

Lithiierung und anionische  
*grafting-from*-Polymerisation auf  
Siliciumdioxid-Nanopartikeln

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

M. Sc.

Achim Koch

Saarbrücken, 2022

Tag des Kolloquiums: 30. September 2022

Dekan: Prof. Dr. Jörn Eric Walter

Berichtersteller: Prof. Dr. Guido Kickelbick  
Prof. Dr. Gerhard Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Carsten Präsang

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2015 bis Februar 2019 im Institut für anorganische Festkörperchemie an der Universität des Saarlandes im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G. Kickelbick.

*If life gives you lemons, don't make lemonade. Make life take the lemons back!*

--- Cave Johnson, Portal 2

# Kurzzusammenfassung

Auf dem Gebiet der Nanokompositmaterialien stellt die Pfropf-Polymerisation (häufig auch: *grafting-from*-Polymerisation) eine geläufige Methode dar, um Kern-Schale-Materialien zu erhalten. Insbesondere die anionische *grafting-from*-Polymerisation weist dabei vielversprechende Eigenschaften auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Arten der anionischen *grafting-from*-Polymerisation auf SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln durchgeführt.

Es wurden Silica-Nanopartikel mit enger Größenverteilung und verschiedenen Durchmessern über einen Stöber-Prozess hergestellt und diese anschließend mit verschiedenen brom- und chlorhaltigen Silan-Kupplungsreagenzien modifiziert. Anschließend wurden die Auswirkungen diverser Lithierungsreagenzien auf die Oberfläche von unfunktionalisierten und funktionalisierten Partikeln sowie Spherosilikaten als molekulares Modellsystem untersucht. Bei den halogenhaltigen Partikeln wurde dabei versucht, optimale Bedingungen für einen Metall-Halogen-Austausch zu erreichen. So hergestellte oberflächengebundene Carbanionen auf der Oberfläche der modifizierten Partikel wurden dann in einem nachfolgenden Schritt als Initiator für eine *grafting-from*-Polymerisation benutzt. Als Monomere wurden dabei Hexamethylcyclotrisiloxan und Styrol eingesetzt. Durch eine Kombination von benzyllischen Halogenverbindungen und der Verwendung einer speziellen Lithierungsmethode mit *tert*-Butyllithium konnte schließlich eine erfolgreiche anionische *grafting-from*-Polymerisation realisiert werden.

## Abstract

The grafting-from polymerization is a widely used method to generate nanocomposites, especially core-shell-materials. The anionic grafting-from polymerization in particular shows promise in the ways it can be used. In this work, the results of various anionic grafting-from polymerization experiments on SiO<sub>2</sub> nanoparticles are discussed.

Monodisperse SiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized via Stöber synthesis and the surface was modified with different silane coupling agents containing bromo- or chloroalkylgroups. In a second step, the effects of various lithiation reagents on the surface of functionalized and pristine silica nanoparticles were analyzed. Additionally, spherosilicates were investigated as a molecular model system for silica surfaces. The aim of these experiments was to implement an efficient metal-halogen interconversion reaction on the surface of functionalized nanoparticles containing halogen groups. The received immobilized carbanions on the surface of functionalized particles were used as an initiator in an anionic grafting-from polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane and styrene. Via a combination of benzylic halogen compounds and the usage of *tert*-butyllithium under specific conditions, a successful anionic grafting-from polymerization was realized.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die die Ausarbeitung dieser Dissertation ermöglicht haben. Zuerst geht mein Dank an Prof. Dr. Guido Kickelbick, der mir die Möglichkeit bot diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und dabei stets neue Ideen einbrachte und gleichzeitig offen für eigene Vorschläge und Arbeitsweisen war.

Prof. Dr. Gerhard Wenz als meinem wissenschaftlichen Begleiter möchte ich für seine Ideen, Lösungsvorschläge und sein Engagement beim Verfolgen meiner Arbeit danken.

