverhalten auswirken, sind Wechselwirkungen der Adsorptive mit den Silanolgruppen des Adsorbens und Wechselwirkungen der Adsorptive untereinander. Das Entfernen des physisorbierten Oberflächenwas-

sers des Adsorbens (LiChrospher), äußerte sich hinsichtlich der Adsorptive Biphenyl und Decafluorbiphenyl in einem weiteren Rückgang der Beweglichkeit und der T_1 -Relaxationszeit, aufgrund einer verstärkten Wechselwirkungen des Adsorptivs mit der Adsorbensoberfläche^[7]. Die Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche von porösen Materialien kann nach Michel einem sogenannten Sprungmechanismus zugeordnet werden^[91]. Im Vergleich zu einer Anisotropie der Bewegung in Lösung, ermittelte v. Fircks^[7] eine isotrope Verhaltensweise der Adteilchen auf feuchtem LiChrospher. Aufgrund eines hohen relativen Fehlers der Messungen auf getrockneten Trägern, wurde die dortige Bewegung jedoch einem anisotropen Verhaltensmuster zugeordnet. Die strukturelle Umgebung des Adsorbens, die auf das Adteilchen einwirkt und die Anwesenheit an paramagnetischen Verunreinigungen, dessen Konzentration von Material zu Material sehr unterschiedlich sein kann, beeinflussen demnach das Relaxationsverhalten des Adsorptivs in entscheidendem Maße. Die aus den Studien von v. Fircks^[7] ermittelten Relaxationszeitergebnisse der verwendeten LiChrosphere, lassen sich nicht zwangsläufig auf die in dieser Arbeit verwendeten Silicagele und Systeme übertragen. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse, Relaxationsdaten von den in dieser Arbeit untersuchten Systeme zu ermitteln, die insbesondere auch zu einer Vertiefung von bestimmten Verhaltensweisen der adsorbierten und kristallinen Spezies führen soll. Wenn nicht besonders daraufhin gewiesen wird, handelt es sich in den nachfolgenden Untersuchungen um T_1 -Relaxationsphänomene. Vorallem die beiden Einflüsse der Beweglichkeit der adsorbierten Spezies einerseits und deren Wechselwirkungen mit paramagnetischen Zentren auf dem Silicagel andererseits, sind entscheidend für das Verhalten der T_1 -Relaxation der adsorbierten Spezies in diesen Systemen (Silicagel-organisches Adsorptiv). Alle Phänomene, die die Teilchenbeweglichkeit verhindern, sollten die T_1 -Relaxationszeit erhöhen (vgl. Abb. I.59). Hierbei muß man allerdings die Beweglichkeit des Gesamtmoleküls von der einzelnen Gruppenbeweglichkeit trennen. Phänomene, die den Abstand zur Silicageloberfläche vergrößern, sollten den paramagnetischen Beitrag zu Relaxation vermindern.

Zunächst wird eine kernresonanzspektroskopische Unterscheidung der adsorbierten und kristallinen Spezies hinsichtlich der T_1 -Relaxation anhand einer Reihe von Adsorptiven und Adsorbentien vorgenommen. Desweiteren soll das T_1 -Relaxationsverhalten an unterschiedlichen Adsorptionsparametern, die die adsorbierte Spezies in verschiedenster Weise beeinflussen, diskutiert werden.

I.6.1 T_1 -Relaxationsphänomene der adsorbierten und kristallinen Spezies

Die Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf das Adsorbens Silicagel 60. Tab. I.7 zeigt die erhaltenen Meßergebnisse aus Relaxationszeitmessungen einer Reihe unterschiedlicher Systeme.

Die NMR-Signale der adsorbierten und kristallinen Spezies zeigen signifikante Unterschiede in ihrem T_1 -Relaxationsverhalten. Mit Ausnahme des Systems Silicagel 60 und **1**, wird jeweils für das NMR-Signal der kristallinen Spezies eine deutlich längere T_1 -Relaxationszeit ermittelt. Die Adsorption dieser Adsorptive auf Silicagel führt im Vergleich zur kristallinen Spezies zu einem erwarteten deutlichen Rückgang der Relaxationszeit. Das Adsorptiv **1** folgt diesem Trend allerdings nicht. Munn et al beobachtete das Phänomen am System *CPG*

(“Control pore glass,”) und Wasser. Das auf CPG adsorbierte Wasser zeigte eine deutlich geringere T_1 -Relaxationszeit als das entsprechend nicht adsorbierte Wasser (*Bulk water*)^[75].

Tab. I.7: ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten verschiedener Kerne von Adsorptive auf Silicagel 60⁺.

Kern	System	T_1 Adsorbierte Spezies [s]	T_1 Kristalline Spezies [s]
^{19}F	1-Fluoranthracen (2) + Silicagel 60 [6:1]	0.42 ± 0.08	4.5 ± 0.42
^{13}C	Hexamethylbenzol (1) + Silicagel 60 [5:1]	$2.23 \pm 0.27^*$	$0.74 \pm 0.13^*$
^{29}Si	Bis(trimethylsilyl)naphthalin (3) + Silicagel 60 [1:1]	7.99 ± 0.78	14.0 ± 1.56
^{31}P	Triphenylphosphin (6) + Silicagel 60 [1:2]	3.47 ± 0.01	50

* ^{13}C -Relaxationszeiten der Methylgruppen. + Der Gehalt an physisorbiertem Wasser betrug 4.5 %.

Hall et al. ermittelte für kristallines **1** eine Relaxationszeit (^{13}C - T_1) von $T_1 = 0.63$ s für die Methylgruppen und $T_1 = 1.09 \pm 0.04$ s für die quartären Kohlenstoffatome^[93]. Aufgrund der hohen Rotationsbewegung der Methylgruppen im Festkörper^[93,6], ist die T_1 -Relaxationszeit gegenüber den quartären Kohlenstoffatomen verkürzt. Adsorbiert man **1** auf Silicagel 60, so beobachtet man einen deutlichen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit der Methylgruppen. Grund hierfür könnte die Behinderung der Eigenrotation der Methylgruppen sein. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die T_1 -Relaxationszeit der quartären Kohlenstoffatome ebenfalls deutlich zunimmt (adsorbierte Spezies: $T_1 = 2.60 \pm 0.27$ s), so daß man davon ausgehen kann, daß auch die Rotation des Gesamtmoleküls durch dessen Adsorption auf Silicagel behindert wird. Für Kerne, wie beispielsweise dem ^{13}C -Kern, der stärker gegenüber seiner Umgebung abgeschirmt wird, ergeben intramolekulare Vorgänge wie die Rotation der Methylgruppen bzw. des Gesamtmoleküls eine dominierende Bedeutung im Relaxationsprozeß^[79]. Alle Vorgänge die zu einer Behinderung dieser Rotation führen, erhöhen die T_1 -Relaxationszeit.

Insgesamt wird eine Erhöhung der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit sowohl der Methylgruppen als auch der quartären Kohlenstoffatome durch Adsorption von **1** auf Silicagel festgestellt. Bezüglich der Methylgruppen, kann eine eindeutige Unterscheidung zwischen adsorbierter und kristalliner Spezies hinsichtlich der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit vorgenommen werden. Die bei Raumtemperatur gemessene Spektrenfolge eines T_1 -Experimentes nach der Inversion-Recovery-Methode ist in Abb. I.60 dargestellt.

Eine Abnahme der T_1 -Relaxationszeit registriert man beim Übergang von feuchtem Silicagel 60 mit einem Wassergehalt von 4.5 % zu getrocknetem Silicagel 60 (vgl. Tab. I.8). Der Rückgang der T_1 -Relaxationszeit steht im Einklang mit den Ergebnissen, die v. Fircks^[7] anhand der Adsorptive Biphenyl und Decafluorbiphenyl auf LiChrospher beobachtete.

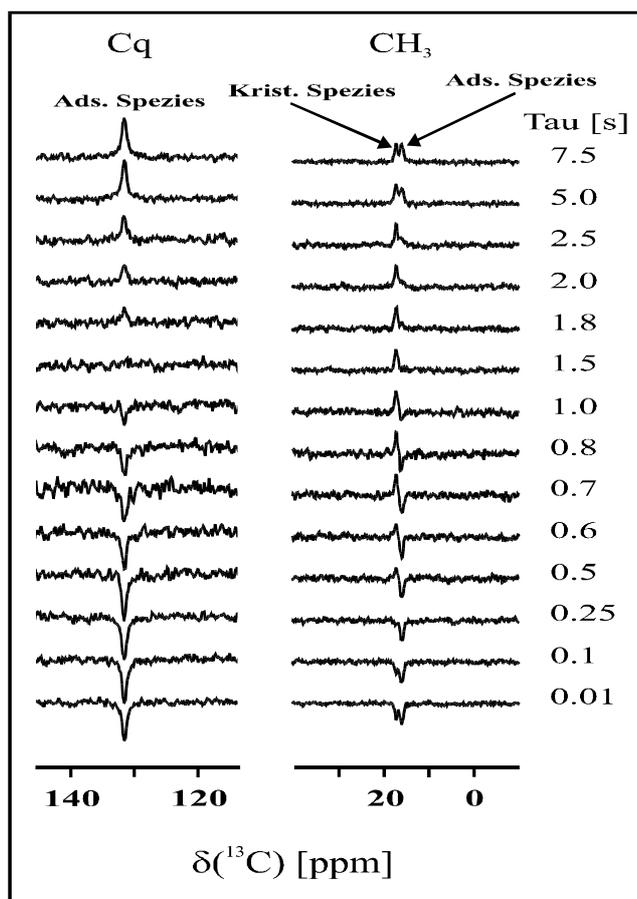


Abb. I.60: 75.4 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 (nicht ausgeheizt) adsorbiertem **1** [5:1], Inversion-Recovery-Experiment (T_1), Temperatur: 289.1 K.

Ein Wechsel des Trägers ändert nichts an der Tatsache, daß die T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies jeweils deutlich über der der kristallinen Spezies liegt. Auffällig ist der Rückgang der T_1 -Relaxationszeit innerhalb der Reihenfolge **Silicagel** > **Vycorglas** > **Aerosil**.

Tab. I.8: ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit von **1** auf unterschiedlichen Adsorbentien.

Adsorbens	Adsorptiv	T_1 Adsorbierte Spezies* [s]	T_1 Kristalline Spezies* [s]
Silicagel 60⁺ (nicht ausgeheizt)	1 [5:1]	2.23 ± 0.27	0.74 ± 0.13
Silicagel 60 (ausgeheizt, 100 °C)	1 [5:1]	1.97 ± 0.19	0.60 ± 0.03
Vycorglas (nicht ausgeheizt)	1 [5:1]	1.74 ± 0.52	0.46 ± 0.09
Aerosil 300 (nicht ausgeheizt)	1 [4:1]	1.40 ± 0.26	0.50 ± 0.03

* ^{13}C -Relaxationszeiten der Methylgruppen. ⁺Der Gehalt an physisorbiertem Wasser betrug 4.5 %.

Inwieweit dies eine Funktion der Oberflächenstruktur bzw. Heterogenität der Silanolgruppendichte pro Quadratnanometer oder der Konzentration an paramagnetischen Verunreinigungen auf der Oberfläche des Adsorbens ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert werden. Die Ergebnisse der bisherigen T_1 -Untersuchungen erlauben eine eindeutige Differenzierung zwischen einer adsorbierten und kristallinen Spezies. Ein genereller Trend geringerer T_1 -Relaxationszeiten bezüglich der adsorbierten Spezies konnte allerdings nicht manifestiert werden, da dies eine Funktion der Art der Adsorptive ist.

Die nächsten Abschnitte befassen sich mit der Fragestellung, inwieweit die Parameter wie der Porengröße des Silicagels, der Temperatur, der Gehalt an physisorbiertem Wasser, der Ausheizgrad des Silicagels und der Einwaagemenge eines zweiten Adsorptivs einen Einfluß auf das Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies ausüben können.

I.6.2 ^{19}F - T_1 -Relaxationsuntersuchungen an 9-Fluoranthracen (**19**) adsorbiert auf Silicagelen unterschiedlicher Porengröße

In der Literatur existiert eine große Anzahl von Studien, die sich insbesondere mit der Porengröße und dessen Auswirkung auf die Relaxationszeit adsorbierter Verbindungen auseinandersetzen. Ein Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit als Meßmethode und der Porengröße als Charakterisierungsgröße des Silicagels wurde bisher in unterschiedlichem Ausmaße diskutiert. Interessant in diesem Zusammenhang zu erwähnen ist, daß sich diese Untersuchungen bisher nur auf Adsorptive beschränkten, die sich im gasförmigen oder flüssigen Zustand (Strange^[4], etc.) befinden oder die durch Abkühlung der flüssigen Verbindung in einen festen Zustand überführt wurden (Aksnes^[5]).

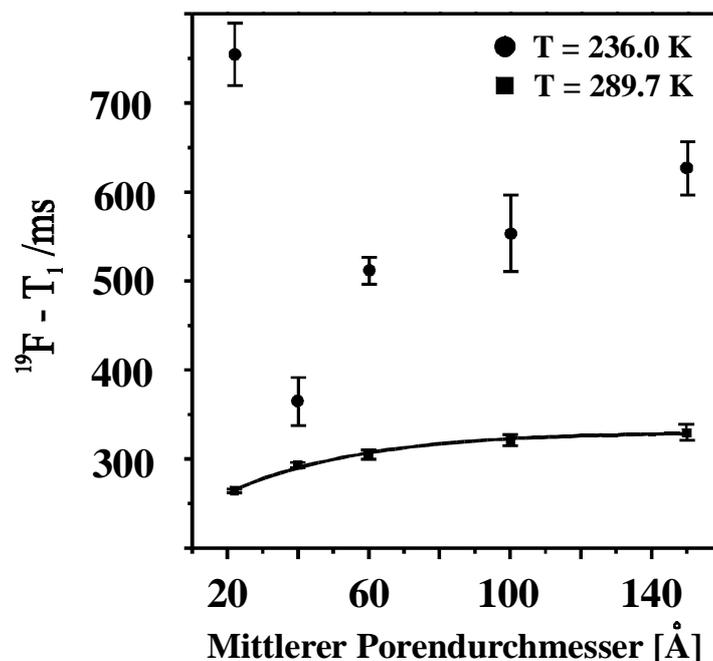


Abb. I.61: ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers, Temperatur (T): 289.7 und 236.0 K, System: Silicagel - **19**, konstante Beladungsmenge, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Als logische Fortsetzung dieser Reihe sollen erstmals einige dieser Aspekte auf Adsorptive angewendet werden, die bereits bei der Adsorption in einem festen Aggregatzustand vorliegen. Der beobachtete signifikante Einfluß der Porengröße auf das NMR-Signal der adsorbierten Spezies **1** konnte im Abs. I.4.5 und I.5.2 nachgewiesen werden. Den Verlauf der ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies **19** in Abhängigkeit der Porengröße des Silicagels zeigt Abb. I.61. Tabelle I.9 faßt die entsprechenden Meßwerte zusammen.

Eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers geht mit einem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies **19** einher. Ab etwa 150 Å wird ein Grenzwert von etwa $T_1 = 330$ ms erreicht, ermittelt durch das Anpassen der Meßwerte mit einer sigmoidalen Boltzmann Funktion. Munn et al.^[75] beobachtete dieses Relaxationsphänomen an einer Reihe von mit Wasser gefüllten CPG's in einem Porenbereich von 60 bis 350 Å.

Tab. I.9: ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit von **19** auf Silicagel in Abhängigkeit der Porengröße bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

Adsorbens Nicht vorbehandelt	T_1 [s] Temperatur = 289.7 K	T_1 [s] Temperatur = 236.0 K
Silicagel 22	264 ± 2	753 ± 35
Silicagel 40	293 ± 3	363 ± 27
Silicagel 60	305 ± 5	510 ± 15
Silicagel 100	321 ± 6	552 ± 43
Silicagel 150	330 ± 9	625 ± 30

Eine zunehmende Korrelationszeit, was mit einer Abnahme der Teilchenbeweglichkeit gleichzusetzen ist, geht nach Abb. I.59 mit einem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit ab dem Übergangsbereich Flüssigkeit/Festkörper ($\tau_c \sim 10^{-10}$ s) sowie einer weiteren Abnahme der T_2 -Relaxationszeit einher. Wie in Abs. I.5.2 diskutiert wurde, beobachtet man einen Anstieg der Linienbreite mit zunehmender Porengröße. Diese beiden Beobachtungen sind nicht widersprüchlich, da die Linienbreite ab dem Übergangsbereich ($T_1 \gg T_2$) zunehmend durch die T_2 -Relaxationszeit bestimmt wird. Eine abnehmende T_2 -Relaxationszeit, verursacht durch eine Reduzierung der Teilchenbeweglichkeit, führt generell zu einem Anstieg der Linienbreite des Resonanzsignals. Der vermutete Sachverhalt einer intensiveren Wechselwirkung der Adteilchen mit den paramagnetischen Zentren des Silicagels mit zunehmender Porengröße (vgl. Abb. I.53), paßt jedoch nicht in das Bild einer zunehmenden T_1 -Relaxationszeit mit zunehmender Porengröße hinein. Eine intensivere Wechselwirkung der Adteilchen mit diesen Zentren hätte zur Folge, daß die T_1 -Relaxationszeit der Adteilchen mit zunehmendem Porendurchmesser abnehmen würde, was nach Abb. I.61 nicht der Fall ist. Somit hat man es hier mit zwei sich überlagernden Effekten wie der Teilchenbeweglichkeit einerseits und der Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren andererseits zu tun. Dem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit der Adteilchen **19** zufolge, sollte in diesen Systemen der Effekt der Teilchenbeweglichkeit und somit die Relaxation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine stärkere Gewichtung innehaben, als die Relaxation über paramagnetische Zentren.

Sämtliche bisher erwähnten Relaxationszeitmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Erniedrigung der Temperatur sollte eine Veränderung des T_1 -Relaxationsverhaltens bewirken. Allein aus der Tatsache, daß die Relaxationszeit eine temperaturabhängige Größe ist, läßt diese Vermutung zu^[7]. Ein Vergleich der bei 289.7 und 230.0 K ermittelten T_1 -Relaxationszeitdaten ergibt einen generellen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit bei abnehmender Temperatur für alle hier untersuchten Silicagele. Die Ursache liegt in einer Abnahme der Beweglichkeit bzw. einer daraus resultierenden Zunahme der Korrelationszeit der adsorbierten Spezies mit abnehmender Temperatur. Ein Beweis dafür, daß der Einfluß der Teilchenbeweglichkeit erheblich stärker in diesem System ist, als der Einfluß durch die Wechselwirkung der Adteilchen mit paramagnetischen Zentren. Mit abnehmender Temperatur beobachtet man eine Zunahme der Spin-Rotations-Relaxation^[81]. Ein durch Temperaturerniedrigung verursachter intensiverer Kontakt der Adteilchen mit den paramagnetischen Zentren hätte einen Abfall der T_1 -Relaxationszeit zur Folge gehabt. Bemerkenswert ist ein Minimum der T_1 -Zeit in Abhängigkeit der Porengröße im Bereich von etwa 40 bis 60 Å (vgl. Abb. I.60). Über eine analoge Beobachtung berichtete Aksnes et al.^[5] anhand des organischen Adsorptivs HMDS an Silicagelen in einem Bereich des Porendurchmessers von 40 bis 200 Å bei einer Temperatur von 220 K. Die ^1H - T_1 -Messungen ergaben ein Minimum im Bereich einer Porengröße von annähernd 60 Å.

Für eine Diskussion dieser Beobachtung anhand des Systems Silicagel/organisches Adsorptiv sind generell mehr Meßpunkte in einem Porenbereich von 20 bis 100 Å notwendig. Aufgrund nur weniger kommerziell erhältlicher Silicagele in diesem Bereich der Porengröße ist dies allerdings mit Schwierigkeiten verbunden. CPG's eignen sich daher für weitergehende Studien besser, da sich mit diesen Adsorbentien definiertere Porendurchmesser darstellen lassen, so daß die Untersuchungen mit einer höheren Anzahl von Meßpunkten in diesem Bereich des Porendurchmessers durchgeführt werden können.

Festzuhalten bleibt, daß die ^{19}F - T_1 -Relaxationszeiten von auf Silicagel adsorbiertem 9-Fluoranthracen (**19**) eine erhebliche Abhängigkeit von der Porengröße des jeweiligen Silicagels erfahren.

I.6.3 ^{19}F - T_1 -Relaxationsuntersuchungen an 1-Fluoranthracen (2) adsorbiert auf Silicagel mit unterschiedlichem Oberflächenwassergehalt

V. Fircks^[7] wies in seinen Studien einen Einfluß des Oberflächenwassers auf das Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies nach. Dieser Effekt wurde an LiChrospher untersucht, aber hinsichtlich unterschiedlichen Wasserbeladungsgraden nicht weiter quantifiziert. Zudem wurde ein sphärisches Silicagel verwendet, was nicht unbedingt die Schlußfolgerung zuläßt, daß dieses sich in der gleichen Art und Weise verhält, wie ein in dieser Arbeit eingesetztes Silicagel, da sich beide in ihrer Oberflächengeometrie und -rauigkeit stark unterscheiden. Nach Aksnes et al.^[5] übt gerade die Geometrie und Beschaffenheit der Oberfläche einen großen Einfluß auf translatorische und rotatorische Bewegungen aus und somit auch auf das Relaxationsverhalten der Adsorptivmoleküle.

In Abs. I.4.6 konnte gezeigt werden, daß der Gehalt an physisorbiertem Wasser auf der Silicageloberfläche das Ausmaß der Adsorption organischer Verbindungen in ganz entscheidender Weise beeinflusst. Ein genereller Trend ergab, daß eine Zunahme des Wassergehaltes zu einem

deutlichen Rückgang der Signalintensität der adsorbierten Spezies zugunsten der kristallinen Spezies führt. Die Zunahme des Wassergehaltes erhöht die Beweglichkeit der adsorbierten Spezies einerseits, andererseits werden die aktiven Zentren auf der Silicageloberfläche zunehmend blockiert, so daß eine Wechselwirkung der adsorbierten Spezies mit den paramagnetischen Zentren stärker unterbunden wird^[7]. Mit Hilfe von Relaxationszeitmessungen an adsorbierter Spezies sollten diese Aspekte untersucht werden können. Abb. I.62 zeigt die Abhängigkeit der ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit des NMR-Signals der adsorbierten Spezies (2) vom Gehalt an physisorbiertem Wasser auf Silicagel 60.

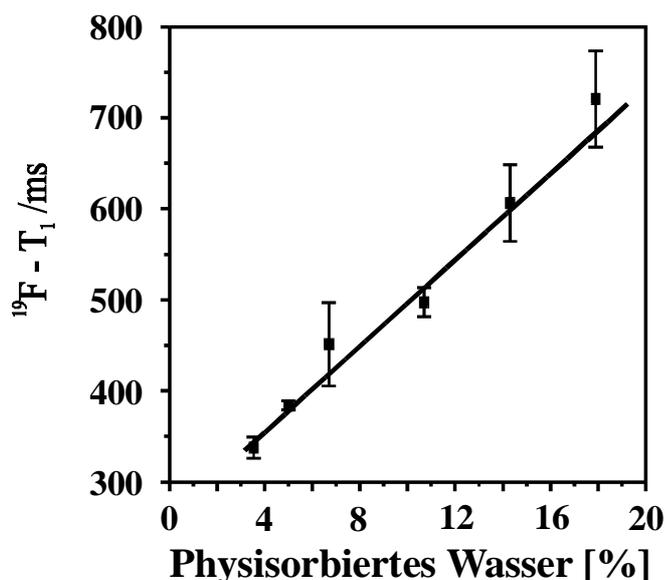


Abb. I.62: ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies 2 in Abhängigkeit vom Gehalt an physisorbiertem Wasser auf der Silicageloberfläche.

Die Einstellung und Bestimmung des Wassergehaltes wird im experimentellen Teil dieser Arbeit unter Abs. 4.4.2.3 erläutert. Der zunehmende Wassergehalt bewirkt einen linearen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit des Adsorptivs, welches auf Silicagel 60 adsorbiert wurde. Wie der Tab. A.14 im Anhang zu entnehmen ist, führt der Anstieg des Wassergehaltes von 3.5 auf 17.9 % zu einer annähernden Verdoppelung der T_1 -Relaxationszeit von $T_1 \approx 340$ auf ≈ 720 ms. Die ansteigende T_1 -Relaxationszeit spiegelt zunehmend eine Situation auf der Silicageloberfläche wider, wie sie für eine Spezies hinsichtlich ihrer Beweglichkeit in Lösung vorherrscht.

Die ^{19}F - T_1 -Relaxationszeit, der in Lösung detektierten Verbindung 2, betrug $T_1 = 3.1 \text{ s}$ ^[37] und lag somit deutlich über den Werten der auf Silicagel 60 adsorbierten Spezies.

$$T_1(\text{Lösung}) > T_1(\text{Silicagel 60 + Wasser})$$

Im untersuchten Bereich des Wassergehaltes von 3.5 bis 17.9 % auf der Oberfläche des Silicagels entspricht die Zunahme des Wassergehaltes einer Erhöhung des prozentualen Anteils an kristalliner Spezies von etwa 40 %. Es muß berücksichtigt werden, daß der zunehmende Anteil kristalliner Partikel im System eine Behinderung der Beweglichkeit der Adteilchen

verursacht und daher einer Beweglichkeitserhöhung entgegenwirkt. Eine Verminderung der Teilchenbeweglichkeit führt zu einem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit (vgl. Abb. I.62). Ein zusätzlicher Aspekt, den Hertl et al.^[28] diskutierte, ist die Ausbildung von Wassermultilayern auf der Silicageloberfläche. Daraus resultiert eine schwächere Wechselwirkung des Adteilchens mit der Silicageloberfläche bzw. mit den paramagnetischen Zentren auf der Oberfläche. Die durchschnittliche Distanzlänge der Silanol - Wasser Wechselwirkung beträgt nach Eckert et al.^[94] etwa 3 Å (297.5 pm), die sich durch eine zunehmende Wasserbeladung weiter vergrößert. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß das Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies vom Gehalt des physisorbierten Wassers stark beeinflusst wird. Ein zunehmender Wassergehalt führt zu einem linearen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies (**2**). In Abs. I.4.7 konnte gezeigt werden, daß der umkehrte Fall, einer Reduzierung des Wassergehaltes, durch das Ausheizen des Silicagels, ebenfalls zu einer Abhängigkeit der adsorbierten Spezies führt. Inwieweit davon das T_1 -Relaxationsverhalten berührt wird, soll im folgenden Beispiel kurz erläutert werden.

I.6.4 Einfluß des Ausheizgrades auf das T_1 -Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies

Es wurde erwähnt, daß ein Ausheizen des Silicagels mit der daraus resultierenden Desorption des physisorbierten Wassers, zu einer allgemeinen Reduzierung der T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies auf dem Adsorbens führt. Anhand des Systems Silicagel 60/1 konnte in Abs. I.6.2 ein Rückgang der Relaxationszeit um etwa 13 % beobachtet werden, der mit den Ergebnissen von v. Fircks^[7] im Einklang steht. Zu beachten gilt es, daß bisher organische Adsorptive untersucht wurden, die aufgrund ihrer Molekülgeometrie und ihres unpolaren Charakters eine nach Snyder et al.^[29 a-b] parallele Anordnung zur Silicageloberfläche vermuten lassen. Adsorptive mit polaren funktionellen Gruppen wie beispielsweise **2** und **19**, welche eine eher vertikale Anordnung bevorzugen, könnten daher ein anderes Relaxationsverhalten als beispielsweise **1** mit seiner parallelen Anordnung aufweisen. Bezüglich der Abhängigkeit vom Gehalt an physisorbiertem Wasser zeigten sich deutliche Differenzen im Adsorptionsverhalten. Hinsichtlich dieses Aspektes stellt sich die Frage, ob diese Unterschiede sich auch im Relaxationsverhalten der Adsorptive beispielsweise als Funktion des Ausheizgrades widerspiegeln. Abb. I.63 stellt den Verlauf des ^{19}F - T_1 -Relaxationsverhaltens der adsorbierten Spezies **19** in Abhängigkeit vom Ausheizgrad des Silicagels 60 dar.

In einem Bereich von 0 bis etwa 200/300 °C Ausheiztemperatur wird innerhalb der Fehlergrenze (grauer Balken) kein nennenswerter Anstieg der T_1 -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies beobachtet. Ab ungefähr einer Ausheiztemperatur von 200/300 °C registriert man einen deutlicheren Anstieg der T_1 -Relaxationszeit. Dies korreliert mit der Tatsache, daß das auf der Silicageloberfläche physisorbierte Wasser ab einem Ausheiztemperaturbereich von etwa 200 °C vollständig desorbiert ist. In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß zu einer effektiven Adsorption des organischen Adsorptivs auf der Silicageloberfläche insbesondere bei Adsorptiven die polare Gruppen enthalten, ein bestimmter Anteil an physisorbiertem Wasser notwendig ist.

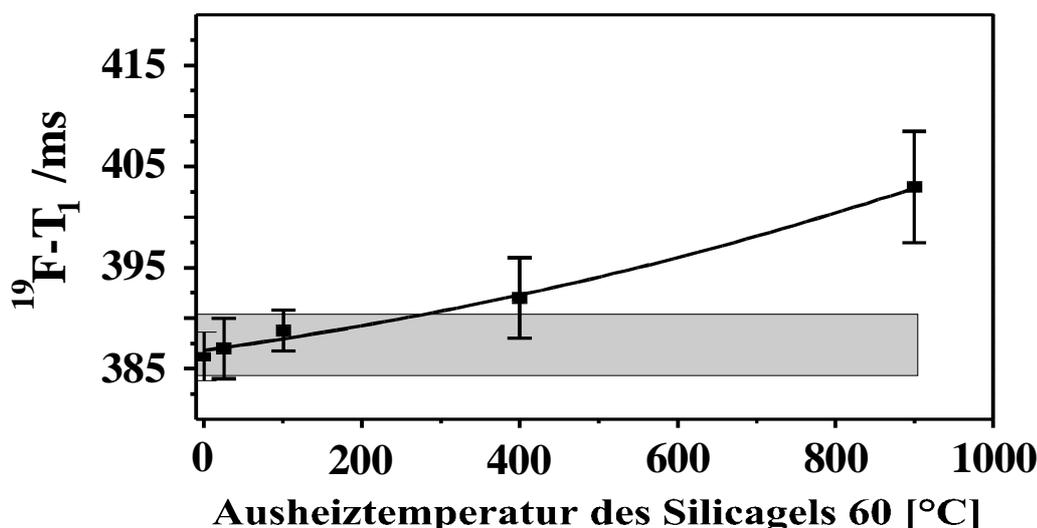


Abb. I.63: $^{19}\text{F-T}_1$ -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies **19** in Abhängigkeit vom Ausheizgrad des Silicagels 60, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß das Wassermolekül eine vermittelnde Funktion zwischen Adteilchen und Adsorbens einnehmen kann. Die Desorption des Wassers führt dazu, daß die Wechselwirkung des Adteilchens mit der Silicageloberfläche zunehmend schwächer wird und es zu einer Abstandsvergrößerung der Wechselwirkung kommt. Eine Abstandsvergrößerung zur Silicageloberfläche und somit zu den paramagnetischen Zentren führt jedoch zu einem Anstieg der Relaxationszeit (vgl. Abb. I.63). Dehydroxylierungsvorgänge der Silanolgruppen bei höheren Ausheiztemperaturen schließlich, verbunden mit einer abnehmenden Oberflächenpolarität des Silicagels, sollten dann zunehmend eine Wechselwirkung über die Fluorgruppe unterbinden. Festzuhalten bleibt, das Adsorptive wie beispielsweise **1** einen Rückgang in der Relaxationszeit erfahren (vgl. Tab. I.8). Adsorptive mit polaren Gruppen wie **19** dagegen mit zunehmendem Ausheizgrad des Silicagels einen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit zeigen. Eine weitere Möglichkeit die Silicageloberfläche zu verändern oder eine Abschirmung zum Adteilchen hin zu erreichen, kann durch eine Beladung der Oberfläche mit Substanz erfolgen. Diese Veränderung einer Oberfläche soll am System Silicagel 22, **1** und **19** im nächsten Abschnitt anhand der T_1 -Relaxationszeit abschließend erläutert werden.

I.6.5 $^{19}\text{F-T}_1$ -Relaxationsuntersuchungen an 9-Fluoranthracen (**19**) adsorbiert auf Silicagelen mit unterschiedlichen Beladungsgraden von Hexamethylbenzol (**1**)

Den Einfluß einer Oberflächenänderung durch Modifizierung von Aerosilen auf die Relaxationszeit des Adsorptivs Benzol stellte Boddenberg et al. in seinen Studien vor^[91]. Auf methylierten Aerosilen adsorbierte Benzolmoleküle ergaben eine größere T_1 -Relaxationszeit als auf unbehandelten Aerosilen. Die Folge einer reduzierten Beweglichkeit der Adteilchen im Adsorbat und einer Abschwächung der Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren auf der Oberfläche (Fe^{3+} -Ion/ Fe_2O_3 -Verunreinigungen und anderen paramagnetischen Verunreinigungen)^[91].

Wie der Abb. I.64 zu entnehmen ist, führt die zunehmende Beladung des Silicagels 22 mit **1** ebenfalls zu einem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit des Sondenmoleküls **19**, daß nach der Beladung des Silicagels 22 mit **1** aufadsorbiert wurde. Eine zunehmende Beladung des Systems (Silicagel 22/**19**) mit **1** äußert sich in einer Reduzierung der Teilchenbeweglichkeit und einem Anstieg der T_1 -Relaxationszeit von **19** (vgl. Abb. I.59). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Boddenberg^[91]. Bemerkenswert ist der mit steigender Einwaagemenge an **1** zunehmende relative Fehler, eine Folge der höheren Heterogenität auf der Silicageloberfläche, die durch die zunehmende Beladung mit **1** verursacht wird. Insgesamt kann jedoch der Anstieg der T_1 -Relaxationszeit als signifikant betrachtet werden.

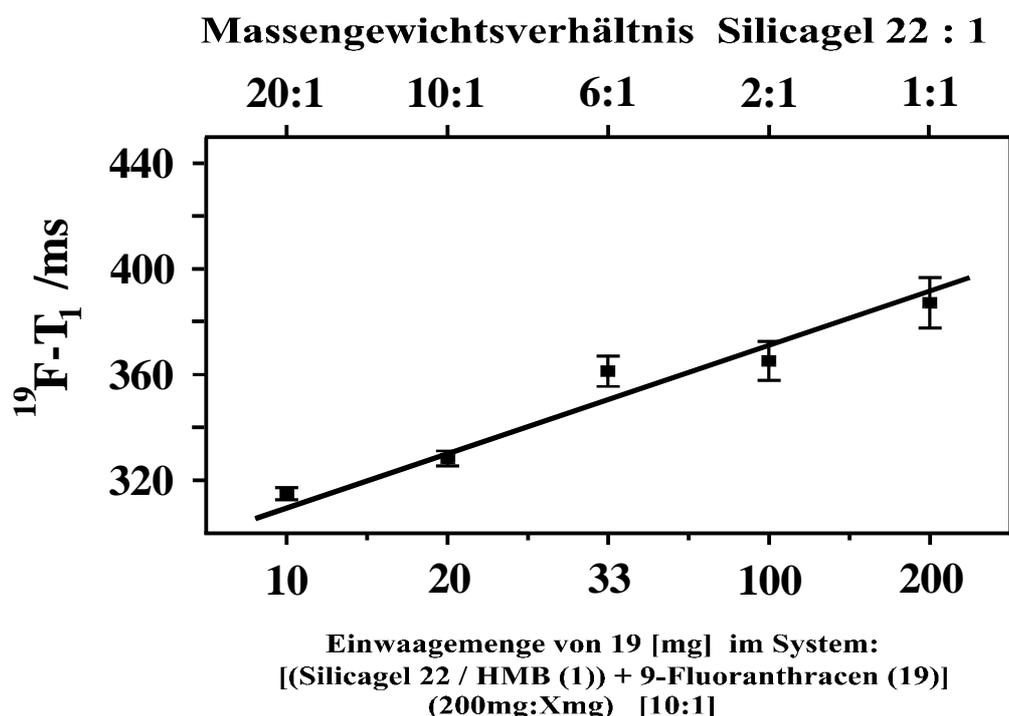


Abb. I.64: $^{19}\text{F-T}_1$ -Relaxationszeit der adsorbierten Spezies **19** in Abhängigkeit von der Einwaagemenge an **1**, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Untersuchungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Relaxationsuntersuchungen am System Silicagel 60 und **19** ergaben eine allgemein gute Reproduzierbarkeit, mit einer durchschnittlichen Fehlerabweichung von etwa 1 %. Fünf Experimente an derselben Probe ergaben eine durchschnittliche Relaxationszeit von $T_1 = 386.2 \pm 2.4$ ms. Dies entspricht einem relativen Fehler von 0.6 %. Die gleiche Anzahl von Experimenten an jeweils neu präparierten Proben ergaben einen durchschnittlichen Wert von $T_1 = 383.6 \pm 3.8$ ms, was einem relativen Fehler von 1 % entspricht.

Das auf den ersten Blick gegensätzliche Verhalten vom Anstieg der T_1 -Relaxationszeit und der Linienbreite (ν), daß nicht mit der Proportionalität von $\nu \sim 1/T_{1,2}$ (niederviskose Lösungen, vgl. Abb. I.59) übereinstimmt, begründet sich darin, daß man sich im Bereich $T_1 \gg T_2$ (viskose Lösungen und Festkörper, Abb. I.59) befindet. Dieser Bereich ist u.a. darin gekennzeichnet, daß die T_1 -Relaxationszeit im Vergleich zur T_2 -Relaxationszeit nicht mehr wesentlich zur Linienbreite des Resonanzsignals der adsorbierten Verbindung beiträgt. Diese Beob-

bachtung (Abb. I.58 und I.64) deutet darauf hin, daß man sich mit den vorliegenden Systemen der adsorbierten Verbindungen im Bereich von $T_1 \gg T_2$ bewegt (vgl. Abb. I.59).

I.6.6 Resümee

T₁-Relaxationsphänomene adsorbierter und kristalliner Spezies

- Anhand einer Reihe unterschiedlicher fester organischer Adsorptive konnte jeweils eine Differenzierung hinsichtlich des T₁-Relaxationsverhaltens zwischen adsorbierter und kristalliner Spezies vorgenommen werden.
- Das T₁-Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies dieser Systeme war in hohem Maße empfindlich gegenüber äußeren Parameter.
 - Messungen unter Raumtemperatur ergaben mit zunehmendem Porendurchmesser einen Anstieg in der T₁-Relaxationszeit. In Übereinstimmung der Ergebnisse aus Abs. I.4 ergab sich im Bereich 100 bis 150 Å eine Grenzwertannäherung.

Keine signifikante Abhängigkeit vom Porendurchmesser aber generell höhere T₁-Relaxationswerte wurden bei deutlich tieferer Temperatur beobachtet.
 - Die Zunahme des Anteils an physisorbiertem Wasser läßt die T₁-Relaxationszeit der adsorbierten Spezies von 1-Fluoranthracen (**2**) beachtlich ansteigen.
 - Auch der steigende Ausheizgrad des Silicagels führt zu einem signifikanten Anstieg der T₁-Relaxationszeit der adsorbierten Spezies 9-Fluoranthracen (**19**). Im Gegensatz hierzu beobachtete man einen Rückgang in der Relaxationszeit für auf Silicagel adsorbiertes Hexamethylbenzol (**1**).
 - Die in Abs. I.5.2 aufgestellte Vermutung, daß eine zunehmende Einwaagemenge eines zweiten organischen Adsorptivs (**1**) sich auf das Relaxationsverhalten der adsorbierten Spezies auswirken sollte, wurde anhand der T₁-Relaxationszeitmessungen am Adsorptiv **19** bewiesen. Eine steigende Einwaagemenge des Silicagels 60 mit **1** führte zu einem linearen Anstieg der T₁-Relaxationszeit der adsorbierten Spezies.

Kapitel II

Xenon-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Silicagelen

II.1 Einführung

Xenon ist für NMR-spektroskopische Untersuchungen vor allem deshalb prädestiniert, weil es auf Grund seiner Stellung im Periodensystem der Elemente mit einer großen, leicht polarisierbaren Elektronenhülle ausgestattet ist. Dies ermöglicht die Detektion geringster Unterschiede der chemischen Umgebung über die hieraus resultierende starke Beeinflussung der chemischen Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Signale. Xenon kommt in neun unterschiedlichen Isotopen vor, wobei jedoch nur das ^{129}Xe ($I=1/2$) und das ^{131}Xe ($I=3/2$) das Kriterium der NMR-aktiven Kerne erfüllen. Die höhere relative Häufigkeit (26.2 %) und die Abwesenheit von Quadrupolwechselwirkungen zeigen die Vorteile des ^{129}Xe -Kerns auf. Darüber hinaus ist Xenon als Edelgas inert gegenüber den zu untersuchenden Materialien, so daß es hervorragend als Sonde in porösen Materialien eingesetzt werden kann^[9]. In den letzten Jahren hat sich die Xenon-NMR-Spektroskopie vor allem zur Charakterisierung der Struktur und Dynamik von Festkörpern poröser und polymerer Materialien etabliert^[9]. Mit ihr können Veränderungen von Festkörperoberflächen der unterschiedlichsten Art untersucht werden. In der Klasse der porösen Materialien standen bisher überwiegend Adsorbentien wie Zeolithe im Vordergrund, erkennbar an den zahlreichen Publikationen vornehmlich aus der Arbeitsgruppe Fraissard et al.^[59 a-c]. Seit 1993 Terskikh^[60 a-b] den Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung des Xenon-NMR-Signals und dem mittleren Porendurchmesser des Silicagels definierte, stehen Xenon-NMR-spektroskopische Untersuchungen auch an Silicagelen zunehmend im Blickpunkt des Interesses. Oepen^[8] konnte in ihren Studien, in denen Silicagele zur Anwendung kamen, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurden, den durch Terskikh^[60 a-b] hergeleiteten exponentiellen Abfall der chemischen Verschiebung des NMR-Signals mit zunehmendem Porendurchmesser reproduzieren. Weiterhin beobachtete Terskikh das Auftreten zweier Xenon-NMR-Signale auf Silicagel (vgl. Abb. II.1)^[60 b].

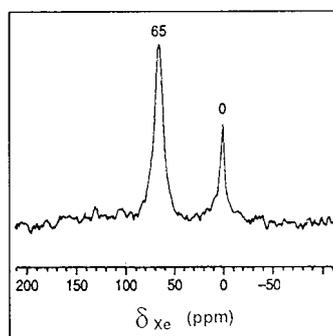


Abb. II.1: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektrum von auf Silicagel adsorbiertem Xenon^[60 b].

Unklar blieb zunächst jedoch die Zuordnung dieser NMR-Signale. Das bei tiefem Feld auftretende Signal ($\delta = 65$ ppm) wurde dem Xenon in den Poren und das bei hohem Feld liegende

Signal ($\delta = 0$ ppm) dem freien Xenon-Gas zwischen den Silicagelpartikeln zugeordnet. Aufgrund der bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannten Druck- und Adsorptionsverhältnisse in der NMR-Meßzelle erweiterte Groß^[61] die Untersuchungen auf Adsorbentien mit definierten Porendurchmessern und führte begleitend dazu Xenon-Sorptionsmessungen bei variablen Temperaturen durch. Das Resultat der neuen Zuordnung der Signale fand sich in einem Hochfeldsignal für freies Xenongas in den Poren des Silicagels und in einem Tieffeldsignal für auf der Silicageloberfläche adsorbiertes Xenon wieder. Diese Unterscheidung findet nachfolgend ihre Anwendung. Groß^[61] verwendete die Adsorbentien Quarzglas, Silicagel 40 und Vycorglas, die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Porosität besonders für diese Studien eigneten. Eine Beschichtung der Oberflächen mit einer paramagnetischen Verunreinigung (Mangansulfat) ergab jeweils in den Xenon-NMR-Spektren ein intensives Hochfeldsignal. Da Relaxationsbeschleuniger in erheblichem Maße auch das Relaxationsverhalten des freien Xenon-Gases beeinflussen, wurde dieses Signal dem Xenon-Gas zugeordnet.

Festzuhalten bleibt, daß Xenon-NMR-spektroskopische Studien an mit festen organischen Adsorptiven beladenen mesoporösen Systemen wie Silicagel, bisher nicht im Vordergrund standen. Allein die Arbeitsgruppe um Pines et al. beschäftigte sich erwähnenswert mit Zeolith-Oberflächen, die mit festen organischen Adsorptiven beladen wurden^[33 a-b]. Hierbei kam neben dem festen organischen Adsorptiv des Hexamethylbenzols (**1**) auch flüssige Adsorptive wie Benzol und Trimethylbenzol zum Einsatz. Die Beladung der Oberfläche des Zeoliths mit **1** führte zu einem weiteren Tieffeldsignal des Xenons (vgl. Abb. II.2). Dieses Signal wurde den mit **1** beladenen Poren des Zeoliths zugeordnet. Zahlreiche weitere Studien an mit Kationen beladenen Zeolithen wurden von Boddenberg et al. veröffentlicht^[95 a-c].

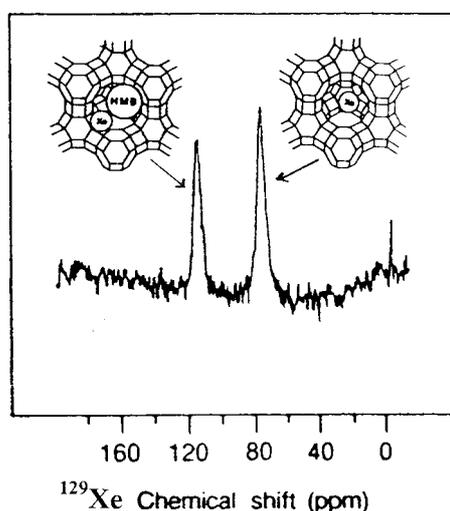


Abb. II.2: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von auf mit **Hexamethylbenzol** (**HMB** = **1**) beladenem NaY-Zeolith adsorbiertem Xenon^[33 b].

Inwiefern die Xenon-NMR-Spektroskopie bezüglich beladener Silicagele neue Erkenntnisse liefern kann, soll in diesem Kapitel erläutert werden. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei vornehmlich auf das Modellsystem Silicagel als Adsorbens und Hexamethylbenzol (**1**) als festes organisches Adsorptiv. Wiederum fanden unterschiedliche Adsorptionstechniken ihren Einsatz, wie die des Mörsers, der Kugelmühle und der Schmelzadsorption.

II.2 Ein Vergleich von nicht beladenen und beladenen Silicagelen

II.2.1 Untersuchungen an nicht beladenen Silicagelen

In diesem Abschnitt werden kernresonanzspektroskopische Parameter wie die chemische Verschiebung und die Linienbreite an nicht beladenen Silicagelen unterschiedlichen mittleren Porendurchmessers hinsichtlich ihres Tieftemperaturverhaltens vorgestellt. Diese Studien sind notwendig, um anschließend eine Diskussion mit entsprechend beladenen Silicagelen durchführen zu können.

Terskikh et al.^[60 a-b] beobachtete an auf Silicagel adsorbiertem Xenon mit abnehmender Temperatur eine Tieffeldverschiebung des Tieffeldsignals. Dabei strebt die chemische Verschiebung des Tieffeldsignals bei tiefen Temperaturen bis 173 K einem Grenzwert von $\delta_{\text{ads}} = 125 \pm 5$ ppm (Silicagel 60) entgegen.

Einführende Xenon-NMR-spektroskopische Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ausheiztemperatur (100 bis 900 °C) des Silicagels 60 von der chemischen Verschiebung wurden von Oepen^[8] vorgenommen. Beobachtet wurde eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals der adsorbierten Spezies mit abnehmender Temperatur. Währenddessen änderte sich die Lage der chemischen Verschiebung des Hochfeldsignals, das dem Xenongas entspricht, nicht. Die Signalintensität ging jedoch mit abnehmender Temperatur zurück. Temperaturabhängige Untersuchungen als eine Funktion der Porengröße des Silicagels wurden nicht vorgenommen, so daß diese nachfolgend vorgestellt werden.

Ergebnisse

Untersucht wurden Silicagele mit mittleren Porendurchmessern von 22, 40, 60 und 100 Å. Diese Adsorbentien kamen während der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Anwendung und zeigten eine deutliche Abhängigkeit zu Parametern wie der chemischen Verschiebung des organischen Adsorptivs **1** (vgl. Abs. I.5.1) und dem Ausmaß der Adsorption (vgl. Abs. I.4.5). Abb. II.3 stellt die bei variablen Temperaturen erhaltenen Resonanzspektren von auf Silicagel 22 und 100 adsorbiertem Xenon dar. Nicht abgebildet sind die Xenon-NMR-Spektren der restlichen Silicagele (40 und 60 Å). Die NMR-Spektren wurden gegen eine NaY-Zeolith(Faujasit)-Probe mit 3.7 Xenon-Atomen pro Superkäfing und einer chemischen Verschiebung von 113 ppm als externen Standard geeicht^[8]. Die Eichung erfolgte an einer definierten Silicagelprobe (Silicagel 22, 400 °C Ausheiztemperatur), die daraufhin als sekundärer Standard aller nachfolgenden Messungen verwendet wurde.

Mit abnehmender Temperatur beobachtet man in einem Bereich von 300 bis 179 K für beide Silicagele eine deutliche Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta \approx 31$ ppm für das Silicagel 22 und von $\Delta\delta \approx 58$ ppm für Silicagel 100. Weiterhin wird ein Rückgang der Linienbreite um $\Delta\nu_{1/2} \approx 330$ Hz für Silicagel 22 und um $\Delta\nu_{1/2} \approx 1600$ Hz für Silicagel 100 beobachtet. Auffällig ist die Glättung des Basislinienuntergrundes und die sichtbare Zunahme des Signal-Rausch-Verhältnisses, vorallem für Silicagel 100. Wie sich im Verlauf dieses Abschnittes noch herausstellen wird, erfährt das auf Silicagel 100 adsorbierte Xenon bezüglich seiner temperaturabhängigen kernresonanzspektroskopischen Parameter den deutlichsten Einfluß.

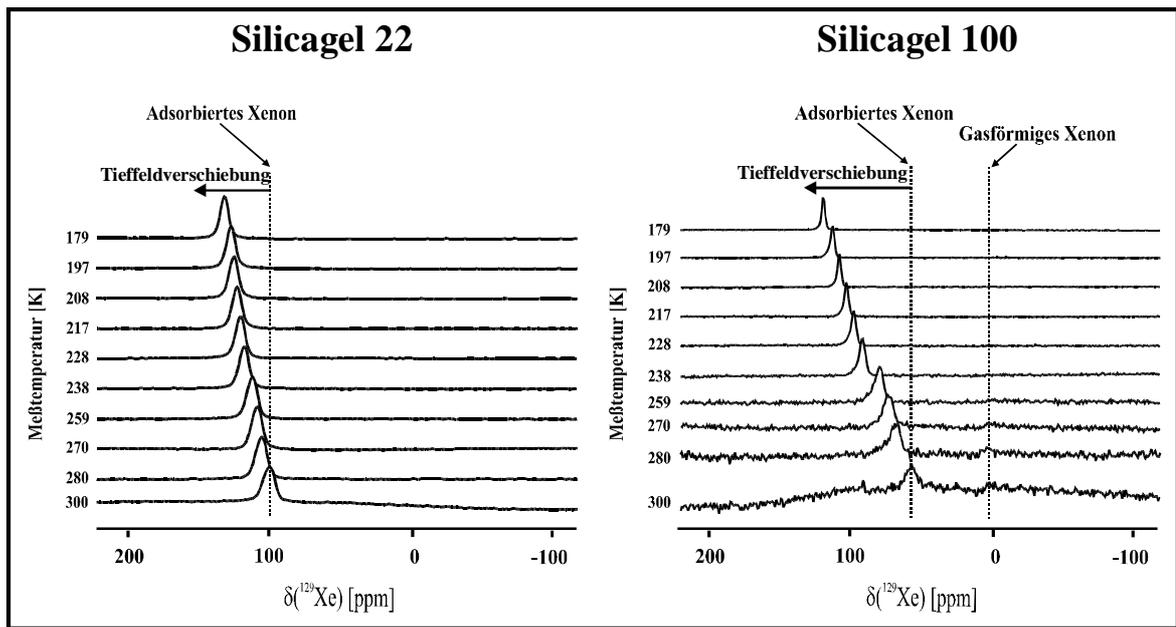


Abb. II.3: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon, adsorbiert auf Silicagel 22 und 100 (nicht ausgeheizt) in Abhängigkeit der Temperatur (300 bis 179 K), Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Wie aus der Abb. II.4 und II.5 sowie der Tab. A.15 und A.16 im Anhang zu entnehmen ist, zeigt dagegen das auf Silicagel 22 adsorbierte Xenon im Vergleich zu großporigen Silicagelen, die geringsten Veränderungen hinsichtlich der kernresonanzspektroskopischen Parameter. Die abnehmende Temperatur führt zu einer Erhöhung der Beladungsdichte an Xenon auf der Silicageloberfläche^[61] und somit zu einer Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung des adsorbierten Xenons. In Abb. II.4 ist die chemische Verschiebung der detektierten Tieffeldsignale gegen die Temperatur aufgetragen.

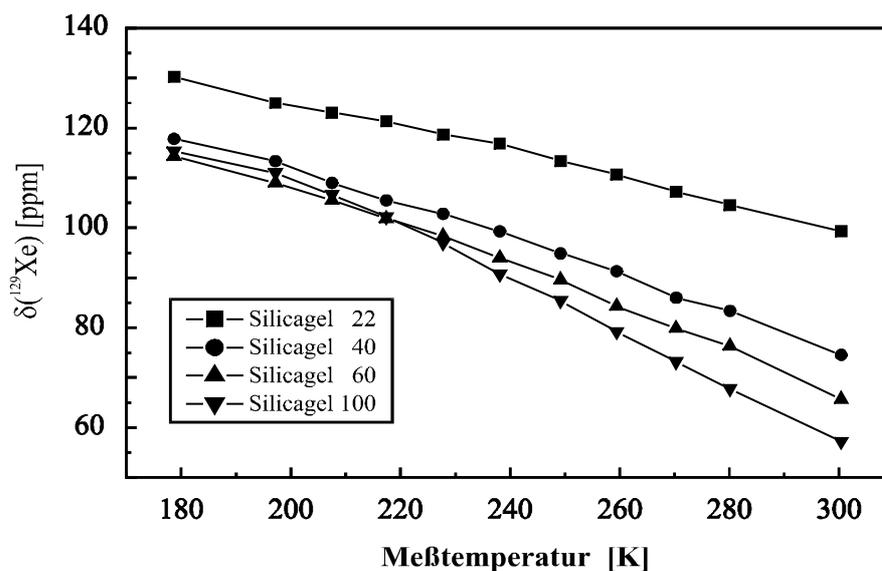


Abb. II.4: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta(^{129}\text{Xe})$ des Tieffeldsignals von der Temperatur für Silicagele (nicht ausgeheizt) mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Für alle hier untersuchten Silicagele wird eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals beobachtet, jedoch ergeben sich signifikante Unterschiede. Mit zunehmendem mittleren Porendurchmesser stellt man eine abnehmende Linearität im Temperaturverlauf der chemischen Verschiebung fest (vgl. Tab. II.1). Ein „Abknicken“ der Gerade findet vor allem im Tieftemperaturbereich statt, da hier zunehmend eine Xenon-Moleküldichte erreicht wird, die dem Silicagel 22 ähnelt. Die Silicagele 40, 60 und 100 streben dabei im Bereich der chemischen Verschiebung von $\delta \approx 110$ bis 120 ppm einem Grenzwert entgegen. Auf Silicagel 22 adsorbiertes Xenon zeigt dagegen einen annähernd linearen Verlauf der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur.

Tab. II.1: Steigung und Fehlerabweichung aus der linearen Regression, Meßwerte siehe Tab. A.15 (Anhang).

Silicagel	Steigung / Fehlerabweichung aus der <i>linearen Regression</i>
Silicagel 22	-0.25 ± 0.01
Silicagel 40	-0.36 ± 0.01
Silicagel 60	-0.40 ± 0.01
Silicagel 100	-0.50 ± 0.02

Im Bereich des mittleren Porendurchmessers von 22 bis 100 Å beobachtet man eine Verdoppelung der Steigung im Anfangsbereich der Geraden. Weitere Silicagele wurden nicht untersucht, da nach Snyder et al.^[29 a-b] der interessanteste Bereich des Porendurchmessers hinsichtlich der Oberflächenaktivität etwa zwischen 10 bis 100 Å liegt. Abb. II.5 stellt die Differenz der chemischen Verschiebung in einem Temperaturbereich von 300 bis 179 K in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der Silicagele dar.

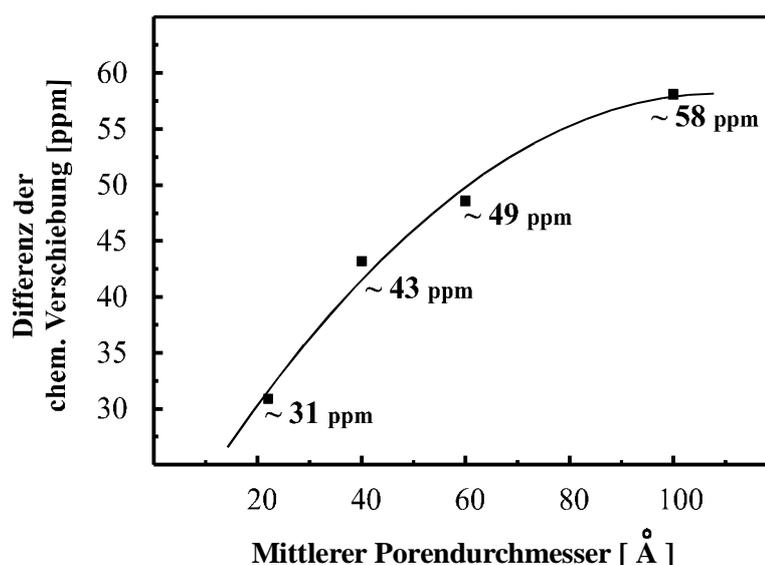


Abb. II.5: Abhängigkeit der Differenz der chemischen Verschiebung δ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals in einem Temperaturbereich von 300 bis 179 K vom mittleren Porendurchmesser der Silicagele, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Kleinere Poren zeigen eine geringere Differenz in der chemischen Verschiebung des Xenons als Silicagele mit entsprechend größeren Poren. Aufgrund ihrer Abmessungen erlauben kleine Poren bereits bei höheren Temperaturen eine engere Anordnung der Xenon-Moleküle, so daß eine Absenkung der Temperatur auf die Anordnung und somit auf die chemische Verschiebung nicht mehr die Auswirkung zeigt, wie es bei Silicagelen mit größeren Porendurchmessern der Fall ist. Weiterhin sollten kleinere Poren, aufgrund der Ausbildung eines sogenannten „*Kraftkäfigs*“ nach Unger^[76], bezüglich der Temperatur anfangs eine größere Affinität auf die Moleküle ausüben als größere Poren. Nach diesem Modell weisen, verursacht durch die gegenüberliegenden Porenoberflächen unter Ausbildung eines *Kraftkäfigs*, kleinere Poren aufgrund ihrer räumlichen Nähe eine größere dipolare Wechselwirkung gegenüber anderen Adsorptiven auf. Größere Poren zeigen dagegen die Erscheinung eines gewöhnlichen Kraftfeldes, wie sie für ebene Flächen gelten und ergeben daher eine geringere Affinität gegenüber Adsorptiven. Der Verlauf der Kurve in Abb. II.5 könnte aufgrund der Tatsache, daß oberhalb eines Porengrößenbereiches von 100 Å keine nennenswerten Änderungen der Oberflächeneigenschaften des Silicagels mehr stattfinden^[29 a-b], eine Grenzwertannäherung aufzeigen.

Adsorptionseenthalpien von auf nicht behandelten Silicagelen adsorbiertem Xenon

Informationen über die Wechselwirkung zwischen dem Xenon und der Silicageloberfläche können aus der Bestimmung der Adsorptionseenthalpie von auf Silicagel adsorbiertem Xenon gewonnen werden. Terskikh et al.^[60 a-b] führte eine Methode zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpien aus temperaturabhängigen Xenon-NMR-Messungen ein. Dieses Verfahren wandte Oepen^[8] erstmalig für die Ermittlung von Adsorptionseenthalpien des Xenons auf verschiedenen ausgeheizten Silicageloberflächen an. Die Grundlage zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie bilden Glg. II.1 und II.2:

$$\delta = \frac{\delta_{\text{ads.}}}{1 + \frac{D}{\eta KRT}} \quad \text{Glg. II.1}$$

D	Mittlerer Porendurchmesser
η	Faktor der Porengeometrie
K	Henry-Konstante
δ_{ads}	Grenzwert der chemischen Verschiebung bei tiefer Temperatur

Glg. II.1 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Porendurchmesser. In Verbindung mit der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante erhält man

$$\frac{1}{\delta} = \frac{1}{\delta_{\text{ads}}} + \frac{D}{\delta_{\text{ads}} B \exp\{\Delta H_{\text{ads}} / RT\} \sqrt{RT}} \quad \text{Glg. II.2}$$

$$B = K_0 \eta \quad (K_0 = \text{temperaturunabhängiger Vorfaktor})$$

Durch Logarithmieren der Glg. II.2 erhält man die Geradenglg. II.3:

$$\ln\left[\left(\frac{\delta_{\text{ads}}}{\delta} - 1\right)\sqrt{T}\right] = \ln\left(\frac{D}{RB}\right) - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} \quad \text{Glg. II.3}$$

Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Adsorptionsenthalpie (ΔH_{ads}) berechnen. Die in Anlehnung an Terskikh et al.^[60 a-b] und Brunner et al.^[96] ermittelten jeweiligen Grenzwerte der einzelnen Silicagele sind in der Tab. II.2 aufgeführt.

Tab. II.2: Grenzwerte der chemischen Verschiebung.

Silicagel	Grafisch ermittelter Grenzwert [ppm]
Silicagel 22	132.0
Silicagel 40	121.2
Silicagel 60	117.6
Silicagel 100	115.5

Nach Terskikh^[60 a-b] werden die Adsorptionsenthalpien der nicht behandelten Silicagele für die in dieser Arbeit untersuchten Silicagele bestimmt, um sie dann im weiteren Verlauf dieses Kapitels den Adsorptionsenthalpien der beladenen Silicagele gegenüberzustellen. In Abb. II.6 ist der grafische Verlauf der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie dargestellt. Die Auftragung gemäß der Glg. II.3 zeigt im untersuchten Temperaturbereich von 300 bis 179 K für alle Silicagele ein lineares Verhalten, jedoch mit einem jeweils unterschiedlichen Steigungsverhalten. Die Geradensteigungen ergeben sich aus $\Delta H_{\text{ads}}/R$. Tab. II.3 faßt die Werte bezüglich der Adsorptionsenthalpie zusammen.

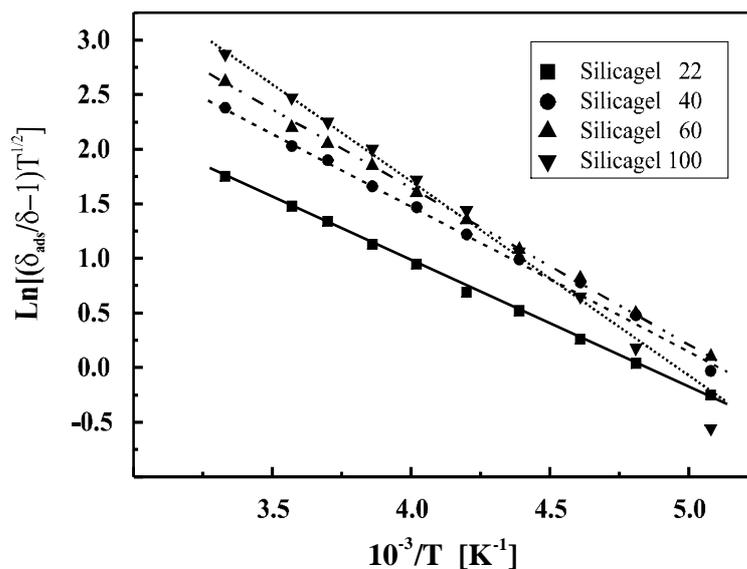


Abb. II.6: Auftragung der chemischen Verschiebung von Xenon adsorbiert auf Silicagel zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit des Porendurchmessers.

Nach einer von Atkins^[63] vorgestellten und durch Oepen^[8] auf das System von dehydroxylierten Silicagelen angewendeten Methode, läßt sich bei Kenntnis der Adsorptionsenthalpie des

Xenons die jeweilige Verweilzeit dieses Sondenmoleküls auf der Silicageloberfläche abschätzen.

Die mit Hilfe der Glg. II.4 aus den Adsorptionseenthalpien ermittelten Verweilzeiten des Xenons auf nicht behandelten Silicagelen in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers, sind in Tab. II.3 und in der Abb. II.7 wiedergegeben.

$$t_{1/2} = \tau_0 \cdot e^{(-\Delta H_{\text{ads}}/RT)} \quad \text{Glg. II.4}$$

$$\tau_0 = 0.693 / A$$

Tab. II.3: Adsorptionseenthalpien und Verweilzeiten.

System: Silicagel (unbehandelt) - Xenon							
Silicagel 22		Silicagel 40		Silicagel 60		Silicagel 100	
ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]						
-9.6 ± 0.1	0.05	-11.0 ± 0.3	0.08	-12.5 ± 0.3	0.16	-15.8 ± 0.5	0.59

* Verweilzeit bei Raumtemperatur.

Abb. II.7 zeigt die Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie des Xenons auf Silicagelen mit unterschiedlichem mittlerem Porendurchmesser. Die Balken geben den Fehler an, der durch die lineare Regression erhalten wird.

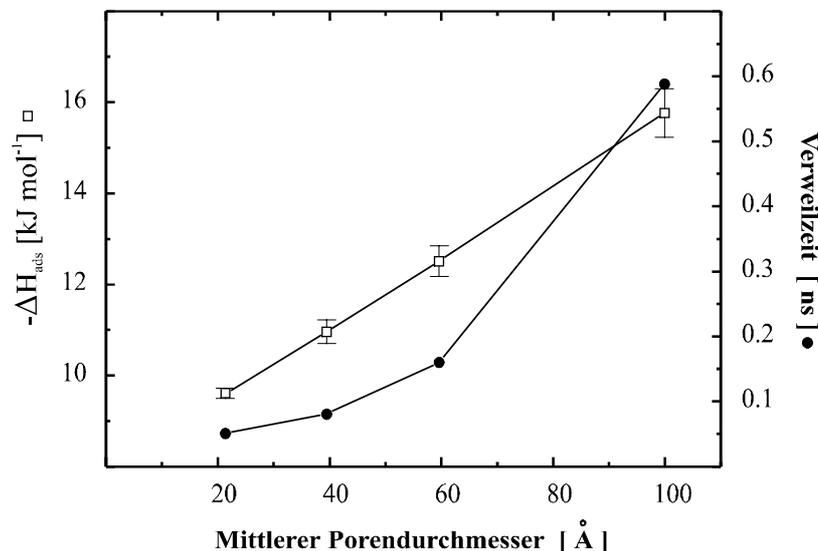


Abb. II.7: Auftragung der Adsorptionseenthalpie und der Verweilzeit des Xenons in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers.

Eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers der Silicagele geht mit einer linearen Zunahme der Adsorptionseenthalpie und einem deutlichen Anstieg der Verweilzeit des Xenons einher. Dies steht im Einklang mit den bisher diskutierten Ergebnissen, die sich auf die durch den Porendurchmesser hervorgerufenen veränderten Eigenschaften beziehen. Mit zunehmendem Porendurchmesser nimmt nach Unger^[76] das Kraftfeld in der Pore ab, so daß es zu einer

verringerten Desorptionswahrscheinlichkeit des Xenons von der Silicageloberfläche kommt. Dies führt zu einem Anstieg der Verweilzeit des Xenons auf der Oberfläche des Silicagels. Weitere Aspekte wie die herstellungsbedingt abnehmende Heterogenität der Silicageloberfläche sollten hier ebenfalls einen Einfluß ausüben.

Oepen^[8] fand einen Zusammenhang zwischen dem Ausheizgrad eines Silicagels, der Hydroxylgruppendichte und der chemischen Verschiebung des Xenons bzw. der sich daraus ergebenden Adsorptionseenthalpie und Verweilzeit. Eine bei 300 °C ausgeheizte Silicagel 60 Probe ergab ein Maximum in der Hydroxylgruppenbelegung, der chemischen Verschiebung des Xenons und der Adsorptionseenthalpie. Vergleicht man unterschiedliche Silicagele bezüglich ihres Porendurchmessers, so zeigt sich, daß die Adsorptionseenthalpie und die Verweilzeit des Xenons zur Silicageloberfläche nicht nur von der Hydroxylgruppendichte abhängig ist, sondern auch andere Faktoren diese beeinflussen. Nach Dzis'ko et al.^[55] nimmt die Hydroxylgruppendichte pro Flächeneinheit (nm²) mit steigendem Porendurchmesser ab, so daß diese dem Anstieg der Adsorptionseenthalpie entgegenwirkt. Terskikh et al.^[60 a-b] ermittelte für unterschiedliche Silicagelmaterialien mit verschiedenen Porendurchmessern Adsorptionseenthalpien im Bereich von -8 bis -20 kJ mol⁻¹. Die Größenordnung, in der die Adsorptionseenthalpie liegt, weist auf eine schwache Physisorption des Xenons mit der Silicageloberfläche hin. Vor diesem Hintergrund wurden die Adsorptionseenthalpien, der in dieser Arbeit verwendeten nicht behandelten Silicagele ermittelt, um sie dann in einem zweiten Schritt beladenen Silicagelen gegenüberzustellen.

Neben der chemischen Verschiebung und der aus deren Temperaturabhängigkeit ermittelten Adsorptionseenthalpie und Verweilzeit des Xenons auf der Oberfläche des Silicagels, sollte auch die Linienbreite bezüglich der Temperatur und des Porendurchmessers eine Abhängigkeit aufweisen. Der Verlauf der Linienbreite des Tieffeldsignals im Temperaturbereich von 300 bis 179 K ist in Abb. II.8 für Silicagele unterschiedlichen mittleren Porendurchmessers illustriert und in Tab. A.16 im Anhang zusammengefaßt.

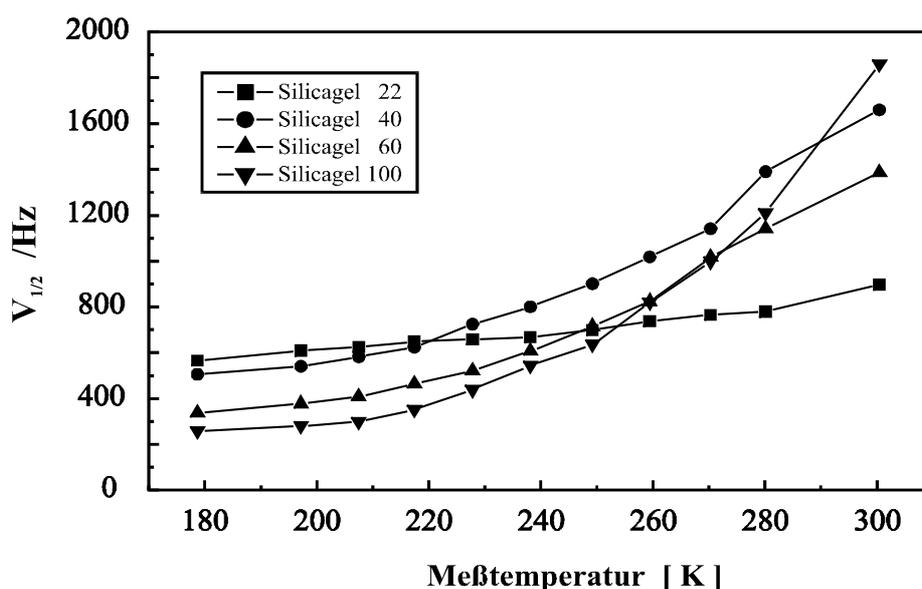


Abb. II.8: Abhängigkeit der Linienbreite $v_{1/2}$ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals von der Temperatur für Silicagele (nicht ausgeheizt) mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Wiederum wird für alle Silicagele im untersuchten Temperaturbereich ein ähnliches Verhalten registriert. Mit abnehmender Temperatur beobachtet man für alle Silicagele einen deutlichen Rückgang in der Linienbreite des Tieffeldsignals bis zur Annäherung an einen Grenzwert hin. Interessanterweise fällt Silicagel 22 durch einen sehr viel geringeren Rückgang der Linienbreite ($\Delta\nu_{1/2} = 331$ Hz) und einer höheren Linearität auf, im Vergleich zu großporigeren Silicagelen (40 und 60), die eine Abnahme in der Linienbreite von über $\Delta\nu_{1/2} = 1000$ Hz aufweisen. Silicagel 100 zeigt mit $\Delta\nu_{1/2} = 1602$ Hz den stärksten Rückgang auf. Der Kurvenverlauf entspricht hier eher einer exponentiellen Funktion, die sich zu tieferen Temperaturen einem Grenzwert annähert. Mit zunehmendem Porendurchmesser des Silicagels wird demnach ein stärkerer Rückgang der Linienbreite des Tieffeldsignals beobachtet. Zur Verdeutlichung wurden die Linienbreiten des Tieffeldsignals bei einer Temperatur von 300 und 179 K in Abhängigkeit des Porendurchmessers gegenübergestellt (vgl. Abb. II.9). Das auf den ersten Blick gegensätzliche Temperaturverhalten bezüglich der Linienbreite soll mit Hilfe der bereits erwähnten Einflußfaktoren, wie Oberflächenwasserkonzentration, Hydroxylgruppendichte, Xenon-Verweilzeit etc. erläutert werden.

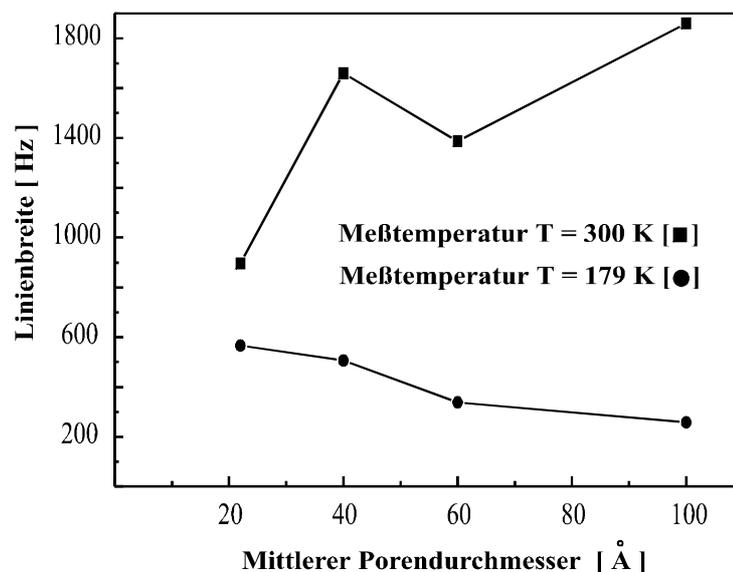


Abb. II.9: Abhängigkeit der Linienbreite $\nu_{1/2}$ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals vom mittleren Porendurchmesser der Silicagele bei einer Temperatur von 300 und 179 K, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Bezüglich des Silicagels 22 und 100, die in dieser Untersuchungsreihe gleichzeitig auch die Silicagele mit dem kleinsten und größten Porendurchmesser darstellen, ist dieser Effekt deutlich sichtbar. Das bei einer Temperatur von 300 K auf Silicagel 22 adsorbierte Xenon weist mit $\nu_{1/2} = 897$ Hz gegenüber Silicagel 100 ($\nu_{1/2} = 1860$ Hz) eine deutlich geringere Linienbreite auf. Silicagel 100 zeigt im Vergleich zum kleinporigen Silicagel einen wie bereits in Abs. I.5.1 erwähnten geringeren Anteil an Oberflächenwasser, eine herstellungsbedingt geringere Hydroxylgruppendichte und wie im vorherigen Abschnitt diskutiert eine höhere Xenon-Verweilzeit. Eine geringere Hydroxylgruppendichte führt jedoch nach Oepen und Delville^[8] zu einer erhöhten Kollisionsfrequenz der Xenon-Atome auf der Oberfläche des Silicagels. Dies hat eine geringere T_1 -Relaxationszeit und dementsprechend eine höhere Linienbreite des Xenons zur Folge^[8]. Weiterhin sorgen die erwähnten Einflußfaktoren für eine bessere Zu-

gänglichkeit des Xenons zu den für die Relaxation sehr effektiven paramagnetischen Zentren auf dem Silicagel^[8]. Silicagel 22 weist demgegenüber eine deutlich geringere Linienbreite auf, so daß die Einflußfaktoren der Zugänglichkeit zu den paramagnetischen Zentren eher entgegenwirkt und die Kollisionsfrequenz des Xenons erniedrigt sein sollte. Der mit abnehmender Temperatur generelle Rückgang der Linienbreite ist demnach in einer verminderten Kollisionsfrequenz der Xenon-Atome begründet. Eine geringere Kollisionsfrequenz äußert sich in einen allgemeinen Anstieg der T_1 -Relaxationszeit^[8]. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die Relaxation des Xenons hauptsächlich durch eine Spin-Rotations-Wechselwirkung des Xe-Xe-Kollisionskomplexes eintritt^[97 a-b]. Dipolare Relaxationsmechanismen spielen hierbei eine untergeordnete Rolle. Mit abnehmender Temperatur nimmt jedoch die Spin-Rotations-Relaxationszeit zu^[98], so daß sich hieraus eine generelle Abnahme der Linienbreite ergibt. Weiterhin beobachtet man bei tieferen Temperaturen eine Umkehr des Verhältnisses der Linienbreiten. Es ergeben sich bei einer Temperatur von 179 K für Silicagel 22 und Silicagel 100 Linienbreiten von $\nu_{1/2} = 566$ Hz und $\nu_{1/2} = 258$ Hz. Eine weitere Diskussion dieses Aspektes des Tieftemperaturverhaltens in Abhängigkeit des Porendurchmessers muß zukünftig begleitend mit T_1 -Relaxationszeit- und Xenon-Sorptionmessungen^[61] durchgeführt werden, da sich vorallem der Einfluß des Beladungsgrades in diesem Zusammenhang mit NMR-spektroskopischen Studien nicht hinreichend klären läßt.

Bisher wurden Einflußfaktoren wie die Porengröße und deren Auswirkung auf die chemische Verschiebung und die Linienbreite des adsorbierten Xenons untersucht. Temperaturabhängige Messungen vervollständigten die Studien an unbehandelten Silicagelsystemen. Im folgenden Abs. II.2.2.1 soll der Aspekt des Korngrößeneinflusses auf Xenon-NMR-spektroskopische Daten erläutert werden. Analog zum System Silicagel und Hexamethylbenzol (**1**) ist eine derartige Untersuchung am System Silicagel und Xenon zwingend notwendig, um die Ergebnisse aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen besser miteinander vergleichen zu können.

II.2.1.1 Einfluß der Korngröße

In Abs. I.4.4 wurde erläutert, daß die Korngröße den Adsorptionsprozeß von organischen Verbindungen auf Silicagel erheblich beeinflusst. Verantwortlich hierfür sind mechanische Prozesse, die in der Adsorptionstechnik begründet liegen. Das Verhalten der Korngröße der Silicagelpartikel auf die kernresonanzspektroskopischen Parameter des Xenons war bisher nicht Gegenstand von Untersuchungen. Um jedoch einen eventuellen Einfluß der Partikelgröße mit annähernder Gewißheit ausschließen zu können, wurde das Tieftemperaturverhalten an drei Silicagelen mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen untersucht. Zum Einsatz kamen jeweils Silicagele mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 Å, um einen Einfluß der Porengröße auf die chemische Verschiebung und Linienbreite des Adsorptivs auszuschließen.

Ergebnisse

Abb. II.10 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Tieffeldsignals von der Temperatur.

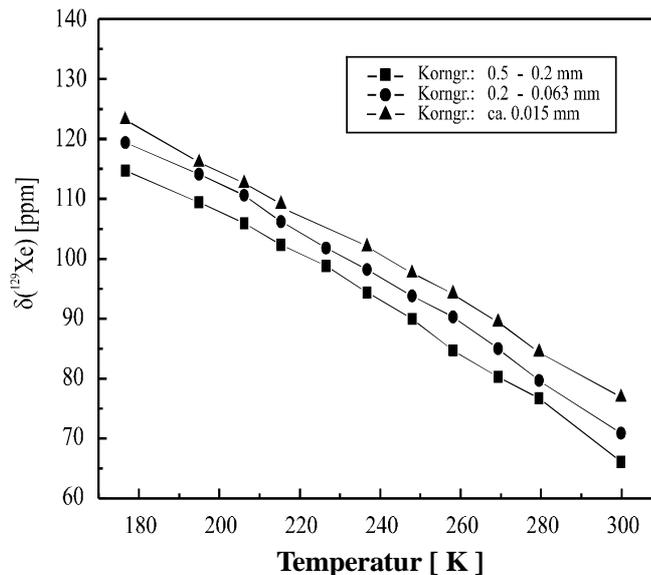


Abb. II.10: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals von der Temperatur für Silicagel 60 (nicht ausgeheizt) mit unterschiedlichen Korngrößen.

Das auf dem Silicagel, welches die geringste Korngröße (ca. 0.015 mm) aufweist, adsorbierte Xenon zeigt über den gesamten Temperaturbereich die höchste chemische Verschiebung. Mit zunehmender Korngröße beobachtet man eine Abnahme der chemischen Verschiebung, die jedoch von der Temperatur kaum beeinflusst wird. Hieraus ergibt sich ein signifikanter Einfluß der Korngröße auf die chemische Verschiebung des Tieffeldsignals. Zwischen der kleinsten und der größten Korngröße ergibt sich eine durchschnittliche Differenz von $\Delta\delta = 8.1 \pm 1.4$ ppm über den gesamten Temperaturbereich, ermittelt durch lineares Anpassen der Meßwerte. Die Ermittlung der Steigung und deren Fehlerabweichung aus der linearen Regression zeigt für alle drei Korngrößen ähnliche Werte, wobei die kleinste Korngröße eine etwas geringere Steigung und Fehlerabweichung aufweist (vgl. Tab. II.4). Die Ergebnisse faßt Tab. A.17 im Anhang zusammen.

Tab. II.4: Ermittlung der Steigung und Fehlerabweichung aus der linearen Regression, System: Silicagel 60.

Korngröße [mm]	Steigung / Fehlerabweichung aus der <i>linearen Regression</i>
0.5 - 0.2	-0.40 ± 0.01
0.2 - 0.063	-0.40 ± 0.01
~ 0.015	-0.38 ± 0.01

Die aus Glg. II.3 nach Terskikh et al.^[60 a-b] ermittelten Adsorptionsenthalpien des auf Silicagelen unterschiedlicher Korngröße adsorbierten Xenons, ergibt für alle drei Silicagele einen Wert von etwa 11.0 ± 0.4 kJ mol⁻¹. Eine Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie oder der Verweilzeit des Xenons als Funktion der Korngröße läßt sich nicht ermitteln.

In der folgenden Abb. II.11 ist der Verlauf der Linienbreite in Abhängigkeit der Temperatur der drei unterschiedlichen Silicagel wiedergegeben. Die dazugehörigen Meßwerte befinden sich im Anhang in der Tab. A.18.

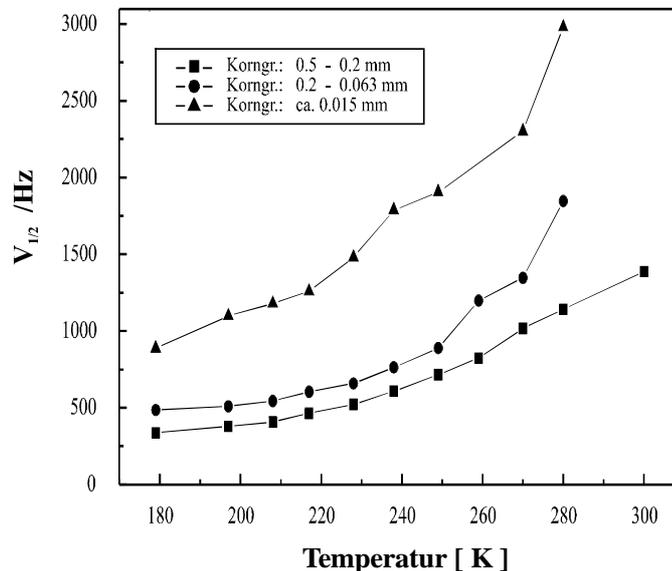


Abb. II.11: Abhängigkeit der Linienbreite $v_{1/2}$ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals von der Temperatur für Silicagel 60 (nicht ausgeheizt) unterschiedlicher Korngrößen.

Deutlich sichtbar ist die über den gesamten Temperaturbereich sehr viel geringere Linienbreite des Silicagels 60, welches die größte Korngröße aufweist. Insgesamt läßt sich eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Linienbreite des Tieffeldsignals von der Korngröße des Silicagels erkennen. Auf eine tiefere Interpretation dieses Phänomens soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Festzuhalten bleibt, daß die Angabe der Korngröße bei Xenon-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Silicagelen sehr wichtig ist, um eine höchstmögliche Vergleichbarkeit und Interpretierbarkeit der Ergebnisse dieser Systeme zu erzielen.

II.2.2 Untersuchungen an beladenen Silicagelen

Pines et al.^[33 a-b] verwendete organische Adsorptive wie Benzol, Trimethylbenzol und Hexamethylbenzol und adsorbierte diese auf NaY-Zeolith, ein Adsorbens das bereits sehr gut untersucht worden ist. Das Aufbringen organischer Adsorptive auf Adsorbentien führt zu einer signifikanten Tieffeldverschiebung des Tieffeldsignals (vgl. Abb. II.12)^[33 a]. Dieser Sachverhalt war eine der wesentlichen Ansatzpunkte, die Untersuchungen auf das System Silicagel und Hexamethylbenzol (**1**) auszuweiten. In Abs. II.2.2.1 wird zunächst das Verhalten der Xenon-NMR-Signale in Abhängigkeit des Massengewichtsgehaltes von **1** diskutiert.

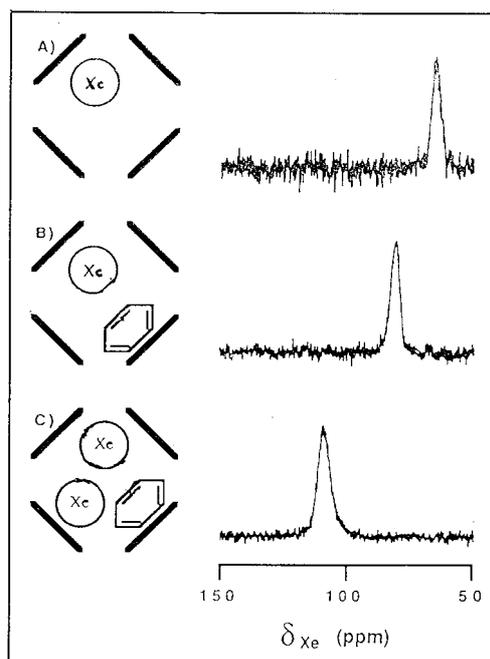


Abb. II.12: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von auf mit Hexamethylbenzol beladenem NaY-Zeolith adsorbiertem Xenon^[33 a].

II.2.2.1 Variation des Adsorptivgehaltes

Die Abhängigkeit der Xenon-NMR-Signalintensität vom Massengewichtsanteil an organischem Adsorptiv (**1**) ist in Abb. II.13 wiedergegeben. In den Untersuchungen diente Silicagel 60 als Adsorbens und **1** als organisches Adsorptiv, welches mit Hilfe der Mörsertechnik adsorbiert wurde. Man beschränkte sich aufgrund des enormen Anstiegs der Meßzeiten zur Detektion von Xenon-NMR-Spektren mit zunehmendem Beladungsgrad auf ein System und eine Adsorptionstechnik.

Das Xenon-NMR-Spektrum von nicht beladenem Silicagel 60 zeigt ein Tieffeldsignal bei etwa $\delta \approx 78$ ppm und ein Hochfeldsignal bei $\delta \approx 2$ ppm. Mit steigendem Massengewichtsanteil an **1** kommt es zu einer signifikanten Verschiebung der Signalintensität zugunsten des Hochfeldsignales. Das Xenon-NMR-Spektrum von **1** zeigt nur noch ein Hochfeldsignal bei $\delta \approx 0$ ppm, das dem Signal des freien Xenon-Gases entspricht. Überraschend ist die gegenüber nicht beladenen Silicagelen hohe Signalintensität des Hochfeldsignales. **1** wirkt demnach relaxationsbeschleunigend auf das Xenon. Weiterhin beachtlich ist die deutliche Varianz in der Linienbreite des Tief- und Hochfeldsignals über den gesamten Bereich der Massengewichtsverhältnisse hinweg. Anfänglich beobachtet man eine starke Zunahme in der Linienbreite des Hochfeldsignals, wohingegen die Linienbreite des Tieffeldsignals anfangs relativ konstant bleibt und erst oberhalb einem Massengewichtsverhältnis von 2:1 sehr stark zunimmt. Grund hierfür ist die zunächst stark zunehmende Heterogenität des Systems, die durch die Beladung des Silicagels verursacht wird. Ab einem Massengewichtsverhältnis von etwa 1:1 erkennt man dann wieder eine deutliche Abnahme der Linienbreite des Hochfeldsignals.

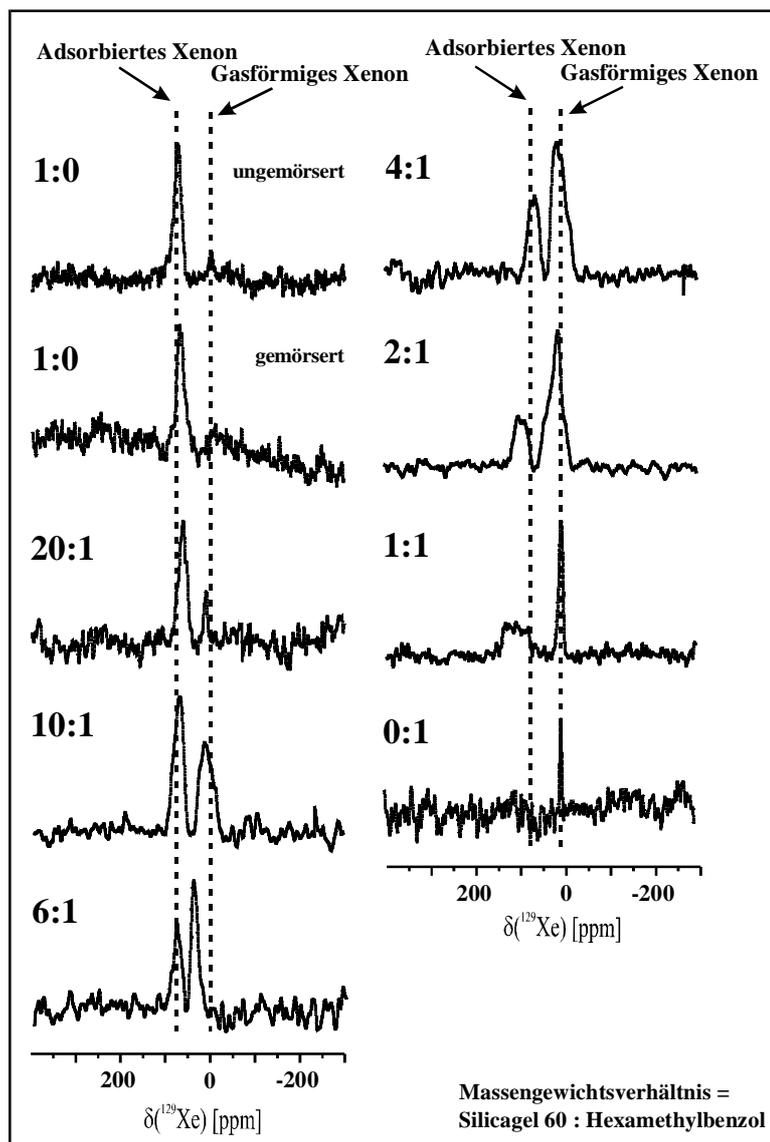


Abb. II.13: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf Silicagel 60 (nicht ausgeheizt) in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses (Silicagel:1), Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Tieffeldsignal hingegen läßt sich ab diesem Bereich kaum noch detektieren. Die Überbeladung des Adsorbens mit organischem Adsorptiv führt zu einer wieder abnehmenden Heterogenität des Systems. Abb. II.14 zeigt eine signifikante Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der NMR-Signale vom prozentualen Massengewichtsanteil **1** im System Silicagel 60/1.

Die entsprechenden Linienbreiten und chemischen Verschiebungen der einzelnen Xenon-NMR-Signale in Abhängigkeit des Einwaageverhältnisses von Silicagel zu **1** sind in der Tab. A.19 im Anhang festgehalten. Die Meßwerte in Abb. II.14 wurden mit einer exponentiellen Funktion 2. Grades (Tieffeldsignal) und einer Gaußfunktion (Hochfeldsignal) angepaßt.

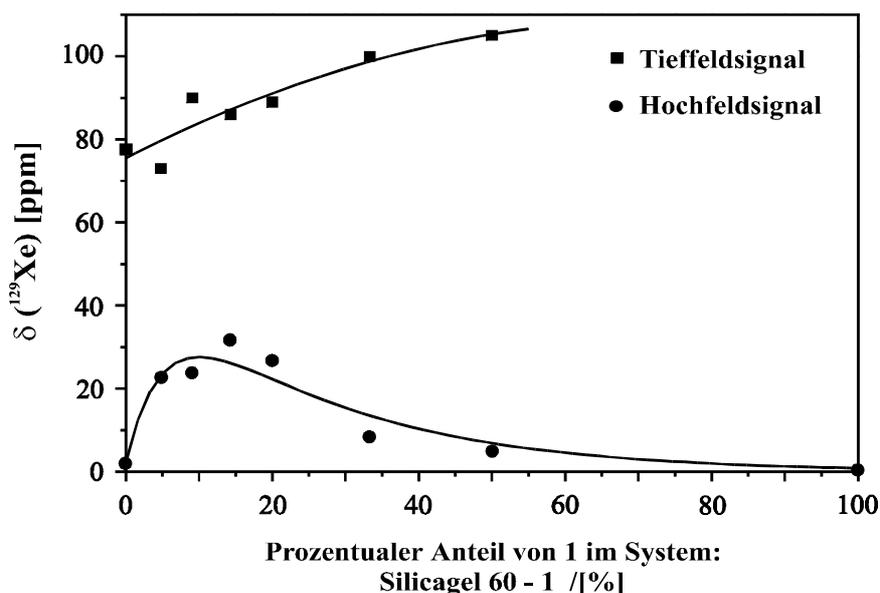


Abb. II.14: Chemische Verschiebungen des Tieffeld- und Hochfeldsignals in Abhängigkeit vom prozentualen Gewichtsanteil an **1**.

Eine im Vergleich zum nicht beladenen Silicagel weitere Tieffeldverschiebung von ungefähr $\delta \approx 27$ ppm für das Tieffeldsignal wird mit zunehmendem Adsorptivanteil im Bereich eines 0 bis 50 % igen Anteils von **1** beobachtet. Die steigende Anzahl von Molekülen (**1**) in den Poren beeinflussen die Xenon-Moleküle in der Art und Weise, daß diese eine weitere Tieffeldverschiebung erfahren. Die Beschreibung der Zunahme der chemischen Verschiebung als einen exponentiellen Anstieg, ist aufgrund der beiden letzten Meßwerte nicht gesichert, da die Linienbreite der Signale sehr stark zunimmt und eine sichere Ermittlung der chemischen Verschiebung somit erschwert wird. Eine derartige Kontinuität in einer Zunahme der chemischen Verschiebung ergibt sich für das Hochfeldsignal nicht. Nach einem Anstieg der chemischen Verschiebung bis in den Bereich eines 10 % igen Massengewichtsanteils an **1**, beobachtet man einen Abfall der chemischen Verschiebung wieder hin zu $\delta = 0$ ppm. Das Maximum in der chemischen Verschiebung entspricht einem Bereich von erhöhter Heterogenität in diesem System. Vergleicht man diese Aspekte mit der in Kap. III ermittelten Monoschichtkapazität von etwa 10 % für diese Systeme und berücksichtigt man die Tatsache, daß die Proben dort mit der Adsorptionstechnik der Kugelmühle präpariert wurden, so läßt sich ein erster Zusammenhang zwischen dem Verlauf der chemischen Verschiebung des Hochfeldsignals und dem Beladungsgrad des Silicagels bzw. dessen Heterogenität nachweisen.

Trägt man das Signalverhältnis von Tieffeldsignal zu Hochfeldsignal in Abhängigkeit des prozentualen Anteils von **1** auf, so beobachtet man mit steigendem Adsorptivanteil einen exponentiellen Abfall des Signalintensitätsverhältnisses (vgl. Abb. II.15).

Ein zunehmender Gehalt an **1** führt zu einem deutlichen Rückgang der Signalintensität der adsorbierten Xenon-Spezies auf dem Silicagel 60, bis man letztendlich nur noch Xenon in der Gasphase detektiert. Der Grenzwert wird durch das vollständige Verschwinden des Tieffeldsignals festgelegt, was einem Signalverhältnis von 0 entspricht. Ebenfalls kann die Zunahme des Hochfeldsignals durch eine Erniedrigung der Relaxationszeit des Xenons, die mit einem zunehmenden Anteil von **1** einhergehen könnte, hervorgerufen werden

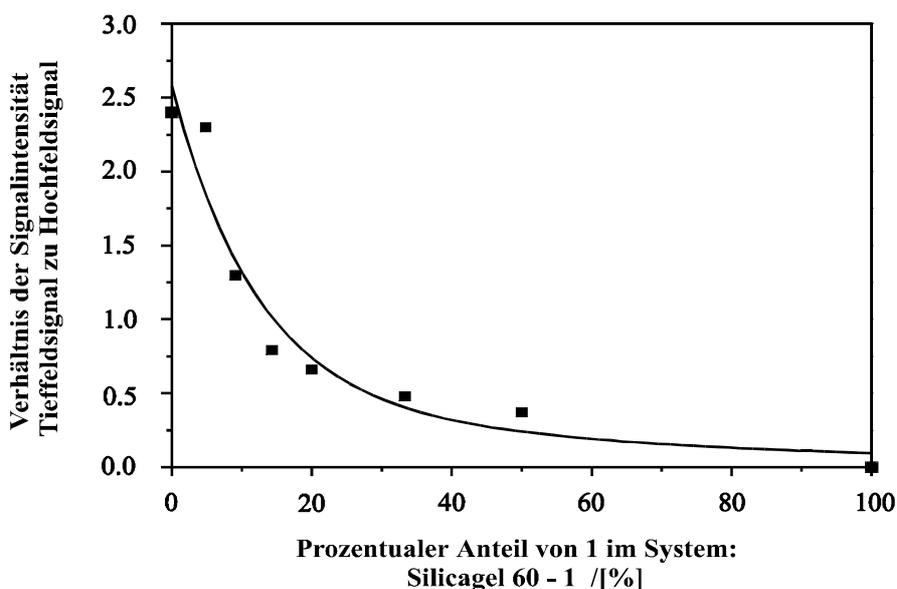


Abb. II.15: Abhängigkeit des Signalintensitätsverhältnisses Tieffeld- zu Hochfeldsignal vom prozentualen Anteil an **1**.

Eine zukünftige Trennung beider Aspekte gelingt nur durch Untersuchungen der Relaxationszeit an diesen Systemen, die jedoch mit üblichen Lösungs-NMR-Spektrometern sehr zeitaufwendig sind. In diesem Falle würde sich die lasergepulste NMR-Technik anbieten.

II.2.2.2 Ein Vergleich mit festkörperspektroskopischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -MAS-NMR-Experimenten

Ein unterschiedlicher Massengewichtsanteil von Hexamethylbenzol (**1**) im System Silicagel 60/1 beeinflusst die entsprechenden NMR-Spektren des Adsorptivs in unterschiedlicher Weise. Wie in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, führt ein steigender Adsorptivgehalt zur Detektion eines zweiten NMR-Signals der Methylgruppen von **1**. Das NMR-Signal wurde der kristallinen Spezies des Adsorptivs zugeordnet. An zwei exemplarischen Massengewichtsverhältnissen [4:1 und 20:1] soll dieser Sachverhalt in einem Vergleich mit ^1H -MAS-NMR- und ^{129}Xe -NMR-Spektren verglichen werden.

Ergebnisse

Abb. II.16 zeigt ^{129}Xe -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Systems Silicagel 60/1 [4:1 und 20:1].

Die Proben wurden jeweils entsprechend der Adsorptionstechnik der Kugelmühle (II) präpariert. Die Massengewichtsverhältnisse wurden so ausgewählt, daß im ersten Fall [4:1] der Anteil der kristallinen Spezies des organischen Adsorptivs überwiegt, im zweiten Fall [20:1] jedoch die adsorbierte Spezies überwiegend auf der Silicageloberfläche vorliegt. Dies beruht auf den Ergebnissen die aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Kap. I an diesen Systemen erhalten wurden.

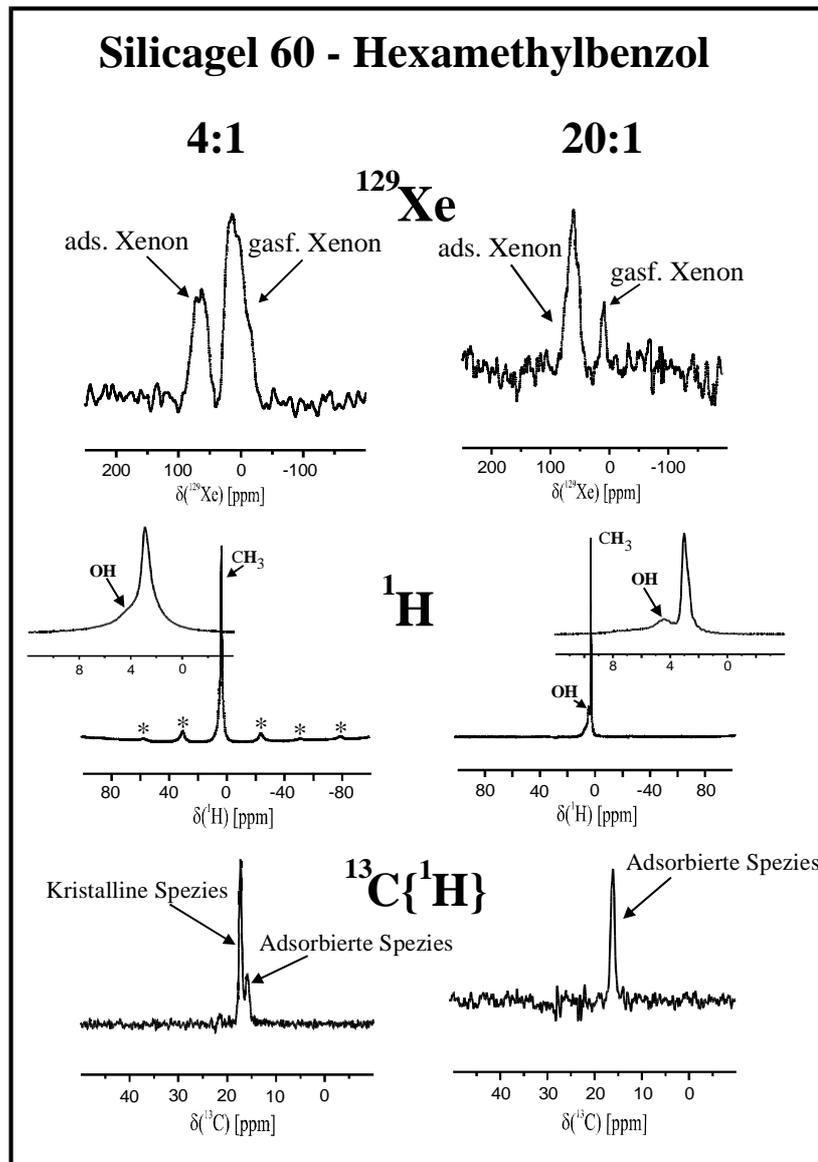


Abb. II.16: Gegenüberstellung der ^{129}Xe -NMR- und ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von auf Silicagel 60 adsorbiertem **1**.

Man befindet sich bei diesem Massengewichtsverhältnis deutlich oberhalb der Monoschichtkapazität des Silicagels 60 (vgl. Kap. III). Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta \approx 2.9$ ppm für das Methylsignal des Adsorptivs detektiert. Die Schulter bei $\delta \approx 4.4$ ppm entspricht dem Protonensignal der Silanolgruppen des Silicagels. Weiterhin wurde eine Reihe von Rotationsseitenbanden beobachtet, die dem Methylsignal von **1** zuzuordnen sind. Dessen Detektion ist eine Folge des Auftretens der kristallinen Spezies und der daraus resultierenden nicht ausgemittelten Wechselwirkungen der chemischen Anisotropie. Das entsprechende Xenon-NMR-Spektrum zeigt wie erwartet zwei Signale. Aufgrund des hohen Anteils an kristalliner Spezies beobachtet man eine sehr hohe Signalintensität für das Hochfeldsignal. Da man sich oberhalb der Monoschichtkapazität des Silicagels befindet und deshalb für das Xenon nur noch sehr wenig freie Silicageloberfläche zur Verfügung steht, ist im Vergleich zu

Massengewichtsverhältnissen mit einem geringeren Anteil an organischem Adsorptiv, diese Umkehr in der Intensität beider Signale verständlich.

Die Verringerung des Adsorptivanteils auf ein Massengewichtsverhältnis von 20:1 führt dazu, daß im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum nur noch das Signal der adsorbierten Spezies detektiert wird. Erwartungsgemäß verringert sich auch das Signal-Rausch-Verhältnis. Die Rotationsseitenbanden der Methylgruppen im ^1H -MAS-NMR-Spektrum werden ebenfalls nicht mehr beobachtet, eine Folge der effektiveren Ausmittelung der der Rotationsseitenbanden verursachenden Wechselwirkungen. Weiterhin wird eine sehr viel bessere Auflösung beider Signale beobachtet. Die Verringerung der Linienbreite der Methylgruppen (von $\nu_{1/2} = 280$ Hz [4:1] auf 135 Hz [20:1]) ist eine Folge der höheren Mobilität der adsorbierten Spezies und die dadurch wirkungsvollere Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkung. Im Xenon-NMR-Spektrum dieser Probe, beobachtet man eine deutlich höhere Signalintensität des Tieffeldsignals. Das Adsorptiv liegt vollständig adsorbiert auf dem Silicagel vor, so daß die restliche Oberfläche dem Xenon frei zugänglich ist und nicht durch kristallines Material blockiert wird.

II.2.2.3 Tieftemperaturmessungen an beladenen und modifizierten Silicagelen

Ein nicht zu unterschätzendes Problem stellt die aus dem Beladungsvorgang resultierende deutliche Abnahme der Empfindlichkeit des Xenon-NMR-Signals dar. Dies äußert sich oft in einem Anstieg der Meßzeit auf bis zu das Zehnfache. Abhilfe hier könnte die gepulste Laser-Xenon-NMR-Spektroskopie schaffen^[96]. Eine weitere Möglichkeit der Empfindlichkeitssteigerung und der Erhöhung der Auflösung der Signale stellen NMR-Untersuchungen bei tieferen Temperaturen dar. Xenon-NMR-spektroskopische Tieftemperaturuntersuchungen an beladenen oder modifizierten Silicagelen fanden in der Literatur bisher kaum Beachtung. Oepen^[8] untersuchte erstmals ausgeheizte Silicagele hinsichtlich ihres Tieftemperaturverhaltens auf Xenon. Mit abnehmender Temperatur konnte eine Abnahme des freien Gassignals beobachtet werden. In diesem Abschnitt werden Tieftemperaturmessungen erstmalig an beladenen Silicagelen vorgestellt. Diese werden dann in einem Vergleich nicht beladenen und modifizierten Silicagelen gegenübergestellt.

Ergebnisse

Beladene Silicagele

Zunächst wurden zwei mit unterschiedlichen Massengewichtsverhältnissen beladene Silicagel 60 Proben bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht. Als organisches Adsorptiv diente Hexamethylbenzol (1). In der Probenpräparation kam die Adsorptionstechnik des Aufschmelzens (IV) zur Anwendung. Abb. II.17 und II.18 beinhalten die entsprechenden temperaturabhängigen Xenon-NMR-Spektren.

In Abs. II.2.1 (vgl. Abb. II.3, II.4) wurde an nicht beladenen Silicagelen gezeigt, daß sinkende Temperaturen zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung des Tieffeldsignals (ST_1) führen. Diese Effekte lassen sich auf beladene Silicagele ausdehnen. Das bei einer Temperatur von 259 K noch schwach erkennbare Hochfeldsignal verschwindet bei noch tieferen Temperaturen (vgl.

Abb. II.17). Wiederum beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des S_{T1} -Signals. Zudem verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis und man registriert einen horizontaleren Verlauf der Basislinie.

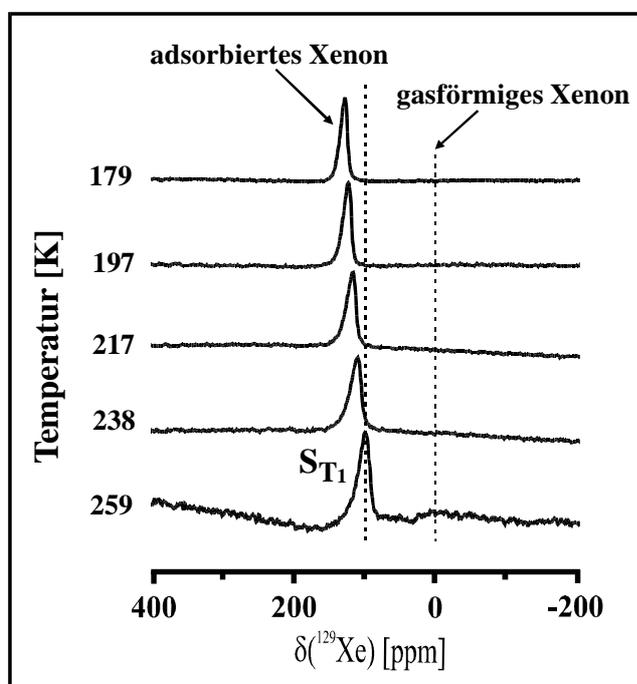


Abb. II.17: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf Silicagel 60 mit **1** beladen [8:1] in Abhängigkeit der Temperatur, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Die Erhöhung des Massengewichtsanteiles an **1** in diesem System wirkt sich im NMR-Spektrum auf die Signalanzahl und die Intensität der Signale aus (vgl. Abb. II.18).

Im Bereich oberhalb von $\delta = 200$ ppm beobachtet man ein zusätzliches Tieffeldsignal (S_{T2}). Auch Pines et al. ^[33 a-b] detektierten bei der Beladung von NaY-Zeolithen mit **1** ein weiteres Tieffeldsignal. Die auftretende Tieffeldverschiebung begründeten sie mit der Anwesenheit organischer Adsorptivmoleküle in den Poren des Zeoliths. Xenon in einer unbeladenen Zeolith-Pore zeigte eine chemische Verschiebung von $\delta = 65.7$ ppm. Die Anwesenheit eines Adsorptivmoleküls **1** in der Pore führte zu einer Tieffeldverschiebung auf $\delta = 81.7$ ppm. Einer weiteren Tieffeldverschiebung auf $\delta = 111.5$ ppm für das Xenon wurde mit der Anwesenheit von zwei Adsorptivmolekülen in der Pore interpretiert (vgl. Abb. II.12). Die Beladung der Adsorptivoberfläche beziehungsweise der Poren mit organischen Adsorptiven führt demnach zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung. Auch bei der Beladung von Silicagel mit **1** wird dieses Phänomen beobachtet. Weiterhin führt der höhere Adsorptivgehalt zu einem deutlichen Anstieg der Signalintensität des freien Xenon-Gases. Ein Indiz dafür, daß durch den Beladungsvorgang mit **1** dem Xenon immer weniger freie Silicageloberfläche zur Verfügung steht. Die Abschirmung des Xenons von den Silanolgruppen durch das organische Adsorptiv äußert sich in einem veränderten Adsorptionsverhalten, da die Wechselwirkung des Xenons hauptsächlich über die Silanolgruppen des Silicagels stattfindet. Erst bei deutlich tieferen Tempera-

turen wird, wie aus dem Temperaturverlauf der Xenon-NMR-Spektren in Abb. II.18 ersichtlich, zunehmend das gesamte freie Xenon-Gas auf der Silicageloberfläche adsorbiert.

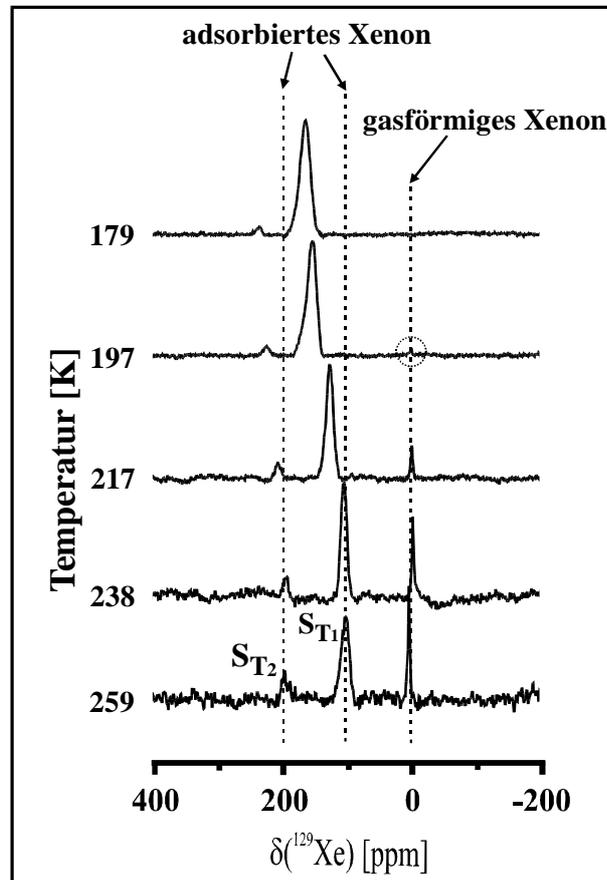


Abb. II.18: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf Silicagel 60 mit **1** beladen [2:1] in Abhängigkeit der Temperatur, Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm.