Ferner gilt mein Dank der gesamten Arbeitsgruppe Kickelbick für das angenehme und freundliche Arbeitsklima sowie Hilfestellungen bei fachspezifischen Problemen. Zu nennen wären da Nadja Klippel als ewige Laborpartnerin für die durchgeführten TEM-Messungen und hilfreichen Gespräche, Nils Steinbrück, der mit seiner extrovertierten und offenen Art den AK bereicherte und Dennis Becker und Jessica Bauer für ihre geduldige Hilfe beim Auswerten von XRD-Daten. Ferner möchte ich Sandra Schäfer für ihre Ratschläge bei der Synthese von Spherosilikaten und Christina Odenwald für ihre Hilfe bei Zinnoxid-Problematiken danken. Dennis Meier möchte ich für seine Unterstützung bei theoretischen Aspekten der Siloxanpolymerisation danken.

Eine Teilstudie dieser Arbeit wurde im Rahmen eines Vertiefungspraktikums von Christoph Scherrer durchgeführt, dem ich an dieser Stelle auch noch einmal danken möchte.

Ein Zusätzlicher Dank geht an die gesamte Arbeitsgruppe Kautenburger und insbesondere Kristina Brix, die die Betreuung der Praktika angenehm und unterhaltsam gestaltet haben.

Da diverse Messungen nicht von mir selbst sondern anderen durchgeführt wurden, möchte ich mich an dieser Stelle noch einmal herzlich bei all jenen, die bisher nicht erwähnt wurden, bedanken. Dabei handelt es sich um Susanne Harling (CHN), Sarah Schumacher (BET), Christina Hein (ICP-MS), Dr. Michael Zimmer (CP-MAS) und Dr. Robert Haberkorn (XRD).

Zuletzt möchte ich mich bei all meinen Freunden und meiner gesamten Familie bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

# Abkürzungsverzeichnis

## Methoden:

ATRP	Atomtransfer Radikal Polymerisation (Polymerisationsart)
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
CHN	Elementaranalyse
CP-MAS	<i>Cross-Polarization Magic Angle Spinning</i> , Kreuzpolarisierung mit Rotation im magischen Winkel (NMR-Technik)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
(FT-)IR	(Fourier-transformierte) Infrarotspektroskopie
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> , Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernspin-Resonanz
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG(A)	Thermogravimetrie, (thermogravimetrische Analyse)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie

## Chemikalien:

12K4	12-Krone-4 (Kronenether)
BH-Q <sub>8</sub>	Octakis(bromohexyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan
BMPTMS	4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan
BPB-Q <sub>8</sub>	Octakis(4-bromo-4-phenylbutyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan
BPBTMS	4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan
BPTCS	3-Bromopropyltrichlorsilan
BPTMS	3-Bromopropyltrimethoxysilan
CMP-Q <sub>8</sub>	Octakis(4-[Chloromethyl]phenethyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan
CMPTES	4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan
CMPTMS	3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan
D <sub>3</sub>	Hexamethylcyclotrisiloxan
DMCS	Dimethylchlorsilan
DMS-Q <sub>8</sub>	Octakis(hydridodimethylsiloxy)octasilsesquioxan
DPAC	2,2-Diphenyllessigsäure
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPH-Li	1,1-Diphenylhexyllithium

HMDS	Hexamethyldisilazan
IBMK	Isobutylmethylketon
TEOS	Tetraethylorthosilikat
LiNaph	Lithiumnaphthalinid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
PDMS	Polydimethylsiloxan
PS	Polystyrol
PVBB	<i>para</i> -Vinylbenzylbromid
PVBC	<i>para</i> -Vinylbenzylchlorid
Q <sub>8</sub>	Silsesquioxan
SiO <sub>2</sub> *	ethoxyfreie SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMA-OH	Tetramethylammoniumhydroxid
TMA-Q <sub>8</sub>	Silsesquioxan-Octaanion, Tetramethylammoniumsalz
TMS-Cl	Trimethylsilylchlorid
TMS-Q <sub>8</sub>	Octakis(trimethylsiloxy)octasilsesquioxan