Bei geringerer Beladung des Silicagels 60 mit **1** (vgl. Abb. II.17) wird dies bei höheren Temperaturen erreicht. Auch das Intensitätsverhältnis beider Tieffeldsignale zueinander ist abhängig von der Temperatur. Man beobachtet eine Intensitätsabnahme des Signals bei $\delta \approx 200$ ppm und eine Intensitätszunahme zugunsten des Tieffeldsignals bei $\delta = 100$ ppm, einem Signalverhältnis von 1:3 bei 259 K und 1:9 bei 179 K entsprechend. Das Signal-Rausch-Verhältnis steigt mit abnehmender Temperatur an. Die Differenz der chemischen Verschiebung beider Tieffeldsignale nimmt zwar von $\Delta\delta = 101$ ppm (259 K) auf $\Delta\delta \approx 70$ ppm (179 K) ab, jedoch ist dieser Rückgang nicht unbedingt als signifikant zu betrachten, da das Tieffeldsignal (S_{T_2}) nur eine sehr geringe Intensität aufweist und die Bestimmung der kernresonanzspektroskopischen Parameter mit einem großen Fehler behaftet sind. Die Parameter sind in der Tab. A.21 und A.22 im Anhang dargestellt.

Die Resultate zeigen sehr deutlich, daß eine Beladung der Silicageloberfläche mit **1** zu einem veränderten Adsorptionsverhalten des Xenons führt. Hinsichtlich der Adsorptionstechnik I wurde mit zunehmendem Gehalt an **1** eine deutliche Zunahme der Signalintensität des Hoch-

feldsignals beobachtet, welches dem freien Xenongas entspricht, bis letztendlich nur noch das Hochfeldsignal detektiert wird, eine Folge der zunehmenden Abschirmung der Silicageloberfläche durch organisches Adsorptiv. Die Oberflächenänderung geht mit einem veränderten Adsorptionsverhalten des Xenons einher. Dieses Phänomen wurde auch für Proben beobachtet, die mit dem Adsorptionsverfahren IV beladen wurden. Hier wird ebenfalls mit zunehmendem Gehalt an organischem Adsorptiv ein Anstieg der Signalintensität des Hochfeldsignals beobachtet. Das bei höheren Beladungsgraden [Silicagel:1, 2:1] auftretende dritte Signal, welches die höchste chemische Verschiebung der in diesem System auftretenden NMR-Signale aufweist, deutet auf eine veränderte Situation auf der Silicageloberfläche hin. Dennoch zeigt das Tieffeldsignal (S_{T2}), welches nach Pines et al.^[33 a-b] dem Xenon in den beladenen Poren zugeordnet wird, trotz des hohen Beladungsgrades eine geringe Signalintensität.

Modifiziertes Silicagel

Untersucht wurden zwei modifizierte Silicagele, die von *Merck* unter dem Handelsnamen LiChroprep RP 8 und LiChroprep RP 18 vertrieben werden. Dabei steht die Zahl 8 und 18 jeweils für die Länge der Alkylgruppen der modifizierten Silicagele. Diese sogenannten *Reversed Phase Silicagele* finden heute insbesondere in der HPLC^[99] ihren Einsatz und sind daher von industriellem Interesse. Es handelt sich bei LiChroprep's um irreguläre oberflächenmodifizierte Silicagelmaterialien mit stark hydrophoben Eigenschaften, die sich durch unterschiedliche Merkmale auszeichnen. Eine gleichbleibend homogene Silicagelmatrix, ein enger und sauberer Kornschnitt und eine hohe Oberflächenabdeckung beziehungsweise hohe Lipophilie sind einige dieser vorteilhaften Charakteristika^[100]. Abb. II.19 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von LiChroprep RP 18 mit einer Korngröße von 25 bis 40 μm bei einer 920 fachen Vergrößerung^[100]. LiChroprep RP 8 wurde nicht abgebildet.

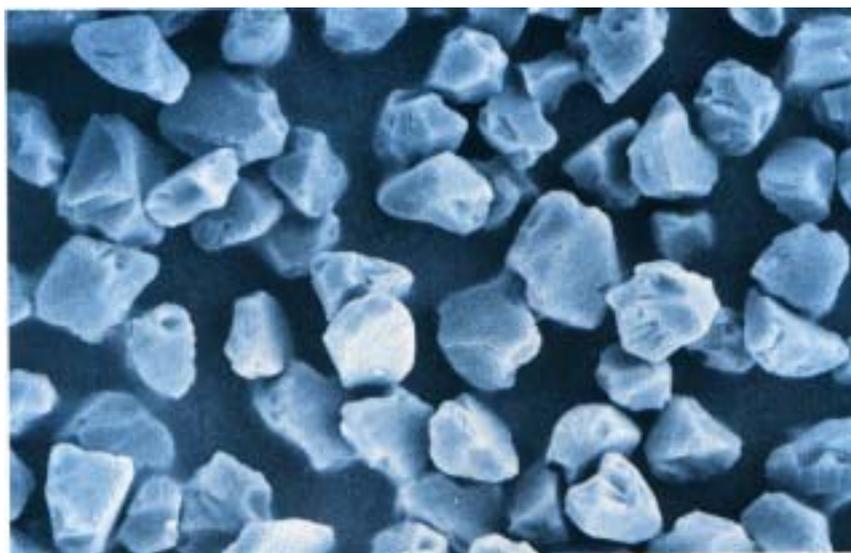


Abb. II.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von LiChroprep RP 18^[100].

Abb. II.20 dokumentiert die temperaturabhängigen Xenon-NMR-Spektren von LiChroprep RP 8, einem chemisch modifizierten sphärischen Silicagel mit kurzgekettigen Alkylgruppen.

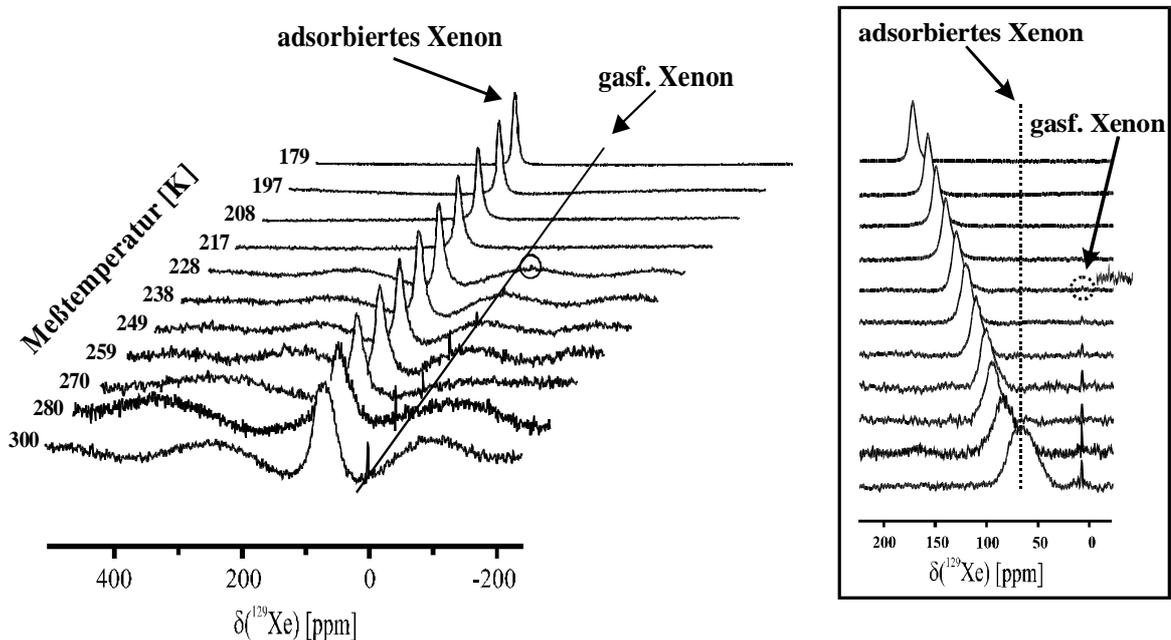


Abb. II.20: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf LiChroprep RP 8 (nicht ausgeheizt) in Abhängigkeit der Temperatur, Ausschnitt rechte Abbildung.

Bei Raumtemperatur wird ein mit $\nu_{1/2} \approx 3000$ Hz relativ breites Tieffeldsignal detektiert, welches eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 69$ ppm aufweist. Daneben wird bei $\delta \approx 2$ ppm das Hochfeldsignal des freien Xenon-Gases registriert. Ein Indiz dafür, daß die modifizierte Silicageloberfläche nicht mehr mit der nicht beladenen und nicht modifizierten Silicageloberfläche vergleichbar ist und hier ein verändertes Adsorptionsverhalten des Xenons gegenüber dieser Oberfläche vorliegt. Mit abnehmender Temperatur wird in einem Bereich von 280 K bis etwa 228 K eine deutliche Abnahme der Signalintensität des Hochfeldsignals registriert. Unterhalb der Temperatur von 228 K ist das Hochfeldsignal dann nicht mehr detektierbar, da das gesamte Xenon adsorbiert vorliegt. Weiterhin wird für das Tieffeldsignal eine starke Reduzierung der Linienbreite und Tieffeldverschiebung beobachtet. Bei der tiefsten Temperatur von 179 K wird eine chemische Verschiebung von $\delta = 174$ ppm und eine Halbwertsbreite von nur noch $\nu_{1/2} \approx 700$ Hz detektiert. Auffällig ist, daß mit abnehmender Temperatur die Basislinie eine zunehmende Glättung erfährt und das Signal-Rausch-Verhältnis zunimmt. Dieses Phänomen wurde schon bei nicht beladenen Silicagelen beobachtet (vgl. Abb. II.4) und zeigt den Vorteil derartiger Tieftemperaturmessungen für die Xenon-NMR-Spektroskopie.

Die temperaturabhängigen Xenon-NMR-Spektren des LiChroprep's RP 18, einem chemisch modifizierten sphärischen Silicagel mit länger-kettigen Alkylresten (18 C-Fragmente), sind in Abb. II.21 illustriert.

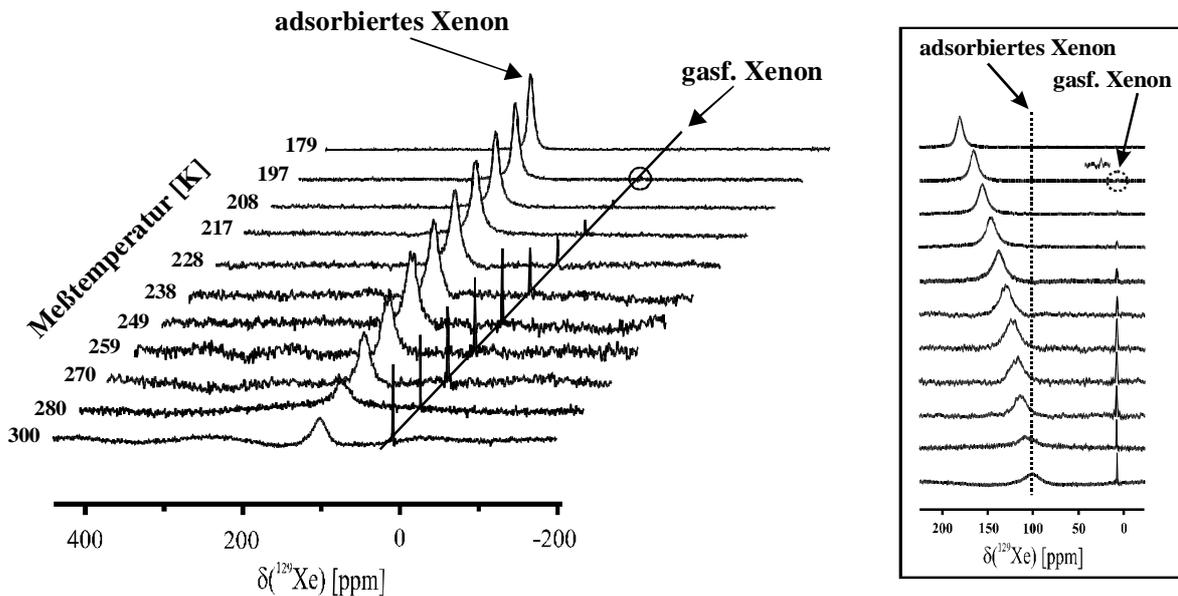


Abb. II.21: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf LiChroprep RP 18 (nicht ausgeheizt) in Abhängigkeit der Temperatur, Ausschnitt rechte Abbildung.

LiChroprep RP 18 zeigt ein ähnliches Verhalten wie LiChroprep RP 8. Jedoch wird ein Unterschied in der deutlich höheren Signalintensität des Hochfeldsignal beobachtet. Bis etwa einer Temperatur von 249 K registriert man keine Änderung der Signalintensität des Hochfeldsignals. Danach fällt die Intensität rasch ab bis etwa ab einer Temperatur von 197 K das Signal nicht mehr detektiert werden kann. Das Tieffeldsignal erfährt in dem Temperaturbereich 300 bis 179 K eine Tieffeldverschiebung von $\delta \approx 80$ ppm und eine Reduzierung der Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} \approx 2500$ Hz auf 855 Hz.

Ein Vergleich beider modifizierten Silicagele hinsichtlich des Verhältnisses ihrer Signalintensität von Tieffeld- und Hochfeldsignal als Funktion der Temperatur zeigt Abb. II.22.

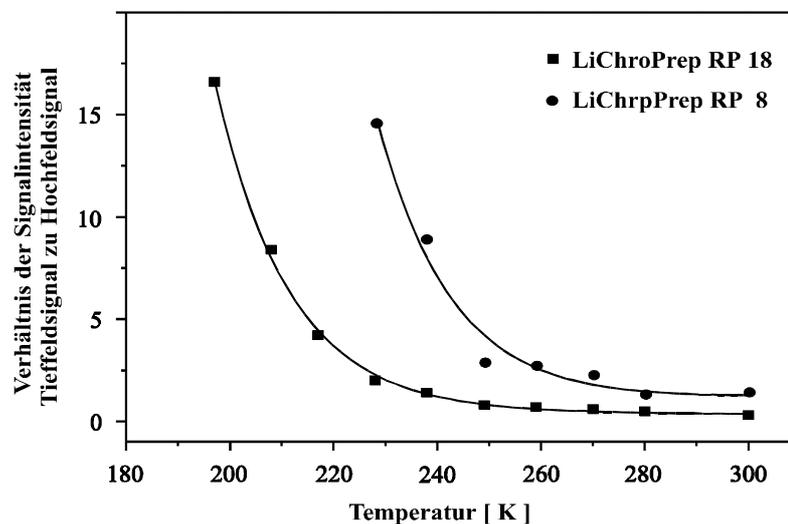


Abb. II.22: Abhängigkeit des Signalintensitätsverhältnisses Tieffeld- zu Hochfeldsignal (LiChroprep RP 18 und 8) von der Temperatur.

Ein Temperaturrückgang äußert sich in einem exponentiellen Anstieg des Signalintensitätsverhältnisses. Dabei beobachtet man für LiChroprep RP 8 bereits einen bei deutlich höheren Temperaturen beginnenden Anstieg. Die Endpunkte der Kurvenzüge bei 197 K für LiChroprep RP 18 und bei 228 K für LiChroprep RP 8 charakterisieren jeweils den Punkt, ab dem praktisch kein Hochfeldsignal mehr detektierbar wird. Dieses differenzierte Verhalten beider Adsorbentien gegenüber dem Adsorptivgas Xenon liegt entweder in der unterschiedlichen Kettenlängen der Alkylgruppen und somit in einer veränderten Oberflächencharakteristik oder im unterschiedlichen Belegungsgrad der Oberfläche mit Alkylketten.

Wie aus den Xenon-NMR-spektroskopischen Messungen an beladenem Silicagel 60 hervorgeht, führt ein Anstieg des Adsorptivgehaltes zu einem deutlich intensiveren Hochfeldsignal, eine Folge der zunehmenden Beladung der Silicageloberfläche durch organisches Adsorptiv, welche dann für das Xenon nicht mehr zur Verfügung steht. Hierbei wird das Xenon zunehmend wieder in die Gasphase zurückgedrängt. Aufgrund der Belegungsgrade der LiChroprep-Oberfläche mit Alkylgruppen sollte man einen ähnlichen Zusammenhang vermuten. Für LiChroprep RP 8 gibt *Merck* einen Belegungsgrad der Alkylketten auf der Oberfläche mit etwa $4.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ und für LiChroprep RP 18 mit $2.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ an. Dies entspricht etwa einer Ligandendichte von 2.4 Ligand pro nm^2 für LiChroprep RP 8 und 1.7 Liganden pro nm^2 für LiChroprep RP 18^[101]. Obwohl LiChroprep RP 18 den niedrigeren Belegungsgrad und somit eine geringere Ligandenzahl pro nm^2 aufweist, wird ein sehr viel intensitätsstärkeres Hochfeldsignal detektiert. Das Temperaturverhalten zeigt, daß im Gegensatz zu LiChroprep RP 8 selbst bei Temperaturen um 197 K noch ein Hochfeldsignal detektiert wird.

All diese Aspekte deuten darauf hin, daß die Alkylgruppenlänge einen dominierenden Einfluß auf die Adsorption des Xenons ausübt. Den unterschiedlichen Belegungsgraden der Alkylgruppen kommt hier eher eine untergeordnete Rolle zu. Das längere Alkylgruppen eine derartige Oberfläche effektiver gegenüber äußeren Adsorptiven schützen können, folgt aus der Tatsache, daß nach Albert et al.^[102] kürzere Alkylgruppen vertikal und gerade von der Oberfläche weg in den Raum hineinreichen, längere Alkylketten sich dagegen in einer eher parallelen Ausrichtung zur Oberfläche befinden. Längere Alkylgruppen können im Vergleich zu kurzkettingen Gruppen die Oberfläche effektiver gegenüber äußeren Adsorptiven abschirmen.

Die im Anhang unter Tab. A.20 dokumentierten Xenon-NMR-Parameter ergeben einige signifikante Unterschiede. Das unter Raumtemperatur aufgenommene Xenon-NMR-Spektrum von LiChroprep RP 18 ($\delta = 101 \text{ ppm}$) weist gegenüber LiChroprep RP 8 ($\delta = 69 \text{ ppm}$) eine deutliche Tieffeldverschiebung des Tieffeldsignals auf. Die Differenz der chemischen Verschiebung beträgt $\Delta\delta = 32 \text{ ppm}$. Die Effekte, die durch die unterschiedliche Alkylgruppenlänge der Adsorbentien hervorgerufen werden, wirken sich bei Raumtemperatur besonders deutlich aus. Eine Abnahme der Temperatur äußert sich in einem Rückgang der Differenz der chemischen Verschiebung auf etwa $\Delta\delta = 7 \text{ ppm}$. Diese Angleichung ist Folge eines abnehmenden Einflusses der Alkylgruppen auf das Xenon, da dieses mit abnehmender Temperatur in zunehmendem Maße auf der Silicageloberfläche des LiChroprep's adsorbiert wird und den Einfluß der Alkylgruppen nicht mehr in dem Maße erfährt. Die Linienbreite folgt diesem Trend nicht. Für LiChroprep RP 8 registriert man in dem erwähnten Temperaturbereich mit $\Delta\nu_{1/2} \approx 3000 \text{ Hz}$ eine ähnlich starke Abnahme der Halbwertsbreite des Tieffeldsignals wie für LiChroprep RP 18 mit etwa $\Delta\nu_{1/2} \approx 3100 \text{ Hz}$.

Vergleich von nicht behandelten und behandelten Silicagelen

In Abb. II.23 wird der Unterschied zwischen nicht behandelten und behandelten Silicagelen hinsichtlich der chemischen Verschiebung erkennbar. Eine Beladung des Silicagels 60 mit **1** im Massengewichtsverhältnis von 8:1 führt im Vergleich zur nicht beladenen Probe zu einer durchschnittlichen Tieffeldverschiebung des Tieffeldsignals von $\Delta\delta = 7.6 \pm 1.0$ ppm. Interessanterweise wird für beide Systeme eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Signals beobachtet. Wird die Einwaagemenge an organischem Adsorptiv weiter auf ein Verhältnis von 2:1 erhöht, wird neben dem Auftreten eines weiteren Tieffeldsignals auch eine veränderte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung beobachtet. Bemerkenswert ist die deutlich stärkere Zunahme der chemischen Verschiebung des Signals, welches nicht beladenen Poren bzw. nicht beladenen Teilbereichen entspricht, mit abnehmender Temperatur. Dagegen zeigt das den mit organischem Adsorptiv beladenen Domänen zugeordnete Signal eine ähnliche Zunahme in der chemischen Verschiebung, wie es für das nicht beladene Silicagel bestimmt wurde (vgl. Abb. II.12). Analog der von Pines et al.^[33 a-b] durchgeführten Studien, weist das Signal jedoch jeweils die höchste chemische Verschiebung aller in dieser Abbildung aufgeführten Systeme auf.

Modifizierte und beladene Silicagele zeigen gegenüber nicht beladenen Silicagelen neben einer zusätzlichen Tieffeldverschiebung auch ein verändertes Verhalten in der chemischen Verschiebung im untersuchten Temperaturbereich. In der Tab. A.21 (Anhang) sind die ermittelten Meßergebnisse zusammengefaßt. Ein Vergleich mit denen der nicht beladenen Silicagele ergibt eine deutlich stärkere Zunahme der chemischen Verschiebung für beladene Silicagele.

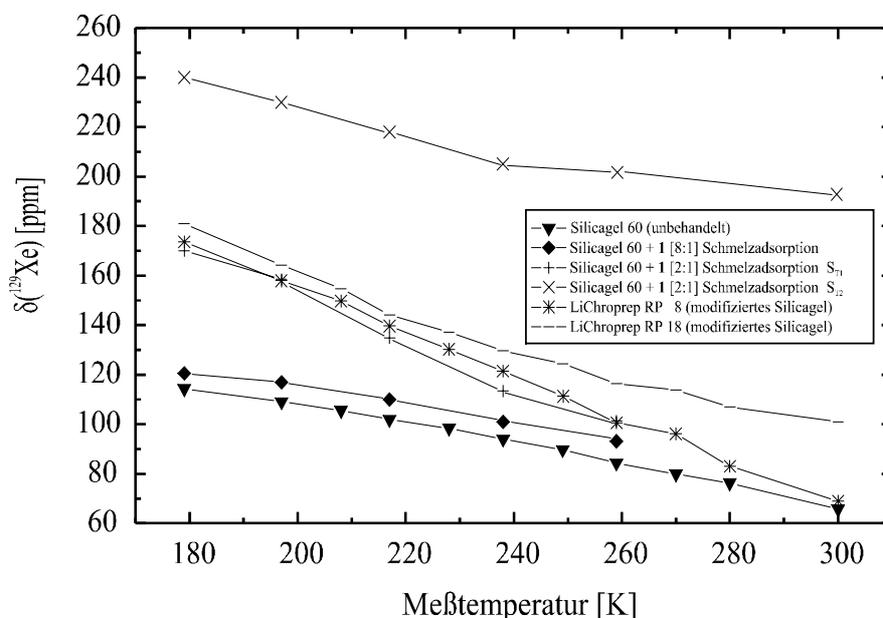


Abb. II.23: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta(^{129}\text{Xe})$ des Tieffeldsignals von der Temperatur für unterschiedliche Silicagele (nicht ausgeheizt).

Um dieses Verhalten zu verstehen, muß die Adsorptionenthalpie des Xenons zur Beurteilung der Xenon-Oberflächen-Wechselwirkung herangezogen werden. In Abs. II.2.2 wurde die Adsorptionenthalpie einer Reihe von nicht behandelten Silicagelen bestimmt und mit dem mittleren Porendurchmesser korreliert. Diese Werte sollen nun mit den Adsorptionenthalpien eines mit Hexamethylbenzol (**1**) beladenen Silicagels 60 und modifizierten Silicagels verglichen werden.

Adsorptionenthalpien

von auf nicht-, beladenen und modifizierten Silicagelen adsorbiertem Xenon

In Abb. II.24 ist der Verlauf der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur zur Bestimmung der Adsorptionenthalpie und der Verweilzeit dargestellt.

Für alle untersuchten Silicagele ergibt sich gemäß der Auftragung nach Glg. II.3 im untersuchten Temperaturbereich von 300 bis 179 K ein annähernd lineares Verhalten, jedoch mit jeweils unterschiedlicher Steigung. Die entsprechend der Glg. II.3 aus der Geradensteigung ermittelten Adsorptionenthalpien und die über Glg. II.4 berechneten Verweilzeiten des Xenons bei Raumtemperatur sind in der Tab. II.5 zusammenfassend dargestellt.

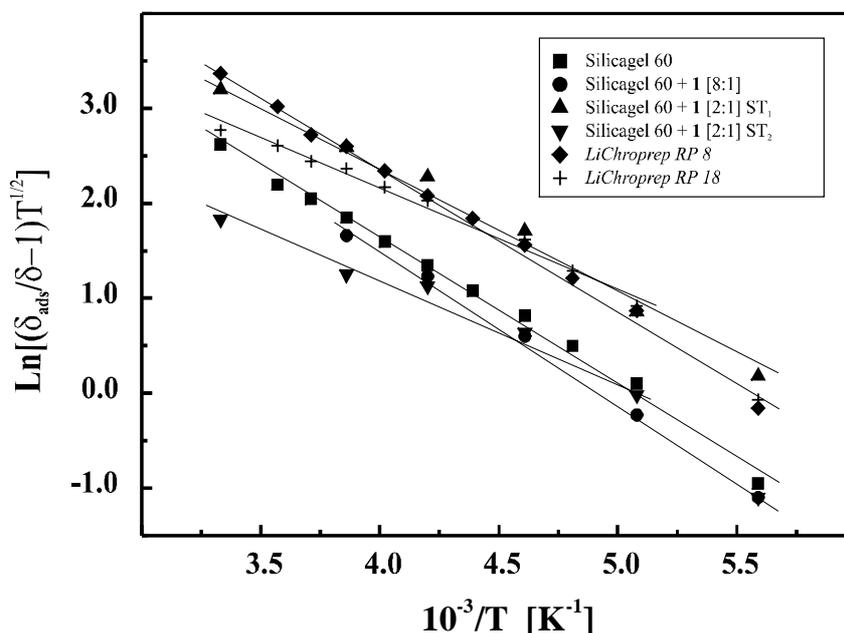


Abb. II.24: Auftragung der chemischen Verschiebung von adsorbiertem Xenon auf verschiedenen Silicagelen zur Bestimmung der Adsorptionenthalpie und der Verweilzeit.

Die Beladung des Silicagels 60 mit einem organischen Adsorptiv wie **1** führt zu einer Änderung der Adsorptionenthalpie und der Verweilzeit des auf dem Silicagel adsorbierten Xenons. Der zunächst beobachtete Anstieg in der Adsorptionenthalpie und der Verweilzeit läßt sich auf die Vermutung zurückführen, daß bei einem derartigen Beladungsvorgang zuerst

die kleineren Poren, die gegenüber dem organischen Adsorptiv eine höhere Adsorptionskraft ausüben, mit organischem Adsorptiv beladen werden.

Tab. II.5: Adsorptionseenthalpien und Verweilzeiten.

System: Nicht beladenes/beladenes/modifiziertes Silicagel - Xenon											
Silicagel 60		Silicagel 60 + 1 [8:1]		Silicagel 60 + 1 [2:1] ST ₁		Silicagel 60 +1 [2:1] ST ₂		LiChrorep RP8		LiChrorep RP18	
ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	$t_{1/2}^*$ [ns]
-12.5±0.3	0.16	-13.4±0.4	0.23	-11.3±0.6	0.09	-10.3±1.1	0.06	-12.4±0.3	0.15	-10.0±0.6	0.05

* Verweilzeit bei Raumtemperatur.

Dies führt dazu, daß der Anteil großer Poren im System, die dem Xenon noch zur Verfügung stehen, im Verhältnis zu den kleinen Poren ansteigt. Da große Poren, wie es die Untersuchungen an nicht beladenen Silicagelen mit unterschiedlichen Porendurchmessern zeigten, höhere Adsorptionseenthalpien und Verweilzeiten aufweisen, kommt es durch den Beladungsvorgang, hier durch die Probe Silicagel 60:1 [8:1] symbolisiert, zunächst zu einem Anstieg der Adsorptionseenthalpie. Eine weitere Beladung des Silicagels mit **1** hin zu einem Massengewichtsverhältnis von 2:1, verursacht dann bezüglich beider Xenon-Signale einen Rückgang der Adsorptionseenthalpie und Verweilzeit. Aus Physisorptionsmessungen (vgl. Kap. III) ergibt sich für dieses Massengewichtsverhältnis eine vollständige Bedeckung des Silicagels mit **1**, so daß nun auch größere Poren durch **1** beladen werden. Hieraus ergibt sich, daß der Porendurchmesser durch den Beladungsvorgang abnimmt und dies zu einem Rückgang der Adsorptionseenthalpie und der Verweilzeit führt. Das Verhalten der Adsorptionseenthalpie und der Verweilzeit des Xenons bezüglich einer Beladung der Silicageloberfläche liefert erste wertvolle Informationen über den Beladungsvorgang an sich.

Die Adsorptionseenthalpien und Verweilzeiten modifizierter Silicagele wie LiChrorep RP8 und RP 18, die für diese Materialien ermittelt wurden, liegen im Bereich der Werte, wie sie für beladene und nicht beladene Silicagele ermittelt wurden. Ein Vergleich der Adsorptionseenthalpien zwischen LiChrorep RP8 mit $\Delta H_{\text{ads}} = -12.4 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und LiChrorep RP18 mit $\Delta H_{\text{ads}} = -10.0 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergibt jedoch einen merklich geringeren Wert für LiChrorep RP18. Obwohl die Ligandendichte für LiChrorep RP18 mit 1.7 Liganden pro nm² deutlich unter dem Wert für LiChrorep RP8 mit 2.4 Liganden pro nm² liegt, ist die Adsorptionseenthalpie sowie die Verweilzeit (LiChrorep RP8 -> $t_{1/2} = 0.15 \text{ ns}$, LiChrorep RP18 -> $t_{1/2} = 0.05 \text{ ns}$) des Xenons sehr viel kleiner. Diese Beobachtung unterstützt die zuvor aufgestellte Vermutung, daß die unterschiedliche Ligandenlänge verantwortlich für eine Reihe von Effekten ist, die mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie untersucht wurden.

Das die Linienbreite des auf Silicagel adsorbierten Xenons eine Funktion der jeweiligen Temperatur ist, konnte in Abs. II.2.2 anhand nicht beladener Silicagele bewiesen werden. Im folgenden Punkt soll dieser Aspekt vor dem Hintergrund einer veränderten Silicageloberfläche wieder aufgegriffen werden. Die Abhängigkeit der Linienbreite des Tieffeldsignals von der Temperatur für unterschiedliche Silicagele ist in Abb. II.25 dargestellt.

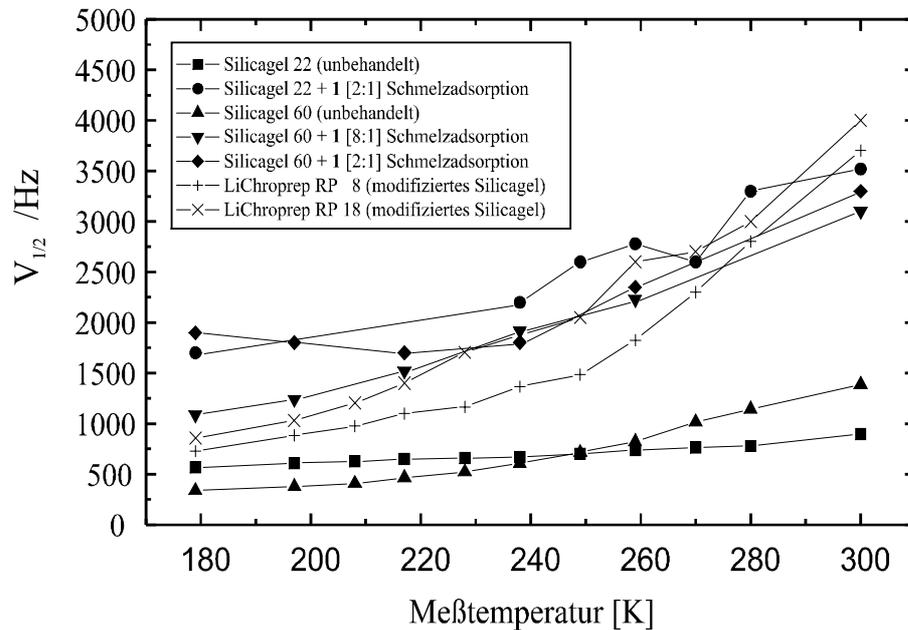


Abb. II.25: Abhängigkeit der Linienbreite $\nu_{1/2}$ (^{129}Xe) des Tieffeldsignals von der Temperatur für verschiedene Silicagele (nicht ausgeheizt).

Die entsprechenden Werte sind in der Tab. A.22 im Anhang aufgeführt. Aus der Abbildung wird sofort der Unterschied zwischen nicht behandelten Silicagelen und Silicagelen, die beladen oder modifiziert wurden, sichtbar. Beladene und modifizierte Silicagele weisen eine sehr viel stärkere Abhängigkeit der Linienbreite des Tieffeldsignals von der Temperatur auf.

$$\Delta\nu_{1/2} \text{ nicht beladen} \ll \Delta\nu_{1/2} \text{ beladen, modifiziert}$$

Die allgemein höhere Heterogenität der veränderten Silicageloberfläche und die effektivere Abschirmung dieser Oberflächen gegenüber dem Xenon bewirken offensichtlich ein deutlich verändertes Verhalten der Xenon-Oberflächen-Wechselwirkung. Ein zusätzliches Indiz hierfür ist, daß auch bei deutlich tieferen Temperaturen immer noch ein freie Gassignal detektiert werden kann. Diese Aspekte sprechen für ein verändertes Adsorptionsverhalten des Xenons gegenüber derart veränderten Silicageloberflächen. Analog der Studien von Groß^[61] findet eine Adsorption des Xenons erst bei deutlich tieferen Temperaturen sehr viel effektiver statt. Der Kurvenverlauf ähnelt einem exponentiellen Verlauf, wobei die Meßwerte bei tiefen Temperaturen einem Grenzwert anstreben. Diese Meßwerte ähneln den Werten von nicht beladenen Silicagelen. Der in der Linienbreite des Tieffeldsignals bei tiefen Temperaturen angestrebte Grenzwert, ist nach Terskikh et al.^[60 a-b] analog zur chemischen Verschiebung charakteristisch für die Wechselwirkung des Xenons mit der Silicageloberfläche. Einen sehr viel flacheren Verlauf der Kurve beobachtet man bei nicht behandeltem Silicagel 22 und 60. Silicagel 22 geht hierbei in einen annähernd linearen Verlauf der Meßwerte über.

II.2.2.4 Koaleszenzphänomen

Ein Koaleszenzphänomen von auf Silicagel adsorbiertem Xenon ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Das lag vor allem daran, daß in der Vergangenheit zum einen andere Adsorbentien im Vordergrund standen, zum anderen Tieftemperaturmessungen meist nicht Gegenstand von Untersuchungen waren.

Werden bei Xenon-NMR-Messungen Temperaturen unter 170 K erreicht, so beobachtet man das Auftreten eines weiteren NMR-Signals, daß dem auskristallisierenden Xenon zugeordnet wird. Brunner et al.^[96] detektierte ab einer Temperatur von 168 K das auskristallisierende Xenon bei $\delta = 302$ ppm, neben einem auf Aerosil 300 adsorbiertem sehr breiten Signal zwischen $\delta = 180$ bis 200 ppm und einem freien Gassignal bei $\delta = 0$ ppm (vgl. Abb. II.27). Das bei einer Temperatur von 144 K auf Zeolith Y auskristallisierte Xenon zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 304$ ppm^[103]. Untersuchungen hinsichtlich eines eventuell auftretenden Koaleszenzphänomens an diesen Adsorbentien wurden nicht vorgenommen. Über eine Beladung von dehydratisiertem NaY-Zeolith mit organischen Adsorptiven wie Hexamethylbenzol (**1**) konnte Pines et al.^[33 a-b] ein weiteres Tieffeldsignal detektieren (vgl. Abb. II.2). Die Anwesenheit von **1** in den Zeolith-Poren führte zu einer Änderung der NMR-Charakteristika des Xenons. Die Messungen an unterschiedlich getemperten Proben bei Raumtemperatur ergaben, daß sich der Grad der Verteilung des organischen Adsorptivs im Zeolith-System ändert und somit auch Anzahl der Xenon-NMR-Signale bzw. deren Signalintensität. Tieftemperaturmessungen an diesen Proben nahm Pines et al.^[33 a-b] nicht vor.

In dieser Arbeit konnte an Silicagel 60 gezeigt werden, daß die Beladung dieses mesoporösen Systems mit **1** ebenfalls zu einem weiteren Tieffeldsignal (S_{T2}) führt, dessen Auftreten abhängig von der Einwaagemenge an organischem Adsorptiv ist. Eine Koaleszenz beider Tieffeldsignale konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Aufgrunddessen wurden die Tieftemperaturuntersuchungen an Silicagel 22 wiederholt, welches mit **1** in einem Verhältnis von 2:1 beladen wurde. Die sehr viel kleineren Poren des Silicagels 22 und die veränderten Oberflächeneigenschaften könnten das Auftreten einer Koaleszenz eventuell unterstützen. Dabei wurde **1** mit Hilfe der Aufschmelztechnik (Adsorptionsverfahren IV) auf die Silicageloberfläche aufadsorbiert, um eine möglichst homogene Verteilung des Adsorptivs zu erreichen. An dieser derart präparierten Probe wurden temperaturabhängige kernresonanzspektroskopische Xenon-Messungen durchgeführt, die nun im Einzelnen erläutert werden sollen.

Ergebnisse

Abb. II.26 zeigt den Verlauf der NMR-Spektren des auf mit **1** beladenen Silicagel 22 adsorbiertem Xenons in einem Temperaturbereich von 341.7 K bis 156.9 K, einem Intervall von annähernd 185 K.

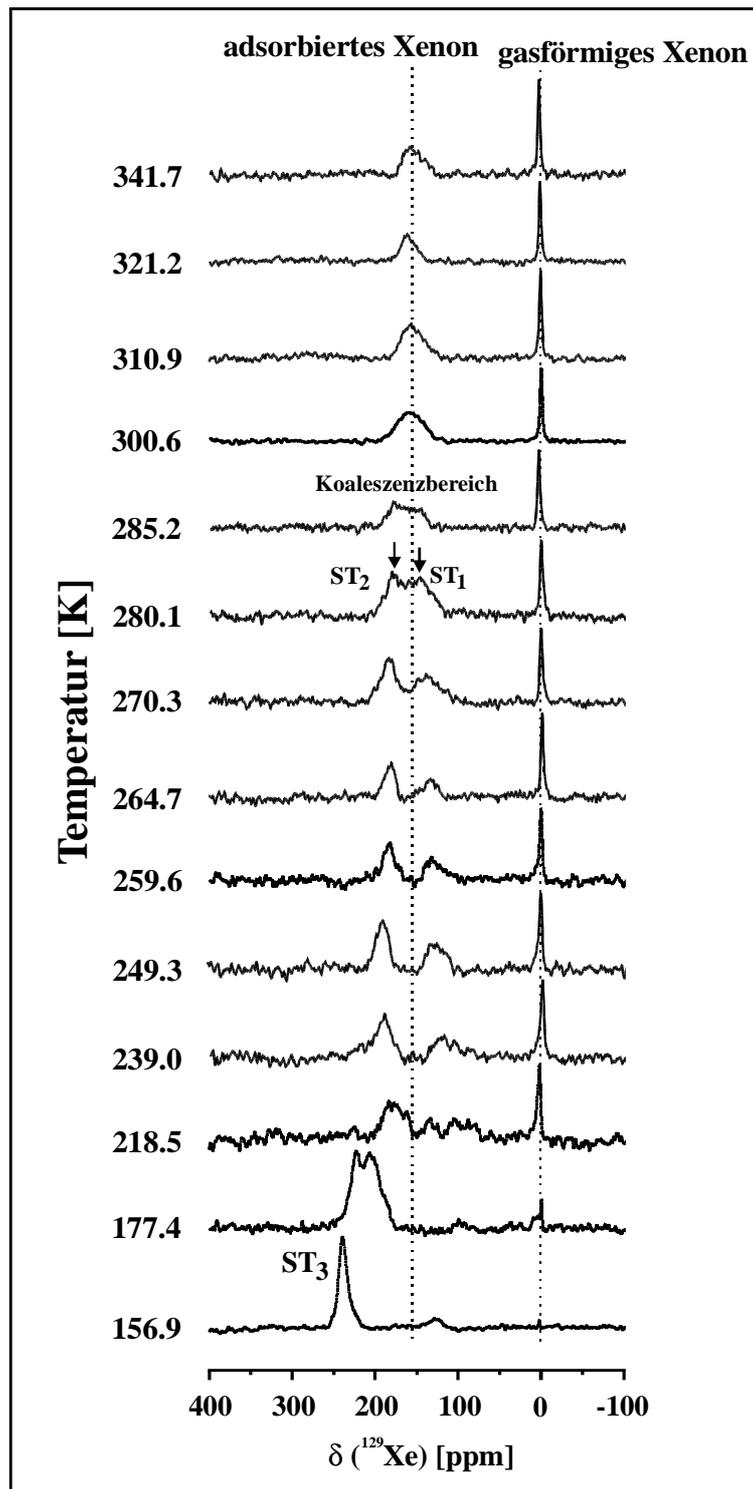


Abb. II.26: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf Silicagel 22 beladen mit 1 [2:1] in Abhängigkeit der Temperatur, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm.

Die im Hochtemperaturbereich von 341.7 und 321.2 K gemessenen Xenon-NMR-Spektren sind gekennzeichnet durch ein sehr intensives und scharfes Hochfeldsignal, dem freien Xenon-Gas mit einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 0$ ppm und einem breiten Tieffeldsignal, dem adsorbierten Xenon mit einer durchschnittlichen Linienbreite von $\nu_{1/2} \approx 3000$ Hz bei $\delta \approx 160$ ppm. Unterhalb der Temperatur von 310.9 K beobachtet man eine deutliche Zunahme

der Linienbreite des Tieffeldsignals auf $\nu_{1/2} \approx 3500$ Hz und $\nu_{1/2} \approx 4400$ Hz bei 300.6 K. Die maximale Linienbreite dieses Signals wird bei einer Temperatur von 285.2 K mit $\nu_{1/2} \approx 5000$ Hz erreicht, wobei man bei dieser Temperatur bereits ansatzweise zwei Signale erkennen kann. Daher sollte die Koaleszenztemperatur mit etwa 290 K etwas höher als 285.2 K liegen. Aufgrund des technischen Equipments konnten im Temperaturbereich von 300.6 bis 285.2 K keine weiteren Spektren aufgenommen werden. Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch die Koaleszenz beider Signale (S_{T1} - S_{T2}). Mit dem Erreichen der Temperatur von 280.1 K bilden sich die zwei Signale deutlicher heraus, deren Signalabstand sich mit abnehmender Temperatur von $\Delta\delta = 30$ ppm ($T = 270.3$ K) auf $\Delta\delta = 50$ ppm ($T = 249.3$ K) vergrößert. Wie in vorhergehenden Untersuchungen erwähnt wurde, kann nach Pines et al.^[33 a-b] eine Zuordnung der Signale vorgenommen werden. Das hochfeldverschobene Signal (S_{T1}) charakterisiert Domänen auf der Silicageloberfläche, die nicht mit organischem Adsorptiv belegt sind. Domänen des Silicagels, die durch die Anwesenheit von **1** charakterisiert sind, werden dagegen durch das tieffeldverschobene Signal (S_{T2}) gekennzeichnet. Oberhalb einer Temperatur von etwa 285.2 K kann das Xenon auf der NMR-Zeitskala zwischen beiden Domänen nicht unterscheiden. Daher wird ein breites NMR-Signal detektiert, welches über alle vorhandenen Domänen des Silicagels mittelt. Eine Temperaturabnahme führt jedoch zu einer Reduzierung der Austauschbeweglichkeit der Xenon-Atome^[63], so daß beide Domänen auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden können. In einem Temperaturbereich von 264.7 bis 249.3 K ergeben sich keine wesentlichen Änderungen in der Linienbreite beider Signale. Für das hochfeldverschobene Signal (S_{T1}) detektiert man im Mittel eine Linienbreite von $\nu_{1/2} \approx 2130 \pm 440$ Hz, für das tieffeldverschobene Signal (S_{T2}) $\nu_{1/2} \approx 3790 \pm 530$ Hz. Dieser signifikante Unterschied in der Linienbreite beider Signale ist ein Indiz für die Veränderung der Silicageloberfläche, die durch den Beladungsvorgang erreicht wird. Die geringere Linienbreite, die für adsorbiertes Xenon auf den nicht beladenen Domänen beobachtet wird, deutet zum einen auf ein verändertes Relaxationsverhalten gegenüber beladenen Bereichen hin, zum anderen auf eine Veränderung der Heterogenität der Silicageloberfläche. Diese Differenz in den Linienbreiten wurde jedoch von Pines et al.^[33 a-b] nicht beobachtet, so daß man vermuten kann, daß das auf der Silicageloberfläche beobachtete Phänomen eher eine Ursache der Reduzierung der Oberflächenheterogenität ist. Nach Snyder weisen kleinporige Silicagele eine hohe Heterogenität in der Oberflächenbeschaffenheit auf^[29 b]. Relaxationszeitmessungen an diesen Proben könnten diesen Sachverhalt zukünftig klären. Das in dieser Arbeit zur Anwendung gekommene Spektrometer war für derartige Untersuchungen nicht geeignet, da die Meßzeiten unter diesen Voraussetzungen bis zu einer Woche betragen würden und die Messungen zudem bei tiefer Temperatur durchgeführt werden müßten, um in den Koaleszenzbereich zu gelangen. Die in den neunziger Jahren eingeführte lasergepulste Xenon-NMR^[96] sollte für derartige Studien ihren Einsatz finden, da die Methode sich vor allem durch eine erhebliche Verringerung der Meßzeit auszeichnet. Ebenfalls keine Änderung in der Linienbreite und auch in der Signalintensität in diesem Temperaturbereich (264.7 bis 249.3 K) wurde für das Signal des freien Xenon-Gases beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß selbst bei tieferen Temperaturen immer noch ein ganz erheblicher Anteil des Xenons als freies Gas vorliegt. Unterhalb der Temperatur von 249.3 K finden eine Reihe weiterer Aufspaltungen der Signale statt. Dies betrifft zunächst nur das S_{T1} -Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 130$ ppm. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur auf 177.4 K, ergab eine Reihe neuer interessanter Beobachtungen. Die Signalintensität des freien Gases sinkt in diesem Bereich sehr stark ab, so daß bei 177.4 K nur

noch etwa 30 % der Signalintensität erreicht wird. Erst bei einer Temperatur von 156.9 K ist annähernd alles Xenon aus der Gasphase verschwunden und man detektiert nur noch ein sehr kleines Restsignal. Das in mehrere Signale aufgespaltene S_{T1} -Signal verschwindet bei tieferer Temperatur annähernd im Rauschen der Basislinie. Völlig anders jedoch stellt sich die Situation des tieffeldverschobenen Signals (S_{T2}) dar. Das NMR-Spektren bei einer Temperatur von 177.4 K zeigt ein breites Signal bei $\delta = 208$ ppm und ein schmaleres Signal bei $\delta = 224$ ppm. Deutlich sichtbar ist die starke Zunahme der Signalintensität und die weitere Tieffeldverschiebung dieses schmaleren Signals. Eine weitere Reduzierung der Temperatur auf 156.9 K führt bei $\delta = 238$ ppm letztendlich zu einem scharfen Signal mit einer Linienbreite von $\nu_{1/2} = 1370$ Hz. Inwieweit das NMR-Signal (S_{T3}) auskristallisiertem Xenon entspricht kann nicht eindeutig geklärt werden, da sich mit dem vorhandenen Spektrometer tiefere Temperaturen nicht realisieren ließen. Das neue NMR-Signal kann jedoch einer Phase mit weitgehend fixierten Xenon-Atomen auf der Silicageloberfläche zugeordnet werden, welche einem festen Zustand ähnelt. Man befindet sich bei dieser Temperatur in einem Bereich, in dem Xenon auf Adsorbentien auskristallisieren kann. Brunner et al.^[96] beobachtete ein Auskristallisieren des Xenons bei einer Temperatur von 168 K auf einer Aerosiloberfläche (vgl. Abb. II.27). Interessant ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß erst bei derart tiefen Temperaturen, wenn das Xenon in die Lage versetzt wird „auszukristallisieren“, eine starke Abnahme des freien Gassignals beobachtet wird. Die mit **1** bedeckte Oberfläche des Silicagels 22 verändert die Eigenschaften dieser Oberfläche derart, daß selbst bei tiefen Temperaturen (Temperaturbereich: 218.5 bis 177.4 K) ein großer Teil des Xenons noch in der Gasphase bleibt und nicht auf der Oberfläche adsorbiert wird, wie das bei nicht beladenem Silicagel der Fall ist.

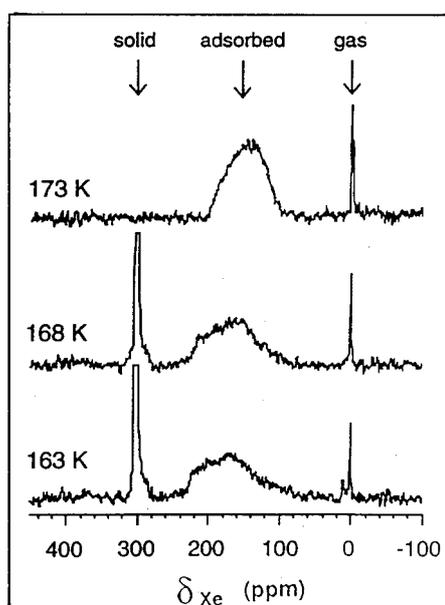


Abb. II.27: 110.68 MHz ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon adsorbiert auf Aerosil in Abhängigkeit der Temperatur^[96].

Weiterhin bemerkenswert ist die Tatsache, daß auf nicht beladenem Silicagel 22 in einem Temperaturbereich von etwa 177 K ein derart tieffeldverschobenes Signal (S_{T3}), wie es für mit **1** beladenem Silicagel 22 bei $\delta = 238$ ppm beobachtet wird, nicht auftrat. Eine Folge von un-

terschiedlichen Xenon-Drücken in beiden Meßproben kann ausgeschlossen werden, da sämtliche Meßproben mit ungefähr 1 atm Xenon beschickt wurden. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Beladung der Silicageloberfläche mit 1 die Affinität der Oberfläche auf das Xenon in erheblichem Maße beeinflusst und beladene Adsorbentien ein Auskristallisieren des Xenons fördern könnte. Eine Zusammenfassung der entsprechenden Werte aus den Messungen an der beladenen Silicagel 22 Probe ist in der Tab. A.23 im Anhang wiedergegeben. Den grafischen Verlauf der chemischen Verschiebung der Signale der adsorbierten Spezies in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 341.7 bis 156.9 K zeigt Abb. II.28. Der beladenen Silicagel 22 Probe wurde eine dementsprechend nicht beladene Silicagel 22 Probe gegenübergestellt, um eine genauere Zuordnung des NMR-Signals S_{T1} vornehmen zu können.

Wie in Abs. II.2.1 diskutiert wurde, zeigt das auf der nicht beladenen Silicagel 22 Probe adsorbierte Xenon mit abnehmender Temperatur eine kontinuierliche Tieffeldverschiebung im NMR-Spektrum, eine Folge der höheren Xenon-Dichte auf der Oberfläche des Silicagels und der zunehmend intensiveren Wechselwirkung des Xenons mit den Silanolgruppen. Für das hochfeldverschobene Xenon-Signal (S_{T1}) des beladenen Silicagels 22, welches durch Domänen auf der Silicageloberfläche charakterisiert wird, die nicht mit organischem Adsorptiv belegt sind, beobachtet man hingegen zunächst ein ganz anderes Verhalten. Die sinkende Temperatur führt zu einer deutlichen Abschirmung des Xenons bis auf $\delta \approx 125$ ppm bei einer Temperatur von 239.0 K.

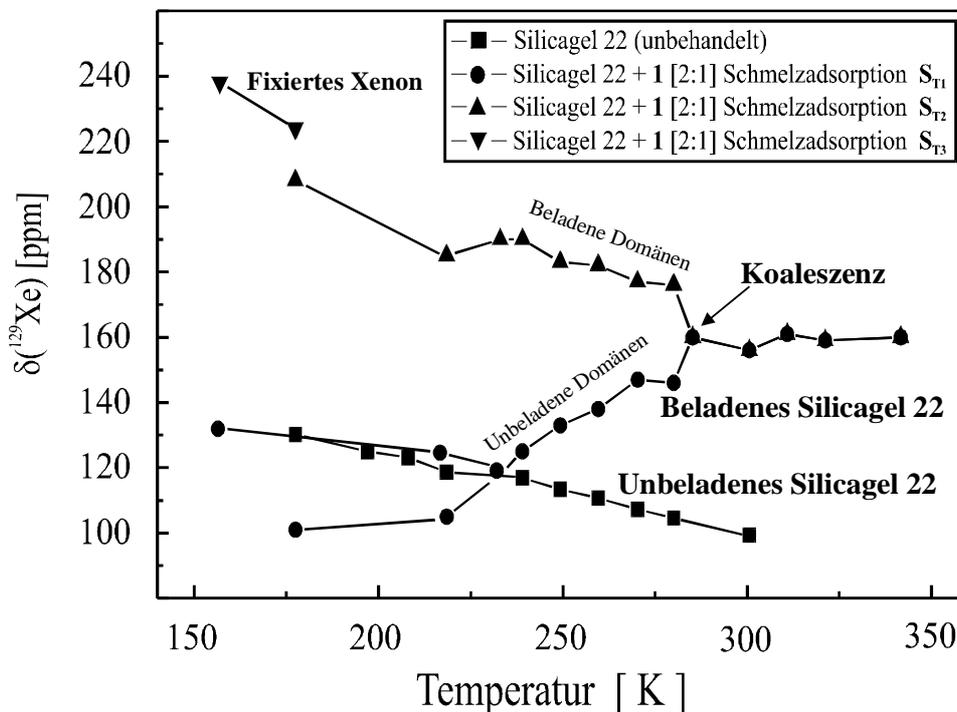


Abb. II.28: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Xenon-Tieffeldsignals.

Dieser Temperaturbereich ist gekennzeichnet durch eine Aufspaltung des S_{T1} -Signals. Zur genaueren Charakterisierung dieses zweiten Koaleszenzbereiches sind weitere Xenon-NMR-spektroskopische Tieftemperaturmessungen notwendig, die insbesondere diesen Meßbereich

intensiver untersuchen sollten. Interessanterweise findet die Signalaufspaltung des S_{T1} -Signals des beladenen Silicagels in einem Bereich der Temperatur statt, in dem die chemische Verschiebung mit der der nicht beladenen Silicagel 22 Probe übereinstimmt. Dabei folgt das tiefeldverschobene Signal, daß aus dieser Aufspaltung hervorgegangen ist, der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der nicht beladenen Silicagel 22 Probe. Aufgrund dieser Tatsache liegt ein Beweis vor, daß es sich hier im Falle des S_{T1} -Signals der beladenen Silicagel 22 Probe um Domänen auf der Silicageloberfläche handelt, die nicht mit organischem Adsorptiv belegt sind. Dies steht mit Xenon-Studien von Pines et al.^[33 a-b] an beladenen NaY-Zeolithen im Einklang.

Bestimmung von freier Aktivierungsenthalpie und freier Enthalpie

Aus der starken Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren dieses Systems ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten. Sowohl die Linienbreite als auch die Population des Tieffeldsignals sind in ganz entscheidendem Maße von der Temperatur abhängig. Weiterhin zeigt das untersuchte System aufgrund experimenteller Gegebenheiten nur eine bedingt gute kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit. Dennoch soll abschließend die aus Koaleszenzuntersuchungen ermittelbaren Parameter wie 1. die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) und 2. die freie Enthalpie (ΔG^0) bestimmt und erläutert werden. Anhand der üblichen Näherungsformel (vgl. Glg. II.4) wird zunächst die Geschwindigkeitskonstante (k_{koal}) und die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) ermittelt.

1. Freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger)

Eine vollständige Linienformanalyse ist oft nicht zwingend notwendig, insbesondere wenn nur die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden soll oder eine Linienformanalyse nicht durchführbar ist. Aus der Näherungsformel Glg. II.4 läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{koal} bei der Koaleszenztemperatur T_{koal} rechnerisch bestimmen^[79]:

$$k_{\text{koal}} = \frac{\pi \delta_v}{\sqrt{2}} = 2.22 \delta_v \quad \text{Glg. II.4}$$

δ_v Abstand beider Signale ($S_{T1} - S_{T2}$) in Hz.

Wichtig zu erwähnen ist, daß die Voraussetzung, daß beide Signale (S_{T1} und S_{T2}) in ihrer Signalintensität gleich sind, nur bei einer Temperatur von 280.1 K annähernd erfüllt wird. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Signalintensität zugunsten des S_{T2} -Signals deutlich zu (vgl. Abb. II.26).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{koal} bei der Koaleszenztemperatur benötigt man den entsprechenden Signalabstand δ_v , der auf die Koaleszenztemperatur von $T_{\text{koal}} = 290$ K extrapoliert wird (vgl. Abb. II.29). Tab. II.6 faßt die entsprechenden Signalabstände δ_v , die sich bei der jeweiligen Temperatur ermitteln lassen, zusammen.

Tab. II.6: Signalabstand δ_v der Tieffeldsignale ($S_{T1}-S_{T2}$) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur [K]	δ_v [Hz]
282.2	3480
280.1	3320
275.0	3870
271.9	4210
269.8	4870
264.7	5310
259.6	5530
257.5	5890
249.3	6090
239.0	6860

Wie in Abb. II.29 dargestellt, nimmt der Signalabstand δ_v beider Xenon-Signale mit abnehmender Temperatur linear zu.

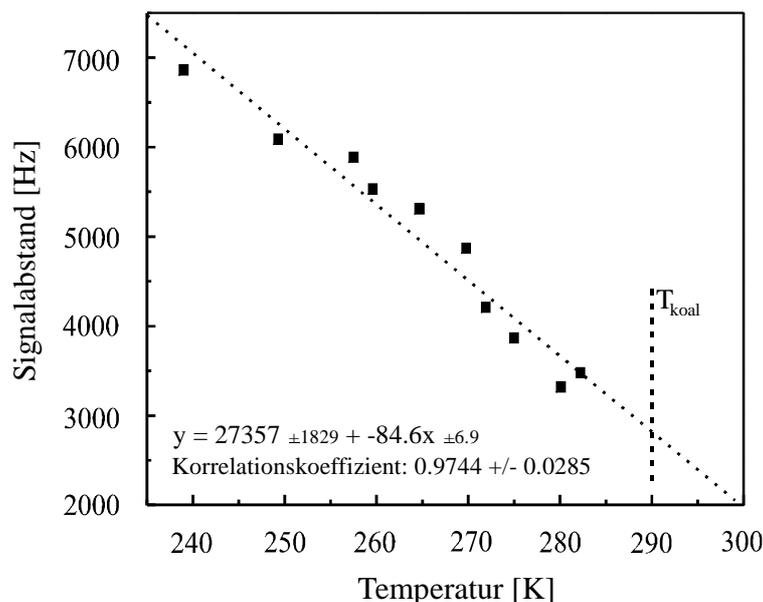


Abb. II.29: Signalabstand δ_v ($S_{T1} - S_{T2}$) in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Koaleszenz der Signale S_{T1} und S_{T2} beobachtet man in einem Temperaturbereich von etwa 285.2 bis 300.6 K. Für die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante k_{koal} wird eine Koaleszenztemperatur von ungefähr 290 K angenommen, da sich bei einer Temperatur von 285.2 K noch ansatzweise zwei Signale erkennen lassen.

Unter Anwendung der Glg. II.4 läßt sich bei einer Koaleszenztemperatur von $T_{\text{koal}} = 290$ K und einem durch Extrapolation ermittelten Signalabstand von $\delta_v = 2823$ Hz eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{koal}} = 6267 \text{ s}^{-1}$ errechnen.

Freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger)

Die freie Aktivierungsenthalpie lässt sich mit Hilfe der *Eyring-Gleichung* (vgl. Glg. II.5) bei der Koaleszenztemperatur (vgl. Glg. II.6) bestimmen^[79]:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Glg. II.5}$$

$$\Delta G^\ddagger = RT_{\text{koal}} \left(22.96 + \ln \frac{T_{\text{koal}}}{\delta_\nu}\right) \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad \text{Glg. II.6}$$

χ	Durchlässigkeitsfaktor (i.a. $\chi=1$)
k_B	Boltzmannsche Konstante ($1.3805 \cdot 10^{-23} [\text{J K}^{-1}]$)
T	absolute Temperatur (in Kelvin)
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6.6256 \cdot 10^{-34} [\text{J s}]$)
R	allgemeine Gaskonstante ($8.314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$)

Mit $T_{\text{koal}} = 290 \text{ K}$ und $\delta_\nu = 2823 \text{ Hz}$ lässt sich unter Anwendung der Glg. II.6 eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen.

2. Freie Enthalpie (ΔG^0)

Die Populationen P_A und P_B der Xenon-Signale S_{T1} und S_{T2} dieses Systems sind abhängig von der Temperatur (vgl. Abb. II.26). Unterhalb einer Temperatur von etwa 280.1 K liegen P_A und P_B in unterschiedlichen Mengen vor. Aus dem Quotient der beiden Populationen (vgl. Glg. II.7) lässt sich die Gleichgewichtskonstante K und somit die freie Enthalpie ΔG^0 nach Glg. II.8 zwischen beiden Xenonpositionen (mit Hexamethylbenzol beladene und nicht beladene Silicageloberflächen) bestimmen. Die Konzentration von P_A und P_B erhält man durch Integration der entsprechenden Xenon-Signale (S_{T1} und S_{T2}).

$$K = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Glg. II.7}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{Glg. II.8}$$

K	Gleichgewichtskonstante
P_A, P_B	Konzentration der Population A (= S_{T1}) und B (= S_{T2})
R	allgemeine Gaskonstante ($8.314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$)
T	Temperatur in Kelvin

Mit abnehmender Temperatur beobachtet man eine Verschiebung der Signalintensität (vgl. Abb. II.26) zugunsten des S_{T2} -Signals (= P_B), welches beladenen Flächen auf dem Silicagel entspricht, bzw. einen Anstieg der Gleichgewichtskonstanten K .

Tab. II.9 faßt die entsprechenden Wertepaare $1/T$ und $\ln K$ zusammen, die aus den Xenon-Spektren (vgl. Abb. II.26) erhalten wurden.

Tab. II.9: Gleichgewichtskonstante K in Abhängigkeit der Temperatur T.

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K = P _A /P _B	ln K
282.2	0.003544	0.92 ₃	-0.08 ₀
280.1	0.003570	0.93 ₈	-0.06 ₄
275.0	0.003636	0.85 ₁	-0.16 ₁
271.9	0.003678	0.85 ₇	-0.15 ₄
269.8	0.003706	0.66 ₆	-0.40 ₆
264.7	0.003778	0.70 ₄	-0.35 ₁
259.6	0.003852	0.72 ₇	-0.31 ₉
257.5	0.003883	0.64 ₅	-0.43 ₉
249.3	0.004011	0.60 ₆	-0.50 ₁
239.0	0.004184	0.58 ₉	-0.52 ₉

A = S_{T1}, B = S_{T2}

Unterhalb einer Temperatur von 239 K findet eine Aufspaltung des S_{T1}-Signales statt, sodaß die Gleichgewichtskonstante K nicht mehr ermittelt werden kann.

Trägt man ln K gegen 1/T auf, erhält man eine Gerade aus deren Steigung ($-\Delta G^0/R$) man die freie Enthalpie ΔG^0 bestimmen (Abb. II.30) kann.

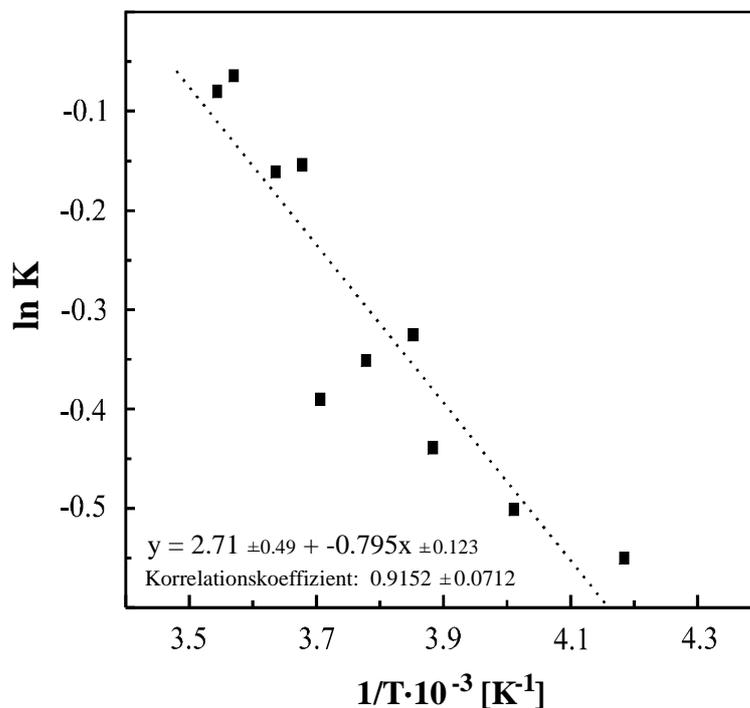


Abb. II.30: Auftragung von ln K gegen 1/T.

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine freie Enthalpie von $\Delta G^0 = 6.61 \pm 1.02 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die Fehlerabweichung etwa 15 % beträgt, verursacht durch das schwierige Bestimmen der Konzentration der Populationen bzw. der dadurch fehlerbehafteten Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K.

Zusammenfassung der ermittelten Parameter:

System:

- Silicagel 22/Hexamethylbenzol [2:1]
- Adsorbens nicht vorbehandelt
- Adsorptionstechnik: Aufschmelzen (IV)

Geschwindigkeitskonstante bei Koaleszenztemperatur

$$k_{\text{koal}} = 6267 \text{ s}^{-1}$$

Freie Aktivierungsenthalpie

$$\Delta G^\ddagger \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (bei } T_{\text{koal}} = 290 \text{ K und } \delta_{\text{v}} = 2823 \text{ Hz)}$$

Freie Enthalpie

$$\Delta G^0 = 6.61 \pm 1.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die erstmals für dieses System ermittelten bzw. abgeschätzten Parameter aus der Koaleszenz zweier adsorbierter Xenon-Tiefeldsignals (S_{T1} und S_{T2}) ergeben bezüglich ihrer Größenordnung sinnvolle Werte, vergleicht man diese mit Meßwerten anderer Systeme^[8, 104]. Der teilweise hohe Fehler der Parameter ($\Delta G^0 \approx 15 \%$) resultiert aus einer sehr starken Temperaturabhängigkeit dieses Systems gegenüber den kernresonanzspektroskopischen Parametern und einer geringen Empfindlichkeit des Systems. Dennoch läßt sich die *freie Aktivierungsenthalpie* mit $\Delta G^\ddagger \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus der Näherungsformel abschätzen. In Untersuchungen von Koaleszenzphänomenen des Xenons sollte jedoch zukünftig die lasergepulste Xenon-NMR-Spektroskopie^[96] ihren Einsatz finden, da man mit dieser Technik eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit dieser Systeme erreicht. Somit könnte für das vorliegende System (Silicagel 22/Hexamethylbenzol) insbesondere auch der Koaleszenzbereich zwischen einer Temperatur von etwa 280 bis 300 K genauer untersucht werden kann, was mit dem vorhandenen Spektrometer nicht möglich war.

II.3 Resümee

Neue Aspekte aus Xenon-NMR-Untersuchungen an nicht beladenen, beladenen und modifizierten Silicagelen

- Anhand einer Reihe von Tieftemperaturuntersuchungen an **nicht beladenen Silicagelen** mit unterschiedlichen Porengrößen konnten interessante Informationen gewonnen werden.

- Einen Anstieg der Geradensteigung, die aus dem Verlauf der chemischen Verschiebung im Temperaturintervall von 300 bis 179 K ermittelt wurde, konnte mit zunehmender mittlerer Porengröße des Silicagels beobachtet werden.
- Weiterhin wurde eine Abhängigkeit der mittleren Porengröße zur auftretenden Differenz der chemischen Verschiebung im untersuchten Temperaturbereich ermittelt.
- Die Linienbreite des Tieffeldsignals (S_{T1}) zeigte ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der mittleren Porengröße der untersuchten Silicagele. Von den untersuchten Silicagelen (22 bis 100 Å) beobachtete man mit abnehmender Temperatur den stärksten Rückgang in der Linienbreite des Tieffeldsignals bezüglich des Silicagels 100.
- Es wurde ein signifikanter **Einfluß der Korngröße** auf die chemische Verschiebung und der Linienbreite des Tieffeldsignals (S_{T1}) in einem Temperaturbereich von 300 bis 179 K für Silicagele nachgewiesen. Allerdings konnte mit den üblichen Modellen keine hinreichende Klärung dieses Sachverhaltes aufgezeigt werden. Hierzu sind weitere Messungen an Silicagelen notwendig deren paramagnetische Verunreinigungen genau bekannt sind oder vorher ermittelt werden können.
- Erstmalig wurden in dieser Arbeit eine Reihe von Xenon-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an mit Hexamethylbenzol (**1**) **beladenen Silicagelen** vorgestellt.
 - Die Variation des Adsorptivgehaltes zeigte eine Abhängigkeit der Signalintensität von Tieffeld- und Hochfeldsignal. Das NMR-Spektrum von **1** ergab ein Hochfeldsignal des Xenons bei $\delta = 0.0$ ppm.
 - Ein Vergleich von Xenon-NMR-Spektren dieses beladenen Silicagelsystems mit den entsprechenden ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren zeigte einen Zusammenhang zwischen dem Massengewichtsanteil an **1**, der Signalintensität der Xenon-NMR-Signale und der Signalintensität von kristalliner und adsorbierter Spezies aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren auf.
- **Tiefemperatur-Messungen** an beladenen und modifizierten Silicagelen.
 - Analog zu Untersuchungen von Pines et al.^[33 a-b] konnten auf Silicagel ebenfalls drei Xenon-NMR-Signale detektiert werden, einem freien Gassignal und zwei Tieffeldsignalen (S_{T1} und S_{T2}), denen Silicageldomänen mit und ohne organischem Adsorptiv zugeordnet werden konnten.
 - Es stellte sich heraus, daß das Auftreten des dritten NMR-Signals (Silicageldomänen mit organischem Adsorptiv, S_{T2}) abhängig von der Beladungsstärke und der angewendeten Adsorptionstechnik ist. Im Vergleich zu nicht beladenen Silicagelen beobachtete man bei der entsprechend beladenen Oberfläche ein sehr intensives freies Gassignal.
 - Modifizierte Silicagele wie LiChroprep RP8 und RP18 ergaben ein ähnlich intensives freies Gassignal. Erstaunlich in diesem Kontext war der Zusammen-

hang zwischen der Alkylkettenlänge und der Abnahme der Signalintensität des freien Gassignales in Abhängigkeit der Temperatur.

→ Abschließend wurden die unterschiedlichen Adsorbentien bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit in der chemischen Verschiebung und der Linienbreite verglichen, wobei sich signifikante Unterschiede zwischen nicht beladenen und beladenen oder modifizierten Silicagelen ergaben.

- Die aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ermittelbare **Adsorptionenthalpie** und **Verweilzeit** ergab mit zunehmender Porengröße der nicht behandelten Silicagele einen deutlichen Anstieg. Die Beladung des Silicagels mit **1** äußerte sich in einer Änderung der Adsorptionenthalpie und der Verweilzeit.
- Durch Tieftemperaturmessungen an mit **1** beladenem Silicagel 22 konnte erstmalig ein **Koaleszenzphänomen** der Xenon-Tieffeldsignale (S_{T_2} und S_{T_2}) an Silicagel beobachtet werden. Ein Koaleszenzphänomen auf mit **1** beladenem Silicagel 60 konnte dagegen im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden, so daß dies die Vermutung zuläßt, daß der Porengröße des Silicagels eine möglicherweise entscheidende Rolle bei der Beobachtung dieses Koaleszenzphänomens zukommt.

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Systems und der ungenügenden Anzahl der NMR-Messungen im Koaleszenzbereich, wurden die entsprechenden Aktivierungsparameter, die sich aus den Koaleszenzmessungen bestimmen ließen, abgeschätzt. Es konnte eine **freie Aktivierungsenthalpie** von $\Delta G^\ddagger \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt werden.

Kapitel III

Physisorptionsuntersuchungen an beladenen Silicagelen

III.1 Einführung

Bislang konzentrierten sich Physisorptionsstudien auf das Verhalten von gasförmigen und flüssigen Porenfüllungen des mesoporösen Systems. Die Auffüllung der Poren mit festem organischen Material ist bisher weitgehend unerforscht geblieben. Dabei läßt sich der Beladungsvorgang der Adsorbensoberfläche durch organisches Adsorptiv unter Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie direkt verfolgen. Über das Ausmaß der erreichbaren Homogenität lagen bisher nur wenige Studien vor. Aguilar-Parrilla et al.^[40] wiesen darauf hin, daß nach dem Aufziehen eines organischen Adsorptivs durch Verreibung Mikrokristallite auf der Adsorbensoberfläche entstehen, die die Poren des Silicagels teilweise blockieren könnten. Partikel von Mikrokristallite, die während der zur Verfügung stehenden relativ kurzen Zeit nicht durch die Oberflächendiffusion in das Porensystem gelangen. Aufgrund dieser Vermutung und der Tatsache, daß keine Daten über die tatsächlich beladene Oberfläche der Adsorbentien vorlagen, untersuchte Oepen^[8] derartig präparierte Systeme exemplarisch mit Hilfe von Stickstoff-Physisorptionsmessungen. Zum Einsatz kamen Phenanthren und 7-Ethoxy-4-methylcumarin als Adsorptive und nicht vorbehandeltes Silicagel 60 als Adsorbens. Durch eine Kombination der Methoden der Stickstoff-Physisorption und der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde an diesen Systemen nachgewiesen, daß durch die Adsorptionstechnik des Verreibens mit Hilfe des Mörsers keine homogene Verteilung des Adsorptivs auf dem Adsorbens erreicht werden kann^[8].

Der entscheidende Vorteil der Adsorptions-/Desorptionsporosimetrie gegenüber der Quecksilberporosimetrie liegt in der Meßmethodik an sich. Aufgrund der Oberflächenspannung zwischen dem Quecksilber und der Porenwand des Adsorbens muß der Einpreßvorgang des Quecksilbers in die Poren hinein unter sehr hohem Druck (einigen bar) durchgeführt werden. Dieser Druck auf die Porenwand verursacht eine Deformierung oder eine Schädigung der Pore. Minihan et al.^[105] diskutierten eine elastische Deformation der Silicagelstruktur während der Quecksilberkompression. Aus diesem Grund versucht man andere Flüssigkeiten einzusetzen^[106] oder wenn es die Fragestellung erlaubt die Adsorptions-/Desorptionsmethode zu bevorzugen. Die in dieser Arbeit zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche ausschließlich zur Anwendung gekommene Methode der Adsorption nach dem BET-Verfahren^[73] läßt das System Silicagel und Hexamethylbenzol (**1**) dagegen weitgehend unbeeinflußt.

Nach der in dieser Arbeit vorgenommenen Standardisierung der Adsorptionstechnik mit Hilfe der Kugelmühle, stellte sich erneut die Frage, inwiefern mit Hilfe dieses eingeführten Verfahrens eine verbesserte Homogenität des organischen Adsorptivs auf dem Adsorbens erreicht werden kann. Um eine möglichst hohe Transparenz und Vergleichbarkeit der Physisorptionsdaten mit Festkörper- und Xenon-NMR-spektroskopischen Ergebnissen zu erzielen, wurde daher **1** als organisches Adsorptiv ausgewählt. Durch die Variation des mittleren Porendurchmessers der Silicagele soll daneben der Aspekt des Einflusses der Porengröße auf die Adsorptionseffektivität erläutert werden. Das die Entwicklung der Porosimetrieverfahren aufgrund

ihrer enormen Bedeutung für technische Anwendungen bis heute noch nicht abgeschlossen ist, zeigen immer wieder neue Ansätze zur Bestimmung von Porengrößen und Porengeometrien, insbesondere auf dem Gebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie^[107].

III.2 Güteklassifizierung der Physisorptionsanlage

Der Aufbau der Physisorptionsanlage, mit der sämtliche Messungen durchgeführt wurden und die entsprechende Probenpräparation, wird im experimentellen Teil (Abs. 4.3.2) dieser Arbeit erläutert^[108]. Der Vorteil dieser Anlage liegt darin, daß die Gleichgewichtszeit beliebig lang gewählt werden kann, was insbesondere bei beladenen Silicagelen sehr wichtig ist. Konventionelle Physisorptionsanlagen werden von der Firma *Micromeritics*^[109] hergestellt und vertrieben. Ein weiterer Vorteil der eingesetzten Physisorptionsanlage ist die variable Einstellung der Evakuierungszeiten. Weiterhin ist streng darauf zu achten, daß für sämtliche Proben dieselben Meßbedingungen vorherrschen, um somit eine maximale Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Die Handhabung der BET-Meßapparatur wird im experimentellen Teil unter Abs. 4.3.2 und 4.4.4.2 beschrieben.

Im Vordergrund stand zunächst die Güteklassifizierung der BET-Anlage nach dem *BAM*-Zertifikat^[110]. Schon seit längerer Zeit gibt es „Oberflächenstandards“ die meist firmenintern zum Einsatz kamen, wobei oft mesoporöse Materialien verwendet wurden. Heute werden im allgemeinen Referenzmaterialien auf Vycorglas- und CPG-Basis oder spezielle Materialien der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin)* eingesetzt. Die vorliegenden Messungen wurden an der Referenzsubstanz Typ 150 (Al_2O_3) CRM BAM-PM-104, die von der *BAM* zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. In einer von der *BAM* initiierten Ringmessung, an der 25 namhafte Institute und Labore teilnahmen, diente diese Referenzsubstanz als Basis für die Beurteilung von Physisorptionsanlagen. Nach einem Vergleich der gewonnenen Meßdaten mit den aus der Ringmessung erhaltenen Werte kann eine Einschätzung der in dieser Arbeit verwendeten BET-Anlage vorgenommen werden. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde am Referenzmaterial eine Reihe von Physisorptionsmessungen durchgeführt. Ein weiterer oft vernachlässigter Aspekt ist die zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes^[111] notwendige Zeit. Am Modellsystem Silicagel und **1** soll dies erstmals vorgestellt werden.

Ergebnisse

Referenzmessungen

Die Physisorptionsmessungen wurden entsprechend nach der Vorschrift des Zertifikats der *BAM* durchgeführt^[110]. Entsprechend der Vorschrift wurde das Referenzmaterial unter Vakuum (0.1 Pascal) innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur von 250 °C erhitzt und anschließend für fünf Stunden bei dieser Temperatur belassen. Als Adsorptivgas diente Stickstoff. In Analogie zur *DIN Norm 66 134*^[112] wurde eine Gleichgewichtszeit von 20 min gewählt, um die Ergebnisse mit der Ringmessung vergleichen zu können. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche wurde analog zum Zertifikat für den Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls eine Fläche von $A_N = 0.162 \text{ nm}^2$ eingesetzt. Die Adsorptionsisotherme für eine Mehrschichtenadsorption lautet nach *Brunauer, Emmett und Teller (BET)*^[73]:

$$\frac{n_{\text{ads.}}}{n_m} = \frac{c (p_{\text{gg}} / p_o)}{(1 - (p_{\text{gg}} / p_o)) (1 + (c - 1) (p_{\text{gg}} / p_o))} \quad \text{Glg. III.1}$$

Das von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte Modell ist ein Multischicht-Adsorptionsmodell und kann als Erweiterung des von Langmuir entwickelten Monoschichtmodells aufgefaßt werden. Als zusätzliche Annahme kommt hinzu, daß eine Multischicht-Adsorption auftreten kann und die Adsorption in allen Schichten gleich wahrscheinlich ist.

Aus der entsprechend linearisierten Form der BET-Gleichung kann die spezifische Oberfläche und die Monoschichtkapazität eines Adsorbens ermittelt werden:

$$\frac{p}{n (p_o - p_{\text{gg}})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \cdot \frac{p_{\text{gg}}}{p_o} \quad \text{Glg. III.2}$$

Die Beziehung zwischen spezifischer Oberfläche (S_{BET}) und der Monoschichtkapazität (n_m) ergibt sich zu:

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot N_L \cdot A_M \quad \text{Glg. III.3}$$

Mit den einzelnen Größen:

S_{BET}	Spezifische Oberfläche des Adsorbens
n_m	Monoschichtkapazität
n_{ads}	Adsorbierte Stoffmenge
A_M	Platzbedarfs eines Adsorptivgasmoleküls
p_{gg}	Gleichgewichtsdruck
p_o	Sättigungsdampfdruck
c	Stoffabhängige Konstante
N_L	Loschmidtsche Zahl ($6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Eine entsprechende Vorgehensweise zur Auswertung der Adsorptionsisothermen ist im experimentellen Teil unter Abs. 4.6 aufgeführt. Das Ergebnis bezüglich der ermittelten spezifischen Oberflächen aus drei aufgenommenen Stickstoff-Isothermen zeigt Tab. III.1.

Tab. III.1: Referenzmessungen

Referenzmaterial <i>Typ 150 (Al₂O₃)</i> <i>CRM BAM-PM-104</i> S_{BET} [m ² /g]
78.8
79.4
78.1
Ø 78.8 ± 0.6 ₅

Für das Referenzsystem wurde eine durchschnittliche spezifische Oberfläche von $78.8 \pm 0.6_5$ m^2/g mit einer Fehlerabweichung von etwa rund 1 % ermittelt. Ein Vergleich der ermittelten durchschnittlichen spezifischen Oberfläche der Ringmessung mit 79.8 ± 0.9 m^2/g (Maximum: 86.3 ± 5.5 m^2/g , Minimum: 77.2 ± 0.5 m^2/g) ergab eine sehr gute Übereinstimmung, so daß man von einer hohen Güteklassifizierung dieser Physisorptionsanlage ausgehen kann. Aus diesem Grund können die Meßwerte dieser Apparatur in hohem Maße mit Meßwerten dieser Institute und Laboratorien, wie sie im *BAM*-Zertifikat aufgeführt sind, verglichen werden.

Reproduzierbarkeit

Grundlage einer Bewertung der Reproduzierbarkeit der Ermittlung der spezifischen Oberfläche war die Aufnahme von drei Isothermen des gleichen Adsorbens (Silicagel 60). Als Adsorptivgas diente Argon, da alle folgenden Untersuchungen mit diesem Adsorptivgas durchgeführt wurden. Um eine möglichst identische Situation mit beladenen Systemen herzustellen, behandelte man die Systeme thermisch nicht vor. Für alle Physisorptionsmessungen wurden hinsichtlich der Evakuierung dieselben Bedingungen gewählt, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen (siehe hierzu auch Abs. 4.6.1). Zur Untersuchung des Einflusses der mechanischen Vorbehandlung, wurden gemörsertes und nicht gemörsertes Silicagel gegenübergestellt. Tab. III.2 zeigt die Ergebnisse in Form der ermittelten spezifischen Oberflächen.

Tab. III.2: Gegenüberstellung der spezifischen Oberfläche von mechanisch vor-/ und nicht behandeltem Silicagel 60.

System: Silicagel 60	
mechan. nicht behandelt	mechan. vorbehandelt*
S_{BET} [m^2/g]	S_{BET} [m^2/g]
328	341
334	326
290	328
$\bar{\emptyset} 317.3 \pm 23.9$	$\bar{\emptyset} 331.7 \pm 8.1$

*System wurde 5 min lang gemörsert; Adsorptionstechnik Mörser (I).

Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen zeigt für das mechanisch nicht vorbehandelte System einen durchschnittlichen Wert von ungefähr 317 m^2/g mit einer relativen Fehlerabweichung von 7.5 %. Wird das System mechanisch vorbehandelt, so beobachtet man einen Anstieg der spezifischen Oberfläche um annähernd 5 % auf etwa 332 m^2/g . Bemerkenswert ist der Rückgang der Fehlerabweichung auf 2.4 %. Die Daten zeigen eine generell gute Reproduzierbarkeit der mit Hilfe dieser Meßapparatur erhaltenen spezifischen Oberflächen, wenn berücksichtigt wird, daß man im allgemeinen von einer 10 bis 20 % igen Fehlerabweichung bei Physisorptionsmessungen ausgeht^[48, 29 b].

Gleichgewichtseinstellungszeit

Nach der *DIN Norm 66134*^[112] wird für die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes im BET-Gültigkeitsbereich ($0.05 \leq (p_{\text{gg}}/p_0) \leq 0.30$, vgl. Abs. 4.6.2)^[73] eine Zeit von 20 min vorge-

schlagen. Dies gilt für Stickstoff-Adsorptionsmessungen, die bei industriellen Oberflächenbestimmungen der Argon-Adsorption vorgezogen werden, aufgrund der sehr viel schnelleren Gleichgewichtseinstellung des Adsorptivdruckes und der daraus resultierenden kürzeren Meßzeit. Da Stickstoffmoleküle ein Quadrupolmoment aufweisen, haben sich jedoch Physisorptionsmessungen mit Stickstoff als Adsorptiv insbesondere zur Bestimmung von Oberflächen polaren Charakters als nicht vorteilhaft erwiesen, da die Inertheit des Adsorptivs gegenüber der Oberfläche nicht mehr gewährleistet ist^[113]. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Silicagele in dieser Arbeit Argon als Adsorptiv verwendet. Dieser Umstand zeigt schon die Notwendigkeit der Untersuchungen der Gleichgewichtseinstellungszeit, da vor allem auch keine Messungen über den Einfluß des Beladungsgrades an organischer Substanz auf diese Zeit vorlagen. Abb. III.1 zeigt die Abhängigkeit der Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes in diesem System notwendig ist, vom Beladungsgrad des Silicagels mit Hexamethylbenzol (1).

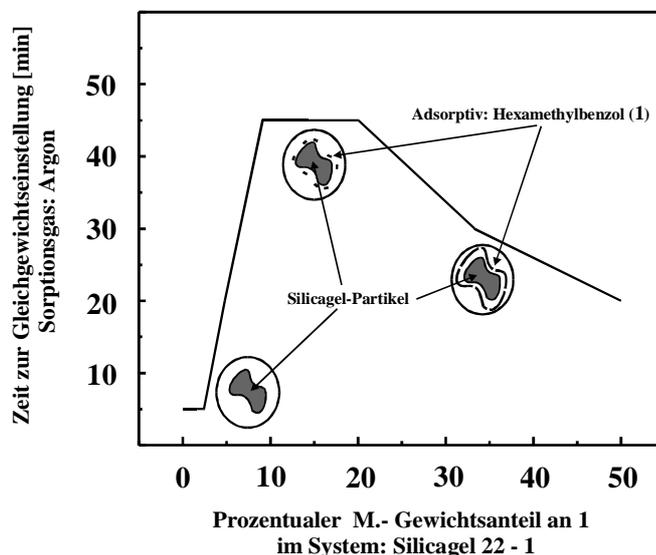


Abb. III.1: Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellungszeit vom Massengew.anteil an organischem Adsorptiv (1).

Insbesondere bis etwa einem Massengewichtsanteil von 10 % an **1** beobachtet man einen deutlichen Anstieg der zur Einstellung des Gleichgewichtes notwendigen Zeit. Die zunehmende Heterogenität und das Blockieren der Poreneingänge mit organischem Adsorptiv (wie schematisch in Abb. III.1 angedeutet) führt zu diesem deutlichen Anstieg. Nach dem Durchlaufen eines Plateaus nimmt die Gleichgewichtszeit anschließend wieder deutlich ab. Dies ist eine Folge der Überbeladung der Silicageloberfläche mit organischer Substanz, was mit einem vollständigen Auffüllen oder Blockieren der Poren und somit einer Abnahme der Heterogenität des Systems gleichzusetzen ist.

Festzuhalten bleibt, daß die Beladung des Silicagels mit organischer Substanz einen erheblichen Einfluß auf die Zeit ausübt, die notwendig ist, damit sich das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und adsorbierter Argon-Spezies optimal einstellen kann. Demnach reicht es keinesfalls aus, eine standardisierte Gleichgewichtseinstellungszeit zu verwenden. Statt dessen muß diese der durch den Beladungsvorgang bewirkten Veränderung der Oberfläche angepaßt werden. Diese Aspekte wurden in den nachfolgenden Untersuchungen berücksichtigt.

III.3 Schmelzpunkteinfluß des organischen Adsorptivs auf die spezifische Oberfläche von beladenen Silicagelen

Ein Parameter, der das Ausmaß der Adsorption in erheblichem Maße beeinflusst, ist der Schmelzpunkt des organischen Adsorptivs. Je geringer der Schmelzpunkt des organischen Adsorptivs ist, desto besser läßt sich die Substanz durch Adsorption mechanischer Art auf der Silicageloberfläche verteilen. In Abs. I.4.8 konnte durch Festkörper-NMR-Messungen belegt werden, daß der Anstieg des Adsorptivschmelzpunktes mit einem erheblichen Verlust an kernresonanzspektroskopischer Auflösbarkeit der Spektren einhergeht. Oberhalb einem Schmelzpunktbereich von etwa 160 bis 200 °C konnten auf Silicagel adsorbierte organische Verbindungen kernresonanzspektroskopisch nicht mehr aufgelöst werden und entsprachen mehr und mehr denen der NMR-Spektren des jeweiligen Festkörpers. Dieser nachgewiesene Einfluß des Adsorptivschmelzpunktes sollte sich auch in einer Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche dieser Systeme widerspiegeln. In diesem Abschnitt werden die kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse erstmals mit denen aus Physisorptionsmessungen kombiniert.

Ergebnisse

In Abb. III.2 ist die spezifische Oberfläche, die jeweils nach dem Beladungsvorgang ermittelt wurde, in Abhängigkeit vom Adsorptivschmelzpunkt des jeweiligen organischen Adsorptivs aufgetragen. Die im Anhang befindliche Tab. A.24 dokumentiert die entsprechenden Werte.

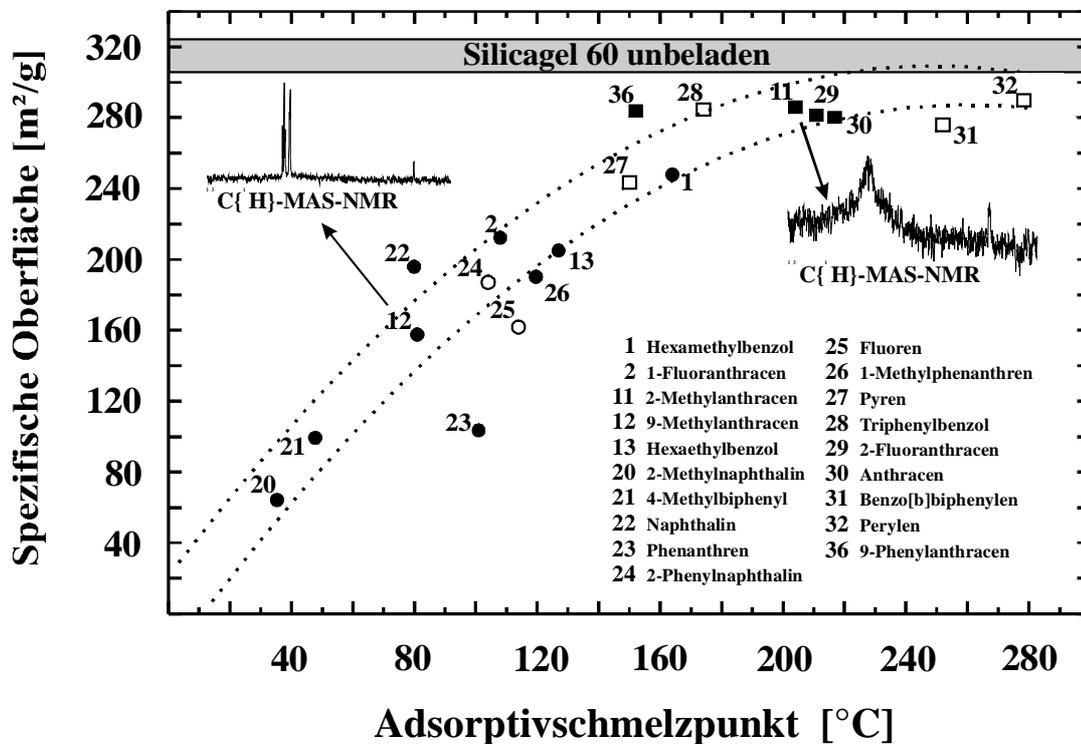


Abb. III.2: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche beladener Silicagele vom Adsorptivschmelzpunkt. System: Silicagel 60:Adsorptiv [2:1], Adsorptionstechnik II.

- gut aufgelöstes NMR-Spektrum, ○ nicht gemessen, ∞ kein aufgelöstes NMR-Spektrum, nicht gemessen

Um zu verhindern, daß die Molekülgröße des Adsorptivs in den Bereich des mittleren Porendurchmessers des Silicagels hineinreicht und dadurch einen Einfluß auf die NMR-spektroskopische Auflösbarkeit ausüben kann, wurde Silicagel 60 verwendet. Ein Vergleich der aus Physisorptionsmessungen erhaltenen spezifischen Oberfläche mit denen der aus Festkörper-NMR-Messungen ermittelten kernresonanzspektroskopischen Auflösbarkeit der auf Silicagel adsorbierten Adsorptive, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider physikalischer Methoden. Ein zunehmender Adsorptivschmelzpunkt äußert sich in einem annähernd exponentiellen Anstieg der spezifischen Oberfläche des beladenen Silicagels 60. Die spezifische Oberfläche strebt einem Grenzwert entgegen, der durch die maximale spezifische Oberfläche von etwa 320 m²/g des nicht beladenen Silicagels 60 festgelegt ist. Ab etwa dem Schmelzbereich 160 bis 200 °C beobachtet man keinen weiteren Anstieg der spezifischen Oberfläche mehr. Hochschmelzende organische Adsorptive beeinflussen demnach durch den Beladungsvorgang die spezifische Oberfläche des Silicagels kaum noch. Zieht man nun kernresonanzspektroskopische Untersuchungen heran, so lassen sich die Schmelzpunkte in zwei Bereiche einteilen. Die Symbolik in Abb. III.2 ist so zu verstehen, daß ausgefüllte Rechtecke nicht aufgelöste und ausgefüllte Kreise gut aufgelöste ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektrum symbolisieren. Hieraus ergibt sich, das organische Adsorptive mit einem Schmelzpunkt unterhalb eines Bereiches von etwa 160 bis 200 °C, jeweils gut aufgelöste Festkörper-NMR-Spektren ergeben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. I kann daher ein wichtiger Zusammenhang zwischen

- einem niedrigen Adsorptivschmelzpunkt,
- einer guten kernresonanzspektroskopischen Auflösbarkeit,
- einer niedrigeren spezifischen Oberfläche

hergestellt werden. Das organische Adsorptiv liegt in diesem Schmelzbereich überwiegend als adsorbierte Spezies auf dem Silicagel vor und verringert die spezifische Oberfläche mit sinkendem Schmelzpunkt in zunehmenden Maße.

Die dazugehörigen ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren sind in Abs. I.4.8 unter Abb. I.43 illustriert. Hochschmelzende organische Adsorptive, die kaum eine Verringerung der spezifischen Oberfläche bewirken, zeigen unter denselben Bedingungen kein auflösbares Festkörper-NMR-Spektrum. Diese NMR-Spektren entsprechen denen der kristallinen Spezies. Zur Verdeutlichung des Effektes wurden die ¹³C{¹H}-MAS-NMR-Spektren von 9-Methylantracen (**12**) und 2-Methylantracen (**11**) in Abb. III.2 mit eingefügt. Obwohl beide Adsorptive bezüglich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, zeigt sich hier der Effekt in besonders beachtlicher Weise. Beide Adsorptive unterscheiden sich hinsichtlich ihres Schmelzpunktes durch eine Differenz von etwa 124 °C sehr deutlich. Die spezifische Oberfläche des auf Silicagel 60 aufgetragenen („adsorbierten“) Adsorptivs **11**, das gegenüber **12** den mit 204 bis 206 °C höheren Schmelzpunkt aufweist, zeigt mit 286 m²/g einen deutlichen Anstieg gegenüber **12** mit 158 m²/g auf. Die sehr viel größere spezifische Oberfläche des Systems Silicagel 60/**11** deutet darauf hin, daß das Adsorptiv weitgehend kristallin im System vorliegt und somit nicht oder nur in einem sehr geringen Maße zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche beitragen kann. Kristallines Material von organischen Adsorptiven mit hohen Schmelzpunkten oberhalb eines Bereiches von etwa 160 bis 200 °C verschließen demnach die Porengänge nicht in dem Ausmaß wie es vermutet wurde (vgl. Abb. III.3.c-d). Die

nur geringfügige Abnahme der spezifischen Oberfläche unterstützt diese Aussage. Anders stellt sich die Situation bei Adsorptiven mit geringeren Schmelzpunkten dar. Der deutliche Rückgang der spezifischen Oberfläche ist ein Indiz dafür, daß adsorbiertes Material in die Poren gelangt und dies zu einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche (vgl. Abb. III.3.a) bis hin zu einem Verschuß der Pore führt (vgl. Abb. III.3.b). Weiterhin könnte unter dem Einfluß der adsorbierten Spezies kristallines Material in oder vor die Pore mitgeführt werden und den Poreneingang blockieren, so daß die Pore für das Adsorptivgas Argon nicht mehr zugänglich ist. Mit Hilfe der schematischen Darstellung in Abb. III.3.a-d werden einige der Aspekte grafisch dokumentiert. Die Schematisierung der Poren des Silicagels trifft insbesondere auf die Form und Oberfläche zu. Die an sich *rauhe* Oberfläche des Silicagels erfährt jedoch durch den Beladungsvorgang des organischen Adsorptivs eine Glättung.

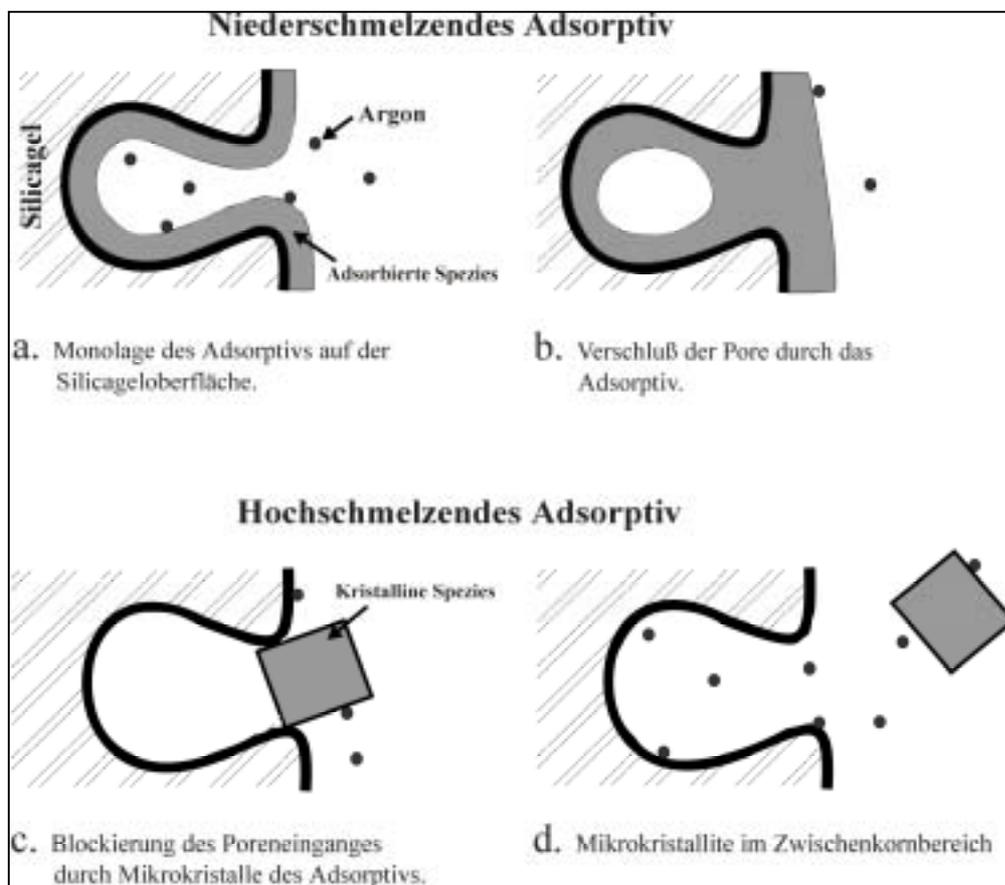


Abb. III.3.a-d: Schematische Darstellung des Systems Silicagel - organisches Adsorptiv - Argon. Poren stark vereinfacht dargestellt.

III.4 Einfluß der Temperierung

Eine beachtliche Abhängigkeit des Verhältnisses an kristalliner und adsorbierter Spezies von der Temperatur, wurde in Abs. I.4.3 aufgezeigt. Dies sollte sich auch auf die spezifische Oberfläche des beladenen Silicagels auswirken, wenn das System eine zeitlang im Schmelzbereich des organischen Adsorptivs getempert wird. Für diese Untersuchungen wurde wieder das System Silicagel 60/1 bevorzugt. Zu beachten gilt es, daß die Adsorption der organischen Substanz auf dem Silicagel mit dem Verfahren des Mörserns durchgeführt wurde, so daß im

Gegensatz zu anderen Adsorptionsverfahren ein allgemein höherer Anteil an kristalliner Spezies des organischen Adsorptivs auf dem Silicagel vorliegt. Ein Vergleich der Adsorptionstechniken mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie belegte dies in Abschnitt I.3.

Ergebnisse

Das nicht getemperte System (Silicagel 60 : **1** [6:1]) weist eine spezifische Oberfläche von 248 m²/g auf (vgl. Abb. III.13; 6:1 entspricht einem Massengewichtsanteil von etwa 14 % an **1**). Anschließend wurde dieselbe Probe 15 bzw. 38 Stunden bei 160 °C (Schmelzbereich von **1**) getempert und wiederum die spezifische Oberfläche des Systems bestimmt. In der Tab. III.3 sind die entsprechenden Meßwerte der spezifischen Oberfläche aufgelistet.

Tab. III.3: Einfluß von Temperierungsbedingungen auf die spezifische Oberfläche, Adsorptionstechnik: Mörser (I).

System: Silicagel 60 + 1 M.Gew.: 6:1	
Temperierungsbedingungen	Spez. Oberfläche (S_{BET}) [m ² /g]
Nicht getempert	248
+ 15 h getempert bei 160 °C	205
+ 38 h getempert bei 160 °C	127

Mit zunehmender Temperierungszeit fällt eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche des beladenen Silicagels (vgl. Abb. III.4) auf. Während der im Vergleich zum zeitlich kurzen mechanischen Adsorptionsprozeß des Mörsers ($t = 5$ Minuten) langen Temperierung der Probe ($t = 15$ bzw. 38 Stunden) wird das organische Adsorptiv auf dem Silicagel 60 vollständig aufgeschmolzen, so daß weiteres organisches Material in oder vor die Poren des Silicagels gelangen kann. Das durch den Aufschmelzprozeß bedingte weitere Auffüllen der Poren (vgl. Abb. III.3.a) bzw. Verschließen des Poreneinganges mit organischem Adsorptiv (vgl. Abb. III.3.b), führt zu einer weiteren Abnahme der dem Adsorptiv Argon zugänglichen spezifischen Oberfläche des Silicagels.

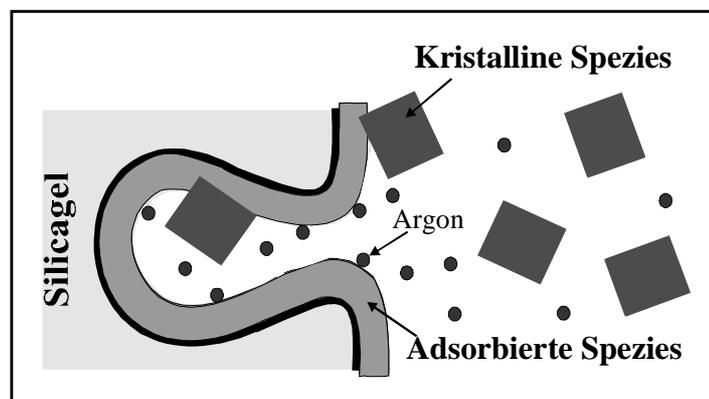


Abb. III.4: Schematische Darstellung des mit **1** beladenen Systems Silicagel - organisches Adsorptiv - Argon. Pore stark vereinfacht dargestellt.

Die Untersuchungen zeigten, daß Temperierungsvorgänge von beladenen Adsorbentien im Bereich des Schmelzpunktes des Adsorptivs zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche führen. Hierzu sollten weitere Parameter, wie die Abhängigkeit des mittleren Poren­durchmessers etc. insbesondere in Kombination mit Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen studiert werden.

Es stellt sich nun die Frage, ab welchem Massengewichtsanteil im System Silicagel/1 man die kristalline Spezies neben der adsorbierten Spezies erstmals detektieren kann. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt aufgegriffen, indem eine Untersuchung der Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massengewichtsanteil an organischem Adsorptiv vorgenommen werden soll. Die Physisorptionsmessungen erfolgten am System Silicagel und 1 als organisches Adsorptiv, um die Ergebnisse mit vorangegangenen Resultaten vergleichen und interpretieren zu können.

III.5 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massengewichtsanteil an organischem Adsorptiv

Um ein sehr viel genaueres Bild über die Situation nach der mechanischen Beladung des Silicagels mit einem organischen Adsorptiv zu erhalten, war es von äußerst wichtigem Interesse, die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massengewichtsanteil an 1 mit Hilfe von BET-Physisorptionsmessungen zu untersuchen. Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt wurde, existierten bisher nur Untersuchungen an Systemen wie Phenanthren/Silicagel 60 und 7-Ethoxy-2-methylcumarin/Silicagel 60^[8]. Hierbei stand die Adsorptionstechnik des Mörsers (I) im Vordergrund. Die Ergebnisse der Messungen von Stickstoff-Adsorptionsisothermen zeigten, daß die spezifische Oberfläche mit zunehmender Beladung des Adsorptivs unregelmäßig abnahm (vgl. Abb. III.5).

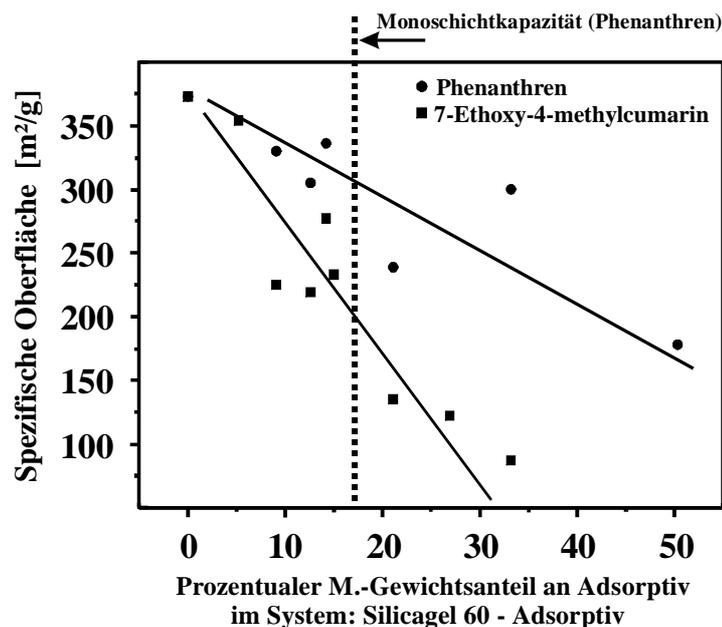


Abb. III.5: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massengewichtsanteil an Adsorptiv im System Silicagel - Adsorptiv, Adsorptionstechnik Mörser (Abbildung nach Oepen^[8]).

Ausgehend vom Flächenbedarf eines Phenanthrenmoleküls^[114] wurde für eine monomolekulare Bedeckung des Phenanthrens auf Silicagel 60, das eine spezifische Oberfläche von 370 m²/g aufwies, etwa ein Massengewichtsanteil von 17 % errechnet^[115]. Da entsprechend der Abb. III.5 die spezifische Oberfläche auch über eine Monoschichtkapazität von 17 % hinaus noch weiter stark abnahm, wurde hieraus gefolgert, daß das organische Material nicht homogen verteilt ist, sondern in einem hohen Maße kristallines Material auf der Silicageloberfläche vorliegt^[114]. Desorptionmessungen und die aus dem Beladungsvorgang bewirkte Änderung der Verteilung des Porenvolumens interpretierten Ergebnisse bestätigten die Resultate^[8]. Die Anwesenheit des kristallinen Bulkmaterials ist ein Indikator für die heterogene Verteilung des organischen Adsorptivs auf der Silicageloberfläche, dessen Ursache u.a. in der Adsorptionstechnik des Mörsers zu suchen ist. Die von Oepen^[8] und Aguilar-Parilla et al.^[40] gefundenen und postulierten Ergebnisse bezogen sich auf das Adsorptionsverfahren des Mörsers. Daher war es von enormen Interesse, diese Messungen auf die in dieser Arbeit eingeführten „trockenen“ Adsorptionstechnik des Kugelmahlens auszudehnen. Dieser Abschnitt stellt die Ergebnisse der Untersuchungen vor. Als System diente wiederum Silicagel als Adsorbens mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern und Hexamethylbenzol (**1**) als organisches Adsorptiv.

Die Monoschichtkapazität stellt eine sinnvolle Größe zur Beurteilung der erreichbaren Homogenität durch Verteilung des organischen Adsorptivs auf dem Silicagel dar^[8]. Sie läßt sich aus der linearisierten Form der BET-Gleichung (Glg. III.3) ermitteln.

Der Platzbedarf (A_{HMB}) eines Moleküls **1** errechnet sich aus dem Durchmesser (d)

$$A_{\text{HMB}} = \pi \cdot \frac{1}{4} \cdot d_{\text{HMB}}^2 \quad \text{Glg. III.4}$$

mit

$$d_{\text{HMB}} = 10.1 \text{ \AA} \text{ bzw. } 1.09 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{zu } A_{\text{HMB}} = 0.801 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2.$$

Der Durchmesser eines Hexamethylbenzolmoleküls (d_{HMB}) mit 10.1 Å wurde aus Standardbindungslängen und den van-der-Waals-Radien kalkuliert^[45]. Da die spezifische Oberfläche des Adsorbens bekannt ist, kann mit Glg. III.5

$$n_{\text{m(HMB)}} = \frac{S_{\text{BET}}}{N_{\text{L}} A_{\text{HMB}}} \quad \text{Glg. III.5}$$

die theoretische Monoschichtkapazität von **1** ermittelt werden. Die berechneten theoretischen Monoschichtkapazitäten der entsprechenden Silicagele werden denen, der aus den Physisorptions- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestimmten Monoschichtkapazitäten, im letzten Abs. III.6 gegenübergestellt.

Ergebnisse

Abb. III.6 zeigt den Verlauf der spezifischen Oberfläche von Silicagel 60, das unter Anwendung der Adsorptionstechnik der Kugelmühle (II) mit **1** beladen wurde, in Abhängigkeit des prozentualen Massengewichtsanteils von **1** im System Silicagel 60/1.

Ein zunehmender Anteil von **1** führt zu einem starken annähernd linearen Abfall der spezifischen Oberfläche des Silicagels 60. Im Verlauf der Geraden wird bei etwa einem 10 % igen Massengewichtsanteil ein Knick beobachtet. Dies entspricht der Monoschichtkapazität des Silicagels 60 bezogen auf das organische Adsorptiv **1**. Für Mischungen oberhalb einem 10 % igen Massengewichtsanteil an **1** bleibt die spezifische Oberfläche des Silicagels 60 von etwa 250 m²/g annähernd konstant. Im Vergleich zur Adsorptionstechnik des Mörsers ist der kontinuierliche Abfall der spezifischen Oberfläche signifikant. Nach dem Erreichen eines charakteristischen Punktes, der der Monoschichtkapazität des Silicagels entsprechen könnte, wird kein weiterer Abfall der spezifischen Oberfläche mehr verzeichnet. Diese Feststellung spricht dafür, daß eine relativ homogene Verteilung des organischen Adsorptivs auf dem Silicagel 60 mit Hilfe der Adsorptionstechnik der Kugelmühle möglich ist. Bemerkenswert ist die immer noch relativ hohe spezifische Oberfläche bei einem Massengewichtsanteil an **1** von 33, 50 oder 60 %, obwohl man sich oberhalb der Monoschichtkapazität befindet.