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Nanokompositmaterialien und <i>grafting</i> -Polymerisationen .....	1
1.2	Anionische und anionische ringöffnende Polymerisation .....	4
1.3	Anionische <i>grafting-from</i> -Polymerisation.....	6
1.4	Siliciumdioxid-Nanopartikel .....	12
1.4.1	Synthese und Eigenschaften .....	12
1.4.2	Oberflächenfunktionalisierung .....	14
1.4.3	Reaktivität gegenüber Lithiumbasen.....	16
1.5	Spherosilikate und Silsesquioxane .....	18
1.5.1	Synthese und Eigenschaften .....	18
1.5.2	Reaktivität gegenüber Lithiumbasen.....	20
2	Theorie .....	21
2.1	Thermogravimetrie-Messungen (TGA).....	21
2.2	Bestimmung des Funktionalisierungsgrades von Nanopartikeln .....	22
2.3	<sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP-MAS).....	23
3	Ziel der Arbeit .....	25
4	Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1	Synthese von Silica-Nanopartikeln .....	28
4.2	Synthese von silanbasierten Funktionalisierungsreagenzien.....	37
4.2.1	Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan .....	37
4.2.2	Synthese von Halomethylphenethyltrialkoxysilanen .....	39
4.3	Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln.....	40
4.3.1	Passivierung mit Trimethylsilylgruppen .....	41
4.3.2	Funktionalisierung mit Bromopropylgruppen.....	46
4.3.3	Funktionalisierung mit 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan .....	53
4.3.4	Funktionalisierung mit 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen .....	59

4.4	Lithiierung von Silica-Nanopartikeln .....	68
4.4.1	Bestimmung des Alkylolithiumverbrauchs .....	69
4.4.2	Lithiierung von unfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln .....	73
4.4.3	Lithiierung von passivierten Silica-Nanopartikeln .....	83
4.4.4	Lithiierung von Bromopropyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln .....	87
4.4.5	Lithiierung von Bromophenylbutyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln ....	94
4.4.6	Lithiierung von Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln	98
4.4.7	Zusammenfassung der Lithiierungsexperimente .....	106
4.5	Vergleichsstudien an Spherosilikaten.....	108
4.5.1	Synthese verschiedener Spherosilikate .....	108
4.5.2	Lithiierung von Spherosilikaten .....	117
4.5.3	Zusammenfassung der Vergleichsstudien.....	123
4.6	Anionische <i>grafting-from</i> -Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan auf Silica-Nanopartikeln .....	123
4.6.1	Lösungspolymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan.....	123
4.6.2	Polymerisation auf Bromopropyl-funktionalisierten Silica-Partikeln.....	126
4.6.3	Polymerisation auf Bromophenylbutyl-funktionalisierten Silica-Partikeln.....	128
4.6.4	Polymerisation auf Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln	130
4.7	Anionische <i>grafting-from</i> -Polymerisation von Styrol auf Silica-Nanopartikeln ....	133
4.7.1	Lösungspolymerisation von Styrol.....	133
4.7.2	Polymerisation auf Bromophenylbutyl-funktionalisierten Silica-Partikeln.....	135
4.7.3	Polymerisation auf Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln	142
4.7.4	Polymerisation auf ethoxyfreien Chloromethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln .....	148
5	Zusammenfassung & Ausblick .....	165
5.1	Silica-Nanopartikel.....	165
5.2	Funktionalisierungsreagenzien .....	165
5.3	Funktionalisierungsreaktionen.....	166

5.4	Lithiierungsexperimente .....	166
5.5	Spherosilikate .....	167
5.6	Anionische <i>grafting-from</i> -Polymerisation.....	167
5.7	Ausblick.....	168
6	Experimentalteil .....	169
6.1	Verwendete Chemikalien .....	169
6.2	Messmethoden .....	170
6.2.1	CP-MAS-NMR-Spektroskopie .....	170
6.2.2	NMR-Spektroskopie.....	171
6.2.3	ATR-FT-IR-Spektroskopie .....	171
6.2.4	Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	171
6.2.5	ICP-MS-Messungen .....	171
6.2.6	Thermogravimetrie (TGA).....	172
6.2.7	CHN-Analyse .....	172
6.2.8	BET-Analyse .....	172
6.2.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	172
6.2.10	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) .....	172
6.3	Synthese von Siliciumdioxid-Nanopartikeln.....	173
6.4	Synthese von Kupplungsreagenzien .....	174
6.4.1	Darstellung von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS) .....	174
6.4.2	Darstellung von 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen.....	177
6.5	Oberflächenfunktionalisierungen von Silica-Nanopartikeln .....	181
6.5.1	Standardverfahren zur Aufarbeitung von Partikelsuspensionen .....	181
6.5.2	Methylierung mit Hexamethyldisilazan .....	181
6.5.3	Funktionalisierung mit Bromopropylsilanen .....	181
6.5.4	Funktionalisierung mit 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan .....	181
6.5.5	Funktionalisierung mit 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen .....	182

6.6	Lithiierungsexperimente .....	183
6.6.1	Überprüfung der <i>n</i> -Butyllithiumkonzentration .....	183
6.6.2	Bestimmung des Alkylolithiumverbrauchs .....	183
6.6.3	Lithiierung mit <i>n</i> -Butyllithium und <i>tert</i> -Butyllithium .....	183
6.6.4	Lithiierung mit elementarem Lithium .....	184
6.6.5	Lithiierung mit Lithiumnaphthalinid.....	184
6.7	Herstellung und Lithiierung von Spherosilikaten.....	184
6.7.1	Synthese des Spherosilikat-Grundkörpers (TMA-Q <sub>8</sub> , 8) .....	184
6.7.2	Synthese von Octakis(hydridodimethylsiloxy)octasilsesquioxan (DMS-Q <sub>8</sub> , 9) und Octakis(trimethylsiloxy)octasilsesquioxan (TMS-Q <sub>8</sub> , 10).....	185
6.7.3	Synthese von funktionellen Q <sub>8</sub> -Derivaten (11, 12, 13) .....	186
6.7.4	Lithiierungsexperimente an Spherosilikaten .....	189
6.8	<i>Grafting-from</i> -Polymerisationen .....	189
6.8.1	Synthese von Polydimethylsiloxan (14).....	189
6.8.2	Polymerisationen von D <sub>3</sub> auf SiO <sub>2</sub> -Partikeloberflächen .....	190
6.8.3	Synthese von Polystyrol (15) .....	191
6.8.4	Polymerisationen von Styrol auf SiO <sub>2</sub> -Partikeloberflächen.....	192
7	Literatur.....	195
8	Anhang .....	210
8.1	NMR-Spektren.....	210
8.1.1	Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS).....	210
8.1.2	Synthese von <i>para</i> -Vinylbenzylbromid (4).....	213
8.1.3	Synthese von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (6).....	214
8.1.4	Synthese von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (7).....	216
8.2	Dekonvolutierte <sup>29</sup> Si-CP-MAS-Spektren .....	217
8.2.1	Reguläre und ethoxyfreie Silica-Nanopartikel.....	217
8.2.2	Funktionalisierte SiO <sub>2</sub> - und SiO <sub>2</sub> *-Nanopartikel .....	218

8.2.3	Lithiierungsexperimente.....	219
8.3	XRD-Beugungsbilder .....	223
8.3.1	Lithiierungsexperimente.....	223
8.3.2	Quantitative Bestimmung von Lithiumcarbonat .....	225