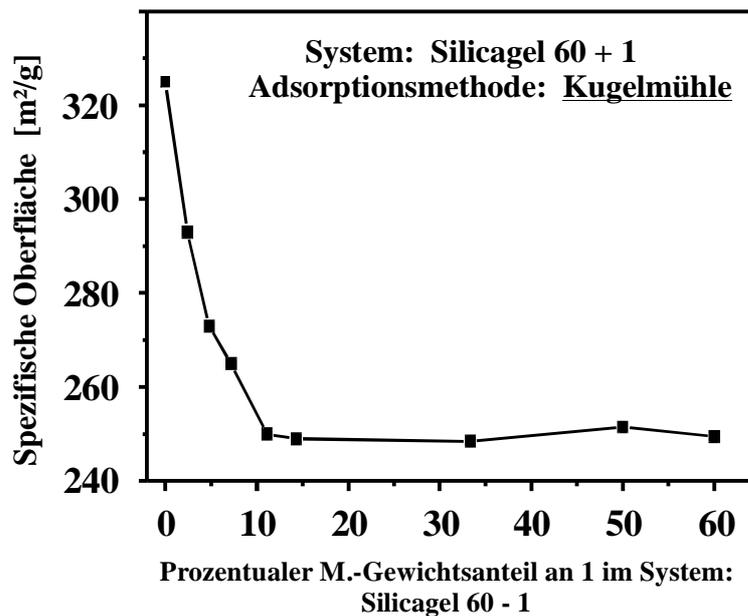


Abb. III.6: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels 60 vom Massengewichtsanteil an **1** im System Silicagel 60/1.

Bevor diese interessante Beobachtung näher diskutiert werden wird, sollen die Untersuchungen auf Silicagele mit kleineren und größeren mittleren Porendurchmessern erweitert werden.

Die Ergebnisse, die starke Unterschiede in der spezifischen Oberfläche der Silicagele nach dem Beladungsvorgang untereinander zeigen, sind in Abb. III.7 zusammenfassend dargestellt.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Silicagels 22. In diesem Fall nimmt die spezifische Oberfläche um 98 % von 525 auf 10 m²/g ab, so daß die Silicageloberfläche und die Poren annähernd vollständig mit organischem Material beladen sind.

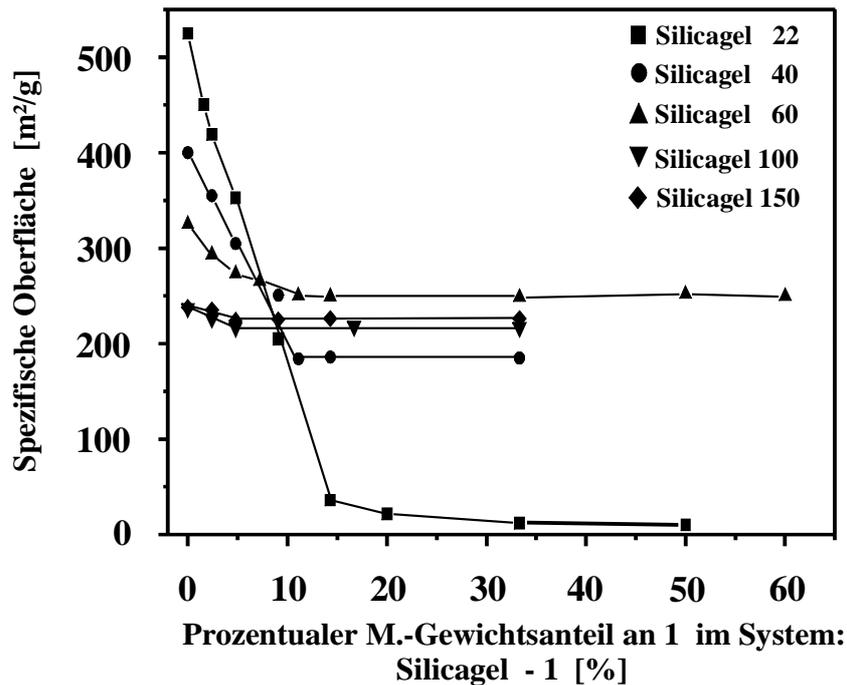


Abb. III.7: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels vom Massen- gewichtsanteil an Hexamethylbenzol (1) im System Silicagel/1, Ad- sorptionstechnik Kugelmühle.

Das Erreichen des Knickes in der abfallenden Gerade stimmt sehr gut mit der Monoschichtkapazität überein. Ein Vergleich zwischen theoretischer und experimentell ermittelter Monoschichtkapazität wird in der Tab. III.6 diskutiert. Mit zunehmendem mittleren Porendurchmesser der Silicagele nimmt die prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche bis hin zur Monoschichtkapazität ab, die der minimalen spezifischen Oberfläche des Silicagels entspricht. Für Silicagele größeren mittleren Porendurchmessers wird ein Rückgang der spezifischen Oberflächen von 54 % und 23 % für Silicagel 40 und 60, beziehungsweise von 8 % und 5.5 % für Silicagel 100 und 150 beobachtet. In der Tab. A.25 (Anhang) sind alle ermittelten Meßdaten zusammengefaßt.

Trägt man die prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche beim Erreichen der Monoschichtkapazität eines jeden Silicagels in Abhängigkeit des jeweiligen mittleren Porendurchmessers auf, so ergibt sich ein exponentieller Verlauf (vgl. Abb. III.8). Die stärkste Änderung der spezifischen Oberfläche beobachtet man im Bereich der mittleren Porendurchmesser von 22 bis 100 Å, was in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen steht (vgl. Abs. I.4.5 und Abs. I.5.1). Oberhalb einem mittleren Porendurchmesser von 100 Å nähert sich die Funktion einem Grenzwert an und es wird durch den Beladungsvorgang kaum noch eine Änderung der spezifischen Oberfläche registriert. Aufgrunddessen, daß für Silicagel 150 vom Hersteller kein Porenvolumen angegeben worden war, wurde dieser Wert in der folgenden Abbildung nicht berücksichtigt. Weitere Untersuchungen an Silicagelen größeren mittleren Porendurchmessers sind nicht sinnvoll, da die Abnahme der spezifischen Oberfläche im Bereich der Fehlergrenze von BET-Messungen liegt.

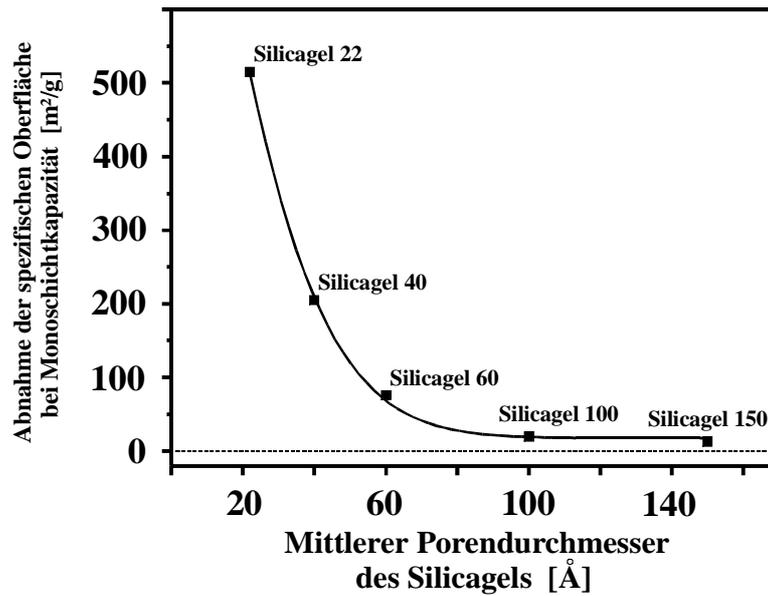


Abb. III.8: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (prozentuale Abnahme bis zur Monoschichtkapazität) vom mittleren Porendurchmesser des Silicagels.

Ein weiterer Parameter, der neben dem des mittleren Porendurchmessers charakteristisch für Silicagele ist, ist das zur Verfügung stehende Porenvolumen. Trägt man das Porenvolumen der einzelnen Silicagele in Abhängigkeit der prozentualen Abnahme der spezifischen Oberfläche bei Erreichen der Monoschichtkapazität auf (vgl. Abb. III.9), so erhält man einen ähnlichen exponentiellen Verlauf der Kurve (vgl. Abb. III.8 und III.9).

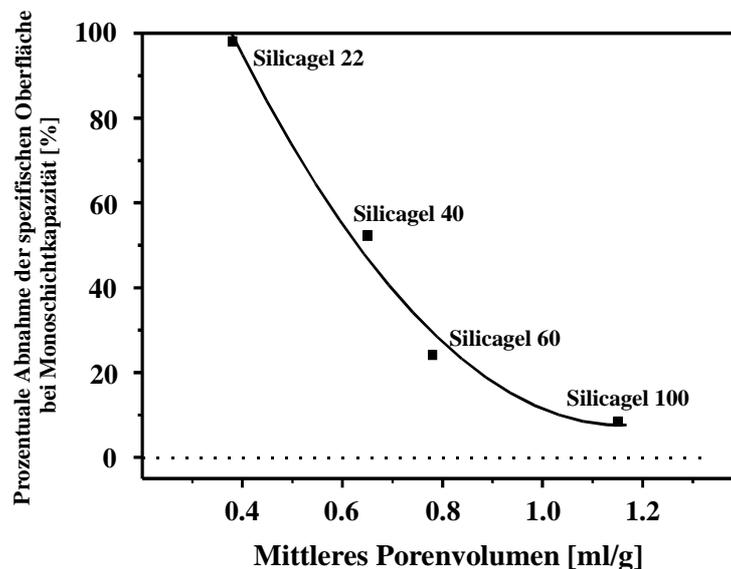


Abb. III.9: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (prozentuale Abnahme bis zur Monoschichtkapazität) vom Porenvolumen des Silicagels.

Die durch den Beladungsvorgang bedingte prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche des Silicagels zeigt hinsichtlich des mittleren Porendurchmessers und des Porenvolumens eine exponentielle Abhängigkeit, so daß der Rückgang der spezifischen Oberfläche des Silicagels als eine Folge dieser Parameter interpretiert werden kann.

Auffällig ist die große Restoberfläche, die bei einer vollständigen Bedeckung (Monoschichtkapazität) von Silicagelen mit **1** insbesondere bei Porendurchmesser größer als 22 Å beobachtet wird. Hierbei steigt die restliche spezifische Oberfläche mit zunehmender Porengröße von 10 m²/g für Silicagel 22 über 185 m²/g (Silicagel 40) bis etwa durchschnittlich 220 m²/g für Silicagel 60, 100 und 150 an. Die in der Tab. III.4 aufgeführte prozentuale Abnahme der Porenfläche bei Bedeckung des Silicagels mit einer Monoschicht von **1** macht deutlich, warum die Restoberfläche ansteigt. In Abb. III.10 ist dieser Sachverhalt schematisch illustriert.

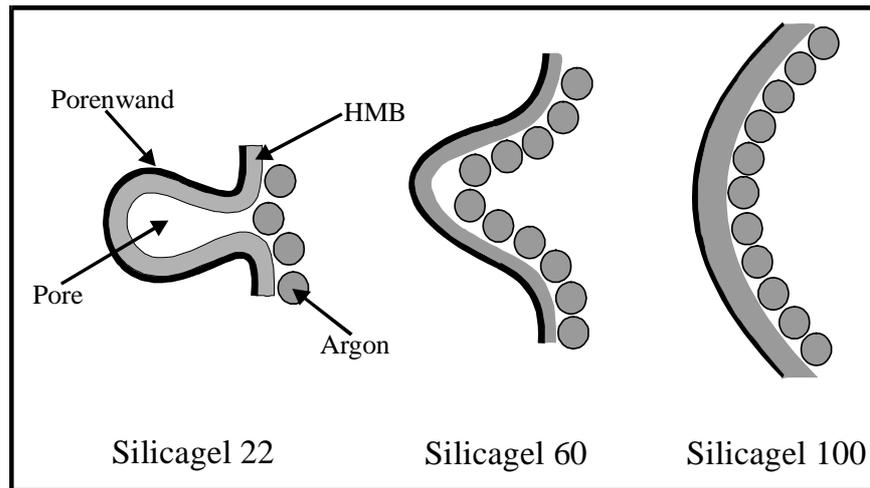


Abb. III.10: Schematische Darstellung einer idealen Beladung der Silicagelpore mit einer Monoschicht von **1**.

Der Kreisumfang (U_{pore}) und die zur Verfügung stehende Fläche (A_{pore}) kann mit

$$U_{\text{pore}} = \pi \cdot d_{\text{pore}} \quad \text{Glg. III.6}$$

$$A_{\text{pore}} = \pi/4 \cdot d_{\text{pore}}^2 \quad \text{Glg. III.7}$$

ermittelt werden. Die Schichtdicke einer Monoschicht mit 2.2 Å wurde aus Standardbindungs-längen und van-der-Waals-Radien kalkuliert^[45].

Tab. III.4: Vergleich von nicht beladenen und beladenen Silicagelen unterschiedlichen mittleren Porendurchmessers hinsichtlich ihres Porenumfanges und -fläche.

Silicagel nicht beladen			Silicagel beladen mit 1 [Monoschicht*]				
Silicagel Ød [nm]	Poren- umfang U_{pore} [nm]	Poren- fläche A_{pore} [nm ²]	Silicagel Ød [nm]	Poren- umfang U_{pore} [nm]	Poren- fläche A_{pore} [nm ²]	% Abnahme berechnet*	% Abnahme beob.*'
2.2	6.9	3.8	1.7 ₆	5.5	2.4	36.8	98.1
4.0	12.6	12.6	3.5 ₆	11.2	9.9 ₅	21.0	53.8
6.0	18.9	28.3	5.5 ₆	17.5	24.3	14.1	23.1
10.0	31.4	78.5	9.5 ₆	30.0	71.8	8.5	8.4
15.0	47.1	176.7	14.5 ₆	45.7	166.5	5.8	5.5

* Schichtdicke **1**: 2.2 Å, * bezogen auf die Porenfläche, ' aus der beobachteten Abnahme der spez. Oberfläche.

Die Physisorptionsmessungen ergeben für Silicagel 22 bei Ausbildung einer Monoschicht von 1 eine maximale prozentuale Abnahme der Porenfläche im Vergleich zu Silicagelen größeren Porendurchmessers. Dabei nimmt die Differenz zwischen berechneter und experimentell beobachteter Abnahme der Porenflächen mit zunehmendem Porendurchmesser ab. Ab dem Silicagel 100 entspricht der berechnete Wert ungefähr dem des beobachteten Wertes aus den Physisorptionsmessungen. Im Gegensatz zum beladenen Silicagel 22, bei der die dem Argon zugängliche Fläche bzw. Porenöffnung langsam in den Bereich des Durchmessers der Argon Atome von annähernd $3.6 \text{ \AA}^{[116]}$ reicht, ist bei großporigen Silicagelen die beladene Fläche des Silicagels für das Argon weiterhin ungestört zugänglich. Die hohe Differenz zwischen berechneter und beobachteter Abnahme der Porenfläche ist sehr beachtlich und ein Indiz dafür, daß das Adsorptiv die Poreneingänge vor allem des Silicagels 22 derart verengt, daß die Poren für Argon-Moleküle nicht mehr frei zugänglich sind. Die Form der Poren kann hierbei in den Adsorbentien sehr unterschiedlich sein (vgl. Abb. III.11).

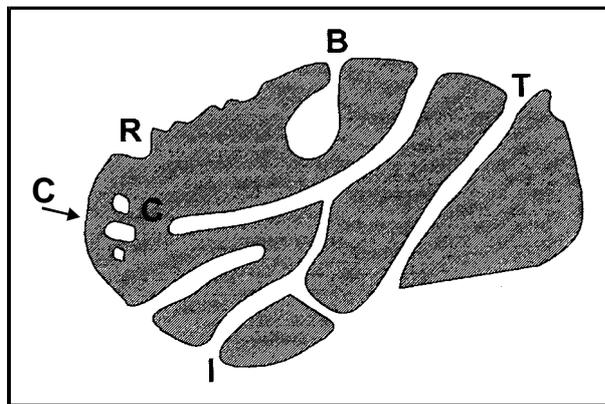


Abb. III.11: Schematische Darstellung verschiedener Porenarten^[117].

C: geschlossene Poren, R: Oberflächenrauigkeit, B: Tintenfaßporen, T: durchgehende Poren, I: Poren die andere Poren miteinander verbinden.

Oft ist es schwierig zwischen einer Oberflächenrauigkeit (R) und einer Pore wie B zu unterscheiden. Eine einfache Konvention beschreibt einen Festkörper nur dann als porös, wenn die Oberflächenunregelmäßigkeiten tiefer sind als sie breit sind^[117]. Vorallem die Öffnung der Poren (D_1) nach außen kann gegenüber dem Porendurchmesser (D_2) verengt sein. Derartige Poren werden Tintenfaßporen genannt^[118,119], wie in Abb. III.12 schematisch dargestellt.

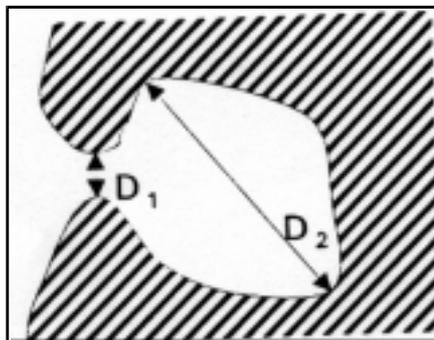


Abb. III.12: Schematische Darstellung einer Tintenfaßpore^[118,119].

D_1 : Durchmesser der Porenöffnung, D_2 : Durchmesser des Porenvolumens.

III.6 Gegenüberstellung zweier physikalischer Meßmethoden: BET-Physisorption und Festkörper-NMR-Spektroskopie

In den bisherigen Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen und Physisorptionsuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Beladungsvorgang eines Silicagels mit festem organischen Adsorptiv direkt verfolgt werden kann. Wie erläutert wurde, müssen für diese Verfolgungsweise allerdings bestimmte Voraussetzungen erfüllt werden, wie die Wahl der Adsorptionstechnik und des Adsorptivs. Dieser Abschnitt geht der Frage nach, inwiefern sich beide physikalischen Meßmethoden unter dem Gesichtspunkt des Beladungsvorganges eines Silicagels kombinieren lassen. Das sich insbesondere das System Silicagel und Hexamethylbenzol (**1**) für diese Studien eignet, wurde in dieser Arbeit anhand einer Vielzahl von Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen erläutert. Mit zunehmendem Beladungsgrad des Silicagels durch **1** wurde ein Anstieg der kristallinen Spezies (**1**) beobachtet. Der Punkt, an dem die Oberfläche des Silicagels vollständig beladen ist, äußerte sich darin, daß das NMR-Signal der adsorbierten Spezies nicht mehr detektiert werden konnte. Ob dieser Punkt mit der berechneten oder der aus den Physisorptionsmessungen experimentell ermittelten Monoschichtkapazität des Silicagels im Hinblick auf das Adsorptiv **1** übereinstimmt, wird in diesem Abschnitt genauer untersucht.

Ergebnisse

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde, eignen sich Physisorptionsmessungen zur Ermittlung von Monoschichtkapazitäten an diesen Systemen. Dies wurde jedoch erst mit Einführung der Kugelmühle als alternative Adsorptionstechnik zum Mörser möglich. Das Erreichen der Monoschichtkapazität des Silicagels ist gekennzeichnet durch einen scharfen Knick im Verlauf der abfallenden Gerade der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem Massengewichtsanteil an **1**. Die Abb.en III.13 bis III.16 zeigen in einer Gegenüberstellung von Physisorptionsmessungen und Festkörper-NMR-Spektren den Einfluß des zunehmenden Massengewichtsanteiles an **1** auf die spezifische Oberfläche des Silicagels. Untersucht wurden Silicagele, deren mittlere Porendurchmesser im Bereich zwischen 20 und 150 Å lagen. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen an Silicagel 150 wurden graphisch nicht dokumentiert. Ein zunehmender Massengewichtsanteil von **1** führt zu einem annähernd linearen Abfall der spezifischen Oberfläche des Silicagels 22 bis in den Bereich eines 15 % igen Massengewichtsanteiles von **1**. Oberhalb dieses prozentualen Anteiles von 15 % beobachtet man keinen weiteren Rückgang mehr. Dieser Bereich liegt oberhalb der Monoschichtkapazität und entspricht einer Abnahme der spezifischen Oberfläche um 515 m²/g oder 98 %. Dieser außerordentlich starke Rückgang ist ein Indiz dafür, daß die Poren weitgehend mit organischem Adsorptiv aufgefüllt oder die Poreneingänge verschlossen werden und somit dem Adsorptivgas Argon nicht oder nur noch kaum zugänglich sind. Die aus den Physisorptionsmessungen ermittelte Monoschichtkapazität von etwa 14,5 %, welche dem Übergangsbereich der abfallenden Gerade in die Horizontale entspricht („Knickbereich“), stimmt mit der berechneten theoretischen Monoschichtkapazität von 15,0 % sehr gut überein. Ein weiterer Beweis dafür, daß das organische Adsorptiv sehr viel homogener über die Silicageloberfläche verteilt ist, als das dies bei der Adsorptionstechnik des Mörsers der Fall war. Es stellte sich jetzt zwangsläufig die Frage, inwieweit die Festkörper-NMR-Spektroskopie diese Ergebnisse bestätigen und weiter verifizieren kann. Damit die zu untersuchenden Systeme für beide Meßmethoden iden-

tisch waren, kamen jeweils dieselben Adsorptionsparameter wie Mahlgeschwindigkeit, -zeit und Einwaagevolumen zur Anwendung. Abb. III.13 zeigt erstmals in einer Gegenüberstellung die Ergebnisse aus den Physisorptions- und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen.

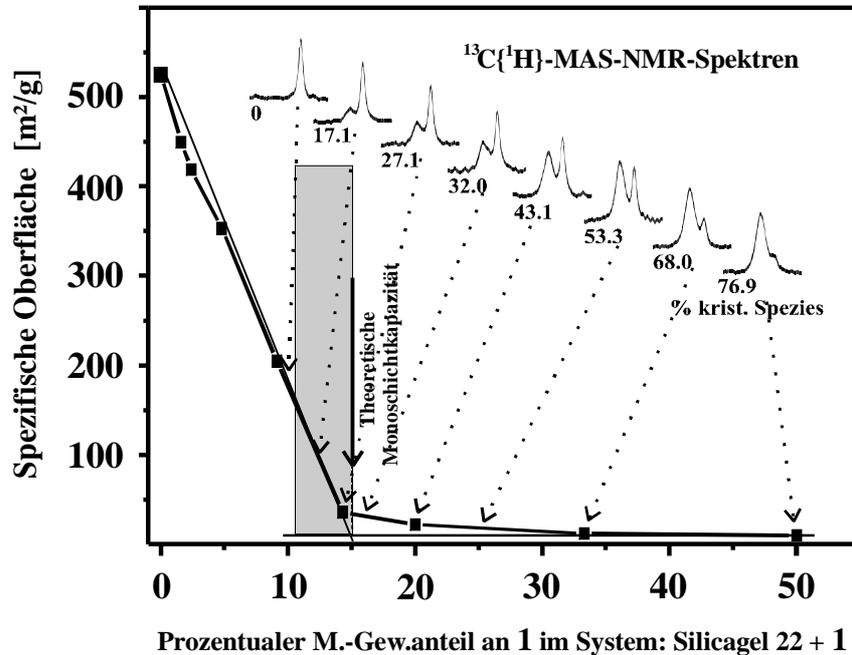


Abb. III.13: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels 22 vom Massengewichtsanteil an **1** in diesem System.

Bereits bevor die aus den Physisorptionsmessungen ermittelte Monoschichtkapazität oder die theoretische Monoschichtkapazität erreicht wird, beobachtet man neben der adsorbierten Spezies im Massengewichtsbereich von etwa 10.0 bis 12.5 % einen Anstieg der kristallinen Spezies in den Festkörper-NMR-Spektren des organischen Adsorptivs. Der graue Balken symbolisiert einen Bereich, in dem die Monoschichtkapazität des Silicagels durch beide Meßmethoden ermittelt werden kann. Ein Anteil der kristallinen Spezies von annähernd 27 % wird bei der theoretischen Monoschichtkapazität erreicht. Obwohl unterhalb dem Bereich der Monoschichtkapazität noch freie Silicageloberfläche der Adsorption zur Verfügung steht, detektiert man bereits erste Anteile der kristallinen Spezies. Ein Hinweis, der die Vermutung zuläßt, daß, bevor die gesamte Oberfläche durch eine Monoschicht von **1** bedeckt ist, sich kristallines Material auf Regionen niederläßt, die bereits von der adsorbierten Spezies bedeckt worden sind. Dieser Aspekt läßt sich nur durch die Festkörper-NMR-Spektroskopie verfolgen, da mit Hilfe des Adsorptivs **1** als Sonde der Beladungsvorgang auf dem Silicagel direkt beobachtet werden kann. Argon hingegen eignet sich nicht dafür, daß kristallines Material bezüglich seines prozentualen Massengewichtsgehaltes in irgendeiner Art und Weise zu verfolgen. Physisorptionsmessungen detektieren nur die dem Adsorptiv Argon zur Verfügung stehende Fläche. Insgesamt beobachtet man eine relativ gute Übereinstimmung der ermittelten Monoschichtkapazitäten, so daß eine Kombination zwischen Physisorptions- und kernresonanzspektroskopischen Messungen gegeben ist. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an Silicagelen größeren mittleren Porendurchmessers ausgedehnt. In den folgenden Abb. III.14 bis III.16 sind die Ergebnisse für Silicagel 40, 60 und 100 illustriert.

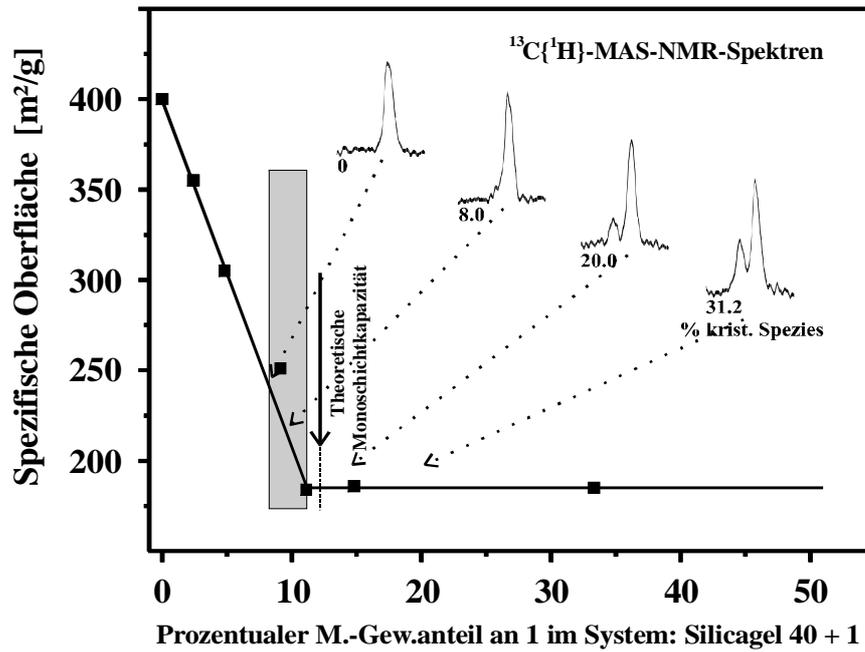


Abb. III.14: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels 40 vom Massengewichtsanteil an 1 in diesem System.

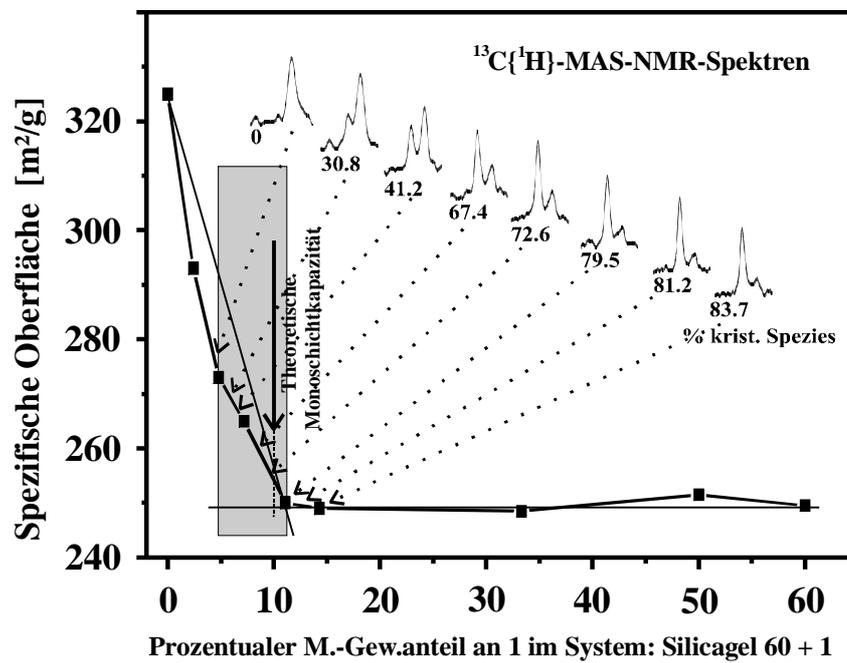


Abb. III.15: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels 60 vom Massengewichtsanteil an 1 in diesem System.

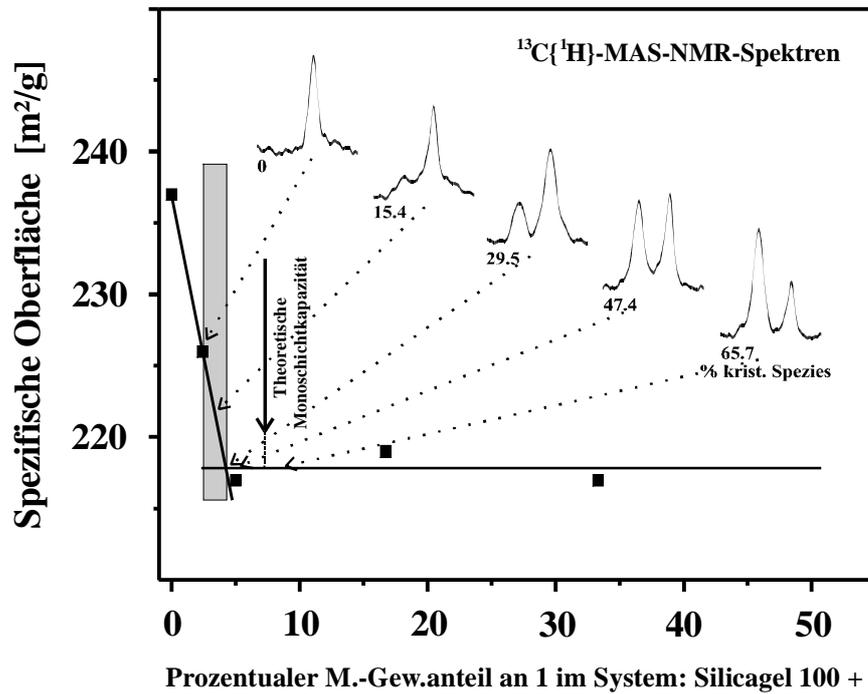


Abb. III.16: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Silicagels 100 vom Massengewichtsanteil an 1 in diesem System.

Die Messungen an Silicagel 40, 60 und 100 ergeben ebenfalls eine gute Übereinstimmung der ermittelten Monoschichtkapazitäten. Das in den Festkörper-NMR-Spektren auftretende frühe Erscheinen der kristallinen Spezies vor dem Erreichen der theoretischen Monoschichtkapazität wird ebenfalls wieder beobachtet.

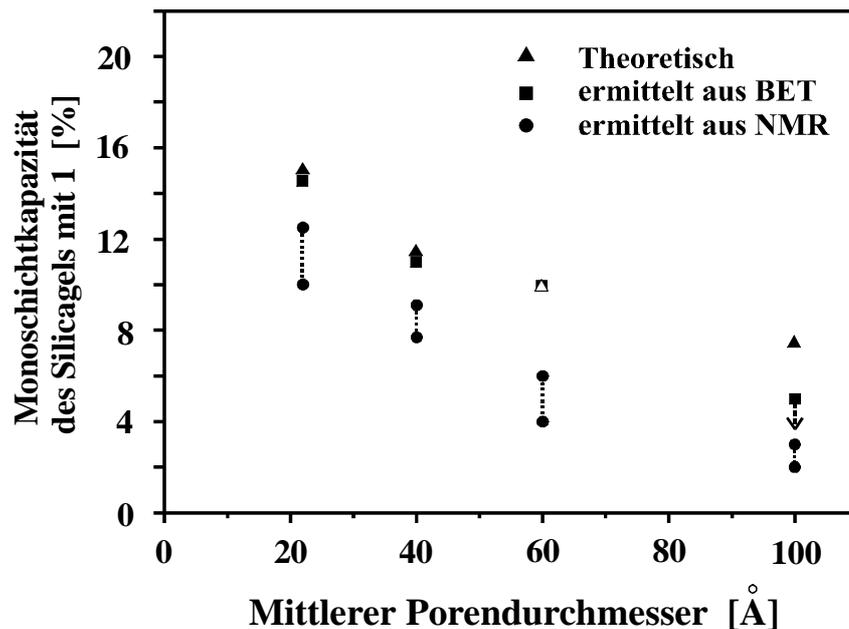


Abb. III.17: Ein Vergleich verschieden ermittelter Monoschichtkapazitäten in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers des Silicagels.

Eine grafische Gegenüberstellung der ermittelten Monoschichtkapazitäten in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers wurde in Abb. III.17 vorgenommen. Die entsprechenden Werte faßt Tab. III.5 zusammen.

Tab. III.5: Monoschichtkapazitäten

System: Silicagel - 1						
Mittlerer Porendurchmesser [Å]	Silicagel unbeladen S_{BET} [m ² /g]	Silicagel beladen* S_{BET} [m ² /g]	ΔS_{BET} [m ² /g] / [%] ⁺	Theoret. Monoschichtkapazität [%]	Exp. (BET) Monoschichtkapazität [%]	Exp. (NMR) Monoschichtkapazität [%]
22	525	10	515 / 98.0	15.0	~14.5	~12.5-10.0
40	400	185	215 / 53.8	11.9	~10.5	~9.0-7.7
60	325	250	75 / 23.1	9.7	~10 - 9	~6.0-4.0
100	237	217	20 / 8.4	7.4	~4.5	~3.0-2.0
150	238	225	13 / 5.5	7.4	(< 4.0)	n.u.

Adsorptionstechnik II, Korngröße: 0.2 bis 0.5 mm; Silicagel 150 Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm; * S_{BET} -Wert bei Monoschichtkapazität; ⁺ Prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche S_{BET} ; n.u.: nicht untersucht.

Bemerkenswert ist die bis zu einem mittleren Porendurchmesser von 60 Å sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Monoschichtkapazität mit der aus den Physisorptionsmessungen ermittelten Monoschichtkapazität. Mit zunehmendem mittleren Porendurchmesser vergrößert sich dann der Unterschied zwischen der theoretischen und der aus den BET- und NMR-Untersuchungen experimentell ermittelten Monoschichtkapazität und das sich daraus ergebende Massengewichtsverhältnis (vgl. Tab. III.6) von Adsorbens zu Adsorptiv sichtbar. Silicagel 100 zeigt eine höhere Abweichung in beiden Monoschichtkapazitäten. Grund dieser Abweichung ist die schwierige Ermittlung der Monoschichtkapazität aus den Physisorptionsmessungen, da die prozentuale Abnahme der spezifischen Oberfläche immer geringer wird und der Knick sich nur noch schwer bestimmen läßt. Die ermittelten Monoschichtkapazitäten aus kernresonanzspektroskopischen Messungen liegen jeweils unter denen der aus Physisorptionsmessungen oder aus Berechnungen bestimmten Werte. Wie erwähnt wurde, ist dies ein Beweis dafür, daß sich auf belegten Oberflächen (Belag: adsorbierte Spezies) sehr viel früher kristallines Material setzt, obwohl nach den Physisorptionsmessungen zu urteilen der Adsorption noch freie Fläche zur Verfügung steht. Beide Oberflächenbereiche, freie und beladene, konkurrieren demnach um das organische Adsorptiv. Ein ganz entscheidender Vorteil der Festkörper-NMR-Spektroskopie gegenüber den Physisorptionsmessungen ist, daß mit dieser Meßmethode beide Spezies beobachtet werden können. Ein Nachteil der Ermittlungen von Monoschichtkapazitäten aus kernresonanzspektroskopischen Messungen ist dagegen, daß jeweils nur ein Bereich angegeben werden kann. Für die exakte Bestimmung der Monoschichtkapazität wären eine Vielzahl von Messungen notwendig. Tab. III.6 dokumentiert die Monoschichtkapazitäten und die sich daraus ergebenden Einwaagemengen an Adsorptiv die notwendig sind, um eine Silicageloberfläche von 600 mg (Fläche: A = 192 m²) mit einer Mono-

schicht von **1** zu bedecken. Da in der Laborpraxis oftmals das Massengewichtsverhältnis von Adsorbens zu Adsorptiv angegeben wird, wurde diese Größe mit in der Tabelle aufgeführt.

Tab. III.6: Gegenüberstellungen der Monoschichtkapazitäten im System Silicagel - **1**.

System: Silicagel - 1									
Mittlerer Porendurchmesser [Å]	Theoretische Monoschichtkapazität			Experimentelle Monoschichtkapazität aus BET-Messungen			Experimentelle Monoschichtkapazität aus NMR-Messungen		
	[%]	[mg]*	[K : 1]*	[%]	[mg]*	[K : 1]*	[%]	[mg]*	[K : 1]*
22	15	90.0	6.7:1	14.5	87.0	6.9:1	12.5-10.0	75-60	10-8:1
40	11.9	71.4	8.4:1	10.5	63.0	9.5:1	9.9-7.7	59-46	13-10:1
60	9.7	58.2	10.3:1	10-9	60-54	11-10:1	6.0-4.0	36-24	25-17:1
100	7.4	44.4	13.5:1	~4.5	27.0	22:1	3.0-2.0	18-12	50-33:1

Adsorptionstechnik II, * Bezogen auf 600 mg Silicagel, • K: Silicagel.

III.7 Resümee

Neue Aspekte aus Physisorptionsstudien an beladenen Silicagelen

- Es konnte gezeigt werden, daß die in Physisorptionsmessungen zur Einstellung des **Gleichgewichtsdruckes** notwendige Zeit in erheblichem Maße vom Beladungsgrad der Silicageloberfläche mit organischem Adsorptiv abhängig ist.
- Der über Festkörper-NMR-Untersuchungen beobachtete Einfluß des **Adsorptivschmelzpunktes** auf das Ausmaß der Adsorption konnte mit Hilfe von Physisorptionsmessungen endgültig bewiesen werden. Dabei zeigte sich, daß ab einem Schmelzbereich von etwa 160 bis 200 °C die spezifische Oberfläche nach dem Beladungsvorgang durch das organische Adsorptiv kaum noch beeinflusst wird. Unterhalb dieses Bereiches konnte ein wichtiger Zusammenhang zwischen einem niedrigen Adsorptivschmelzpunkt, einer guten kernresonanzspektroskopischen Auflösbarkeit und einer niedrigeren spezifischen Oberfläche des beladenen Silicagels nachgewiesen werden.
- Der Verlauf einer Beladung des Silicagels läßt sich mit Hilfe der Physisorptionsmethode direkt verfolgen. Ein zunehmender Massengewichtsanteil an Hexamethylbenzol (**1**) im System Silicagel/**1** führte hierbei zu einem annähernd linearen Abfall der spezifischen Oberfläche des Silicagels. Der Punkt ab dem kein weiterer Rückgang mehr beobachtet wurde, entsprach der **Monoschichtkapazität** des Silicagels. Dieser experimentell ermittelte Wert ergab eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Monoschichtkapazität des jeweils untersuchten Silicagels.

Weiterhin wurde eine Abhängigkeit in der Abnahme der spezifischen Oberfläche bezüglich des Beladungsvorganges vom mittleren **Porendurchmesser** der Silica-gele nachgewiesen.

- Das beide physikalische Methoden, **Festkörper-NMR-Spektroskopie und Physisorption (BET)**, sich in einem Monitoring des Beladungsvorganges miteinander kombinieren lassen, konnte an einigen Beispielen erstmals demonstriert werden. Dabei stellte sich heraus, daß die über die Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelten Monoschichtkapazitäten signifikant unter denen der anderen lagen. Ein entscheidender Vorteil der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist, daß eine Unterscheidung der einzelnen Spezies des organischen Adsorptivs vorgenommen werden kann. Es konnte nachgewiesen werden, daß bereits vor dem Erreichen der Monoschichtkapazität sich kristallines Material auf die mit adsorbierter Spezies belegten Flächen niederläßt.

Die erfolgreiche Kombination beider physikalischen Meßmethoden läßt zukünftig weitere interessante Erkenntnisse erwarten.

Kapitel IV

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Silicagelen

IV.1 Einführung

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen stellen eine anschauliche Methode dar, Objektoberflächen in einem weiten Vergrößerungsbereich (20 bis 200.000 fach) und möglichst ohne eine eingehende Vorbehandlung des Materials zu betrachten. Im allgemeinen gibt die Rasterelektronenmikroskopie die Struktur der Teilchenoberfläche anschaulich sehr gut wieder. Der näheren Untersuchung der Porenstruktur beispielsweise an Silicagelen sind jedoch auflösungstechnisch Grenzen gesetzt, da sich lediglich Poren mit einem Durchmesser oberhalb von 100 Å abbilden lassen^[120]. Weiterhin sind Silicagelmaterialien hinsichtlich rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen nicht unproblematisch, da aufgrund des Materials die Partikel sich sehr leicht elektrostatisch aufladen und daher nur relativ schwer zu untersuchen sind^[121]. Eine Beschichtung, auch Besputterung genannt, mit Gold ist daher notwendig.

Zur Untersuchung der Porenstruktur wurden weitporige Silicagele wie das Silicagel 1000 verwendet. Die Morphologiestudien der vorwiegend in dieser Arbeit verwendeten Silicagele beschränkten sich dagegen auf Silicagele in einem Bereich des mittleren Porendurchmessers von 22 bis 100 Å.

Neben der Bestimmung der Korngrößen mechanisch behandelte und nicht behandelte Silicagele, soll anhand der Untersuchungen diskutiert werden, inwiefern eine mechanische Behandlung der Silicagelpartikel durch Kugelmahlen oder Mörsern eine Veränderung der Morphologie nach sich ziehen könnte. Neben diesen Aspekten war die Intuition dieser REM-Aufnahmen insbesondere auch eine bessere visuelle Vorstellung über die in dieser Arbeit eingesetzten Silicagele an sich zu erhalten.

IV.2 Korngrößenbestimmung

Eine Kenntnis der Korngrößen insbesondere mechanisch behandelte Silicagelproben ist von enormem Interesse da, wie sich in Abs. I.4.4 herausstellte, die Korngröße einen erheblichen Einfluß auf die Adsorptionseffektivität organischer Adsorptive besitzt. Weiterhin konnte ein Einfluß der Korngröße auf die chemische Verschiebung in temperaturabhängigen Xenon-NMR-Spektren beobachtet werden. Nicht bekannt war, in welchem Ausmaße man die Partikelgröße des Silicagels unter den Präparationsbedingungen für Festkörper-NMR-Proben durch Kugelmahlen einerseits und durch das Mörsern andererseits verändern kann. In Tab. IV.1 sind die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Silicagel 22 Systemen zusammenfassend dargestellt. Abb. IV.1 zeigt die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Tab. IV.1: Korngrößen unterschiedlich behandelter Systeme.

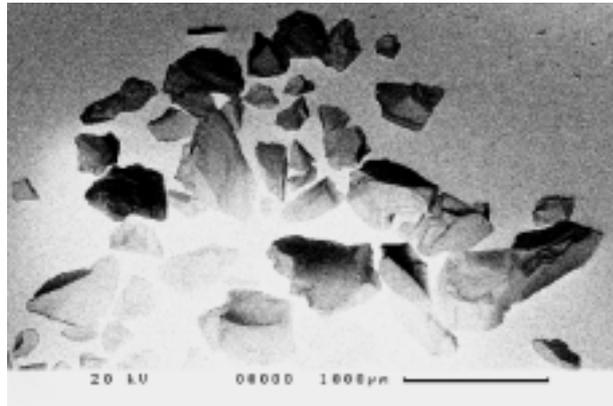
	Systeme	Betrachtete Partikelanzahl	Mittlere Korngrößen [μm]	Korngrößenbereich Maxima/Minima [μm]
1.	Silicagel 22 Unbehandelt	35	439 ± 230	1270/167
2.	Silicagel 22 Gemörsert (t:5)	842	26.0 ± 20.0	179/~3.6
3.	Silicagel 22 Gemahlen (G:10, t:5)	593	30.7 ± 30.0	160/~3.3
4.	Silicagel 22 Gemahlen (G:50, t:5)	760	11.0 ± 9.4	60/~2.5
5.	Silicagel 22 - HMB [2:1] Gemahlen (G:50, t:5)	422	25.1 ± 27.2	143/~3.6
6.	Silicagel 22 - HMB [2:1] Schmelzadsorption	85	323 ± 159	889/133

G: Schwinggeschwindigkeit der Kugelmühle (Hz), t: Präparationszeit (min).

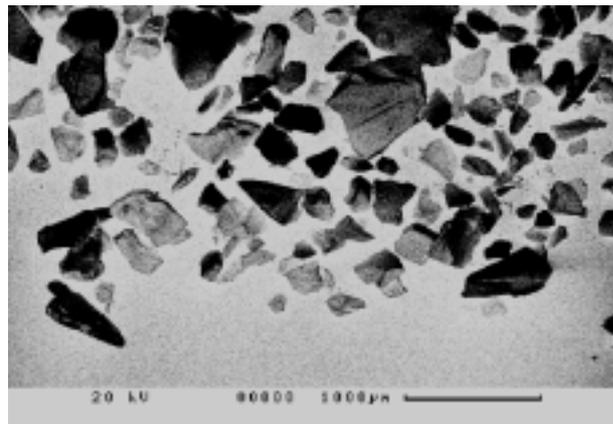
Wie erwartet führt die mechanische Behandlung der Silicagelpartikel durch das Mörsern zu einer starken Reduzierung der mittleren Korngröße des Silicagels. Grundlage der mittleren Korngröße ist die Betrachtung von 842 Silicagelpartikeln, die meßtechnisch ausgewertet wurden. Die gleiche mittlere Korngröße erhält man, wenn das Silicagel 22 mit einer Mahlgeschwindigkeit von etwa $G = 10$ Hz 5 Minuten lang kugelmahlen wird. Maximale und minimale Partikelgröße stimmen recht gut mit dem gemörsertem Silicagelgut überein. Die Mahlgeschwindigkeit von $G = 10$ Hz der Kugelmühle simuliert die Mörsersgeschwindigkeit am besten. Eine deutliche Erhöhung der Mahlgeschwindigkeit auf $G = 50$ Hz führt erwartungsgemäß zu einer weiteren Abnahme der mittleren Korngröße auf einen minimalen Wert von $11.0 \pm 9.4 \mu\text{m}$ dieser Systeme. Ebenfalls beobachtet man eine Reduzierung der maximalen Partikelgröße. Ein Vergleich der bisherigen Systeme ergibt, daß man die geringste mittlere Korngröße und den engsten Korngrößenbereich erreicht, wenn Silicagel 22 mit einer Geschwindigkeit von $G = 50$ Hz 5 Minuten lang gemahlen wird. Wird dem Mahlgut Silicagel 22 ein organisches Adsorptiv (1) hinzugefügt, so beobachtet man einen deutlichen Anstieg der mittleren Korngröße. Ursache dieses Anstiegs, könnte in der Wirkung des organischen Adsorptivs als sogenanntes „Schmiermittel“ zwischen den einzelnen Partikeln während des Mahlvorganges liegen. Dies führt während des Mahlens teilweise zu einem kalten Schmelzfluß des organischen Adsorptivs, verursacht durch den äußeren Druck der Achatkugeln. In diesem aufgeschmolzenen organischen Material befinden sich die Silicagelpartikel, deren Kontakt zu den Achatkugeln herabgesetzt wird. Je inniger jedoch der Kontakt zwischen Silicagelpartikel und den Achatkugeln ist, desto kleiner ist die erzeugbare mittlere Korngröße der Partikel. In einem Vergleich der mittleren Korngrößen der einzelnen Systeme, liegt das System 5 im Bereich der mittleren Korngrößen von System 2 und 3. Erwartungsgemäß beobachtet man im System 6, einem durch Schmelzadsorption beladenem Silicagel, keine drastische Reduzierung der mittleren Korngröße. Die leichte Abnahme liegt innerhalb der

Fehlergrenzen und ist somit nicht als signifikant anzusehen. Diese Art der Adsorption läßt die Partikel des Silicagels 22 in ihrer mittleren Korngröße weitgehend unverändert. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlich behandelter Silicagel 22 Systeme werden in den folgenden Abbildungen bezüglich ihrer mittleren Korngröße untersucht.

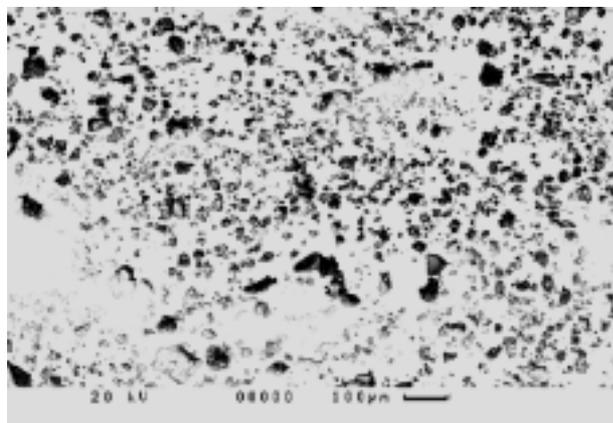
System 1: Silicagel 22 unbehandelt



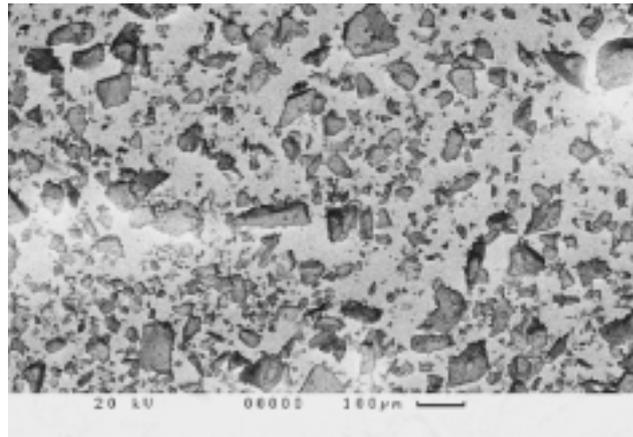
System 6: Silicagel 22 + Hexamethylbenzol [Schmelzadsorption]



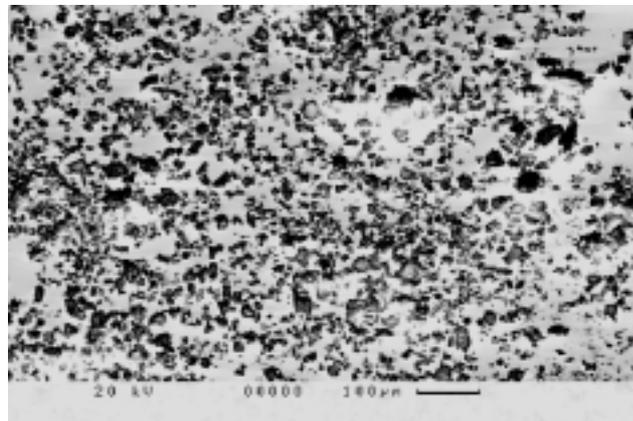
System 2: Silicagel 22 unbeladen, gemörsert



System 3: Silicagel 22 unbeladen, kugelmahlen [G=10 Hz, t=5 min]



System 4: Silicagel 22 unbeladen, kugelmahlen [G=50 Hz, t=5 min]



System 5: Silicagel 22 + Hexamethylbenzol, kugelmahlen [G=50 Hz, t=5 min]

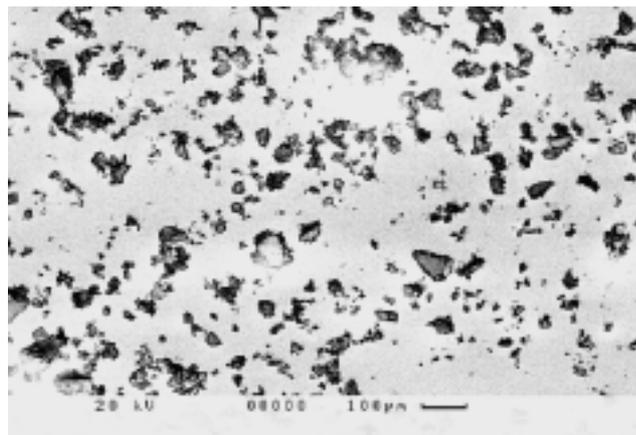


Abb. IV.1: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen unterschiedlich behandelter Silicagel 22 Systeme.

Die mittlere Korngröße der Silicagel 22 Partikel wurde in Abhängigkeit verschiedener Adsorptionsparameter wie der Mahlgeschwindigkeit und der Mahlzeit der Kugelmühle betrachtet. Es stellte sich die Frage, inwieweit eine Beladung des Silicagelsystems mit **1** die Oberflächenmorphologie eventuell verändern könnte und ob dieses rasterelektronenmikroskopisch

beobachtet werden kann. Ein Kohlenstoff-Scanning, bei dem die Verteilung des Kohlenstoffs auf der mit **1** beladenen Silicageloberfläche untersucht wurde, ergab keine neuen Ergebnisse hinsichtlich des Verteilungsgrades von **1** auf der Oberfläche.

Im nun folgenden Abs. IV.3 werden ein nicht beladenes und ein mit Hilfe der Schmelzadsorption beladenes Silicagel 22 gegenübergestellt.

IV.3 Oberflächenstrukturen von Silicagel 22

Die in Abb. IV.2 dargestellten Aufnahmen zeigen sowohl für beladenes als auch für nicht beladenes Silicagel 22 sehr schön ausgeprägte regelmäßig aufgebaute Schichtstrukturen.

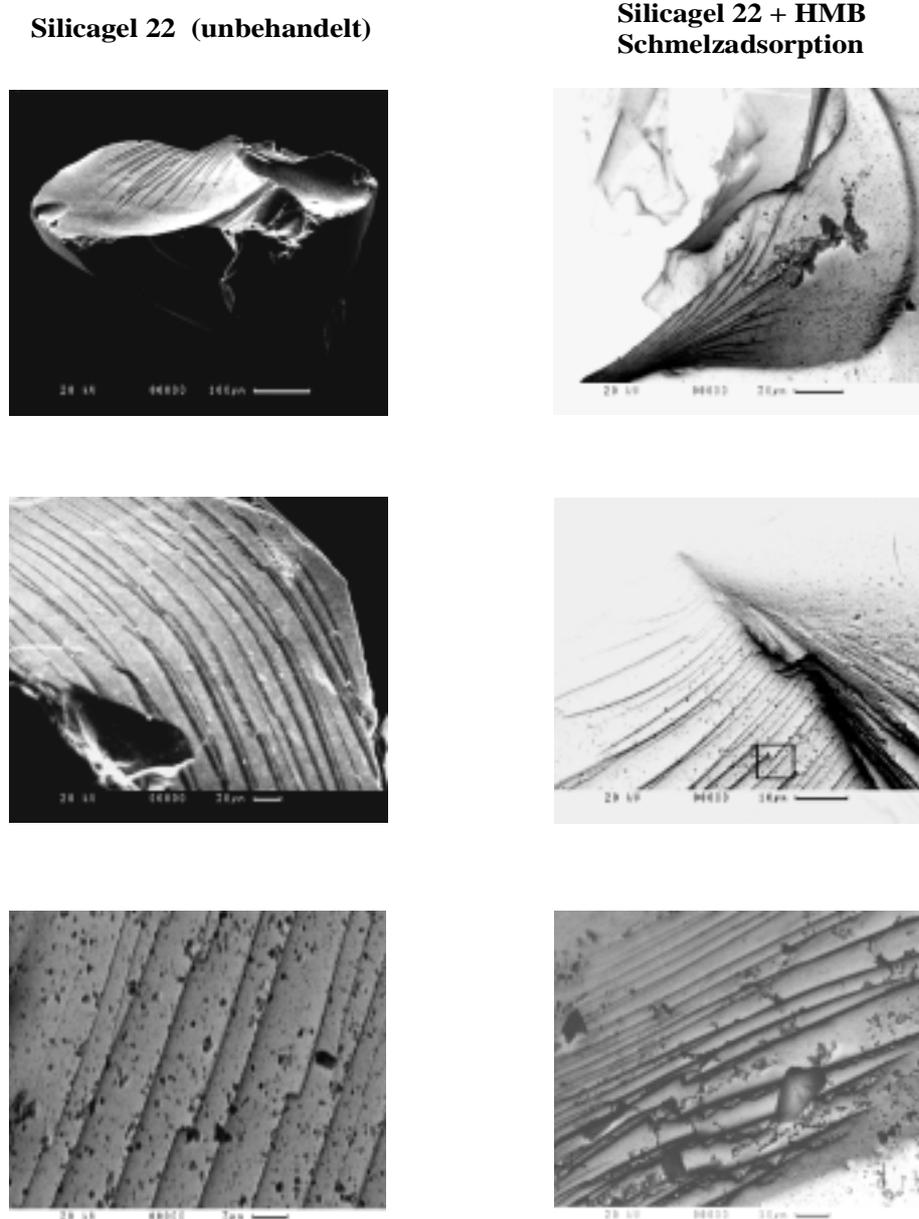


Abb. IV.2: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen beladener und nicht beladener Silicagel 22.

Das es sich tatsächlich um Schichtstrukturen handelt, beweist Abb. IV.3. Diese zeigt eine rasterelektronenmikroskopische dreidimensionale Schichtstrukturaufnahme einer nicht beladenen Silicagel 22 Probe. Man kann sehr schön die einzelnen Schichten erkennen, die annähernd parallel zueinander verlaufen.

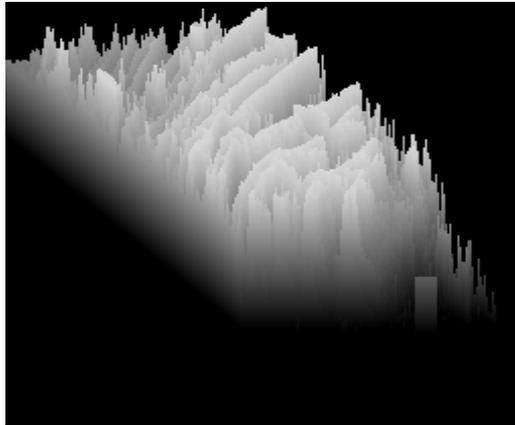


Abb. IV.3: Dreidimensionale rasterelektronenmikroskopische Schichtstrukturaufnahme von Silicagel 22.

Eine Auflösung der Porenstruktur von Silicagel 22 ist mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 \AA (0.022 \mu m) des Silicagels bei einer maximalen Auflösung von 3000 \AA (3 \mu m) des Gerätes nicht zu erwarten. Erschwerend kam hinzu, daß insbesondere bei hohen Auflösungen, es sehr häufig zu elektrostatischen Aufladungen der Silicagelpartikel kam, die eine optimale Untersuchung der Oberflächenmorphologie erheblich behinderten. Die auftretenden dunklen runden Flecke, die bis zu 0.5 bis 2 \mu m groß sind, werden durch eingeschleuste Staubpartikel verursacht. Die parallel verlaufenden Schichten auf der Oberfläche des Silicagels 22, weisen untereinander einen Abstand von 3 bis 5 \mu m auf. Einen signifikanten und visuell sichtbaren Unterschied kann zum Silicagel 22, welches mit **1** beladen wurde, nicht festgestellt werden. Auch eine Auffüllung der Schichtstruktur oder ähnliches, wie man es vielleicht erwartet hätte wird nicht beobachtet.

IV.4 Oberflächenstrukturen von Silicagelen unter dem Aspekt der mechanischen Behandlung

Ein weiterer Aspekt ist der Einfluß einer mechanischen Behandlung des Silicagels 22 auf dessen Oberflächenmorphologie. Eine Gegenüberstellung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von mechanisch nicht behandelten und behandelten Silicagel 22 Systemen ist in Abb. IV.4.a-b dargestellt.

Mechanisch nicht behandelte Partikel des Silicagels 22 zeigen bei einer Auflösung von 100 \mu m eine regelmäßig glatt erscheinende Oberfläche. Wie erläutert wurde, beobachtet man nur durch eine weitere Erhöhung der Auflösung eine schichtartig strukturierte Silicageloberfläche. Werden Silicagelpartikel mechanisch beansprucht, so wird eine Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachtet. Bereits ab einer Auflösung von 30 \mu m , läßt sich sehr gut eine auftretende Rauigkeit der Oberfläche erkennen. Eine weitere Erhöhung der Auflösung in den Bereich von 10 \mu m zeigt nebeneinander rauhe und glatte Oberflächen (vgl. Abb. IV.4.a-b).

Mechanisch nicht behandeltes Silicagel 22

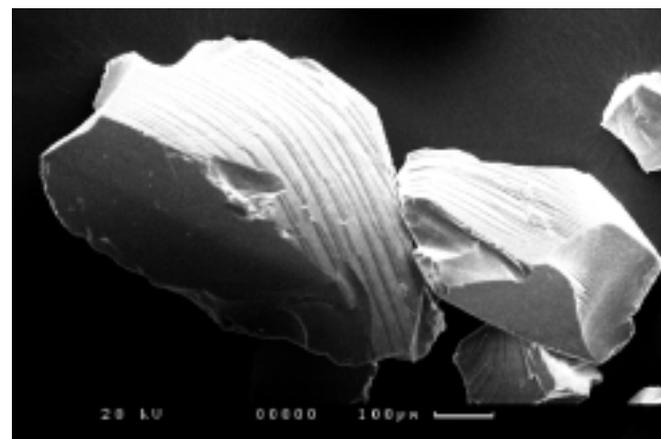
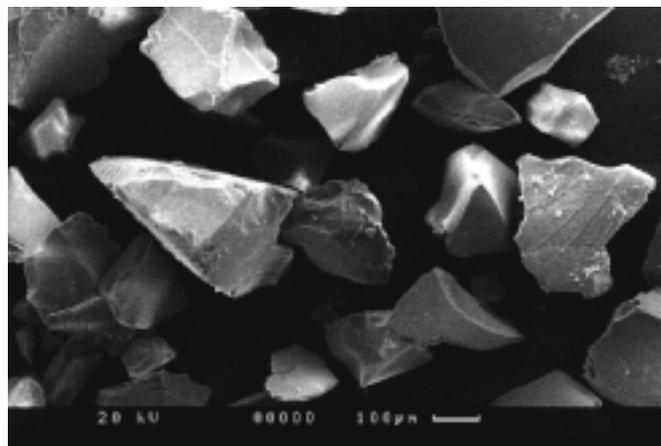
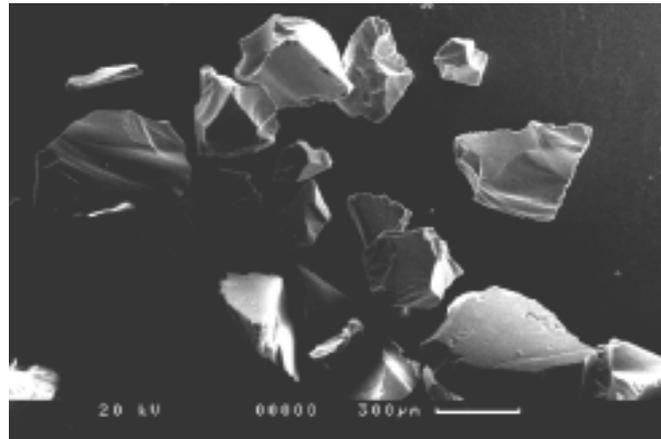


Abb. IV.4.a: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von nicht behandeltem Silicagel 22.

Mechanisch behandeltes Silicagel 22

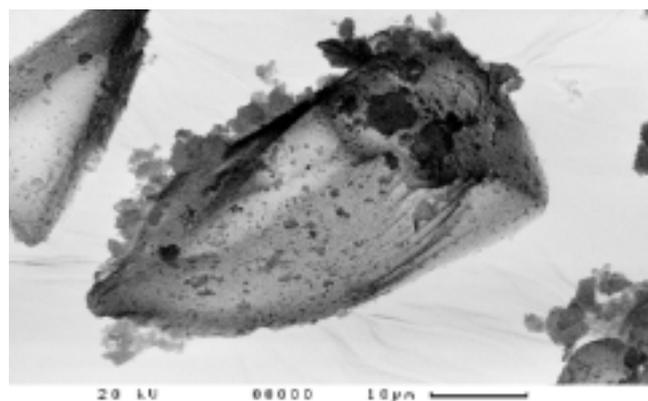
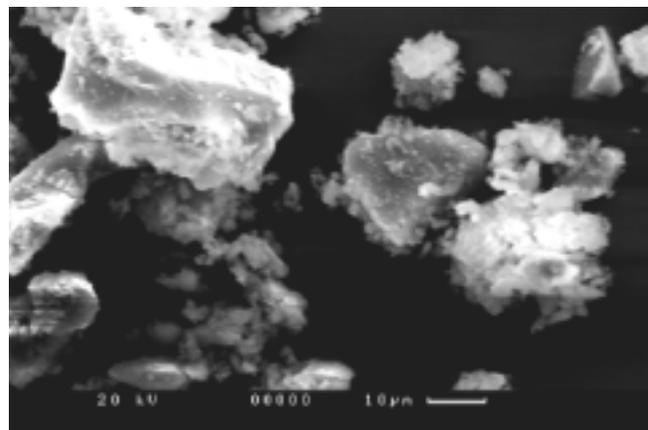
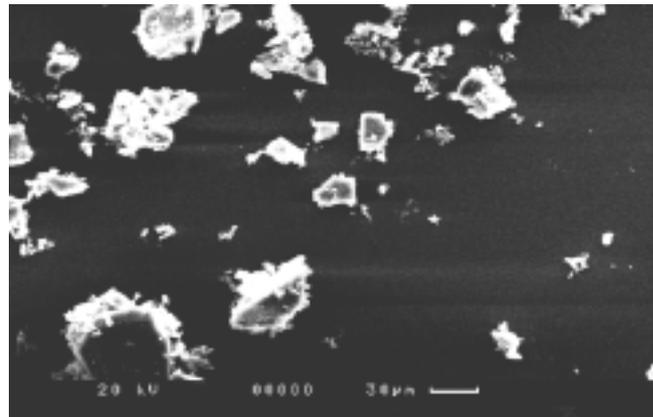


Abb. IV.4.b: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von nicht behandeltem Silicagel 22. Die letzte Abb. wurde lichttechnisch invers bearbeitet.

Die mechanische Behandlung des Silicagels durch Adsorptionstechniken wie die des Mörsers oder Kugelmahlens verursacht eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie der Silicagelpartikel. Das durch diesen Vorgang bewirkte Aufbrechen der Silicagelpartikel hat zur Folge, daß die vorher einheitlich ebenen Oberflächen sehr viel rauer werden. Inwiefern

dies eine Ursache der porösen inneren Struktur ist, die sozusagen von innen nach außen gebracht wird, kann abschließend nicht geklärt werden, zeigt aber einige interessante Aspekte auf.

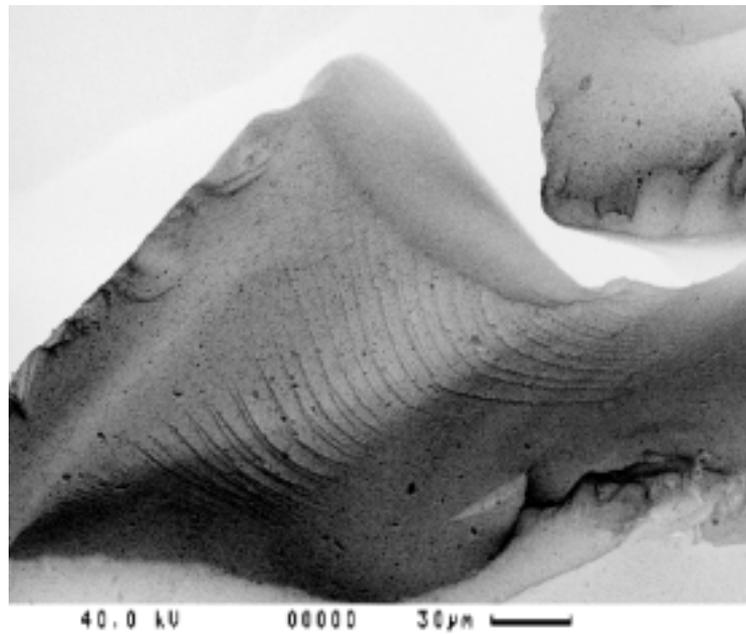
Bisher konzentrierten sich die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit auf Silicagele mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 Å. Auflösungstechnisch war es mit dem vorhandenen REM-Equipment nicht möglich kleine Poren oder Porenstrukturen aufzulösen. Dennoch konnte eine sehr gut strukturierte Oberfläche des Silicagels abgebildet werden. Im folgenden und letzten Abschnitt sollen unbehandelte Silicagele mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern im Bereich von 40 bis 1000 Å untersucht werden. Mit Silicagel 1000 dringt man in den auflösungstechnisch interessanten Bereich vor, in dem sich zumindestens ansatzweise Porenstrukturen auflösen lassen sollte.

IV.5 Oberflächenstrukturen von Silicagelen mit unterschiedlichen Porengröße

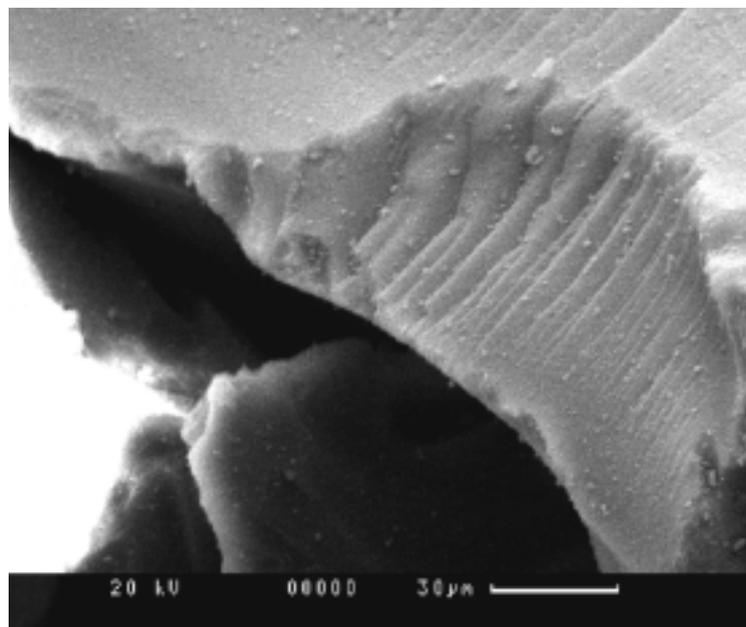
Ziel dieser REM-Aufnahmen war es, vorallem eine visuelle Vorstellung von den Partikeln der Silicagele zu erhalten, die die Grundlage dieser Arbeit bildeten. In Abb. IV.5. sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Silicagele aufgeführt.

Die anhand des Silicagels 22 beobachtete partiell sehr ausgeprägte Oberflächenstruktur wurde auch bei größeren mittleren Porendurchmessern gefunden. Allerdings zeigt sich, daß mit zunehmendem Porendurchmesser der Silicagele derartige Strukturen immer seltener werden. Diese sogenannten Wachstumsstrukturen entstehen beim Herstellungsprozeß der Silicagele. Im Gegensatz dazu beobachtet man im Falle des Silicagels 1000 eine sehr viel detailliertere Oberflächenstruktur der Silicageloberfläche (vgl. Abb. IV.5.). Die Morphologie dieser Oberfläche ähnelt einem Schwamm mit runden Vertiefungen. Silicagele werden häufig auch mit einem Schneeball verglichen. Aus größerer Entfernung erscheint er als homogene Masse. Bei genauerer Auflösung erkennt man, daß diese aus kleineren Kristallen und dazwischen liegenden Hohlräumen besteht. Die auflösbaren runden Vertiefungen könnten verengte Eingänge zum Porensystem innerhalb des Partikels sein, ähnelnd den erwähnten Tintenfaßporen. Mit einem Porendurchmesser von 1 µm oder kleiner liegen diese im Bereich des mittleren Porendurchmesser des Silicagels 1000. Weitere rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit einer höheren Auflösung als 3 µm waren nicht erfolgreich und scheiterten an der Auflösung des Gerätes.

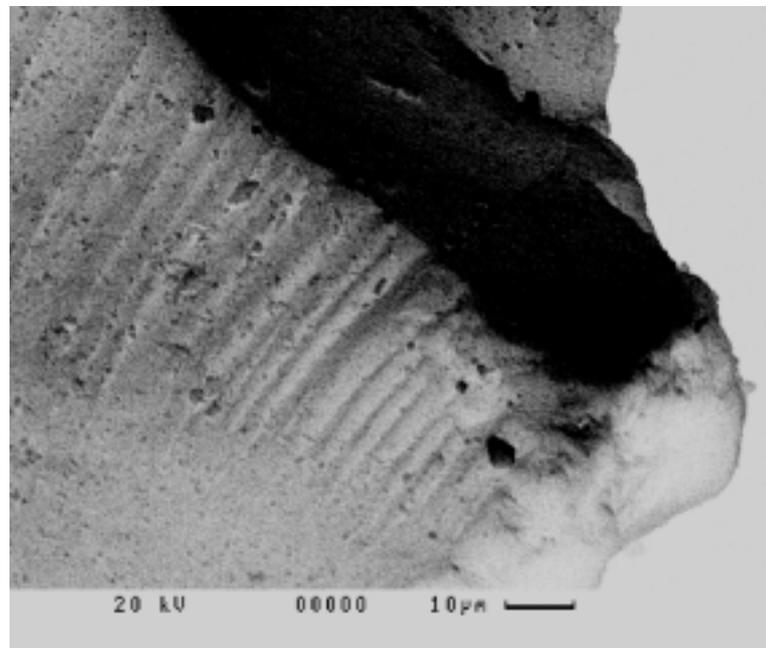
Silicagel 40



Silicagel 60



Silicagel 100



Silicagel 1000

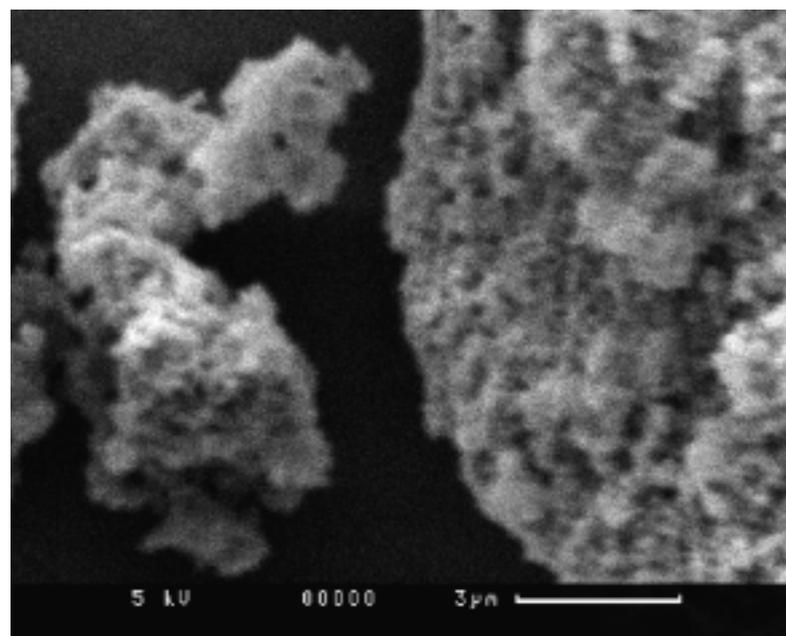


Abb. IV.5. Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von nicht behandelten Silicagelen unterschiedlicher mittlerer Porengröße.

IV.6 Resümee

Ergebnisse aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an unbehandelten und behandelten Silicagelen

- Eine mechanische Behandlung des Silicagels 22 (mittlere Korngröße: 439 μm) führte zu einer deutlichen Reduzierung der mittleren Korngröße in den Bereich von 26 μm (gemörsert, $t = 5$ min) bis 11 μm (gemahlen, $G = 50$ Hz, $t = 5$ min) hinein. Das Hinzufügen von Hexamethylbenzol als organisches Adsorptiv führte zu einem Anstieg der mittleren Korngröße (26 μm) der Partikel, vergleicht man es mit entsprechend mechanisch behandelten Systemen. Bei Anwendung der Methode der Schmelzadsorption wurde keine signifikante Änderung der Korngröße beobachtet.
- Morphologieuntersuchungen der Silicageloberfläche ergaben insbesondere für Silicagel 22 ausgeprägte regelmäßige Wachstumsschichtstrukturen. Mit zunehmender mittlerer Porengröße wurden diese Oberflächenstrukturen immer seltener beobachtet.
- Die mechanische Behandlung der Silicagelpartikel führte neben einer Reduzierung der mittleren Korngröße auch zu einer Veränderung der Oberflächenmorphologie der Silicagelpartikel. Es wurde eine deutlich höhere Oberflächenrauigkeit festgestellt.
- Porenstrukturen ließen sich an Silicagelen mit mittleren Porendurchmessern von kleiner als 1000 Å auflösungstechnisch nicht untersuchen. Erst im Bereich von Porendurchmessern um 1000 Å konnte anhand des Silicagels 1000 eine schwammartige Silicageloberfläche mit Vertiefungen aufgenommen werden.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Festkörper-NMR-spektroskopische Studien an Silicagelen, die mit organischen Substanzen beladen wurden, welche in einem festen Zustand vorlagen, zeigten erstmalig neue Analogien zu Xenon-NMR-spektroskopischen Untersuchungen einerseits und Physisorptionsmessungen nach der BET-Methode andererseits auf. Hieraus ergibt sich zukünftig ein Potential neuer interessanter Ansätze und Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise könnte man die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Adsorptivs von der Porengröße des Adsorbens, wie am Modellsystem Silicagel und Hexamethylbenzol erstmals vorgestellt wurde, in einer ersten generellen Abschätzung der Porengröße zunutze machen. Weiterhin eröffnet sich die Möglichkeit kernresonanzspektroskopische Parameter der adsorbierten Spezies zur Charakterisierung von Oberflächenveränderungen der Adsorbentien heranzuziehen.

Mit **Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden** kann der *Beladungsvorgang des Silicagels* mittels eines organischen Adsorptivs durch das Auftreten einer adsorbierten und kristallinen Spezies direkt verfolgt werden. Das Phänomen, daß beide Spezies nebeneinander detektiert werden können, wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine Vielzahl von festen organischen Adsorptiven angewendet. Kerne wie die des Phosphors und des Siliciums wurden erstmals in diese Thematik mit einbezogen.

Mit Einführung der *Kugelmühle* als eine weitere *Adsorptionstechnik*, steht in Zukunft eine standardisierte Methode zur Verfügung, die sich durch eine höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und variabel einstellbaren Adsorptionsparametern, welche sich besser kontrollieren lassen, auszeichnet. In einem Vergleich mit Adsorptionstechniken wie der Schmelzadsorption und der Adsorption aus Lösung, stellte sich die „trockene“ Adsorptionstechnik der Kugelmühle als die Methode der Wahl heraus.

Die hohe Abhängigkeit des untersuchten Modellsystems, Silicagel und Hexamethylbenzol, gegenüber einem großen Pool an *Adsorptionsparametern*, konnte in dieser Arbeit aufgezeigt werden. Es wurde eine Reihe neuer interessanter Phänomene diskutiert, die zu einer Erweiterung des Wissens über Adsorptionsprozesse dieses Systems führten. Folgende adsorptionsbeeinflussende Parameter standen hierbei im Vordergrund:

- Rotationsfrequenz und Temperatur
- Korngröße und Porengröße des Silicagels
- Wassergehalt des Silicagels
- Dehydroxyierungsgrad des Silicagels
- Schmelzpunkt des organischen Adsorptivs
- Aufbewahrungszeitraum dieser Systeme

Anhand des Oberflächenwassergehaltes und des Ausheizgrades der Silicagele konnten Hinweise gewonnen werden, die einen direkten Kontakt des organischen Adsorptivs mit dem Adsorbens belegen. Weiterhin ergab sich erstmalig ein Zusammenhang zwischen der Art des Adsorptivs bezüglich seiner funktionellen Gruppen und der Konzentration des Oberflächenwassers.

In **Xenon-NMR-spektroskopischen Untersuchungen** konnte an einem mit Hexamethylbenzol beladenen Silicagel 22 erstmals eine Koaleszenz der Tieffeldsignale der adsorbierten Xenon-Spezies beobachtet werden. Durch die starke Temperaturabhängigkeit des Systems und der aufgrund des Spektrometers ungenügenden Anzahl von NMR-Messungen im Koaleszenzbereich, wurden die entsprechenden Aktivierungsparameter, die sich aus den Koaleszenzmessungen bestimmen lassen, abgeschätzt. Es ergab sich eine *freie Aktivierungsenthalpie* von $\Delta G^\ddagger \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Weiterhin konnte eine Abhängigkeit der Signalintensität des Tieffeldsignals (adsorbiertes Xenon) und des Hochfeldsignals (freies Xenongas) vom Massengewichtsanteil an Hexamethylbenzol ermittelt werden. Das Xenon-NMR-Spektrum von Hexamethylbenzol ergab ein Hochfeldsignal des Xenons bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.0$ ppm. Die beobachteten Phänomene führten zu einem erweiterten Verständnis der Signalzuordnung einzelner Xenon-Spezies in diesen Systemen.

Der aus den Wechselwirkungen des Xenons mit den in dieser Arbeit verwendeten nicht vorbehandelten Silicagelen ermittelten *Adsorptionseenthalpien*, konnte ein linearer Zusammenhang vom mittleren Porendurchmesser und eine Abhängigkeit in der *Verweilzeit* des Xenons nachgewiesen werden. Die durch den Beladungsvorgang hervorgerufene veränderte Oberflächensituation des Silicagels gegenüber dem Adsorptiv Xenon, wirkten sich auch in den Adsorptionseenthalpien entsprechend aus.

Ein Vergleich der Xenon-NMR-Spektren des Modellsystems bestehend aus Silicagel und Hexamethylbenzol mit den entsprechenden ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie, zeigte einen Zusammenhang zwischen dem Massengewichtsanteil des Hexamethylbenzols, der Signalintensität der Xenon-NMR-Signale und der Signalintensität von kristalliner und adsorbierter Spezies aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren auf.

Physisorptionsuntersuchungen nach der BET-Methode wurden erstmals an Silicagelen verschiedener Porengröße, die unter Anwendung der Adsorptionstechnik des Kugelmahlens mit unterschiedlichen Massengewichtsanteilen an Hexamethylbenzol beladen wurden, durchgeführt. Ein zunehmender Gehalt an Hexamethylbenzol äußerte sich in einem linearen Abfall der spezifischen Oberfläche bis hin zur *Monoschichtkapazität* des Silicagels. Mit Hilfe der Physisorptionsmethode ließen sich die Monoschichtkapazitäten im Gegensatz zu den mit der Adsorptionstechnik des Mörsers präparierten Proben ermitteln. Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen vervollständigten die Studien und schlugen erstmals eine Brücke zu Physisorptionsdaten dieser Systeme. Hierbei konnte mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, daß sich kristallines Material bereits vor dem Erreichen der Monoschichtkapazität des Silicagels auf die mit adsorbierter Spezies belegten Flächen niederläßt.

Der vielfach postulierte Einfluß des *Adsorptivschmelzpunktes* auf die kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit konnte anhand strukturell ähnlicher benzoider Adsorptive durch eine Kombination mit der Physisorptionsmethode bewiesen werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde ein Beitrag zur Vertiefung des Verständnisses der Adsorption fester organischer Adsorptive auf mesoporösen Materialien geleistet und mit neuen Aspekten eine Brücke und Perspektive für zukünftige Studien geschaffen.

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Materialien

4.1.1 Silicagele

Tab. 4.1: Physikalische Daten untersuchter Silicagele.

Adsorbens	Artikel-Nr. Chargen-Nr.	D ^{a)} [Å]	d ^{b)} [µm]	S _{BET} ^{c)} [m ² /g]	Porenfläche [m ² /g]	Porenvol. [ml/g]	Her- steller
Silicagel 22	n.v.	22	70-600	525 ^{d)}	23.73	0.38	<i>Sigma</i>
Silicagel 40	1.10181.1000 F780281527	40	200-500	400 ^{d)} 575 ^{c)}	110.26	0.65	<i>Merck</i>
Silicagel 60	7733 TA615333	60	200-500	320 ^{d)} 501 ^{c)}	n.v.	0.78	<i>Merck</i>
		60	63-200	310 ^{d)}	n.v.	n.v.	<i>Merck</i>
Silicagel 100	101.85 F331285	100	200-500	237 ^{d)} 278 ^{c)}	255.44	1.15	<i>Aldrich</i>
Silicagel 150	n.v.	150	200-500	340 ^{c)}	101.54	1.15	<i>Merck</i>
Silicagel 1000	n.v.	1000	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	<i>Merck</i>

^{a)}Mittlerer Porendurchmesser (Herstellerangaben), ^{b)}Korndurchmesser, ^{c)}Spezifische Oberfläche (Herstellerangaben: N₂-BET), ^{d)}eigene BET-Messungen (Ar-BET), n.v. = nicht vorhanden.

4.1.2 Vycorglas und LiChrorep RP

Tab. 4.2: Physikalische Daten der Adsorbentien.

Adsorbens	Artikel-Nr. Chargen-Nr.	D ^{a)} [Å]	d ^{b)} [µm]	S _{BET} ^{c)} [m ² /g]	Porenvol. [ml/g]	Hersteller
Vycorglas	7930	37	n.v.	250	n.v.	<i>Corning</i>
LiChrorep RP 8	109348	100	5-20	88 ^{d)}	~1	<i>Merck</i>
LiChrorep RP 18	113902	100	5-20	116 ^{d)}	~1	<i>Merck</i>

^{a)}Mittlerer Porendurchmesser (Herstellerangaben), ^{b)}Korndurchmesser, ^{c)}Spezifische Oberfläche Herstellerangaben: N₂-BET), ^{d)}Eigene BET-Messungen (Ar-BET), Vycorglas $\delta = 1.5 \text{ g/m}^3$ (Herstellerangaben)-

Tab. 4.3: Physikalische Daten der Adsorbentien.

Adsorbens	C-Gehalt ^{a)} [%]	Oberfl.belegung ^{a)} [µmol/m ²]	Anzahl Ligand ^{a)} pro nm ²
LiChrorep RP 8	12.8	~ 4.0	~ 2.4
LiChrorep RP 18	20.4	~ 2.9	~ 1.7

^{a)} Herstellerangaben *Merck*^[100]

4.1.3 Organische Adsorptive

Tab. 4.4: Verwendete organische Adsorptive.

Adsorptiv	Nr.	Schmelzpunkt[°C]	Eigenschaften	Hersteller
Hexamethylbenzol	1	167-168	weiße Kristalle	<i>Aldrich</i>
1-Fluoranthracen	2	108-109	weiße Kristalle	d.A.
Bis(trimethylsilyl)naphthalin	3	90-92	weiße Kristalle	d.A.
9-Trimethylsilyl-octahydro-anthracen	4	110-111	weiße Kristalle	<i>Merck</i>
9-Trimethylsilylanthracen	5	60-61	gelborange Krist.	d.A.
Triphenylphosphin	6	79-81	weiße Kristalle	<i>ABCR</i>
Tris(p-tolyl)phosphin	7	149	weißes Kristalle	<i>Aldrich</i>
d ₁₀ -Anthracen	8	218-220	glänzende Blätt.	<i>Merck</i>
7-Ethoxy-4-methylcumarin	9	115-117	weiße Kristalle	<i>Lancaster</i>
1-Methylanthracen	10	86-88	hellgelbe Nadeln	<i>Aldrich</i>
2-Methylanthracen	11	204-206	graues Pulver	<i>EGA-Chemie</i>
9-Methylanthracen	12	79-81	orangegelbe Krist.	<i>Lancaster</i>
Hexaethylbenzol	13	127	weiße Nadeln	<i>Aldrich</i>
Hexakis(brommethyl)benzol	14	295-297	weiße Nadeln	<i>Aldrich</i>
Coronen	15	442	braunes Pulver	<i>Aldrich</i>
C ₄₂	16	>500	weiße Kristalle	<i>MPI-Polymerinst.</i> ^[66]
9,10-Bis(diisopropyl)anthryl-phosphin	17	113-115	gelbe Kristalle	d.A.
2-Adamantanol	18	260-265	weißes Pulver	<i>Aldrich</i>
9-Fluoranthracen	19	98-99	gelbe Kristalle	d.A.
2-Methylnaphthalin	20	33	weiße Kristalle	<i>Acros</i>
4-Methylbiphenyl	21	44-47	weiße Kristalle	<i>EGA-Chemie</i>
Naphthalin	22	80-82	weißl. glänz. Blätt.	<i>Aldrich</i>
Phenanthren	23	101	weißes Pulver	<i>Aldrich</i>
2-Phenylnaphthalin	24	103-104	weißes Pulver	<i>EGA-Chemie</i>
Fluoren	25	114	orange glänz.Blätt.	<i>Aldrich</i>
1-Methylphenanthren	26	120	farblose Kristalle	<i>Aldrich</i>
Pyren	27	155	gelbe Kristalle	<i>Aldrich</i>
Triphenylbenzol	28	172-174	weißes Pulver	<i>Aldrich</i>
2-Fluoranthracen	29	212-213	gelbe blätt. Krist.	d.A.
Anthracen	30	218	weiße Kristalle	<i>Aldrich</i>
Benzo[b]biphenylen	31	252	weißes Pulver	<i>Mons</i> ^[124]
Perylen	32	272	gelbe Kristalle	<i>Aldrich</i>
2-Ethylanthracen	33	152-153	weiße Kristalle	<i>Aldrich</i>
9-Anthrylanthracen	34	>300	hellgelbe Kristalle	<i>Mons</i> ^[122]
2-Phenylanthracen	35	187	hellgelbes Pulver	<i>Hausmann</i> ^[123]
9-Phenylanthracen	36	150-152	weiße Kristalle	<i>Aldrich</i>

4.1.4 Probengase

Tab. 4.5: Verwendete Probengase.

Gas	Reinheit	Hersteller
Xenon 4.0	99.996 %	Messer Griesheim
Stickstoff	99.996 %	Messer Griesheim
Argon 4.8	99.996 %	Messer Griesheim
Wasserstoff	99.996 %	Messer Griesheim

4.2 Synthesen

4.2.1 Allgemeines

4.2.1.1 Präparative Durchführung

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon 4.8 (99.996 %, *Messer Griesheim*), das mit imprägniertem Silicagel und Molekularsieb nachgereinigt und getrocknet wurde, durchgeführt. Hierzu wurde das Argon nacheinander über einen BTS-Katalysator (*Fluka*) zur Restsauerstoffentfernung, Sikapent (*Merck*), Granusic I (*Baker*) und Molekularsieb 3A (*Baker*) zur Erzeugung von hochreinem Argon geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte, soweit dies für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Präparationen notwendig war, wurden zwei Tage bei 150 °C getrocknet und nach dem Zusammensetzen im Argonstrom abgekühlt. Die Reaktionsapparatur wurde hierzu mehrfach evakuiert und mit Argon gespült. Zur Evakuierung der Glasgeräte diente eine Öldrehschieberpumpe mit einer Vakuumeistung von maximal 10^{-3} Torr. Zwischen Vakuumpumpe und der Präparationsapparatur wurde eine doppelte Kühlfalle (77 K) installiert. Der Druck wurde mit einer Druckmeßsonde *LDA5P* der Firma *Tyracont* bestimmt.

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden^[124]. Die Aufbewahrung der getrockneten Lösungsmittel erfolgte unter Argon bei Raumtemperatur.

4.2.1.2 Reinheitskontrolle und Charakterisierung

Die jeweils zur Charakterisierung und Reinheitskontrolle erforderlichen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden an einem *BRUKER AC-200*-Spektrometer, ausgerüstet mit einem *ASPECT 3000* Computer, durchgeführt.

Zu gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein Gaschromatograph (*hp5890a*) der Firma *Hewlett-Packard* mit Integrator (*hp3396*) der gleichen Firma verwendet. Dieser war mit einer 25 m langen Quarzglas-Kapillarsäule, welche mit 5 % Methyl-phenyl-silicon beschichtet war, ausgerüstet. Als Trägergas diente Stickstoff (99.996 %, *Messer Griesheim*). Detektiert wurde mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

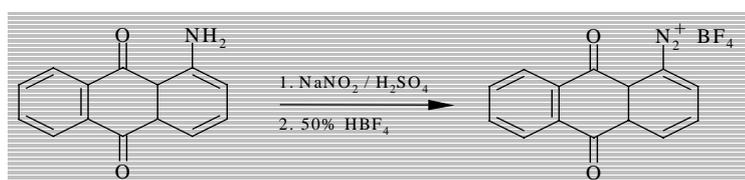
GC/MS-Analysen wurden mit einer GC/MS-Kombination der Firma *Hewlett-Packard* (*hp5988a GC MS*), ausgerüstet mit einer Säule (*hp5*, 5 % Methyl-phenyl-silicon) und mit Helium als Trägergas betrieben, durchgeführt. Die Ionisationsenergie betrug 70 eV.

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunkt-Bestimmungsapparatur nach Thiele (*Büchi 510*) gemessen und sind nicht korrigiert.

Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen, sofern sie zur Identifizierung der Produkte dienten, wurden auf DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (*Merck*) durchgeführt. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht mit $\lambda = 254$ nm. Säulenchromatographische Reinigungen erfolgten an Silicagel 60 (35-70 mesh, *Merck*) oder an Aluminiumoxid 60 neutral (Aktivitätsstufe I, 100-125 mesh, *Fluka*).

4.2.2 Synthese von 1-Fluoranthracen

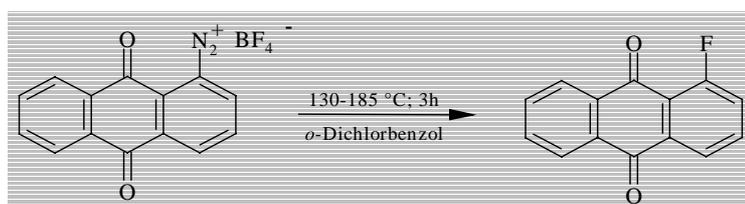
Stufe 1: Synthese von Anthrachinondiazoniumfluoroborat-1 nach G. Valkanas et al. ^[125]



In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 250 ml-Tropftrichter und Innenthermometer wurden 30.0 g (130 mmol) 1-Aminoanthrachinon (*Fluka*) unter Rühren langsam portionsweise zu 300 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Nachdem die Lösung auf eine Temperatur von 8-10 °C abgekühlt worden war, tropfte man langsam eine Lösung von 30.0 g (440mmol) Natriumnitrit in 300 ml konz. Schwefelsäure hinzu. Nach zweistündigem Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 1.0 kg Eis geschüttet und das ausfallende Produkt abgesaugt. Das erhaltene dunkelbraune Diazoniumsalz wurde in 1.5 l Wasser (10-15 °C) gelöst und mit 160 ml 50 %iger Tetrafluorborsäure (*Kali Chemie*) versetzt. Anschließend wurde der ausfallende ockerförmige Niederschlag isoliert, mit je 50 ml Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum über Silicagel 60 (mit Indikator) getrocknet.

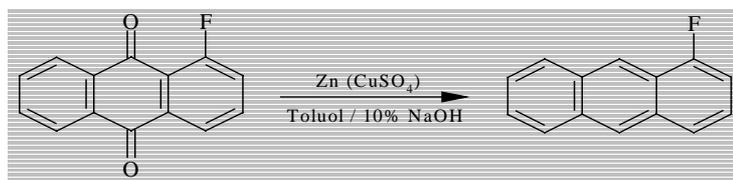
Ausbeute: 34.7 g (104 mmol) 81 % d. Theorie
Eigenschaften: hellbrauner Feststoff, Fp. = 113-115 °C

Stufe 2: Synthese von 1-Fluoranthrachinon nach G. Valkanas et al. ^[125]



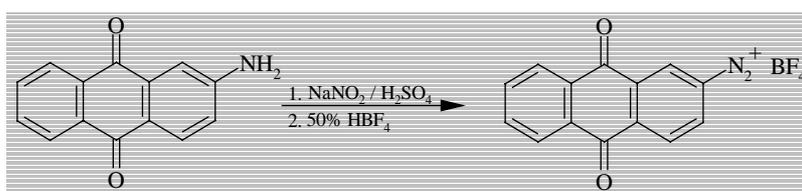
In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler, Gasableitung und Innenthermometer wurden 25.0 g (80 mmol) Anthrachinondiazoniumfluoroborat-1 in 240 ml *o*-Dichlorbenzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt. Bei einer Temperatur von etwa 130 °C setzte eine leichte Gas- und Rauchentwicklung ein, die bei ungefähr 180 °C beendet war. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzte man noch drei Stunden unter Rückfluß bei einer Temperatur von 185 °C. Anschließend fügte man Aktivkohle hinzu und filtrierte heiß ab. Das Filtrat wurde dann für 24 Stunden im Tiefkühlschrank bei einer Temperatur von -25 °C aufbewahrt. Nach abschließender Umkristallisation der erhaltenen ockerförmigen Kristalle aus *o*-Dichlorbenzol, fiel 1-Fluoranthrachinon in hellgelben Kristallen aus.

Ausbeute: 10.4 g (50 mmol) 59 % d. Theorie
Eigenschaften: ockerfarbener Feststoff, Fp. = 230-232 °C Lit.Fp. = 236 °C
GC-MS (70 eV): m/v = 226 [M⁺]
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 7.45-7.55(m,H-2), 7.65-7.90(m,H-3,6,7), 8.14-8.20(d,H-4), 8.22-8.35(m,H-5,8)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 122.7(C-13), 123.1(C-2), 124.2(C-4), 127.1 (C-8), 127.3(C-5), 133.0(C-11), 134.5(C-6,7), 134.9(C-12), 135.3(C-3,14), 163.8(C-1), 181.7(C-9), 182.0(C-10)

Stufe 3: Synthese von 1-Fluoranthracen nach L.F. Fieser und E.L. Martin ^[126]

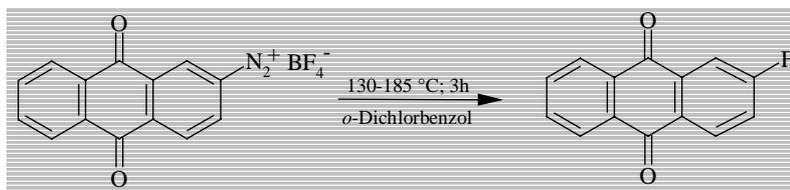
In einem 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler und Kontaktthermometer wurden zu 30.0 g Zinkstaub (aktiviert mit Kupfersulfat) 6.0 g (30 mmol) 1-Fluoranthrachinon gegeben. Anschließend fügte man 400 ml 10 %ige Natronlauge sowie 100 ml Toluol hinzu und erhitze zehn Tage unter Rückfluß. Die Farbe der wäßrigen Natronlauge änderte sich während dieser Zeit von dunkelrot nach hellgelb. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung fügte man weitere 100 ml Toluol hinzu, trennte von der wäßrigen Phase ab, und wusch den festen Rückstand bzw. die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Toluol aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden zum Sieden erhitzt, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Anschließend wurde die organische Phase auf ein viertel ihres Ausgangsvolumens eingeeengt und für 24 Stunden bei -25 °C in einen Tiefkühlschrank gestellt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung über eine Silicagelsäule (LM: *n*-Hexan) erhielt man weiße Kristalle von 1-Fluoranthracen. Da sich die Kristalle unter Lichteinwirkung langsam gelb verfärbten wurden sie dementsprechend in lichtenempfindlichen Behältnissen aufbewahrt.

Ausbeute: 3.6 g (30 mmol) 69 % d. Theorie
 Eigenschaften: weiße Kristalle, Fp. = 107-108 °C Lit.Fp. = 108 °C
 GC-MS (70 eV): m/v = 196 [M⁺] (94.9 %) 1-Fluoranthracen
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 7.02-7.14(X,H-2), 7.25-7.40(X,H-3), 7.30-7.55(X,H-6,7), 7.60-7.77(X,H-4), 7.90-8.07(X,H-5,8), 8.39(s,H-10), 8.66(s,H-9)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 108.2(C-2), 119.5(C-9), 122.9(C-13), 124.3(C-4), 126.2(C-10), 126.0/126.1(C-6,7), 124.6(C-3), 128.1/128.5(C-5,8), 131.6(C-12), 132.1(C-11), 132.8(C-14), 157.6(C-1)
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ [ppm]= -123.7

4.2.3 Synthese von 2-Fluoranthracen**Stufe 1: Synthese von Anthrachinondiazoniumfluoroborat-2 nach E. Bergmann et al.** ^[127]

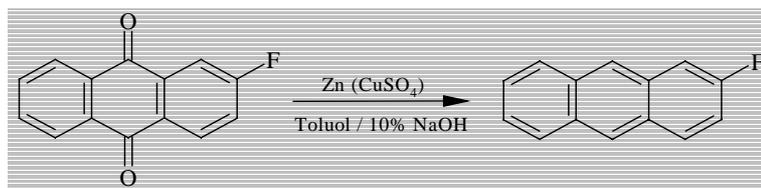
In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 100 ml-Tropftrichter und Innenthermometer wurde eine Mischung von 30.0 g (130 mmol) 2-Aminoanthrachinon (*Fluka*), 140 ml Eisessig und 125 ml konz. Salzsäure tropfenweise bei 20 °C mit einer Lösung von 29.0 g (410 mmol) Natriumnitrit in 80 ml Wasser versetzt. Anschließend kühlte man auf 5-10 °C ab und versetzte das Reaktionsgemisch mit 120 ml 50 %iger Tetrafluorborssäure (*Kali Chemie*). Das ausgefallene braune Produkt Anthrachinondiazoniumfluoroborat-2 wurde isoliert, mit 25 ml Methanol gewaschen und im Vakuum über Silicagel 60 (mit Indikator) getrocknet.

Ausbeute: 37.2 g (116 mmol) 86 % d. Theorie
 Eigenschaften: hellbrauner Feststoff, Fp. = 212-216 °C

Stufe 2: Synthese von 2-Fluoranthrachinon nach E. Bergmann et al. ^[127]

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler, Gasableitung und Innenthermometer wurden 32.0 g (100 mmol) Anthrachinondiazoniumfluoroborat-2 in 300 ml *o*-Dichlorbenzol suspendiert. Anschließend wurde drei Stunden lang bei einer Temperatur von 180 °C erhitzt. Das auf 100 °C abgekühlte Reaktionsgemisch versetzte man mit Aktivkohle und filtrierte heiß ab. Das Filtrat wurde dann für 24 Stunden bei einer Temperatur von -25 °C im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Nach der Umkristallisation der erhaltenen ockergelben Kristalle aus *o*-Dichlorbenzol fiel 2-Fluoranthrachinon als hellbrauner Feststoff aus.

Ausbeute: 16.8 g (70 mmol) 74 % d. Theorie
 Eigenschaften: hellbrauner Feststoff, Fp. = 200-201 °C Lit.Fp. = 203 °C
 GC-MS (70 eV): m/v = 226 [M⁺]
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.40-7.55(m,H-3), 7.75-7.90(m,H-6,7), 7.90-8.00(dd,H-1), 8.25-8.40(m,H-4,5,8)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 113.6(C-1), 121.2(C-3), 127.0(C-8), 127.4(C-5), 128.2(C-14), 130.5(C-4), 133.4(C-11,12), 134.0(C-6,7), 136.4(C-13), 164.1(C-2), 181.7(C-10), 181.9(C-9)

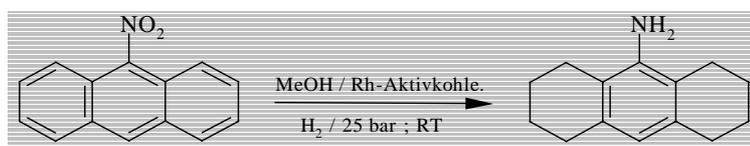
Stufe 3: Synthese von 2-Fluoranthracen nach L.F. Fieser und E.L. Martin ^[126]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler und Kontaktthermometer wurden zu 30.0 g Zinkstaub (aktiviert mit Kupfersulfat) 8.0 g (40 mmol) 2-Fluoranthrachinon gegeben. Anschließend fügte man 400 ml 10 %ige Natronlauge sowie 100 ml Toluol hinzu und erhitzte zehn Tage lang unter Rückfluß. Die Farbe der wäßrigen Natronlauge ändert sich während dieser Zeit von dunkelrot nach hellgelb. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung fügte man weitere 100 ml Toluol hinzu, trennte von der wäßrigen Phase ab, und wusch den festen Rückstand und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Toluol aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden zum Sieden erhitzt, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtrierte. Anschließend wurde die organische Phase auf ein viertel ihres Ausgangsvolumens eingeeengt und für 24 Stunden bei -25 °C in einen Tiefkühlschrank gestellt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung über eine Silicagelsäule (LM: *n*-Hexan) erhielt man farblose glänzende Kristallblättchen von 2-Fluoranthracen. Da sich die Kristalle unter Lichteinwirkung langsam gelb verfärbten wurden sie dementsprechend in lichtunempfindlichen Behältnissen aufbewahrt.

Ausbeute: 3.7 g (14 mmol) 54 % d. Theorie
 Eigenschaften: farblose Kristalle, Fp. = 212-213 °C Lit.Fp. = 213-214 °C
 GC-MS (70 eV): m/v = 196 [M⁺] (96.0 %) 2-Fluoranthracen
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.20-7.33(X,H-3), 7.40-7.50(X,H-6,7), 7.50-7.62(X,H-1), 7.90-8.05(X,H-4,5,8), 8.33/8.42(s,H-9,10)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 109.5(C-1), 116.8(C-3), 125.9(C-9), 126.4(C-10), 125.3(C-6,7), 130.9(C-4), 127.7(C-5,8), 128.2(C-13), 131.0(C-14), 131.7(C-11), 131.2(C-12), 157.4/162.5(C-2)
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ [ppm] = -115.5

4.2.4 Synthese von 9-Fluoranthracen

Stufe 1: Synthese von 9-Aminooktahydroanthracen nach M.J.S. Dewar und J. Michl^[128]



In einem 500 ml-Stahlautoklaven wurden 15.0 g (70 mmol) 9-Nitroanthracen (*Lancaster*) mit 120 ml absolutem Methanol, 0.6 ml Eisessig und 2.0 g 5 %iger Rh/Aktivkohlekatalysator (*Aldrich*) bei 25 bar Anfangsdruck mit Wasserstoff (99.99 %, *Messer Griesheim*) umgesetzt. Die Hydrierung erfolgte bei Raumtemperatur. Um den restlichen Sauerstoff im Stahlautoklaven zu entfernen, wurde dieser zweimal mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung mußte aufgrund des beschränkten Autoklavenvolumens mehrmals wiederholt werden, um eine ausreichende Menge an 9-Aminooktahydroanthracen zu erhalten. Insgesamt wurden 40.0 g (180 mmol) 9-Nitroanthracen umgesetzt. Die Kontrolle des Hydrierungsablaufes wurde durch Druckabnahme, Farbänderung des Reaktionsgemisches, Dünnschichtchromatographie und spektroskopischen Methoden (¹H-, ¹³C-NMR, GC-MS) verfolgt.

Zur Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Da das Produkt lichtempfindlich ist, wurde es dementsprechend aufbewahrt.

Ausbeute: 25.0 g (120 mmol) 69 % d. Theorie

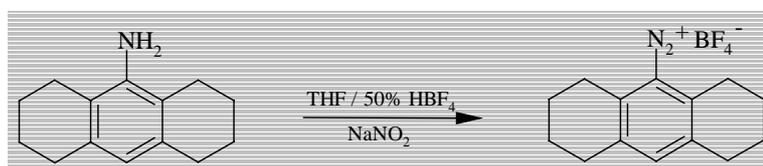
Eigenschaften: weiß-grauer faseriger Feststoff, Fp. = 72-75 °C Lit.Fp = 84.5-85 °C

GC-MS (70 eV): m/v = 201 [M⁺] (81.0 %) 9-Aminooktahydroanthracen

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 1.62-1.94(m,8H,CH₂), 2.41-2.63(t,8H,CH₂), 3.95(br.s,2H,NH₂), 6.15(s,1H,CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 22.8(C-2,7), 23.2(C-3,6), 23.6(C-1,8), 29.4(C-4,5), 119.4(C-10), 124.6(C-12,13), 135.5(C-9), 136.7(C-11,14)

Stufe 2: Synthese von Oktahydroanthracendiazoniumtetrafluorborat

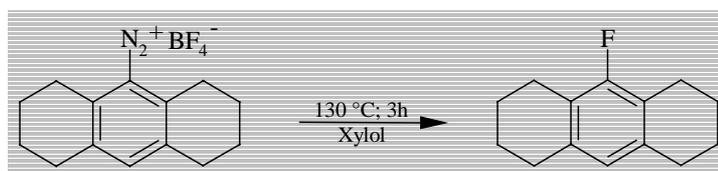


In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, 50 ml-Tropftrichter und Innenthermometer wurden 25.0 g (120 mmol) 9-Aminooktahydroanthracen in 100 ml Tetrahydrofuran und 175 ml wäßrige 50 %iger Tetrafluorbor-säure (*Kali Chemie*) suspendiert. Anschließend kühlte man auf -10 bis -15 °C ab und tropfte innerhalb von 10 min eine Lösung von 18.0 g (260 mmol) Natriumnitrit in 25 ml Wasser hinzu. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur drei Stunden gerührt, wobei man die Temperatur gegen Ende auf -5 bis -2 °C ansteigen ließ. Das Produkt wurde isoliert, zweimal mit je 25 ml Methanol und Ether gewaschen und im Vakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet.

Ausbeute: 30.5 g (100 mmol) 82 % d. Theorie

Eigenschaften: dunkelbraune Kristalle

Stufe 3: Synthese von 9-Fluoroktahydroanthracen

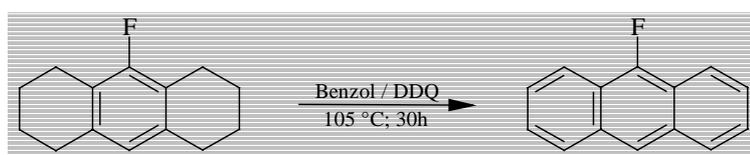


In einem 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler, Gasableitung und Innenthermometer wurde 30.0 g (100 mmol) Oktahydroanthracendiazoniumtetrafluorborat in 500 ml Xylol suspendiert und drei Stunden bei einer Temperatur von 130 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abgezogen und

der Rückstand über eine neutrale Aluminiumoxidsäule (LM: *n*-Hexan) chromatographiert. Man erhielt aus den ersten Fraktionen des Eluats, nach Abdestillieren des Eluierungsmittel, weiße Kristalle von 9-Fluoroktahydroanthracen.

Ausbeute: 10.1 g (50 mmol) 50 % d. Theorie
 Eigenschaften: weiß Kristalle, Fp. = 95-96 °C Lit.Fp = 99.5-100 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 1.52(m,8H,CH₂), 2.52/2.66(m,8H,CH₂), 6.70(s,1H,CH)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 22.0(C-1,8), 22.5(C-2,7), 23.5(C-3,6), 29.0(C-4,5), 124.1(C-10), 124.2 (C-12,13), 135.9(C-11,14), 156.4(C-9)

Stufe 4: Synthese von 9-Fluoranthracen

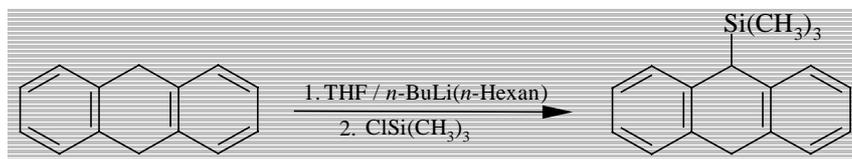


In einem 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler und Gasleitungen wurden 5.2 g (30 mmol) von 9-Fluoroktahydroanthracen in 75 ml trockenem Benzol gelöst und unter Argon zu einer Lösung aus 25.8 g (120 mmol) Dichlordicyanoparabenzochinon (DDQ) (*Merck*) in 350 ml trockenem Benzol gegeben. Anschließend wurde bei einer Ölbadtemperatur von 105 °C 30 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der übrigbleibende dunkelgelbe bis grüne Feststoff wurde mit 800 ml Benzol über neutrales Aluminiumoxid säulenchromatographisch gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, chromatographierte man den gelben Rückstand mit 650 ml Cyclohexan/*n*-Hexan über Silicagel (*Merck*). Das Lösungsmittel wurde vom farblosen Eluat abdestilliert, so daß man glänzende Nadeln von kräftig zitronengelber Farbe erhielt.