# 1 Einleitung

## 1.1 Nanokompositmaterialien und *grafting*-Polymerisationen

Die heutzutage immer schneller wachsenden Ansprüche der Industrie und der Verbraucher an ihre Produkte erfordert eine stetige Verbesserung der dafür verwendeten Materialien und Werkstoffe. Aus diesem Grund werden auf dem Gebiet der Materialchemie und der Werkstoffwissenschaften immer wieder neue Mittel und Wege erforscht, um neuartige oder verbesserte Materialien zu erhalten. Ein Gebiet, das in den letzten Jahrzehnten bis heute untersucht wird, ist das der Nanokompositmaterialien. Dabei handelt es sich um Hybridmaterialien bestehend aus anorganischen und organischen Bestandteilen, wobei definitionsgemäß mindestens eine der Komponenten, meistens die anorganische, eine Größenordnung von 1 – 100 nm aufweist<sup>[1]</sup>. Durch die Mischung nanoskaliger anorganischer Komponenten und organischer oder polymerer Moleküle werden so neue Eigenschaften erzielt, welche die der Einzelkomponenten übertreffen können. Insbesondere auf dem Gebiet der Polymerchemie<sup>[2]</sup> können durch das Einbringen anorganischer Nanopartikel die erhaltenen Materialien mechanisch verstärkt werden oder andere Eigenschaften wie eine geringere Brennbarkeit, eine veränderte Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten, oder pharmazeutische Wirksamkeit erreicht werden<sup>[3]</sup>. Eine bloße Durchmischung führt dabei zu einer statistischen Verteilung der Nanopartikel im Material. In diesem Fall wird ein Kompositmaterial erhalten, in dem die anorganische Komponente ohne kovalente Bindung zum Polymer vorliegt. Dies kann zur Folge haben, dass sich die beiden Komponenten über die Zeit entmischen oder die Partikel agglomerieren, was zu einem Verlust der Eigenschaften des Materials führt<sup>[4]</sup>.

Eine besondere Untergruppe dieser Nanokompositmaterialien bilden die sogenannten Kern-Schale-Materialien. Diese bestehen oft aus anorganischen Nanopartikeln (Kern), deren Oberfläche mit Polymeren funktionalisiert ist (Schale)<sup>[5]</sup>, wobei auch rein anorganische Zusammensetzungen<sup>[6]</sup> oder Partikel die aus verschiedenen Polymeren bestehen bekannt sind<sup>[7]</sup>. Im ersten Fall, der auch in dieser Arbeit behandelt werden soll, ist das Polymer meist kovalent an die Oberfläche der Partikel gebunden und kann in verschiedenen Morphologien vorliegen<sup>[8]</sup>. Diese speziellen Materialien finden Verwendung in diversen Bereichen, so zum Beispiel als Wirkstoffträger in der Medizin, mit denen Wirkstoffe zu bestimmten Orten im Körper gebracht werden und dann freigesetzt werden<sup>[9]</sup>. Eine andere Anwendung findet sich in der Beschichtungstechnologie, wo zum Beispiel Textilien mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften

versehen werden können<sup>[10]</sup> oder zur Herstellung von robusten Klarlacken in der Automobilbranche<sup>[11]</sup>.

Zur Herstellung dieser Kern-Schale-Materialien werden im Allgemeinen drei Arten der Pfropf-Polymerisation benutzt, welche häufiger unter dem englischen Begriff *grafting*-Polymerisationen bekannt sind<sup>[12]</sup>. Dieser Begriff wird auch in dieser Arbeit vorwiegend verwendet. Bei diesen Polymerisationen handelt es sich um die Durchpfropf-Polymerisation (*grafting-through*), die Aufpfropf-Polymerisation (*grafting-to*) und die Abpfropf-Polymerisation (*grafting-from*). Alle diese Methoden werden schon früh in der Literatur beschrieben<sup>[13]</sup>.

Im ersten Fall tragen die Nanopartikel Teile des Monomers an der Oberfläche und werden so in die Seitenkette des wachsenden Polymers eingebaut<sup>[14]</sup>. Bei der *grafting-to*-Polymerisation wird ein Polymer über eine bestimmte Ankergruppe auf die Oberfläche der Partikel gebracht, wodurch sich eine kovalente Bindung ausbildet<sup>[15]</sup>. Je nach Art der Partikel und der Oberfläche kommen hierfür verschiedene organische funktionelle Gruppen als Ankergruppe in Frage, welche in 1.4.2 erläutert werden. Bei der *grafting-from*-Variante wird der Polymerisationsinitiator durch eine Ankergruppe auf der Partikeloberfläche immobilisiert und die Polymerisation startet durch Zugabe des Monomers und eventueller Katalysatoren von der Oberfläche des Partikels, wodurch ebenfalls ein Kern-Schale-System erhalten wird<sup>[16]</sup>.