Ausbeute: 3.1 g (20 mmol) 62 % d. Theorie
 Eigenschaften: gelbe nadelförmige Kristalle, Fp. = 98-99 °C Lit.Fp = 103-104 °C
 GC-MS (70 eV): m/v = 196 [M⁺] (80.5 %) 9-Fluoranthracen
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 7.44-7.55(X,H-2,3,6,7), 7.93-7.99(X,H-1,4,5,8), 8.20-8.28(X,H-10)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 119.2(C-1,8), 120.6(C-12,13), 125.5(C-3,6), 125.9(C-C2,7), 127.8(C-4,5), 121,2(C-10), 132.0(C-11,14), 154.1(C-9)
¹⁹F-NMR(CDCl₃, 400MHz): δ [ppm]= -132.3

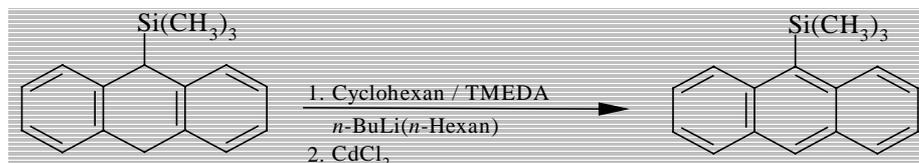
4.2.5 Synthese von 9-Trimethylsilylanthracen nach H. Cho et al. [129]

Stufe 1: Synthese von 9,10-Dihydro-9-(trimethylsilyl)-anthracen



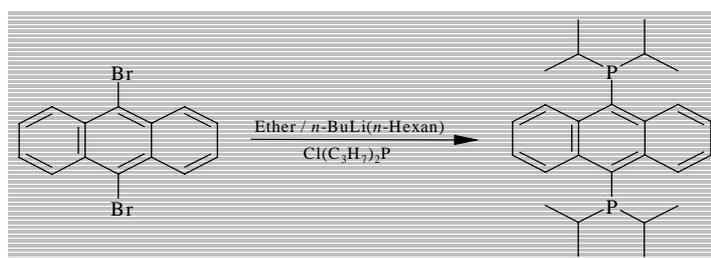
Zu einer Lösung von 7.2 g (40 mmol) 9,10-Dihydroanthracen in 200 ml getrocknetem Tetrahydrofuran wurde bei -33 °C unter Rühren eine Lösung von 2.5 ml (44 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Alle Arbeiten erfolgen unter einer Argonatmosphäre. Die entstehende braunrote Lösung wurde für 45 min gerührt. Nachdem man die Temperatur der Lösung auf -78 °C absinken lies, wurde für weitere 45 min gerührt. Anschließend fügte man 8 ml (74 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu (Verfärbung der Lösung: schwach gelb). Zu der Lösung wurde vorsichtig unter intensiver Kühlung Wasser und danach Ether hinzugefügt. Nach der Isolierung ergab sich ein schwach gelb gefärbter Feststoff. Die chromatographische Reinigung erfolgte über 30 g Florisil (*Merck*) als stationäre Phase und 600 ml *n*-Hexan als Eluent. Eine abschließende Umkristallisation aus Petroleumether ergab weiße Kristalle des Produkts.

Ausbeute: 7.6 g (32 mmol) 79 % d. Theorie
 Eigenschaften: weiße Kristalle, Fp. = 113-115 °C

Stufe 2: Synthese von 9-Trimethylsilylanthracen

Zu einer Lösung von 2.5 g (10 mmol) 9,10-Dihydro-9-(trimethylsilyl)-anthracen in 60 ml trockenem Cyclohexan und 30 ml TMEDA wurde eine Lösung von 2.5 ml (40 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Die resultierende purpurne Lösung wurde 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend für 5 min gekühlt und dann bis zur Entfärbung der Lösung 3.7 g (20 mmol) Cadmium(II)chlorid hinzugefügt. Zu der Lösung wurde vorsichtig unter Kühlung Wasser und danach Ether hinzugefügt. Nach der Isolierung ergab sich ein braunes Öl. Die chromatographische Reinigung des Öls erfolgte über 20 g Florisil (*Merck*) mit 500 ml Petroleumether und ergab ein schwach gelbes Öl. Eine anschließende Rekrystallisation des Öles aus Petroleumether lieferte kristallines 9-Trimethylsilylanthracen.

Ausbeute: 2.2 g (9.3 mmol)
Eigenschaften: gelbe Kristalle, Fp. = 60-61 °C

4.2.6 Synthese von 9,10-Bis(diisopropyl)anthrylphosphin nach R. Schmutzler et al. [68]

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Tieftemperaturthermometer wurde 2.5 g (9.6 mmol) 9,10-Bromanthracen in 30 ml getrocknetem Diethylether vorgelegt. Nach dem die Reaktionsmischung auf etwa -30 °C gekühlt worden war, wurde unter Stickstoffatmosphäre 2.5 ml (40 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan unter intensivem Rühren hinzugefügt. Einer anschließenden Derivatisierung mit 9.5 g (43 mmol) Chlordiisopropylphosphin in 50 ml trockenem Diethylether folgte ein dreistündiges Erhitzen der resultierenden Mischung. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene orange Rückstand wurde in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und über 20 g neutralem Aluminiumoxid gereinigt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer auf ein viertel seines Volumens eingengt und über Nacht in den Tiefkühlschrank gestellt. Die Isolierung ergab intensiv gelb gefärbte Kristalle.

Ausbeute: 7.6 g (79%) 78 % d. Theorie Lit.Fp. = 116 °C
Eigenschaften: gelbe Kristalle, Fp.: 113-115 °C

4.3 Vakuumapparaturen**4.3.1 Anlage I [Xenon, Dehydroxylierung]**

Die Probenpräparation der xenonbegasten Adsorbentien und das Ausheizen der Proben erfolgte an dem von Oepen^[8] aufgebauten Hochvakuumumpenstand. Dabei gliederte sich die Anlage I in einen Hochvakuumteil, bestehend aus einer Hauptpumpe (Öldiffusionspumpe, der Firma *Saskia*, Modell *PDH63*) und einer Vorpumpe (Öldrehschieberpumpe, der Firma *Alcatel*, Modell *Pascal 2005*), einem Dosiervolumen, Gaseinlaß und einen Probenraum auf. Der laut Her-

stellerangaben erreichbare Enddruck der Hauptpumpe betrug etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Realisierte Enddrücke lagen meist im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Für das Ausheizen der nicht beladenen und beladenen Silicagele stand ein Rohrofen der Firma *Heraeus* zur Verfügung. Ein schematischer Aufbau der Vakuumanlage I, unter Verwendung von Bildzeichen für die Vakuumtechnik nach der *DIN-Norm 28401*^[130], ist in der folgenden Abb. 4.1 dargestellt.

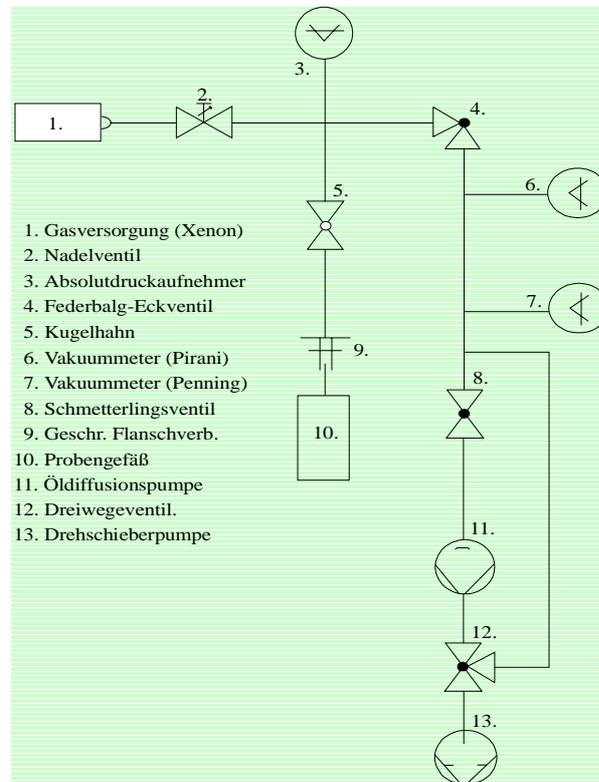
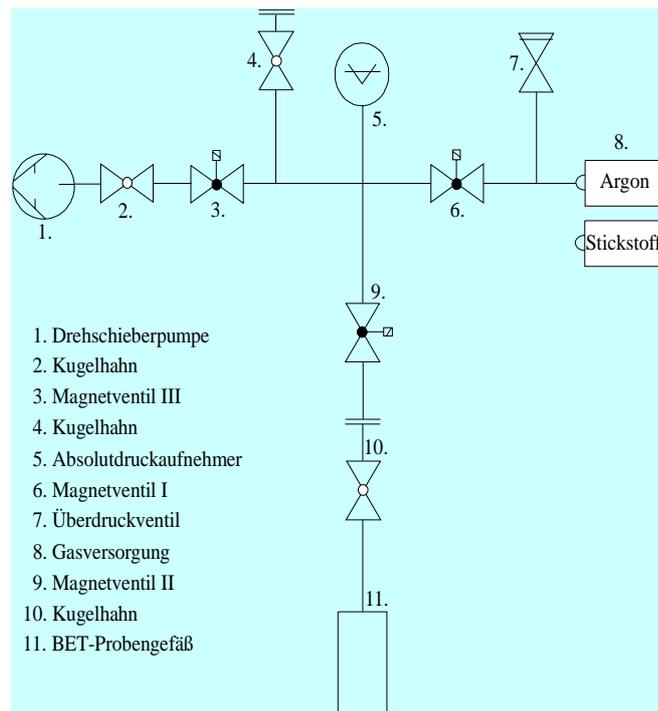


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Anlage I.

4.3.2 Anlage II [Physisorption]

Alle Physisorptionsmessungen wurden an der in Abb. 4.2 unter Verwendung der *DIN-Norm 28401*^[130] dargestellten BET-Anlage durchgeführt. Die Anlage läßt sich in einen Zugabeteil mit Anschluß an die entsprechende Gasversorgung, einem Überdruckventil (Firma *Katz*) und einem Magnetventil (Firma *Hirschmann* Modell *B297 DVE*, Innendurchmesser: 2.0 mm, Spannung 24 V), in einen Adsorptionsteil und einem Vakuumteil untergliedern. Die Anschlüsse wurden über Kleinflansche (Innenzentrierung und Gummidichtung) mit den entsprechenden Zuleitungen verbunden. Die Swagelok-Elemente der Steuerungs- und Zugabe-einrichtung waren über Kupferrohrleitungen (Außendurchmesser: 6.0 mm, Innendurchmesser: 3.8 mm) miteinander verbunden.

Die Ansteuerung wurde über Magnetventile vorgenommen, die mit einer Computereinheit verbundenen waren. Zusätzlich konnte jeder Weg noch mit einem Zweiwegekugelhahn (Firma *Hoke*, Modell *Flomite 7100*, Außendurchmesser: 6.0 mm) geöffnet und geschlossen werden. Um ein definiertes Zugabevolumen zu erreichen, wurde ein Kleinflansch-T-Stück eingebaut, das den wesentlichen Beitrag zum Zugabevolumen lieferte. Auf diesem T-Stück befand sich die Druckmeßdose der Firma *Edwards* Modell *600AB-trans 1000MB NW-16*, mit einer Genauigkeit von 0.15 %.

Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der **Anlage II**.

Die zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche notwendige Registrierung von Zugabe- und Gleichgewichtsdruck fand an einem Druckanzeigergerät der Firma *Gossen* (Anzeigebereich: 0 bis 1000 mbar) statt. Ein Temperaturmeßgerät der Firma *Sika Electronic*, Modell *TT4000* diente zur Ermittlung der aktuellen Temperatur.

Eine photographische Abbildung der BET-Anlage beinhaltet Abb. 4.3.

Beladung des Probengutes mit Argon durch Einstellung eines Gleichgewichtsdruckes:

Nachdem das Probengut im BET-Kolben eine Stunde unter Raumtemperatur und eine Stunde unter Meßbedingungen, die bei flüssigem Stickstoff herrschen, evakuiert worden war, schloß man die Magnetventile III und II sowie den Kugelhahn 2. Über das kurzzeitige Öffnen des Magnetventiles I wurde das T-Stück der Anlage (Rohrstück zwischen den Magnetventilen und der Druckmeßdose) mit Argon oder Stickstoff befüllt. Zur Einstellung eines definierten Zugabedruckes öffnete man zunächst Magnetventil III und stellte dann durch vorsichtiges Öffnen des Kugelhahns 2 den entsprechenden Zugabedruck ein. Nachdem dies geschehen war, wurde Kugelhahn 2 und Magnetventil III sofort wieder geschlossen. Der an der Druckmeßdose angezeigte Zugabedruck wurde notiert. Zur abschließenden Beladung des Probengutes mit Adsorptivgas öffnete man Magnetventil II. Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck wurde wieder entsprechend notiert. Kugelhahn 10 wurde nur zum Anflanschen und Abnehmen des BET-Kolbens geschlossen ansonsten blieb dieser immer geöffnet. Zur Aufnahme einer vollständigen Adsorptionsisothermen wurden diese Vorgänge entsprechend beliebig wiederholt. Die allgemeinen Meßbedingungen mit denen sämtliche in dieser Arbeit diskutierten Adsorptionsisothermen aufgenommen wurden, sind in Abs. 4.6 zusammenfassend erläutert .

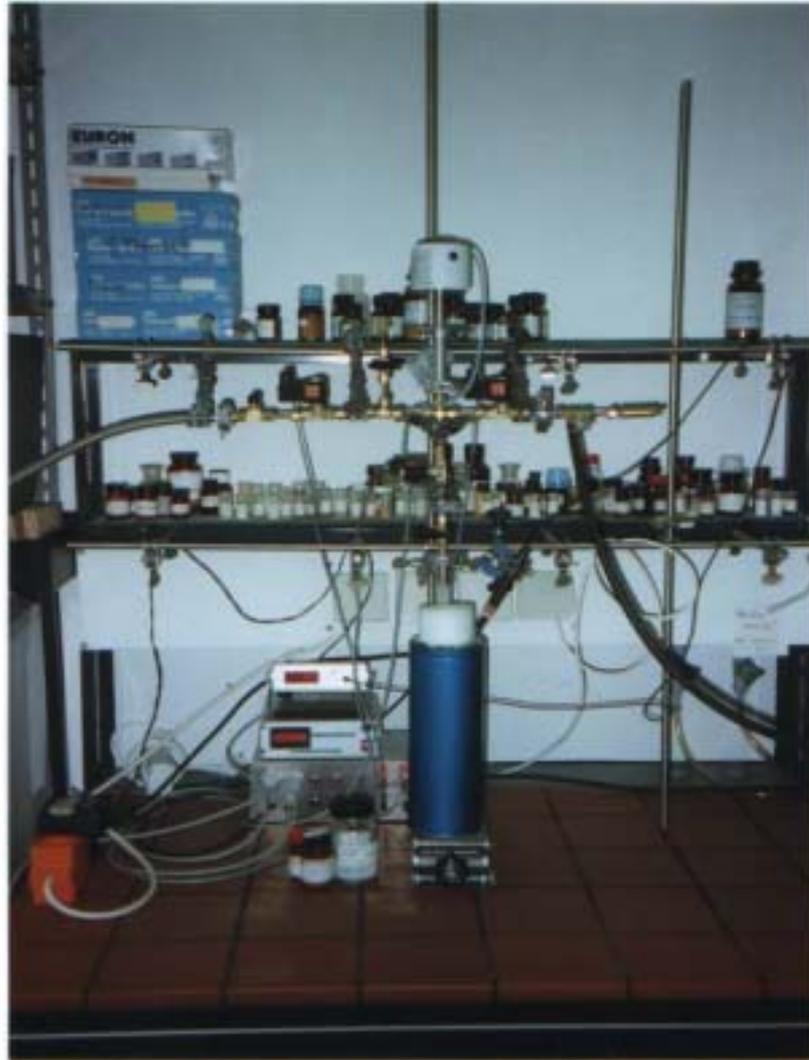


Abb. 4.3: Photographische Abbildung von **Anlage II**.

4.4 Probenpräparation

4.4.1 Präparation der beladenen Adsorbentien

4.4.1.1 Adsorptionstechnik I: Mörser

Adsorptiv und Adsorbens wurden auf einer Analysenwaage in einem definierten Verhältnis abgewogen. Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen wurde das Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:20 bis 60:1 (Massengewichtsverhältnis von Adsorbens:Adsorptiv) systematisch variiert. Die intensive Verreibung des Substanzgemisches in einem Achatmörser erfolgte fünf Minuten lang. Die Proben wurden bis zur weiteren Verwendung in dichtverschlossenen Präparategläschen unter Lichtausschluß aufbewahrt. Der Adsorptionsvorgang an vorher ausgeheizten Adsorbentien erfolgte in einer Trockenbox.

Das Material des Adsorptionsgerätes, Pistill und Mörser war aus Achat, damit die erzielten Resultate mit denen der Kugelmühle vergleichbar sind.

4.4.1.2 Adsorptionstechnik II: Kugelmühle

Adsorptiv und Adsorbens wurden auf einer Analysenwaage in einem definierten Verhältnis abgewogen. Das Massengewichtsverhältnis konzentrierte sich auf den Bereich von 1:20 bis 60:1 (Adsorbens:Adsorptiv). Nachdem die Mischung in das Kugelmühlengefäß überführt worden war, ließ man die Mischung fünf Minuten bei einer Geschwindigkeit von $G = 50$ Hz kugelmahlen. Die Proben wurden bis zur weiteren Verwendung in dichtverschlossenen Präparatgläschen aufbewahrt.

Die erwähnten Parameter zur Adsorption sind als Standardbedingungen zu verstehen und wurden nicht explizit aufgeführt, nur wenn diese davon abwichen. Die Gesamteinwaage von Adsorbens und Adsorptiv betrug im allgemeinen 250 mg.

Die genauen Abmessungen der für die Probenpräparation verwendeten Kugelmühle sind der Abb. 4.4 zu entnehmen. Die gesamte Vorrichtung bestand aus einem Kugelmühlengefäß (Innenverkleidung: Achat, Außenverkleidung: Stahl), einem Kugelmühlendeckel (Achat) und 2 Achatkugeln. Andere Materialien wie Stahl und Kunststoff wurden nicht in die Untersuchungen mit einbezogen, könnten aber in zukünftigen Studien berücksichtigt werden. Nach dem Befüllen des Kugelmühlengefäßes wurde dieses in eine Kugelmühle der Firma *Retsch* eingespannt. Mahlgeschwindigkeit und -zeit ließen sich durch zwei Drehschalter jeweils einstellen.

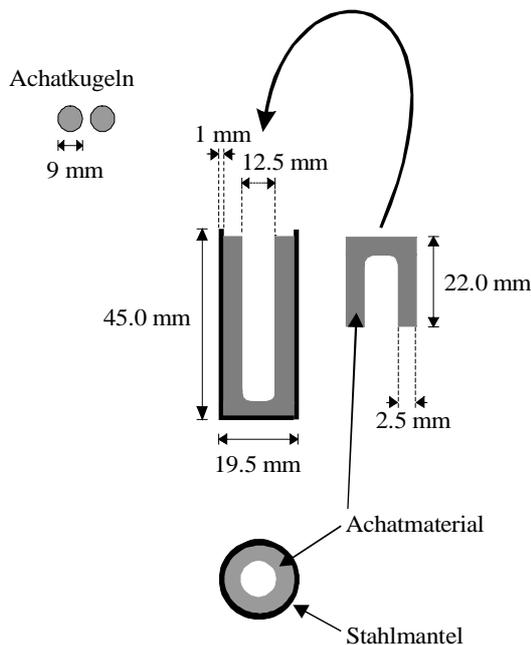


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Kugelmühlengefäßes.

4.4.1.3 Adsorptionstechnik III: Adsorption aus Lösung

Eine weitere Methode zum Aufbringen des Adsorptivs auf einem Adsorbens stellt die Adsorption aus Lösung dar. Die organische Substanz (hier **1**) wurde zunächst in einem für das Adsorptiv geeigneten Lösungsmittel gelöst. Dabei richtete sich die Wahl des Lösungsmittels danach inwieweit es sich nach dem Adsorptionsprozeß wieder entfernen ließ. Für die Adsorption aus Lösung wurde Dichlormethan und *n*-Hexan bevorzugt, da sich beide im Vakuum leicht entfernen lassen. Um sicher zu gehen, daß die gesamte Adsorptivmenge gelöst im Lösungs-

mittel vorliegt, wurden Untersuchungen hinsichtlich der Löslichkeit von **1** vorgenommen. Dabei ergab sich für **1** im Lösungsmittel Dichlormethan eine Löslichkeit von 129 mg/ml und in *n*-Hexan von 37 mg/ml. Aus diesem Grund wurde 35.7 mg an **1** in 2 ml des entsprechenden Lösungsmittel gelöst, was einer Konzentration von 0.11 mol/l entsprach. Die auf der Analysenwaage abgewogene Menge der Mischung bestehend aus Adsorbens und Adsorptiv, wurde mit dem Lösungsmittel aufgeschlämmt. In einem verschlossenen Gefäß rührte man die Mischung anschließend sechs Stunden lang unter Raumtemperatur. Anschließend entfernte man den größten Teil des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum. Restliches Lösungsmittel wurde durch sechsständiges Nachtrocknen an der Membranpumpe entfernt.

4.4.1.4 Adsorptionstechnik IV: Adsorption aus der Schmelze

Adsorbens und Adsorptiv wurden zunächst in ein Kugelmühlengefäß überführt. Ohne den Einsatz von Achatkugeln wurden beide Komponenten zwei Minuten durchmischt (Schwinggeschwindigkeit: $G = 20$ Hz). Die erhaltene Mischung überführte man in eine Glasampulle. Nach dem Abschmelzen der Ampulle, wurde sie bei einer Temperatur von annähernd 180 °C drei Tage lang im Trockenschrank aufbewahrt.

4.4.2 Probenpräparation der Festkörper-NMR-Proben

4.4.2.1 Nichtgetrocknetes Adsorbens

Zur Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren wurden die Substanzen (etwa 250 mg) in kommerzielle MAS-Rotoren aus Zirkondioxid (*Wehmhöfner & Popp*) eingebracht und manuell verdichtet. Die Rotoren wurden anschließend mit einer Rotorkappe aus Kel-F-Kunststoff oder Bornitridmaterial mit implementierter Turbinenstruktur verschlossen. Nicht getrocknetes Adsorbens und nicht luftempfindliche Substanzen bedurften keiner weiteren besonderen Vorkehrung. Die in MAS-Rotoren abgefüllten Proben wurden an der Atmosphäre gehandhabt und aufbewahrt.

4.4.2.2 Getrocknetes Adsorbens

Das entsprechende Adsorbens wurde in einer dafür vorgesehenen Ampulle eingewogen, für 12 Stunden an Anlage I angeschlossen und unter Hochvakuum ausgeheizt. Ab einer Ausheiztemperatur von annähernd 600 °C wurde Quarzglas als Ampullenmaterial verwendet.

Für die anschließende Präparation der ausgeheizten Adsorbensprobe unter Schutzgas wurde eine serienmäßig gefertigte Glove-Box der Firma *Braun* (Modell *MB 120 B/G*) eingesetzt. Hierzu wurde die geschlossene Ampulle mit Hahn in die Glove-Box eingeschleust und dort je nach weiterer Vorhergehensweise in ein Schnappdeckelgläschen überführt. Während der Probenpräparation wurde das als Schutzgas verwendete Argon in der Glove-Box ständig umgewälzt und über eine Gasreinigungsanlage geleitet, die mit Molekularsieb gefüllt war. Auf diese Weise wurden Wasser- und Sauerstoffreste effektiv in der Glove-Box entfernt. Der Wassergehalt des Schutzgases konnte über einen H₂O-Analysator kontrolliert werden. Im Betriebszustand der Glove-Box wurde der Wassergehalt von 1 ppm H₂O nicht überschritten. Der

Betriebsdruck der Box wurde mit Hilfe einer piezoelektrischen Meßanordnung der Firma *Braun* (Modell *MB 20/B*) gesteuert.

Die Probenpräparation wurde dann entsprechend den Adsorptionsmethoden I oder II vorgenommen. Eine Stunde vor der eigentlichen Präparation wurde hierfür das notwendige Gerät zur Probenpräparation in die Glove-Box eingeschleust, um so anhaftendes Wasser zu entfernen. Die Rotoren wurden anschließend mit einer Rotorkappe aus Kel-F-Kunststoff in der Glove-Box verschlossen. Die so präparierten MAS-Rotoren wurden für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen unter Atmosphäre gehandhabt und aufbewahrt.

4.4.2.3 Beladung des Adsorbens mit Wasser

Das Silicagel 60 wurde vor dem eigentlichen Beladungsvorgang 24 Stunden bei einer Meßtemperatur von 180 °C unter Vakuum ausgeheizt. Unter diesen Ausheizbedingungen kann man nach Iler et al.^[18] davon ausgehen, daß sich kein physisorbiertes Wasser mehr auf der Silicageloberfläche befindet. Die Einwaage des getrockneten Adsorbens in luftdichtschließende Schnappdeckelgläschen erfolgte in einer Trockenbox. Zur Beladung der Silicagele mit Wasser überführte man die gefüllten Schnappdeckelgläschen in einen Exsiccator (Durchmesser: 30 cm), der am Boden eine Wasserschale enthielt. Nach Öffnung der Schnappdeckelgläschen verschloß man den Exsiccator. In bestimmten Zeitintervallen wurde dem Exsiccator dann ein Schnappdeckelgläschen entnommen und durch Differenzwägung die Menge an physisorbiertem Wasser auf dem Silicagel bestimmt.

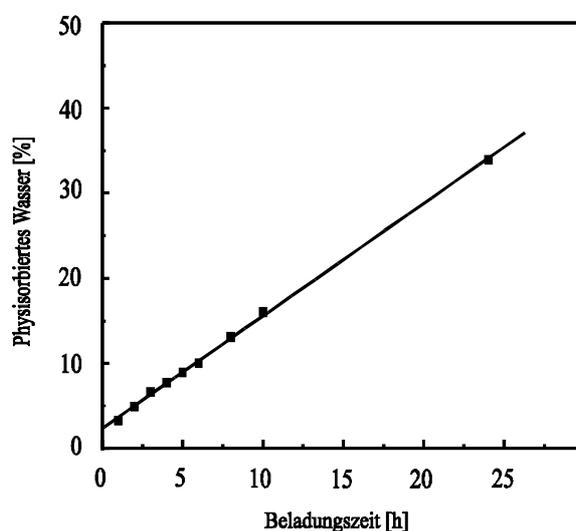


Abb. 4.5: Prozentualer Anteil an physisorbiertem Wasser auf Silicagel 60 (Vorbehandlung: Ausheizen 24 Stunden bei 180 °C im Vakuum) in Abhängigkeit der Beladungszeit mit Wasser im Exsiccator.

4.4.3 Probenpräparation für Proben der NMR-Spektroskopie in Lösung

Proben, die für NMR-spektroskopische Messungen gelöster Verbindungen eingesetzt wurden, präparierte man nach den üblichen Standardmethoden.

4.4.4 Probenpräparation unter Hochvakuum

4.4.4.1 Proben für Xenon-NMR-Messungen

Eine vorher abgewogene Menge des zu untersuchenden Probenmaterials (~1.5 bis 3.0 g) wurde in ein NMR-Röhrchen mit einer Verjüngungsstelle zum Abschmelzen (Außendurchmesser: 10 mm) überführt. Für Proben, die thermisch behandelt wurden, verwendete man ab einer Ausheiztemperatur von 600 °C NMR-Röhrchen aus Quarzglas. Anschließend wurden die Probenröhrchen mit Hilfe einer Quetschverschraubung an die Hochvakuumanlage [Anlage I] angeschlossen.

Evakuierung der Proben:

Unbeladene Proben wurden zunächst über eine Drehschieberpumpe vorevakuiert, da das physisorbierte Wasser in den Proben ansonsten zu starken Verwirbelungen des Probengutes in der Ampulle führte und dieses dann in die Vakuumapparatur gelangen konnte. Unterhalb eines Druckes von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar schaltete man die Öldiffusionspumpe hinzu, wobei der Druck auf etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar sank. Für Proben, die einer thermischen Behandlung unterzogen wurden, stand ein Ofen bereit. Die gewünschte Endtemperatur konnte mit Hilfe eines PID-Reglers über ein entsprechendes Temperaturprogramm eingestellt werden. Es wurde jeweils eine konstante Aufheizrate von 2 K pro Minute gewählt. Nach dem Erreichen der Endtemperatur (Enddruck etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) wurde über eine Zeitschaltuhr eine Haltezeit von 12 Stunden eingestellt.

Beladene Proben mit organischem Adsorptiv wurden mit Hilfe einer Drehschieberpumpe etwa 1 Stunde nach dem Erreichen eines Enddruckes von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Um eine Veränderung der Probe hinsichtlich ihres Adsorptiv- und Oberflächenwassergehaltes möglichst gering zu halten, wurde die Probe in einem Methanol-Stickstoff-Kältebad auf etwa -30 °C abgekühlt. Referenzmessungen ergaben kein nennenswertes Abdiffundieren des organischen Adsorptivs (**1**) vom Adsorbens unter den gegebenen Bedingungen. Diese Bedingungen wurden aus dem Grunde gewählt, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit den Proben, die für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen verwendet wurden, zu erzielen. Zur Beladung der Probe mit Xenongas wurde die Probe einem Xenon-Druck von annähernd 1000 mbar ausgesetzt, den man mittels eines Nadelventils einstellte. Anschließend wurde die Ampulle mit geschlossenem Kugelhahn von der Apparatur entfernt, in flüssigem Stickstoff abgekühlt und an der Verjüngung mit einem Propangasgebläsebrenner abgeschmolzen.

4.4.4.2 Proben für Physisorptionsmessungen

Eine vorher abgewogene Menge des zu untersuchenden Probenmaterials (etwa 600 bis 800 mg) wurde in ein für die BET-Apparatur speziell angefertigtem BET-Kolben mit einer Glashülse NS 14 überführt. Dieser wurde über einen Kern-Kleinflansch-Übergangsstück an die Apparatur angeschlossen. Nach dem die Probe unter Raumtemperatur etwa eine Stunde evakuiert worden war, tauchte man die Probe in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar und kühlte die Probe somit auf etwa 77 K ab. Bei dieser Meßtemperatur wurde die Probe etwa eine Stunde unter Vakuum gehalten. Danach wurden die Magnetventile und die Hähne zum Probenraum geschlossen. Die genaue Vorgehensweise zur Vorgabe eines bestimmten Volumens an Argon oder Stickstoff und die Einstellung eines Gleichgewichtsdruckes wurde in Abs. 4.4.2 anhand des schematischen Aufbaus der Anlage II erläutert.

4.4.4.3 Proben für rasterelektronenmikroskopische Messungen

Proben für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden im allgemeinen nicht in besonderer Weise vorbehandelt, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Experimenten zu erzielen. Um die Leitfähigkeit der Silicagelproben zu erhöhen, wurden die Proben mit Gold bespattert. Die Bespatterungszeit betrug für alle Proben 10 min, was einem ungefähren Durchmesser der Goldschicht von weniger als 50 bis 100 Å entspricht. Die Bespatterung der Silicagelproben ist insbesondere hinsichtlich der äußerst geringen Leitfähigkeit dieses Materials unbedingt notwendig^[131].

4.5 NMR-Experimente

4.5.1 Allgemeine Meßbedingungen

4.5.1.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an kristallinen und auf Adsorbentien adsorbierten Verbindungen erfolgten an einem *MSL-300 S* Festkörperspektrometer der Firma *Bruker Analytische Meßtechnik GmbH* bei einer Magnetfeldstärke von 7.05 Tesla.

Die untersuchten Nuklide zeigten im einzelnen folgende Basisfrequenzen: ^1H 300.13 MHz, ^2H 46.07 MHz, ^{19}F 282.40 MHz, ^{13}C 75.48 MHz, ^{29}Si 59.62 MHz und ^{31}P 121.44 MHz. Die Frequenzerzeugung erfolgte mit einer *PTS 250* Synthesizer Einheit der Firma *Programmed Test Sources*. Weiterhin stand ein integrierter digitaler Phasenschieber zur Verfügung. Sämtliche Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem 4 mm-MAS- ^1H ,BB-MAS-Doppelresonanzprobenkopf der Firma *Bruker* durchgeführt. Hinsichtlich der Fluor-NMR-spektroskopischen-Experimente stand speziell für diese Fragestellungen ein 4 mm-MAS- ^1H - ^{19}F /BB-Doppelresonanzkopf zur Verfügung. Der mit einem Double Bearing System ausgestattete 1. Kanal des Probenkopfes, ließ sich in einem Frequenzbereich von 40 bis 122 MHz abstimmen. Da der 2. Kanal wahlweise auf 282.4 oder 300.1 MHz abgestimmt werden konnte, war sowohl eine ^1H - als auch eine ^{19}F - Entkopplung möglich. Eine Fluordetektion unter gleichzeitiger Protonenentkopplung war aufgrund des Equipments nicht möglich.

Typische Pulslängen der einzelnen Nuklide ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{29}Si und ^{31}P lagen im Bereich von 3 bis 6 μs . Zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung in Kreuzpolarisationsexperimenten wurde die folgende Standardverbindung Adamantan ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$) eingesetzt^[132 a-b]. Zur Aufnahme von CP/MAS-NMR-Spektren kamen bezüglich der Kontaktpulslängen Standardwerte zum Einsatz^[132 a-b]. Die Kalibrierung der NMR-Spektren erfolgte jeweils mit einem separaten Rotor, welcher die Referenzsubstanz enthielt. Verwendete Referenzsubstanzen und deren Verschiebungswerte sind in der Tab. 4.6 dokumentiert.

Tab. 4.6: Referenzsubstanzen und diesbezügliche Verschiebungswerte.

Nuklid	Referenzsubstanz	Hersteller	δ_{Referenz} [ppm]
^1H	Methanol/HCl (Methylres.)	Handelsüblich	3.39
^2H	D ₂ O	Handelsüblich	0.00
^{19}F	Hexafluorbenzol	Aldrich	-162.9 ^[133]
^{31}P	konz. Phosphorsäure	Handelsüblich	0.00 ^[134]
^{13}C	Adamantan (Methylenres.)	Aldrich	38.4 ^[132 b]
^{29}Si	Q ₈ M ₈ * (Trimethylsilylres.)	unbekannt	11.5/11.7 ^[135]

* Octa(trimethylsiloxy)silsesquioxan, (Me₃SiOSiO_{1.5})₈

Die Kontrolleinheit für die Meßtemperatur- und Rotationsregulierung bestand aus einem *BVT 2000*-Equipment (MAS Remote Control) von der Firma *Bruker*. Die an der Displayeinheit ermittelten Meßtemperaturen wurden gegen eine Eichmessung kalibriert, dessen Grundlage eine Auswahl von Phasenübergängen geeigneter organischer Verbindungen bildeten^[136].

Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit dem Programm *DISMSL*^[137] der Firma *Bruker* auf einem *Aspect 3000*-Rechner. Die Auswertung der Inversion Recovery Experimente (T₁-Messungen) erfolgte mit Hilfe einer *Bruker*-Standard-T₁-Routine am *ASPECT 3000*-Rechner. Zur Bearbeitung der Meßdaten wurde auf die Standardsoftware *WINNMR*^[138] der Firma *Bruker* zurückgegriffen. Linienanpassungen wurden mit dem Programm *ORIGIN*^[47] und der Standardsoftware *WINNMR* durchgeführt.

4.5.1.2 Xenon-NMR-Spektroskopie

Alle Xenon-NMR-spektroskopischen Experimente erfolgten an einem *AMX 400* MHz-Spektrometer der Firma *Bruker Analytische Meßtechnik*, ausgerüstet mit einem *ASPECT X-32* Rechner zur Datenverarbeitung und einem *ASPECT 3000* - Rechner zur Akquisition. Aus der Magnetfeldstärke von 9.4 Tesla ergab sich für den Xenon-Kern eine Resonanzfrequenz von 110.68 MHz. Für die Experimente stand ein 10 mm-¹H, BB-Breitbandprobenkopf zur Verfügung, dessen Heterokernspule frei durchstimmbar war. Die typische Pulslänge des ¹²⁹Xe-Nuklids lag im Bereich von 18-20 µs.

An der *AMX 400*-Konsole erfolgte die Spektrometersteuerung mit dem Programm *UXNMR*^[139]. Zur nachfolgenden Datenverarbeitung wurde ein mit dem *AMX 400*-Spektrometer vernetzter Rechner „*INDY*“ der Firma *Silicon Graphics* benutzt. Für die Spektrenbearbeitung stand das Programm *XWINNMR* zur Verfügung.

Die Tief- und Hochtemperaturmessungen wurden mit Hilfe der variablen Messtemperatureinheit *BVT 200* der Firma *Bruker* durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Meßtemperaturanzeige oberhalb von 175 K mit dem „Methanol-Thermometer“ nach van Greet kalibriert^[140].

Die Skalierung der ¹²⁹Xe-NMR-Spektren erfolgte gegen ein *NAY-Zeolith* (*Faujasit*-Probe mit 3.7 Xenon-Atomen pro Superkäfing und einer chemischen Verschiebung von $\delta = 113$ ppm) als externen Standard. Die entsprechende Eichung erfolgte an einer definierten Silicagelprobe, die dann als ein sekundärer Standard eingesetzt wurde^[8].

4.5.1.3 NMR-Experimente in Lösung

NMR-Experimente in Lösung wurden an einem *AMX 400*-Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Aus der Magnetfeldstärke von 9.4 Tesla ergeben sich die Basisfrequenzen für folgende untersuchte Nuklide: ^1H 400.13 MHz, ^{19}F 376.40 MHz, ^{13}C 100.62 MHz, ^{29}Si 79.49 MHz und ^{31}P 161.98 MHz. Alle NMR-Experimente wurden mit einem 5mm- ^1H , ^{13}C , BB-Inversprobenkopf (^2H -Lock) der Firma *Bruker* durchgeführt.

Die Kalibrierung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte in Bezug auf ein Lösungsmittelsignal relativ zu Tetramethylsilan (TMS). ^{19}F -NMR-Spektren wurden gegen einen internen Standard von Hexafluorbenzol geeicht. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden auf den externen Standard TMS in CDCl_3 und die ^{31}P -NMR-Spektren auf den externen Standard Phosphorsäure geeicht.

4.5.2 Meßparameterbeschreibung der NMR-Experimente

Tab. 4.7: Beschreibung der NMR-Meßparameter.

Abkürzung	Experimentelle Bedeutung der Parameter
NS	Anzahl der akkumulierten Spektren
Rf	Rotationsfrequenz
SW	Spektrale Breite
SI	Anzahl der Datenpunkte des Spektrums
TD	Anzahl der Datenpunkte des FID
RD	Relaxationsdelay
AQ	Akquisitionszeit
DS	Anzahl der Dummy-Akkumulationen
D5	Kontaktzeit (Kreuzpolarisationsexperiment)
TK	Meßtemperatur (korrigiert)
MZ	Meßzeit
LB	Line-Broadening
VD	Variabler Relaxationsdelay

4.6 Physisorptionsmessungen

4.6.1 Allgemeine Meßparameter der Physisorptionsmessungen

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Physisorptionsmessungen zur Bestimmung spezifischer Oberflächen mit den in der Tab. 4.8 aufgeführten allgemeinen Parameter durchgeführt. Die verwendeten Adsorbentien wurden soweit nicht erwähnt, vorher nicht thermisch ausgeheizt, um eine möglichst reale Situation zu den Proben, die für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen verwendet wurden, herzustellen. Die Evakuierung des Probengutes im BET-Kolben erfolgte jeweils eine Stunde unter Raumtemperatur und unter Meßbedingungen (= 77 K).

Zur Aufnahme einer vollständigen Adsorptionsisotherme wurden im Gültigkeitsbereich der BET-Isotherme ($0.05 \leq (p_{\text{gg}}/p_0) \leq 0.30$)^[73] zwischen 10 bis 20 Meßpunkte aufgenommen. Die Auswertung der Adsorptionsmeßdaten und letztendlich die Bestimmung der spezifischen Oberfläche [S_{BET}] wurde mit Hilfe der Software *Excel*^[141] und bekannten Auswerteverfahren (B-Punkt-Methode, BET-Auftragung) ermittelt.

Zur Eliminierung eventueller Fehlerquellen wie beispielsweise Temperaturgradienten und Adsorption des Argons an der Glaswandung des BET-Kolbens, wurden jeweils Leermessungen am verwendeten BET-Kolben vorher durchgeführt und die aus der Auswertung erhaltene Steigung in die Berechnung der spezifischen Oberflächen der Proben implementiert. Die Bestimmung des Zugabevolumens wurde der Schwerpunktarbeit von Mörtel^[108] entnommen.

Die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes ist vorallem davon abhängig, inwieweit das Probengut mit zusätzlichem organischen Adsorptiv beladen wurde. Diese Aspekte wurden in Kapitel III eingehend erläutert. Für unbeladene Adsorbentien stellte sich heraus, daß eine Einstellzeit von 10 min in der Regel völlig ausreichend war. Ansonsten betrug die Einstellzeit für beladene Proben bis zu 45 min.

Tab. 4.8: Allgemeine Meßbedingungen zur Aufnahme einer Adsorptionsisothermen.

Parameter	Parameterbedingungen
Probenmenge	600 bis 800 mg
Adsorptivgas	Argon (<i>Messer Griesheim</i>)
BET-Meßgefäß	BET-Kolben (Kolbendurchmesser: 4 cm)
Nulllinie [Druckmeßgerät]	0.5 - 1.0
Probenpräparation	Entsprechend der Probenpräparation für Festkörper-NMR-Proben.
Probenevakuierung	1 h bei Raumtemperatur 1 h unter Meßbedingungen (= 77 K) Ölpumpenvakuum
Anzahl der Meßpunkte	10 bis 20 Meßpunkte, so daß im BET-Gültigkeitsbereich mindestens 10 Meßpunkte zur Auswertung zur Verfügung standen. Leermessungen des BET-Kolbens: ~ 40 Meßpunkte
Einstellzeit des Gleichgewichtsdruckes	10 bis 45 min Leermessungen des BET-Kolbens: 5 min
Meßtemperatur (außen)	Raumtemperatur: ~ 16 bis 28 °C
Meßtemperatur (innen), N ₂ fl.	77 K

4.6.2 Theorie und Auswertung der Adsorptionsisothermen

Durch Auftragung der adsorbierten Stoffmenge (n_{ads}) gegen den auf den Dampfdruck des Meßgases (Argon, Stickstoff) normierten Gleichgewichtsdruck erhält man die Adsorptionsisotherme, aus der sich nach den üblichen Verfahren (*B-Punkt-Methode* und *BET-Auftragung*)

die Monoschichtkapazität und die spezifische Oberfläche des eingesetzten Adsorbens ermitteln läßt.

Um aus den aus den Messungen aufgenommenen Werten des Zugabedruckes und des Gleichgewichtsdruckes die entsprechend auf dem Probengut adsorbierte Stoffmenge in Abhängigkeit des Dampfdruckes zu bestimmen, wird wie nachfolgend gezeigt folgendermaßen vorgegangen.

Theorie

1. **Stoffmenge, die pro Zugabeschritt aus dem Zugabevolumen in die Zelle gelangt:**

$$\Delta n_{(Zelle)i} = \frac{(p_{(zug)i} - p_{(gg)i}) V_{zug}}{R T_{zug}} \quad \text{Glg. 4.1}$$

$p_{(zug)i}$	Der Druck der beim Schritt i im Zugabevolumen eingestellt wird.
$p_{(gg)i}$	Gleichgewichtsdruck, der sich nach der Zugabe des Schrittes i einstellt.
V_{zug}	Zugabevolumen
T_{zug}	Temperatur im Zugabevolumen (Anlage II → „T-Stück“), Raumtemperatur.
R	Ideale Gaskonstante

Aus der Summierung über $\Delta n_{(Zelle)i}$ bis zum jeweilig aktuellen Zugabeschritt ergibt sich die Stoffmenge die beim Zugabeschritt j in der Zelle ist.

$$n_{(Zelle)} = \sum_{i=1}^j \Delta n_{(Zelle)i} \quad \text{Glg. 4.2}$$

Diese Stoffmenge teilt sich auf in die Stoffmenge, die im freien Gasraum der Apparatur (Zugabevorrichtung = „T-Stück“ und BET-Kolben = Zelle) ist (= $n_{(leer)}$) und die die sich auf der Oberfläche des Probengutes befindet.

2. **Stoffmenge im freien Gasraum der Apparatur:**

$$n_{(leer)} = \frac{p_{(gg)} V_{zelle}}{R T_{zelle}} \quad \text{Glg. 4.3}$$

V_{zelle}	Zellvolumen
T_{zelle}	Meßtemperatur in der Zelle

Über eine Leermessung wird berücksichtigt, daß sich im Gasraum der Apparatur bis hin zur Zelle ein Temperaturgradient aufbaut. Aufgründdessen ist obige Gleichung nicht anwendbar, da dies eine konstante Meßtemperatur in der gesamten Apparatur voraussetzt. Der bei der Leermessung auftretende Temperaturgradient entspricht, bei gleichen äußeren Bedingungen, dem Temperaturgradient wie er während der Adsorptionsmessung vorherrscht.

$$\Delta n_{(\text{leer})i} = \Delta n_{(\text{zelle})i} \quad \text{und} \quad n_{(\text{leer})} = n_{(\text{zelle})} \quad \text{Glg. 4.4}$$

Die aus der Leermessung ermittelte Steigung wird dann in die abschließende Gesamtgleichung implementiert.

$$s = \frac{n_{(\text{leer})}}{x} \quad \text{mit} \quad x = \frac{P^{(\text{gg})}}{p_{o(\text{Ar}, N_2)}} \quad \text{Glg. 4.5}$$

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß das zu untersuchende Probengut einen bestimmten Gasvolumenanteil verdrängt, der aus der Dichte der Probe und der entsprechenden Einwaage ermittelt werden kann. Für einen Meßwert auf der Adsorptionsisothermen gilt demnach:

$$n_{(\text{ads})i} = n_{(\text{zelle})i} - s \cdot p_{(\text{gg})i} - \frac{p_{(\text{gg})i} \cdot V_{\text{pr}}}{R \cdot T_{\text{zelle}}} \quad \text{Glg. 4.6}$$

V_{pr} Volumen des Probengutes

Auswertung:

Wie bereits in der Theorie erwähnt wurde, läßt sich durch Auftragen von $n_{(\text{ads})}$ gegen den auf den Dampfdruck des Meßgases normierten Gleichgewichtsdruck ($p_{(\text{gg})}/p_o$) die Adsorptionsisotherme ermitteln. Von der etwas umformulierten Glg. III.2 wird ausgegangen:

$$\frac{p_{\text{gg}} / p_o}{n_{\text{ads}} \cdot (1 - p_{\text{gg}} / p_o)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c - 1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p_{\text{gg}}}{p_o} \quad \text{Glg. 4.7}$$

Durch Auftragen der folgenden Terme:

$$\frac{p_{\text{gg}} / p_o}{n_{\text{ads}} \cdot (1 - p_{\text{gg}} / p_o)} \quad \frac{p_{\text{gg}}}{p_o} \quad \text{Glg. 4.8}$$

erhält man die entsprechende Adsorptionsisotherme. Nach der BET-Methode wird die Steigung und der Achsabschnitt der Adsorptionsisothermen im BET-Gültigkeitsbereich von $(0.05 \leq (p_{\text{gg}}/p_o) \leq 0.30)$ ^[71] grafisch ermittelt und berechnet. Über die Steigung läßt sich n_m ausrechnen und durch Einsetzen in Glg. 4.9 die Oberfläche bzw. die spezifische Oberfläche (Oberfläche normiert auf 1 g Oberfläche dividiert durch die Einwaage des Probengutes) ermitteln.

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad \text{Glg. 4.9}$$

Ein Beispiel einer aufgenommenen Adsorptionsisothermen, wie sie für eine Vielzahl von Systemen in dieser Arbeit ermittelt wurden, ist in Abb. 4.5 am System Silicagel 60 und **1** in einem Massengewichtsverhältnis von 1:1 (Adsorbens:Adsorptiv) dokumentiert.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche werden die Meßwerte nach der BET-Auftragung im BET-Gültigkeitsbereich der Isotherme von $0.05 \leq (p_{gg}/p_o) \leq 0.30$ ausgewertet. Die Aufnahme weiterer Meßpunkte oberhalb etwa eines normierten Gleichgewichtsdruckes von $p_{gg}/p_o > 0.30$ ist für diese Fragestellung nicht sinnvoll gewesen.

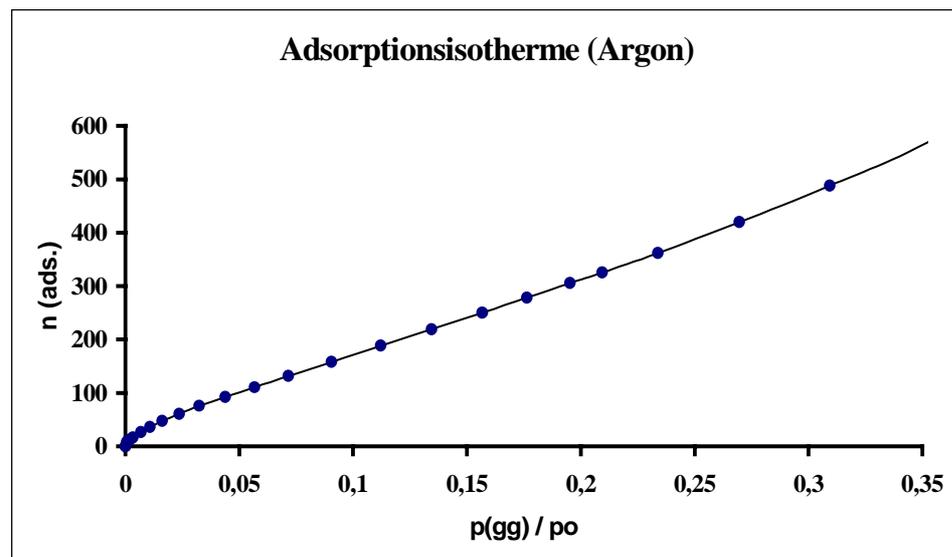


Abb. 4.6: Beispiel einer Adsorptionsisotherme am System Silicagel 60 und **1** [6:1].

4.7 Rasterelektronenmikroskopie

4.7.1 Allgemeine Parameter rasterelektronenmikroskopischer Messungen

Zur Untersuchung der Morphologie und der Korngrößen der Silicagelproben stand ein Rasterelektronenmikroskop der Firma *Camscan* (Modell *CS44*) zur Verfügung. Für sämtliche rasterelektronenmikroskopische Bilddarstellungen wurden hauptsächlich Sekundärelektronen herangezogen, da mit ihnen die höchstauflösende Darstellung in Rasterelektronenmikroskopen erreichbar ist^[142]. Diese Sekundärelektronen werden mit Hilfe eines **SEI**-Detektors (**S**ecundary **E**lectron **I**mage) erzeugt. Dabei handelt es sich vereinfacht dargestellt, um Elektronen mit einer geringeren Energie im Bereich von 0 bis 50 eV. Ab einer Spannung von 50 eV werden **BEI**-Detektoren (**B**ack **S**cattering **E**lectron **I**mage) eingesetzt. Zur Erzielung einer optimalen Auflösung wurde mit einer spektralen Auflösung von etwa 20 eV gearbeitet. Die Eindringtiefe der Sekundärelektronen liegt bei einer angelegten Spannung von etwa 20 eV ungefähr 1 bis 2 μm . Die qualitative Analyse von beladenem und nicht beladenem Silicagel wurde mit einem **WDX**-System (**W**avelength **D**ispersive **X**-Ray) der Firma *Microspec* (Modell *WDX-3PC*) angefertigt.

4.8 Parameter der NMR-Experimente

Die Parameter der in den Kapiteln I - III diskutierten Festkörper-NMR-Spektren sind in Tab. 4.9 aufgeführt.

Tab. 4.9: Meßparameter der NMR-Experimente.

Abbildung [Abb.] Tabellen [Tab.]	SW [kHz]	AQ [ms]	RD [s]	NS	MZ [min]	T [K]	ν_R [kHz]
Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen							
Abb. I.1	50	41	7	1500	180	291	4
Abb. I.2	50	41	7	1500	180	291	4
Abb. I.3	50	41	7	1500	180	291	4
Abb. I.4	250	8	20	200	66	291	10
Abb. I.5	8	256	20	200-320	66-117	291	4
Abb. I.6	8	128	15	750-1000	188-250	291	4
Abb. I.7	50	8	20	1000	250	291	4
Abb. I.8	10	205	80	40	53	291	4
Abb. I.9	10	205	80	50	67	291	4
Abb. I.10	35	29	7	400	47	291	4
Abb. I.11	50	41	7	1500	175	291	4
Abb. I.12	50	41	7	1500	175	291	4
Abb. I.13	22.5	45	7	500	58	291	4
Abb. I.14	22.5	45	7	500	58	291	var.
Abb. I.15	22.5	45	7	500	58	291	var.
Abb. I.17	50	41	7	1000	120	var.	4
Abb. I.19	50	41	7	350	41	var.	4
Abb. I.20 a,b	30	127	80	24	32	var.	4

Abbildung [Abb.] Tabellen [Tab.]	SW [kHz]	AQ [ms]	RD [s]	NS	MZ [min]	T [K]	ν_R [kHz]
Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen							
Abb. I.21 a	8	256	20	320	107	var.	4
Abb. I.21 b	8	64	15	500	125	var.	4
Abb. I.22	250	8	20	200	66	291	4
Abb. I.23	455	9	10	250-500	42-84	var.	10
Abb. I.24	22.5	45.5	7	500	58	291	4
Abb. I.25	50	41	7	1500	180	291	4
Abb. I.29	22.5	45	7	500	58	291	4
Abb. I.33	22.5	46	7	2000	233	291	4
Abb. I.34	151.5	13	20	200	67	291	4
Abb. I.39	35	29	7	750	88	291	4
Abb. I.40	250	4	30	200	100	291	4
Abb. I.41	250	8	30	200	100	291	4
Abb. I.42	22.5	45	7	264-2000	30-233	291	4
Abb. I.43	35	15	7	750-771	88-90	291	4
Abb. I.44	22.5	var.	var.	2000	var.	291	6
Abb. I.45*	var.	var.	var.	var.	var.	var.	var.
Abb. I.46*	var.	var.	var.	var.	var.	var.	var.
Abb. I.48 a	200	1.5	80	40-100	53-133	291	4
Abb. I.48 b	200	1.5	80	24	32	var.	4
Abb. I.49	var.	var.	var.	1000-2000	var.	291	4
Abb. I.51	22.5	45	7	750	88	291	6
Abb. I.52	50	41	7	1500	180	291	4
Abb. I.53/I.54	250	16	7	250	29	291	4
Abb. I.56a,b/I.57	8	128	10	50-750	8-125	var.	4
Abb. I.58	100	20	7	100	12	291	4

Abbildung [Abb.] Tabellen [Tab.]	SW [kHz]	AQ [ms]	RD [s]	NS	MZ [min]	T [K]	ν_R [kHz]
Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen							
Tab. I.7 ^{19}F	100	8	15	50	360	291	4
VD-Liste [s]:	0.0001/0.001/0.01/0.05/0.10/0.15/0.175/0.20/0.225/0.25/0.275/0.30/0.325/0.35/0.40/0.425/0.45/0.475/0.50/0.55/0.60/0.70/0.80/0.90/1.0/2.0/5.0/10.0						
Tab. I.7 ^{13}C Tab. I.8 (n.ausgeh.)	25	41	15	200	840	291	4
VD-Liste [s]:	0.01/0.10/0.25/0.50/0.60/0.70/0.80/1.00/1.50/1.80/2.00/2.20/2.50/5.00/7.50						
Tab. I.7 ^{29}Si	25	45	60	100	1500	291	4
VD-Liste [s]:	0.50/1.0/2.0/4.0/6.0/7.0/8.0/9.0/10.0/11.0/12.0/15.0/20.0						
Tab. I.7 ^{31}P	10	80	30/300	50/40	360/2220	291	4
VD-Liste ¹ [s]:	0.01/0.10/0.25/0.50/0.75/1.0/1.25/1.5/2.0/2.25/2.5/2.75/3.0/5.0/10.0/20.0						
VD-Liste ² [s]:	1.0/2.0/5.0/10.0/30.0/50.0/70.0/90.0/120.0						
Tab. I.8 ausgeheizt	25	41	15	200	840	291	4
VD-Liste [s]:	0.01/0.10/0.25/0.50/0.60/0.70/0.80/1.00/1.50/1.80/2.00/2.20/2.50/5.00/7.50						
Tab. I.8 <i>Vycorglas</i>	25	41	15	600	2040	291	4
VD-Liste [s]:	0.01/0.10/0.20/0.40/0.60/0.80/1.00/1.50/2.00/3.00/5.00/7.50						
Tab. I.8 <i>Aerosil 300</i>	25	41	15	200	840	291	4
VD-Liste [s]:	0.01/0.10/0.25/0.50/0.60/0.70/0.80/1.00/1.50/2.00/2.50/3.00/5.00						
Abb. I.61	100	8	3	50-240	81-389	291/236	4
VD-Liste [s]:	0.0001/0.001/0.01/0.05/0.075/0.10/0.125/0.15/0.175/0.20/0.225/0.25/0.275/0.30/0.40/0.50/0.60/0.70/0.80/0.90/1.0/1.5/2.0/5.0						
Abb. I.62	100	8	3	32-48	47-71	291	4
VD-Liste [s]:	0.0001/0.001/0.01/0.05/0.075/0.10/0.15/0.20/0.25/0.30/0.35/0.40/0.45/0.50/0.60/0.70/0.80/0.90/1.0/1.5/2.0/5.0						
Abb. I.63	100	8	3	50	84	291	4
VD-Liste [s]:	0.0001/0.001/0.01/0.05/0.10/0.15/0.175/0.20/0.225/0.25/0.275/0.30/0.325/0.35/0.375/0.40/0.425/0.45/0.475/0.50/0.55/0.60/0.70/0.80/0.90/1.0/2.0/5.0						
Abb. I.64	100	8	3	40	58	291	4
VD-Liste [s]:	0.0001/0.001/0.01/0.05/0.075/0.10/0.125/0.15/0.175/0.20/0.225/0.25/0.275/0.30/0.40/0.50/0.60/0.70/0.80/0.90/1.0/1.5/2.0/5.0						
Abb. III.12	22.5	45	7	580-3000	68-350	291	4
Abb. III.13	22.5	45	7	1000-5000	117-583	291	4
Abb. III.14	22.5	45	7	1500-5000	175-583	291	4
Abb. III.15	22.5	45	7	5000-8000	583-933	291	4

Abbildung [Abb.] Tabellen [Tab.]	SW [kHz]	AQ [ms]	RD [s]	TD [K]	NS	MZ [min]	T [K]
Xenon-NMR-spektroskopische Messungen							
Abb. II.3,4	100	5	5	1	512	43	var.
Abb. II.10,11	100	5	5	1	512	43	var.
Abb. II.10,11 ³	100	10	5	2	400-560	33-47	var.
Abb. II.13	100	2.5	5	0.5	4535-6144	378-512	291
Abb. II.13 ⁴	100	2.5	5	0.5	7963	664	291
Abb. II.17	100	10	5	2	2048	171	var.
Abb. II.18	100	10	5	2	500-2000	42-167	var.
Abb. II.20	71	3.6	5	0.5	512-5120	43-427	var.
Abb. II.21	71	3.6	5	0.5-1	512-2048	43-171	var.
Abb. II.26	100-125	10	5	2	1500-2800	125-233	var.
Abb. II.26 ⁵	100-125	10	5	2	4600	383	var.