Durch die *grafting-to*-Methode lassen sich prinzipiell beliebige Polymere an die Oberfläche von Partikeln binden, allerdings werden meist keine hohen Belegungsdichten an der Partikeloberfläche erreicht, da Polymerketten einen hohen sterischen Anspruch besitzen und somit die Oberfläche blockieren können, was insbesondere im Fall von verzweigten Polymeren ein Problem darstellt<sup>[17]</sup>. Darin liegt der Vorteil der *grafting-from*-Polymerisation, da hier eine hohe Oberflächenbelegung durch die vergleichsweise kleineren Initiatormoleküle vorgegeben werden kann<sup>[18]</sup>. Auch verzweigte Polymere und komplexere Systeme können mit dieser Methode in Kern-Schale-Systemen verwirklicht werden<sup>[19]</sup>.

Bei der *grafting-from*-Polymerisation können alle gängigen Polymerisationsarten wie zum Beispiel radikalische, anionische, kationische und ringöffnende Metathesepolymerisationen<sup>[20]</sup>, aber auch exotischere Varianten wie zum Beispiel die ringöffnende Polymerisation von Silaferrocenophanen<sup>[21]</sup> oder Polykondensationen unter Katalysator-Transfer<sup>[22]</sup> eingesetzt werden, um das gewünschte Polymer zu erhalten. Auch bei den verwendeten Nanopartikeln und Ankergruppen kann in der Regel frei gewählt werden, solange diese den Anforderungen der Polymerisationsart gerecht werden.

Die verschiedenen *grafting*-Polymerisationen und die erhaltenen Produkte sind in Abbildung 1 dargestellt.