* variable Parameter (= var.), ¹adsorbierte Spezies, ²kristalline Spezies, ³gemörsertes Silicagel 60, ⁴Messung an reinem **1**, ⁵Hochtemperaturmessungen

5. Literaturverzeichnis

- [1] H.E. Bergna, „*The Colloid Chemistry of Silica*“ (Hrsg.: H.E. Bergna), *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, **1994**.
- [2] a) U. Schwerk, D. Michel, *Z. Phys. Chem.*, **1995**, 29, 189.
b) D. Michel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **1973**, 252, 263.
c) D. Michel, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23a, 339.
- [3] a) B. Boddenberg, G. Neue, *Surf. Sci.*, **1983**, 129, L256.
b) B. Boddenberg, G. Neue, *Z. Naturf.*, **1986**, 41a, 1361.
c) B. Boddenberg, G. Neue, *Z. Naturf.*, **1988**, 43a, 497.
d) B. Boddenberg, G. Neue, *Molec. Phys.*, **1989**, 67, 385.
- [4] J.H. Strange, M. Rahmann, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 3589.
- [5] D.W. Aksens, L. Kimky, *Mag. Reson. Chem.*, **1998**, 36, 747.
- [6] M. Ebener, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1996**.
- [7] G.v. Fircks, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1995**.
- [8] S.B. Oepen, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1996**.
- [9] M.A. Springuel-Huet, J.L. Bonardet, A. Gédéon, J. Fraissard, *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, 1.
- [10] Autorenkollektiv, „*Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*“, Verlag Chemie Weinheim, **1982**, 4. Aufl., Bd. 21, 459.
- [11] M.P. Teter, *Intern. J. Quant. Chem: Quant. Chem. Symp.*, **1993**, 27, 155.
- [12] IUPAC: „*Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry*“, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 31, 578.
- [13] Autorenkollektiv, „*Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Verlag Chemie Weinheim, **1993**, 5. Aufl., Bd. A23, 633.
- [14] E. Karg, K. Weitkamp, „*Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builder*“, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [15] Autorenkollektiv, „*Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Verlag Chemie Weinheim, **1993**, 5. Aufl., Bd. A23, 629.
- [16] C.L. Graves, C.J. Brinker, D.M. Smith, P.J. Davis, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 34.
- [17] J. Fricke, „*Aerogels - A Fascinating Class of High-Performance Porous Solids*“, in J. Fricke (Hrsg.), „*Aerogels, Proceedings of the First International Symposium*“, Springer Verlag, Würzburg, **1995**, 2.
- [18] R.K. Iler, „*The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*“, Wiley, New York, **1979**.
- [19] Datenblatt *Corning*.
- [20] J.J. Friapiat, J.J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 800.
- [21] A.V. Kiselev, V.L. Lygin, „*Infrared Spektroskopie of Surface Compounds*“, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
- [22] M.L. Hair, „*Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*“, Dekker, New York, **1967**.
- [23] J.B. Peri, A.L. Hensley, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 2926.
- [24] P.C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, **1940**, 36, 964.
- [25] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1487.
- [26] B.J. Milosavljevic, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2997.
- [27] I. Shapiro, I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 776.
- [28] W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 3993.
- [29] a) L.R. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 2622.
b) L.R. Snyder, „*Principles of Adsorption Chromatography*“, Dekker, New York, **1968**.
- [30] B. Schäfer, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1999**.
- [31] B. Miller, I. Tyomkin, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1994**, 162, 163.
- [32] A.W. Adamson, „*Physical Chemistry of Surfaces*“, 5th ed., Wiley New York, **1990**.
- [33] a) L.C. de Memirval, D. Raftery, S.B. Liu, K. Takegoshi, A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 27.

- b) B.F. Chmelka, J.G. Person, S.B. Liu, R. Ryoo, L.C. de Menorval, A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 303.
- [34] a) M.W. Anderson, B.J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 235.
b) H. Pfeifer, W. Meiler, D. Deininger, *Ann. Rep. NMR Spec.*, **1983**, 15, 291.
c) K.A. Carrado, R. Hayatsu, R.E. Botto, R.E. Winans, *Clays Clay Min.*, **1990**, 38, 250.
- [35] a) W.H. Dawson, S.W. Kaiser, P.D. Ellis, R.R. Inners, *J. Am. Soc.*, **1981**, 103, 6780.
b) W.H. Dawson, S.W. Kaiser, P.D. Ellis, R.R. Inners, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 867, 6780.
- [36] M.W. Anderson, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 172, 275.
- [37] V. Francke, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Siegen, **1995**.
- [38] V. Baliah, P. Subbarayan, *Indian J. Chem. Sect. A*, **1990**, 29, 390.
- [39] A.P. Thimosheva, G.V. Romanov, S.G. Vul'fson, A.N. Vereshchagin, A.N. Stepanova, T. Ya, A.N. Pudovik, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1982**, 31, 533.
- [40] F. Aguilar-Parrilla, R.M. Claramunt, C. López, D. Sanz, H.-H. Limbach, J. Elguero, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8752.
- [41] F.G. Ridell, R.A. Spark, G.V. Günther, *Mag. Res. in Chem.*, **1996**, 34, 824.
- [42] Dr. Köhler (Technische Universität München), Privatmitteilung, **1998**.
- [43] M. Hartung (Universität Gesamthochschule Siegen), Privatmitteilung, **1999**.
- [44] Datenblatt *Merck*.
- [45] *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed., CRC Press, Boca Raban, FL pp. F200, D157, **1974**.
- [46] R.P.W. Scott, C.F. Simpson, „*Silica Gel and Bonded Phases*“, Wiley Chichester, **1993**.
- [47] ORIGIN, Version 4.10, © MicroCal Software Inc., **1996**.
- [48] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, „*Adsorption, Surface Area and Porosity*“, 2 ed., Academic Press, London, **1982**.
- [49] T. Suzuki, H. Taman, M. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1994**, 2151.
- [50] D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 1217.
- [51] V. Kratochvil, M. Nepras, K. Obruca, *Coll. Czech. Chem. Com.*, **1974**, 39, 271.
- [52] G. Curthoys, V. Ya Davydon, A.V. Kiselev, *J. Coll. Int. Sci.*, **1974**, 48, 58.
- [53] a) L. Thorp, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 1086.
b) L. Thorp, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 2617.
- [54] J.H. de Boer, J.M. Vleekens, *K. Ned. Akad. Wet. Proc. Ser. B*, **1957**, 60, 23, 45, 54.
- [55] V.A. Dzis'ko, A.A. Vishnevskaya, V.S. Chesalova, *Zh. Fiz. Khim.*, **1950**, 24, 1416.
- [56] a) G.E. Maciel, C.E. Bronnimann, R.C. Ziegler, I.S. Chuang, D.R. Kinney, E.A. Keiter, *Adv. Chem. Ser.*, **1994**, 234, 269.
b) G.E. Maciel, P.D. Ellis, *Chemistry and Industry*, **1994**, 55, 231.
c) G.E. Maciel, „*NMR in the Study of Surfaces; ¹H CRAMPS and ²⁹Si CP/MAS Studies of Silica*“, in G.E. Maciel (Hrsg.), „*Nuclear Magnetic Resonance in Modern Technology*“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, 401.
d) D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1487.
- [57] F.C. Yu, W.G. Procter, *Phys. Res.*, **1951**, 81, 20.
- [58] a) E. Brun, J. Oeser, H.H. Staub, C.G. Telschow, *Phys. Rev.*, **1954**, 93, 904.
b) E. Brun, J. Oeser, H.H. Staub, C.G. Telschow, *Helv. Phys. Acta*, **1954**, 27, 174.
- [59] a) J. Fraissard, „*Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*“ (Hrsg.: D.M. Grant, R.K. Harris), Wiley & Sons, New York, **1996**, Bd. 5, 3058.
b) J. Fraissard, T. Ito, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 5225.
c) J. Fraissard, T. Ito, *Zeolites*, **1988**, 8, 350.
- [60] a) V.V. Terskikh, I.L. Mudrakovskii, V.M. Mastikhin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89(23), 4239.
b) V.V. Terskikh, I.L. Mudrakovskii, V.M. Mastikhin, *L.G. Simonova, React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993**, 49(1), 13.
- [61] T. Groß, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1999**.
- [62] G. Schwedt, „*Chromatographische Trennmethoden*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**.
- [63] P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH Verlag, **1988**, 1. Aufl.
- [64] Mu, F. Jin, S.H. Morgan, D.O. Henderson, E. Silbermann, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 7749.

- [65] J. Itong, G.S. Harbison, *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1993**, 105, 128.
- [66] Dr. Fourace (MPI Polymerforschung, AG Prof. Muellen, Mainz), Privatmitteilung, **1999**.
- [67] a) J.B. Nagy, A. Fonseca, P. Zeuthen, *Sol. State Nucl. Mag. Res.*, **1995**, 4, 203.
b) J.B. Nagy, „*NMR of Adsorbed Species and Surfaces*“, In P. Granger, R.K. Harris (Hrsg.), „*Multinuclear Magnetic Resonance In Liquids and Solids - Chemical Applications*“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, 371.
- [68] J. Wesemann, P. Jones, D. Schomberg, L. Heuer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 2187.
- [69] Ch. Springob, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1995**.
- [70] P. Haasen, „*Physik. Metallkunde*“, Springer Verlag, Berlin, **1974**.
- [71] G. Jander, E. Blasius, „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*“, Hirzel, Stuttgart, **1979**, 11. Aufl.
- [72] P. Day, M. LaMadrid, M. Lysek, D. Goodstein, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 7501.
- [73] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- [74] M.M. Dubinin, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1974**, 46, 351.
- [75] K. Munn, D.P. Gallegos, D.M. Smith, D.L. Sternen, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1987**, 119, 127.
- [76] K.K. Unger, „*Porous Silica - Ist Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*“, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, **1979**.
- [77] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinka, J.M. Drake, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 6151.
- [78] L.R. Snyder, J.W. Ward, *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 394.
- [79] H. Günther, „*NMR-Spektroskopie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [80] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, „*¹³C-NMR-Spektroskopie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.
- [81] R.K. Harris, „*Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications*“, Eds. P Granger, R.K. Harris, NATO Asi Ser. C, **1990**, 322, 291.
- [82] J.L. Tell, H.J. Maris, *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 5122.
- [83] a) D.D. Awschalom, J. Warnock, In J. Klafter, J.M. Drake (Hrsg.), „*Molecular Dynamics in Restricted Geometries*“, Wiley, New York, **1989**, 12.
b) D.D. Awschalom, J. Warnock, *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 6774.
- [84] a) W.A. Patrick, W.A. Kemper, *J. Phys. Chem.*, **1938**, 42, 369.
b) G.G. Litvan, *Can. J. Chem.*, **1966**, 44, 2617.
- [85] C. Hodgson, R. McIntosh, *Can. J. Chem.*, **1960**, 38, 958.
- [86] P.J. Davis, D.M. Smith, „*Pore Size Analysis of Wet Materials Via Low-Field NMR*“, In F. Rodríguez-Reinoso et al., „*Characterization of Porous Solids II*“, **1991**, 301.
- [87] J. Tabony, *Progress in NMR Spectroscopy*, **1980**, 14, 1.
- [88] a) M. Sass, D. Ziessow, *J. Magn. Reson.*, **1977**, 25, 263.
b) R. Freeman, H.D.W. Hill, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 3367.
c) R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein, D.E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3831.
- [89] Y. Du, F. Deng, J. Hu, J. Xiong, *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **1993**, 2, 97.
- [90] C.J. Brinkner, D.P. Gallegos, D.M. Smith, *J. of Coll. and Interface Sci.*, **1988**, 186, 1247.
- [91] B. Boddenberg, *Process*, **1972**, 3, 61.
- [92] D. Michel, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23 a, 339.
- [93] R.A. Hall, A. Jurkiewicz, G.E. Maciel, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 534.
- [94] H. Eckert, Y.P. Yesinowski, L.A. Silver, E.M. Stolper, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2055.
- [95] a) B. Boddenberg, M. Hartmann, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 203(23), 243.
b) A. Seidel, F. Rittner, B. Boddenberg, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92(3), 493.
c) A. Seidel, B. Boddenberg, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 249, 117.
- [96] E. Brunner, R. Seydoux, M. Haake, A. Pines, J.A. Reimer, *J. of Magn. Res.*, **1998**, 130, 145.
- [97] a) J. Jokisaari, *Prog. NMR Spectrosc.*, **1994**, 26, 1.
b) H.C. Torrey, *Phys. Rev.*, **1963**, 130, 2306.
- [98] P. Granger „*NMR of Adsorbed Species and Surfaces*“, In P. Granger, R.K. Harris (Hrsg.), „*Multinuclear Magnetic Resonance In Liquids and Solids - Chemical Applications*“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, 33.
- [99] Dr. Krebs (Merck), Privatmitteilung, **1999**.

- [100] Produktbroschüre „LiChroprep® RP-18 Trägermaterial“, Merck.
- [101] Merck, Privatmitteilung, **2000**.
- [102] K. Albert, R. Brindle, J. Schmidt, B. Buszewski, E. Bayer, *Chromatographia*, **1994**, 38, 283.
- [103] T.T.P. Cheung, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5505.
- [104] J. Sandström, „*Dynamic NMR Spectroscopy*“, Academic Press Verlag, **1982**, 1. Aufl.
- [105] A.R. Minihan, D.R. Ward, W. Whitby, „*Interpretation of the Differences between the Pore Size Distribution of Silica measured by Mercury Intrusion and Nitrogen Adsorption*“, Kapitel 17, *Advances in Chemistry Series, 234*, American Chemical Society, Washington, **1994**.
- [106] B. Miller, I. Tyomkin, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1994**, 162, 163.
- [107] D.P. Gallegos, D.M. Smith, J. Brinkler, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1988**, 124, 186.
- [108] R. Mörtel, Schwerpunktarbeit, Universität Gesamthochschule Siegen, **1996**.
- [109] P.A. Webb, C. Orr, „*Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corp.*“, **1997**.
- [110] Zertifikat, „*Reference material alumina TYPE 150 (Al₂O₃) CRM BAM-PM-104*“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung [BAM], **1998**.
- [111] Dr. Krebs (Merck), Privatmitteilung, **1999**.
- [112] DIN 66134, „*Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*“, Beuth Verlag GmbH, **1993**.
- [113] Aerosil-Broschüre, Degussa, **1984**.
- [114] L.R. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 234.
- [115] H. Günther, S. Oepen, M. Ebener, V. Francke, *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, 142.
- [116] A.F. Hollemann, E. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, Walter deGruyter Verlag, Berlin, New York, **1985**, 91.-100. Aufl., 376.
- [117] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, „*Adsorption by Powders & Porous Solids*“, Academic Press, London, **1999**.
- [118] M. Afzal, F. Mahmood, M. Saleem, *J. Chem. Soc. Pakistan*, **1993**, 15, 100.
- [119] V.P. Zhdanov, *Adv. in Cat.*, **1993**, 13, 1.
- [120] H. van Kienle, E. Bäder: „*Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1980**.
- [121] Ch. Reiner (Universität Gesamthochschule Siegen, AG Prof. Deiseroth), Privatmitteilung, **1999**.
- [122] H.-E. Mons, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1993**.
- [123] H. Hausmann, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1991**.
- [124] Autorenkollektiv, „*Organikum*“, VEB Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, **1988**, 17. Aufl., 546.
- [125] G. Valkanas, H. Hopff, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3680.
- [126] L.F. Fieser, E.L. Martin, *J. Org. Chem.*, **1936**, 58, 1443.
- [127] E.D. Bergmann, J. Blum, S. Butanara, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 3211.
- [128] M.J.S. Dewar, J. Michl, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 375.
- [129] H. Cho, R.G. Harvey, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3097.
- [130] Wutz, Adam, Walcher, „*Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*“, Friedr. Vieweg&Sohn Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, **1997**, 6. Aufl.
- [131] L.J. van der Pauw, *Phillips Res. Rep.*, **1958**, 13, 1.
- [132] a) A. Sebald, In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), „*NMR Basic Principles and Progress*“, B. 31, S. 91, Springer, Berlin, **1994**.
b) H. Grondey, Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen, **1988**.
- [133] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, „*NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Vol. 4, ¹⁹F-NMR Spektroskopie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [134] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, „*NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Vol. 3, ³¹P-NMR Spektroskopie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [135] G. Engelhardt, D. Zeigan, D. Hoebbel, A. Samoson, E. Lippmaa, *Z. Chem.*, **1982**, 22, 314.
- [136] F.C. Ridell, R.A. Spark, G.V. Günter, *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, 34, 824.
- [137] DISMSL, Version 911101.1, © Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.
- [138] WinNMR 4.0, Version 930630, © Bruker-Franzen Analytik GmbH.

-
- [139] UXMNMR, Version 840501.4, © Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.
- [140] A.L. van Greet, *Anal. Chem.*, **1970**, 42, 679.
- [141] Excel 97, © Microsoft Corp., **1997**.
- [142] J. Eibner, J.P. Vermeulen, „*Röntgenmikroanalyse mit dem Kristallspektrometer und dem Rasterelektronenmikroskop, Einführung und Anwendung*“, **1993**.

Anhang

A.1 Tabellen

Tab. A.1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Messungen am System Silicagel 60 und **1** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses.

System: Silicagel 60 (K60) - Hexamethylbenzol (1) Einwaage				Adsorptionstechnik Mörser (I)		Adsorptionstechnik Kugelmühle (II)		Diff. I - II
M.Gew.- Verhältnis K60 - 1	M.Gew.- Anteil 1 [%]	Einwaage K60 - 1 [mg]	Stoffmenge 1 [mmol]	ads. Spezies [%]*	ads.Stoff- menge [mmol]	ads. Spezies [%]*	ads.Stoff- menge [mmol]	[%]*
0	100	0 - 250	1.542	0	--	0	--	0
0.5 : 1	66.6	83.3 - 166.7	1.027	4.7	0.049	3.1	0.032	(-1.6)
1.0 : 1	50.0	125.0 - 125.0	0.770	7.3	0.056	6.1	0.047	(-1.2)
1.5 : 1	40.0	150.0 - 100.0	0.616	8.7	0.054	12.5	0.077	3.8
2.0 : 1	33.3	166.7 - 83.3	0.513	14.1	0.072	15.4	0.079	1.3
2.5 : 1	28.6	178.6 - 71.4	0.440	18.1	0.080	20.9	0.092	2.8
3.5 : 1	22.2	194.4 - 55.6	0.343	27.3	0.094	30.2	0.104	2.9
4.0 : 1	20.0	200.0 - 50.0	0.308	32.4	0.100	41.5	0.128	9.1
4.5 : 1	18.2	204.5 - 45.5	0.280	37.6	0.105	47.6	0.133	10.0
5.0 : 1	16.7	208.3 - 41.7	0.257	41.1	0.106	52.3	0.134	11.2
6.0 : 1	14.3	214.3 - 35.7	0.220	55.2	0.121	66.7	0.147	11.5
7.0 : 1	12.5	218.7 - 31.3	0.193	57.8	0.112	81.4	0.157	23.6
8.0 : 1	11.1	222.2 - 27.8	0.171	77.2	0.132	100	0.171	22.8
9.0 : 1	10.0	225.0 - 25.0	0.154	80.1	0.123	100	0.154	19.9
10.0 : 1	9.1	227.3 - 22.7	0.140	~ 100	0.140	100	0.140	0
20.0 : 1	4.8	238.1 - 11.9	0.073	100	0.073	100	0.073	0

*Bezogen auf die eingewogene Stoffmenge.

Tab. A.2: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System von Silicagel 60 und **3** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses.

System: Silicagel 60 (K60) - 3 Adsorptionstechnik Mörser							
M.Gew.- Verhältnis K60 - 3	M.Gew.- Anteil 3 [%]	Einwaage K60 - 3 [mg]	Stoffmenge 3 [mmol]	ads. Spezies [%]	ads. Stoff- menge [mmol]	δ (^{29}Si) ads. / krist. [ppm]	$\nu_{1/2}$ (^{29}Si) ads. / krist. [Hz]
0 : 1	100	0 - 250	0.917	--	--	-- / -5.1	-- / 37.8
1 : 4	80.0	50.0 - 200	0.734	40.2	0.295	-4.7 / -5.2	25.8 / 29.8
1 : 2	66.6	83.3 - 166.7	0.612	44.8	0.274	-4.8 / -5.35	26.6 / 25.0
1 : 1	50.0	125.0 - 125.0	0.459	57.3	0.263	-4.7 / -5.15	13.6 / 27.5
2 : 1	33.3	166.7 - 83.3	0.306	87.2	0.267	-4.8 / -5.25	10.3 / 19.5
4 : 1	20.0	200 - 50	0.147	100	0.147	-4.7 / --	8.4

Tab. A.3: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und **4** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses.

System: Silicagel 60 (K60) - 4							
Adsorptionstechnik Mörser							
M.Gew.- Verhältnis K60 - 4	M.Gew.- Anteil 4 [%]	Einwaage K60 - 4 [mg]	Stoffmenge 4 [mmol]	ads. Spezies [%]	ads. Stoff- menge [mmol]	δ (^{29}Si) ads. / krist. [ppm]	$\nu_{1/2}$ (^{29}Si) ads. / krist. [Hz]
0 : 1	100	0 - 250	0.967	--	--	-- / 7.30	-- / 65.2
1 : 2	66.6	83.3 - 166.7	0.645	52.4	0.338	6.48 / 7.30	35.8 / 45.2
1 : 1	50.0	125.0 - 125.0	0.484	69.7	0.337	6.53 / 7.33	30.3 / 57.4
2 : 1	33.3	166.7 - 83.3	0.322	91.8	0.296	6.51 / ~7.4	23.9 / 66.6
4 : 1	20.0	200.0 - 50.0	0.155	100	0.155	6.56 / --	21.5 / --

Tab. A.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und **6** in Abhängigkeit des Massengewichtsverhältnisses beider Komponenten.

System: Silicagel 60 (K60) - 6							
Adsorptionstechnik Mörser							
M. Gew.- Verhältnis K60 - 6	M.Gew.- Anteil 6 [%]	Einwaage K60 - 6 [mg]	Stoffmenge 6 [mmol]	ads. Spezies [%] ⁺	ads. Stoff- menge [mmol]	δ (^{31}P) ads. / krist. [ppm]	$\nu_{1/2}$ (^{31}P) ads. / krist. [Hz]
0 : 1*	100	0 - 250	0.953	5.6*	0.053*	-6.14 / -9.48	41.2 / 68.9
0 : 1°	100	0 - 250	0.953	30.4°	0.290°	-6.25 / -9.53	31.3 / 57.0
1 : 20	95.2	12.0 - 238.0	0.907	72.0	0.653	-6.23 / -9.54	24.7 / 57.0
1 : 10	90.9	22.7 - 227.3	0.867	82.4	0.714	-6.24 / -9.57	25.3 / 57.6
1 : 8	88.9	27.8 - 222.2	0.847	83.4	0.706	-6.23 / -9.54	26.3 / 55.0
1 : 6	85.7	35.7 - 214.3	0.817	86.4	0.706	-6.23 / -9.57	26.9 / 65.1
1 : 4	80.0	50.0 - 200.0	0.763	91.0	0.694	-6.25 / -9.56	26.1 / 56.8
1 : 2	66.6	83.5 - 166.5	0.635	95.6	0.607	-6.23 / -9.54	24.2 / 65.8
1 : 1	50.0	125.0 - 125.0	0.477	98.0	0.467	-6.23 / -9.54	21.4 / 50.0
2 : 1	33.3	166.7 - 83.3	0.318	99.5	0.316	-6.17 / -9.50	19.1 / 59.2
4 : 1	20.0	200.0 - 50.0	0.191	100	0.191	-6.12 / --	20.1 / --

*Reinsubstanz zur Überführung in den Rotor kurz zerkleinert; °Reinsubstanz 5 min gemörst; +Bezogen auf die eingewogene Stoffmenge.

Tab. A.5: Vergleich der Adsorptionstechniken hinsichtlich des Anteils an adsorbierter Spezies.

Adsorptionstechnik	ads. Spezies [%]*	ads. Spezies [mg]*	ads. Spezies n [mmol] 10^{-2}	ads. Spezies n [mmol] 10^{-4} normiert auf 1 m ²
Adsorptionstechnik I Mörsern	60.2 ± 4.8	21.5 ± 1.7	13.2 ± 0.8	4.1 ± 0.3
Adsorptionstechnik II Kugelmahlen	71.3 ± 2.6	25.5 ± 0.9	15.7 ± 0.6	4.9 ± 0.2
Adsorptionstechnik III Ads. aus Lösung [LM: CH ₂ Cl ₂]	44.2 ± 4.6	15.8 ± 1.6	9.7 ± 1.0	3.0 ± 0.3
Adsorptionstechnik III Ads. aus Lösung [LM: n-Hexan]	78.5 ± 7.2	28.0 ± 2.6	17.3 ± 1.6	5.4 ± 0.5
Adsorptionstechnik IV Aufschmelzen	~ 100	~ 35.7	22.0	6.9

*Bezogen auf Gesamteinwaage von 35.7 mg organischem Adsorptiv (1) und 214.3 mg Silicagel 60.

Tab. A.6: Einfluß des Einwaagevolumens auf das Adsorptionsverhalten.

System: Silicagel 60 (K60) -1 [2:1]				
Adsorbierte Spezies versus Einwaagevolumen				
Gesamteinwaage K60 - 1 [mg]	Einwaagevolumen [cm ³]*	Raumausfüllung der Kugelmühle [%]*	ads. Spezies 1 [%] ⁺	ads. Stoffmenge [mmol] • 10 ⁻⁴ pro m ² K60
100 - 50	0.093	2.3	53.6	5.1
200 - 100	0.185	4.6	65.2	12.4
300 - 150	0.277	6.8	75.8	21.6
400 - 200	0.370	9.1	74.7	28.3
600 - 300	0.555	13.7	61.1	34.8
800 - 400	0.741	18.3	46.7	35.4

* $\rho_{\text{HMB}} = 1.0630 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.20 \text{ g cm}^{-3}$ [44]; *Bezogen auf ein Volumen des Kugelmühlgefäßes mit zwei Achatkugeln [Durchmesser: 9.0 mm] von 3.8 cm³; ⁺Bezogen auf die Einwaagemenge 1.

Tab. A.7: Rotationsgeschwindigkeitseinfluß auf den Anteil adsorbierter Spezies im System Silicagel 60 und 1.

System: Silicagel 60 (K60) - 1 [4:1]						
Adsorbierte Spezies vs. Rotationsfrequenz						
Meßtemperatur: 291 K				Meßtemperatur: 319 K		
Rotations- frequenz [kHz]	ads. Spezies 1 [%]	ads. Stoffmenge [mmol] • 10 ⁻⁴ pro m ² K60	Fehler* [%]	ads. Spezies 1 [%]	ads. Stoffmenge [mmol] • 10 ⁻⁴ pro m ² K60	Fehler* [%]
2	28.3	2.7	4.0	58.9	5.6	1.4
4	32.4	3.1	1.4	58.1	5.5	0.9
6	32.7	3.1	1.4	58.0	5.5	1.9
8	33.3	3.2	2.9	59.0	5.6	2.4
10	34.6	3.3	3.2	63.2	6.0	2.5
12	34.5	3.3	4.3	66.7	6.3	3.0
14	39.0	3.7	4.0	70.2	6.7	2.8

*Bezogen auf die adsorbierte Spezies, Basis von 3 bis 5 Messungen pro Rotationsfrequenz.

Tab. A.8: Einfluß des mittleren Porendurchmessers auf den Anteil adsorbierter Spezies im System Silicagel und 1.

System: Silicagel (K) - 1						
Adsorptionstechnik II						
Porendurch- messer [Å]	Spezifische Oberfläche* [m ² /g]	Einwaage- verhältnis K - 1 [mg]	Einwaage an 1 [mg]	ads. Spezies [%]/[mg]	ads. Stoffmenge [mmol]	ads. Stoffmenge [mmol] 10 ⁻⁴ pro m ² •
22	670	2.8 - 1.0	72.5	50.3/36.5	0.225	3.36
40	575	3.2 - 1.0	62.2	57.0/35.5	0.219	3.81
60	370	5.0 - 1.0	40.0	37.3/14.9	0.092	2.49
100	278	6.6 - 1.0	30.1	25.0/7.5	0.046	1.66

*Spezifische Oberflächen nach Herstellerangaben; •Bezogen auf 1 g Silicagel.

Tab. A.9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und **1** in Abhängigkeit des Anteils an physisorbiertem Wasser.

System: Silicagel 60 - 1 [8:1]							
Adsorptionstechnik II							
M.Gew.- Anteil H_2O [%]	$\delta (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [Hz]	$\delta (^{13}\text{C})$ krist. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{13}\text{C})$ krist. Spezies [Hz]	ads. Spezies [%]	ads. Spezies [mg]*	ads. Stoffmenge [mmol] 10^{-4} pro $\text{m}^2 \cdot$
0	15.73	67	17.29	(160)	~ 79	23.7	4.56
3.3	15.66	76	17.29	56	50.8	15.2	2.93
4.9	15.61	94	17.25	57	45.5	13.7	2.64
6.6	15.56	85	17.20	61	39.3	11.8	2.27
7.7	15.35	94	17.21	76	32.7	9.8	1.89
8.9	(15.35)	(150)	17.24	64	23.5	7.1	1.37
10.0	(15.40)	(144)	17.23	65	15.7	4.7	0.91
13.1	14.98	45	17.24	79	13.2	4.0	0.77
16.0	14.83	38	17.25	78	9.5	2.9	0.56
34.4	--	--	17.40	82	0	0	0

*Bezüglich einer Gesamteinwaage von 30.0 mg an **1**; *Bezogen auf 1 g Silicagel 60.

Tab. A.10: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und **9** in Abhängigkeit des Anteils an physisorbiertem Wasser.

System: Silicagel 60 - 9 [2:1]							
Adsorptionstechnik II							
M.Gew.- Anteil H_2O [%]	$\delta (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [Hz]	$\delta (^{13}\text{C})$ krist. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{13}\text{C})$ krist. Spezies [Hz]	ads. Spezies [%]	ads. Spezies [mg]*	ads. Stoff- menge [mmol] 10^{-4} pro $\text{m}^2 \cdot$
0	18.46-14.09	105-113	20.50/20.10-17.37/17.08	87-96	40.0	32.0	6.17
7.4	18.75-15.04	55-104	20.57/20.28-17.29/16.71	102-87	59.7	47.8	9.21
8.6	18.75-14.52	??	20.72/20.29-17.37/16.78	??	55.6	44.5	8.57
16.4	18.68-14.38	42-86	20.50/20.14-17.29/16.64	79-74	48.6	38.9	7.49
25.0	18.61-14.38	44-111	20.50/20.18-17.22/16.78	75-86	35.5	28.4	5.47
26.3	18.67-14.67	46-130	20.60/20.28-17.29/16.71	90-88	33.7	27.0	5.20
33.2	18.53-14.01	30-85	20.50/20.21-17.29/16.78	79-84	30.7	25.6	4.93
40.6	18.31-13.72	26-58	20.57/20.28-17.29/16.78	71-82	20.1	16.1	3.10
62.2	--	--	29.57/?-17.29/16.71	71-84	0	0	0

*Bezüglich einer Gesamteinwaage von 80.0 mg an **9**; *Bezogen auf 1 g Silicagel 60.

Tab. A.11: ^{19}F -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und 2 in Abhängigkeit des Anteils an physisorbiertem Wasser.

System: Silicagel 60 - 2 [5:1] / variabler Wasseranteil					
Adsorptionstechnik II					
M. Gew.- Anteil H₂O [%]	$\delta (^{19}\text{F})$ ads. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{19}\text{F})$ ads. Spezies [Hz]	ads. Spezies [%]	ads. Spezies [mg]*	ads. Stoffmenge [mmol] 10⁻⁴ pro m² °
0	-123.1	630	15.8	6.3	1.0
3	-123.1	378	46.7	18.7	2.9
4.8	-123.2	310	49.2	19.7	3.1
7.4	-122.9	265	38.6	15.4	2.4
8.5	-123.2	148	28.8	11.5	1.8
11.4	-123.1	210	24.4	9.8	1.5
13.3	-122.7	210	17.0	6.8	1.1
14.5	-122.9	235	10.5	4.2	0.7
19.5	-122.7	152	4.5	1.8	0.3
25.0	-122.8	175	0.8	0.3	0.05
47.7	--	--	0	--	0

*Bezüglich einer Gesamteinwaage von 40.0 mg; *Bezogen auf 1 g Silicagel 60.

Tab. A.12: Ergebnisse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 60 und 1 in Abhängigkeit des Ausheizgrades.

System: Silicagel 60 - 1 [6:1]					
Adsorptionstechnik I					
Ausheizgrad [°C]	$\delta (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2} (^{13}\text{C})$ ads. Spezies [Hz]	ads. Spezies [%]	ads. Spezies [mg]*	ads. Stoffmenge [mmol] 10⁻⁴ pro m² °
--	15.81	52.4	64.4	22.6	4.3
25	15.84	55.4	72.8	26.0	5.0
100	15.83	55.5	83.8	30.0	5.8
200	15.83	51.8	93.0	33.2	6.4
400	15.76	53.8	100	35.7	6.8
600	15.75	52.1	91.3	32.6	6.3
900	15.72	53.9	58.0	20.7	4.0

*Bezüglich einer Gesamteinwaage von 35.7 mg; *Bezogen auf 1 g Silicagel 60.

Tab. A.13: ^{19}F -MAS-NMR-Untersuchungen am System Silicagel 22 bzw. 60 und **2** in Abhängigkeit des Ausheizgrades.

System: Silicagel - 2 [6:1] versus Ausheizgrad						
Adsorptionstechnik I						
	Ausheiz- grad [°C]	δ (^{19}F) ads. Spezies [ppm]	$\nu_{1/2}$ (^{19}F) ads. Spezies [Hz]	ads. Spezies [%]	ads. Spezies [mg]*	ads. Stoffmenge [mmol] 10^{-4} pro m^2 †
Silicagel 60	--°	-122.6	320	32.0	13.7	2.2
	250	-122.9	1420	28.1	12.0	1.9
	900	-122.3	1850	12.7	5.4	0.9
Silicagel 22	--°	-122.4	156	30.0	12.8	1.2
	250	-122.4	600	17.2	7.4	0.7
	900	-122.3	1200	14.4	6.2	0.6

*Bezüglich einer Gesamteinwaage von 42.8 mg; *Unausgeheiztes Silicagel (~ 4.5 % H_2O);

†Bezogen auf 1 g Silicagel 60.

Tab. A.14: Longitudinale Relaxationszeiten von **2** adsorbiert auf Silicagel 60 in Abhängigkeit des Anteils an physisorbierten Wassers.

System: Silicagel 60 - 2 [5:1]		
Adsorptionstechnik II		
Physisorbiertes Wasser [%]	T_1 [ms]	Fehlergrenze
3.5	337.7	± 11.6
5.0	384.3	± 5.1
6.7	451.2	± 45.9
10.7	497.6	± 15.9
14.3	606.3	± 41.9
17.9	720.6	± 53.0

Tab. A.15: Chemische Verschiebung des Xenon-Tieffeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für Silicagele mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern.

System: Silicagel (unbehandelt) - Xenon				
Temperatur [K]	<i>Silicagel 22</i> $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	<i>Silicagel 40</i> $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	<i>Silicagel 60</i> $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	<i>Silicagel 100</i> $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]
300	99.3	74.6	65.7	57.2
280	104.6	83.4	76.3	67.8
270	107.2	86.0	79.9	73.2
259	110.7	91.3	84.3	79.2
249	113.4	94.9	89.6	85.4
238	116.9	99.3	94.0	90.7
228	118.7	102.8	98.4	96.9
217	121.3	105.5	101.9	102.2
208	123.1	109.0	105.5	106.6
197	125.0	113.4	109.0	111.0
179	130.2	117.8	114.3	115.3
$\Delta\delta$	30.9	43.2	48.6	58.1

Tab. A.16: Linienbreite des Xenon-Tieffeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für Silicagele mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern.

System: Silicagel (unbehandelt) - Xenon				
Temperatur [K]	<i>Silicagel 22</i> $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	<i>Silicagel 40</i> $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	<i>Silicagel 60</i> $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	<i>Silicagel 100</i> $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]
300	897	1660	1387	1860
280	780	1390	1142	1210
270	765	1142	1017	998
259	738	1018	824	820
249	699	902	715	635
238	668	800	607	544
228	659	725	522	438
217	648	624	464	352
208	625	583	407	300
197	610	541	378	280
179	566	506	338	258
$\Delta\nu_{1/2}$	331	1154	1049	1602

Tab. A.17: Chemische Verschiebung des Xenon-Tiefeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für Silicagele unterschiedlicher Korngröße.

System: Silicagel 60 - Xenon Chemische Verschiebung vs. Korngröße			
Temperatur [K]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.2-0.5 mm $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.063-0.2 mm $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.015 mm* $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]
300	65.7	70.5	76.5
280	76.3	79.3	84.0
270	79.9	84.6	89.0
259	84.3	89.9	93.7
249	89.6	93.4	97.2
238	94.0	97.8	101.6
228	98.4	101.4	--
217	101.9	105.8	108.7
208	105.5	110.2	112.2
197	109.0	113.7	115.7
179	114.3	119.0	122.8
$\Delta\delta$	48.6	48.5	46.3

*Ermittelt aus REM-Untersuchungen (Kapitel IV), gemörserte Silicagel 60 - Probe [T: 5 min, G: 50 Hz].

Tab. A.18: Linienbreite des Xenon-Tiefeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für Silicagele unterschiedlicher Korngröße.

System: Silicagel 60 - Xenon Linienbreite vs. Korngröße			
Temperatur [K]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.2-0.5 mm $v_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.063-0.2 mm $v_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	<i>Silicagel 60</i> K.gr.: 0.015 mm* $v_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]
300	1387	--	--
280	1142	1846	~2980
270	1017	1347	~2300
259	824	1198	--
249	715	888	1905
238	607	763	1787
228	522	658	1478
217	464	604	1259
208	407	544	1180
197	378	509	1098
179	338	485	886
$\Delta v_{1/2}$	804	1361	2094

* Ermittelt aus REM-Untersuchungen (Kapitel IV), gemörserte Silicagel 60 - Probe [T: 5 min, G: 50 Hz].

Tab. A.19: Chemische Verschiebung und das Signalintensitätsverhältnis der Xenonsignale beider Signals in Abhängigkeit des Einwaageverhältnisses von Silicagel 60 und 1.

System: Silicagel 60 [K60] – 1 Adsorptionstechnik I						
Einwaageverhältnis [K60-1]	1 [%]	Tieffeldsignal $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	Tieffeldsignal $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	Hochfeldsignal $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	Hochfeldsignal $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	Signalintensität $S_{[\text{TT}]} / S_{[\text{HT}]}$
1:0*	0	77.6	1940	2	??	2.4 ₀
20:1	4.8	73.0	2420	23	1200	2.3 ₀
10:1	9.1	90.0	2310	24	2870	1.3 ₀
6:1	14.3	86.0	2140	32	1470	0.7 ₉
4:1	20.0	89.0	2630	27	3000	0.6 ₆
2:1	33.3	100.0	3180	8.5	2900	0.4 ₈
1:1	50.0	105.0	~6000 (?)	5.0	1100	0.3 ₇
0:1	100.0	--	--	0.4	660	--

*Silicagel 60 ungemörsert

Tab. A.20: Chemische Verschiebungen, Linienbreite und Signalintensitätsverhältnis beider Xenonsignale in Abhängigkeit der Temperatur für *LiChroprep RP8* und *LiChroprep RP18*.

System: <i>LiChroprep - Xenon</i>						
T [K]	<i>LiChroprep RP 18</i>			<i>LiChroprep RP 8</i>		
	Tieffeldsignal $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	Tieffeldsignal $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	Signalintensität $S_{[\text{TT}]} / S_{[\text{HT}]}$	Tieffeldsignal $\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	Tieffeldsignal $\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	Signalintensität $S_{[\text{TT}]} / S_{[\text{HT}]}$
300	101.0	4000	0.3	69.0	3700	1.8
280	107.2	3000	0.5	83.0	2800	1.6
270	113.8	2700	0.6	96.1	2300	2.6
259	116.3	2600	0.7	100.6	1827	3.0
249	124.5	2050	0.8	111.3	1485	3.0
238	129.6	1876	1.4	121.4	1368	3.1
228	137.1	1705	2.0	130.2	1166	9.2
217	144.7	1401	4.2	139.6	1100	14.9
208	154.8	1205	8.4	149.7	974	--
197	164.2	1033	16.6	157.9	883	--
179	181.0	855	--	173.6	730	--

Tab. A.21: Chemische Verschiebung des Xenon-Tiefeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedliche Silicagele.

System:						
Adsorbens - Xenon						
T [K]	<i>Silicagel 60</i>	<i>Silicagel 60</i> + 1 [8:1]	<i>Silicagel 60</i> + 1 [2:1]		<i>LiChroprep</i> RP 8	<i>LiChroprep</i> RP 18
	$\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]		$\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta (^{129}\text{Xe})$ [ppm]
			S_{T1}	S_{T2}		
300	65.7	--	76.7	181.0	69	101
280	76.3	--	--	--	83	107
270	79.9	--	--	--	96.1	113.8
259	84.3	93.1	101.3	202	100.6	116.3
249	89.6	--	--	--	111.3	124.5
238	94.0	101.0	113.4	205	121.4	129.6
228	98.4	--	--	--	130.2	137.1
217	101.9	109.9	134.8	218	139.6	144.1
208	105.5	--	--	--	149.7	154.8
197	109.0	116.9	158.4	230	157.9	164.2
179	114.3	120.5	170.0	240	173.6	181

Tab. A.22: Linienbreite des Xenon-Tiefeldsignals in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedliche Silicagele.

System:									
Adsorbens - Xenon									
T [K]	<i>Silicagel 22</i>	<i>Silicagel 22</i> + 1 [2:1]		<i>Silicagel 60</i>	<i>Silicagel 60</i> + 1 [2:1]		<i>RP 8*</i>	<i>RP 18*</i>	
	$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]		$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]		$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\nu_{1/2} (^{129}\text{Xe})$ [Hz]	
		S_{T1}	S_{T2}		S_{T1}	S_{T2}			
300	897	3520	3520	1387	3100	--	--	3700	4000
280	780	3100	3300	1142	--	--	--	2800	3000
270	765	3200	2600	1017	--	--	--	2300	2700
259	738	3800	2780	824	2230	2350	(~4200)*	1827	2600
249	699	3400	2600	715	--	--	--	1485	2050
238	668	3700	2200	607	1915	1800	(~5800)*	1368	1876
228	659	--	--	522	--	--	--	1166	1705
217	648	--	--	464	1520	1700	(~4300)*	1100	1401
208	625	--	--	407	--	--	--	974	1205
197	610	--	--	378	1240	1800	(~3700)*	883	1033
179	566	--	1700	338	1086	1900	(~3300)*	730	855

*RP 8, RP 18 = LiChroprep RP 8 bzw. RP 18; *Nicht anfitbar.

Tab. A.23: Chemische Verschiebung, Linienbreite und Signalabstand beider Xenon-Tiefeldsignale in Abhängigkeit der Temperatur, System: Silicagel 22 und 1 [2:1].

System: Silicagel 22 - 1 [2:1]								
Adsorptionsmethode III: Aufschmelzen								
T [K]	Tiefeldsignal S _{T2}		Tiefeldsignal S _{T1}		Hochfeldsignal		Signalabstand S _{T2} - S _{T1}	
	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\nu_{1/2}(^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\nu_{1/2}(^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\nu_{1/2}(^{129}\text{Xe})$ [Hz]	[ppm]	[Hz]
341.7	160	3000	--	--	0	390	--	--
331.4	159	2980	--	--	0	390	--	--
321.2	161	2830	--	--	0	390	--	--
310.9	156	3520	--	--	0	440	--	--
300.6	160	4370	--	--	0	495	--	--
285.2	~ K	~ K	~ K	~ K	0	440	~ K	~ K
282.2	177	2000	146	3000	0	360	31	3480
280.1	177	2600	147	3200	0	683	30	3320
277.0	179	1700	148	3700	0	440	31	3480
275.0	177	1500	142	4300	0	424	35	3870
271.9	176	1640	138	4700	0	359	38	4210
269.8	182	2780	138	3800	0	440	44	4870
264.7	181	2300	133	3800	0	440	48	5310
259.6	183	2600	133	3400	0	575	50	5530
257.5	183	2200	130	3500	0	440	53	5890
249.3	190	2000	125	3760	0	490	55	6090
239.0	190	3270	118	4500	0	880	62	6860
218.5	(223)/182	?/3400	133/(105)	?	0	630	?	?
177.4	224/208	?	?/101	2560	0	500	?	?
156.9	238	1370	132	2480	0	275	--	--

Ermittlung der Linienbreiten durch Gaußlinienanpassung, LB= 200, ~ K = Beginn des Koaleszenzbereiches.

Tab. A.24: Schmelzpunkte, spezifische Oberfläche und kernresonanzspektroskopische Auflösbarkeit verschiedener organischer Adsorptiv im System Silicagel 60 und Adsorptiv [2:1].

Nr.	Schmelzpunkt [°C]	Adsorptivs	Molekül-Nr.	BET Spez. Oberfl. [m ² /g]	NMR ◦ gut aufgel. NMR-Sp. nicht aufgel. NMR-Sp. -- nicht gemessen
1	34-36	2-Methylnaphthalin	20	66	◦
2	44-47	4-Methylbiphenyl	21	93	◦
3	79-81	Naphthalin	22	196	◦
4	80-82	9-Methylanthracen	12	158	◦
5	101	Phenanthren	23	103	◦
6	104	2-Phenylnaphthalin	24	187	--
7	108-109	1-Fluoranthracen	2	212	◦
8	114	Fluoren	25	163	--
9	120	1-Methylphenanthren	26	190	◦
10	127	Hexaethylbenzol	13	205	◦
11	149-151	Pyren	27	244	--
12	153-155	9-Phenylanthracen	36	284	◦
13	167-68	Hexamethylbenzol	1	249	◦
14	172-174	Triphenylbenzol	28	285	--
15	204-206	2-Methylanthracen	11	286	
16	212-213	2-Fluoranthracen	29	282	
17	215-219	Anthracen	30	280	
18	252	Benzo[b]biphenylen	31	276	--
19	278-280	Perylen	32	290	--

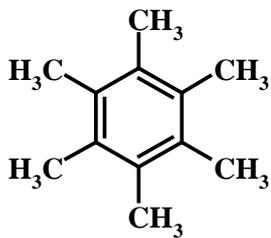
Tab. A.25: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (S_{BET}) von Silicagelen unterschiedlichen mittleren Porendurchmessers im System Silicagel und 1.

System: Silicagel - 1							
Adsorptionstechnik II							
Verhältnis Silicagel - 1	Einwaage Silicagel - 1 [mg]	M.Gew.- Anteil 1 [%]	Silica 22 S_{BET} [m²/g]	Silica 40 S_{BET} [m²/g]	Silica 60 S_{BET} [m²/g]	Silica 100 S_{BET} [m²/g]	Silica 150* S_{BET} [m²/g]
1 : 0	600 - 0	0	525	400	325	237	238
60 : 1	600 - 10	1.6	450	--	--	--	--
40 : 1	600 - 15	2.4	419	355	293	226	235
20 : 1	600 - 30	4.8	353	305	273	217	224
13 : 1	600 - 46	7.1	--	--	265	--	--
10 : 1	600 - 60	9.1	205	251	--	--	225
8 : 1	600 - 75	11.1	--	184	250	--	--
6 : 1	600 - 100	14.3	36	186	249	--	226
5 : 1	600 - 120	16.7	--	--	--	218	--
4 : 1	600 - 150	20.0	22	--	--	--	--
2 : 1	600 - 300	33.3	12	185	249	217	226
1 : 1	600 - 600	50.0	10	--	252	--	--
1 : 1.5	600 - 900	60.0	--	--	250	--	--

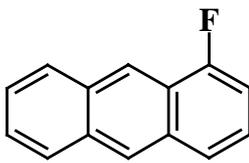
*Silicagel 150 Korngröße: 0.063 bis 0.2 mm, ansonsten 0.2 bis 0.5 mm, Silica = Silicagel.

Strukturformeln

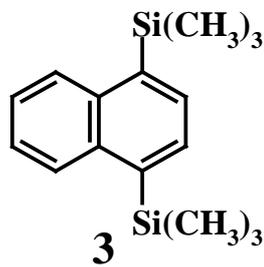
Sammlung der verwendeten organischen Adsorptive:



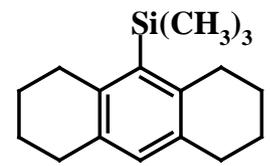
1



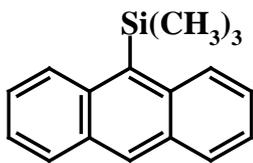
2



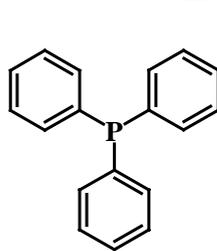
3



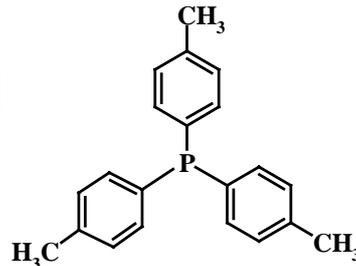
4



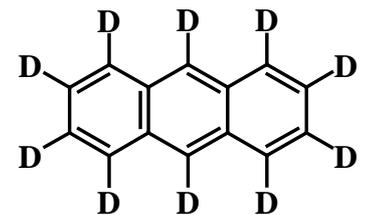
5



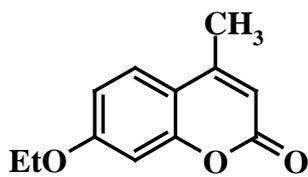
6



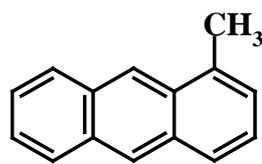
7



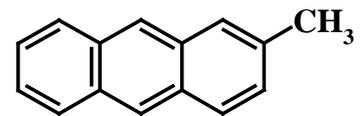
8



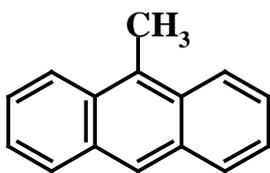
9



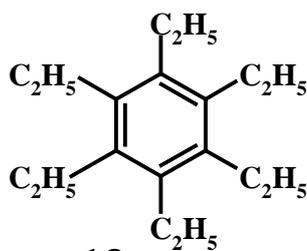
10



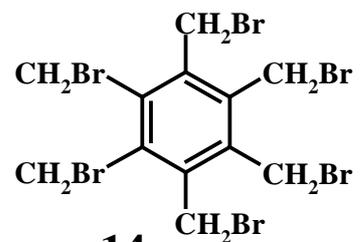
11



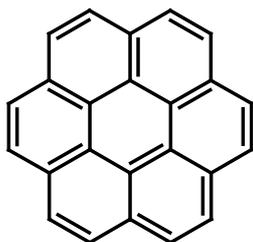
12



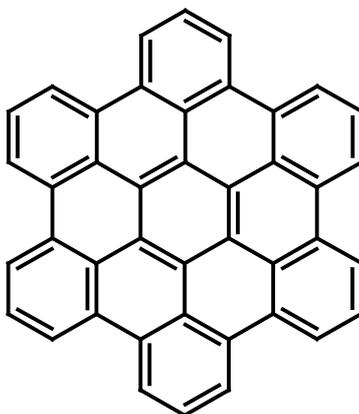
13



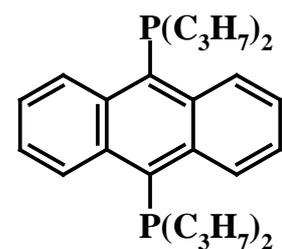
14



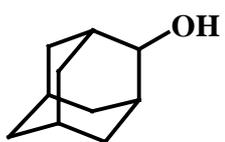
15



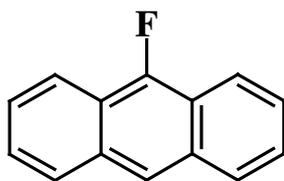
16



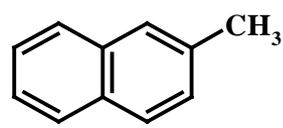
17



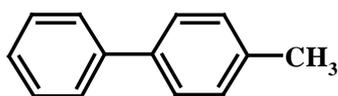
18



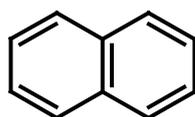
19



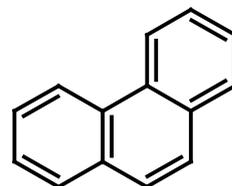
20



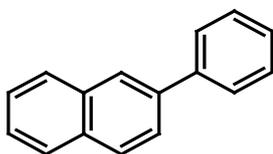
21



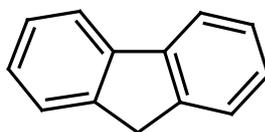
22



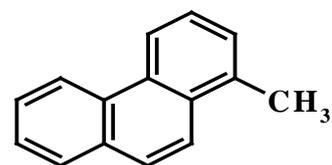
23



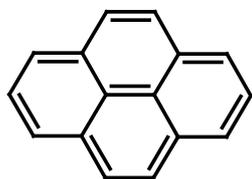
24



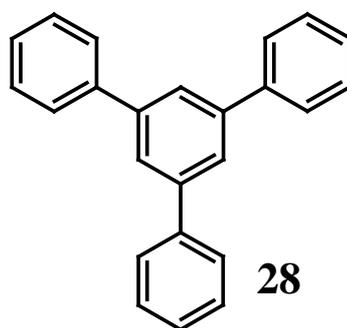
25



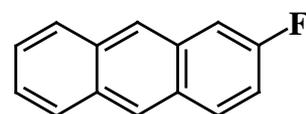
26



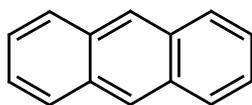
27



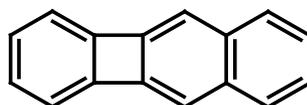
28



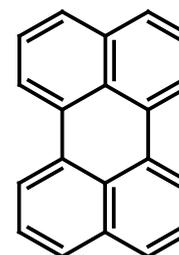
29



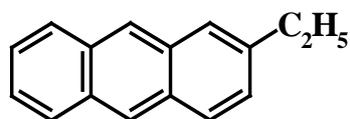
30



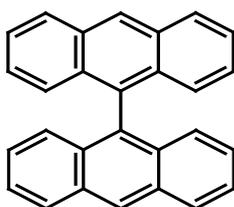
31



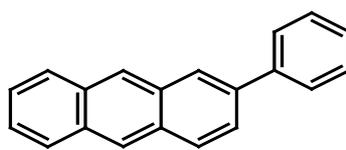
32



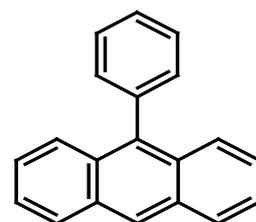
33



34



35



36