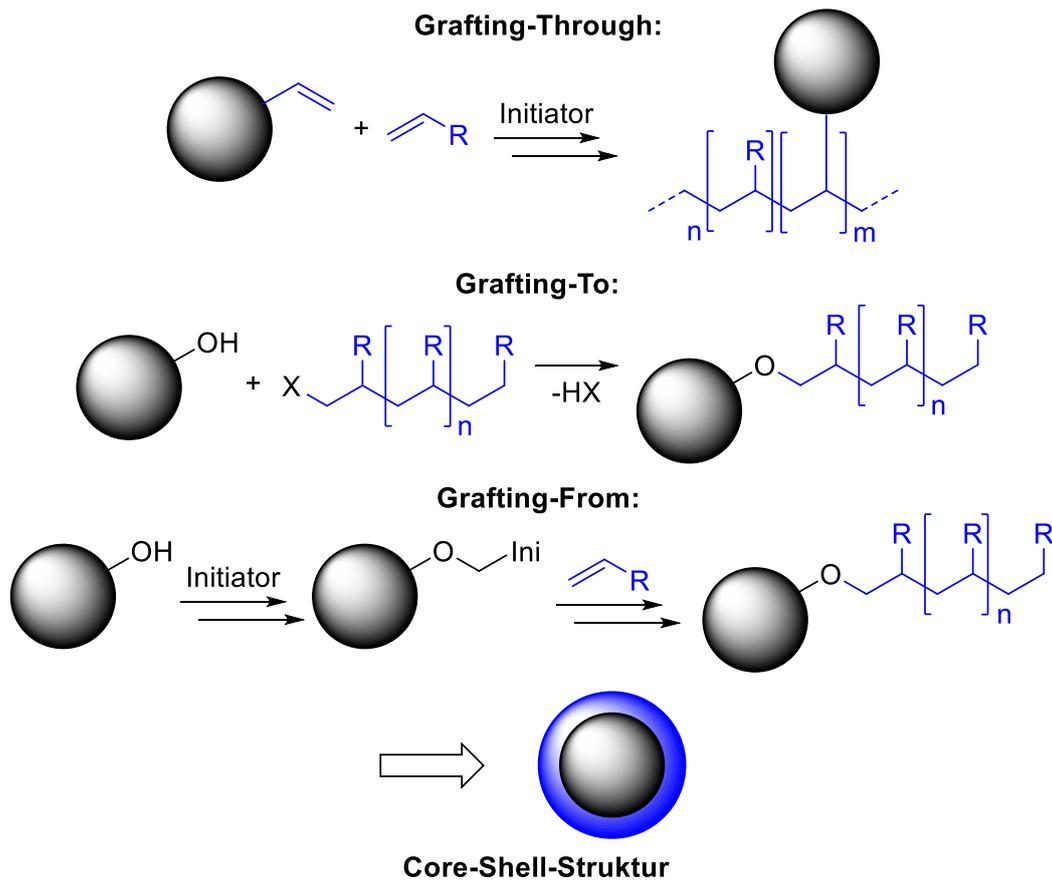


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener *grafting*-Polymerisationen.

Eine in der Literatur häufig verwendete Polymerisationsart in *grafting-from*-Systemen ist die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer, kurz ATRP, bei der es sich um eine kontrollierte radikalische Polymerisation handelt<sup>[23,24]</sup>. Hierbei wird das durch homolytische Bindungsspaltung eines meist tertiären Halogenids gebildete Initiatorradikal durch Zugabe eines Kupfer(I)-Salzes in einem Kupferkomplex stabilisiert, wodurch sich seine Reaktivität vermindert und somit eine kontrollierte Polymerisation durch Zugabe des Monomers durchgeführt werden kann. Durch die gute Kontrollierbarkeit der Reaktion sowie das Vorliegen eines „schlafenden Initiators“ können so einfach die gewünschte Kettenlänge sowie die Zusammensetzung und Gestalt des Polymers erreicht werden. Zusätzlich zeichnet sich diese Polymerisationsart durch eine geringe Beeinflussbarkeit äußerer Einflüsse aus. Lediglich eine Oxidation des verwendeten Kupfersalzes gilt es zu vermeiden. Durch diese Robustheit der Reaktion im Vergleich zur regulären radikalischen Polymerisation eignet sie sich zur Verwendung in *grafting-from*-Prozessen, wodurch insbesondere auch verzweigte Polymere<sup>[25,26]</sup> oder Partikel, welche sowohl wasser- als auch fettabweisend (amphiphob) sind,<sup>[27]</sup> erhalten werden können.

## 1.2 Anionische und anionische ringöffnende Polymerisation

Im Gegensatz zur zuvor erwähnten ATRP wird die anionische Polymerisation trotz ihrer diversen Vorteile in Bezug auf die erhaltene Polydispersität und der Vielfalt der möglichen Monomere nur selten zur Herstellung von Kern-Schale-Systemen benutzt. Die Initiation dieser Polymerisation erfolgt durch starke Basen, wie zum Beispiel Lithiumorganyle, wodurch ein Carbanion erzeugt wird, welches nukleophil am Monomer angreift und somit die Polymerisation startet<sup>[28,29]</sup> (Abbildung 2). Ebenso sind in bestimmten Fällen auch Grignard-Verbindungen als Initiator-moleküle geeignet<sup>[30,31]</sup>. Da diese Polymerisationsart meistens als lebende Polymerisation abläuft, können auf einfache Weise Block-Copolymere mit geringer Polydispersität und komplexeren Strukturen erhalten werden<sup>[32]</sup>, allerdings sind die erhaltenen anionischen Kettenenden sehr basisch und nukleophil, wodurch sie sensibel auf eventuelle Verunreinigungen reagieren. Insbesondere der Kontakt zu Wasser und anderen protischen Reagenzien muss unter allem Umständen vermieden werden, da dies zu einem vorzeitigen Kettenabbruch durch Protonierung und infolgedessen zu einer höheren Polydispersität und unerwünschten Produkten und Nebenreaktionen führen kann.

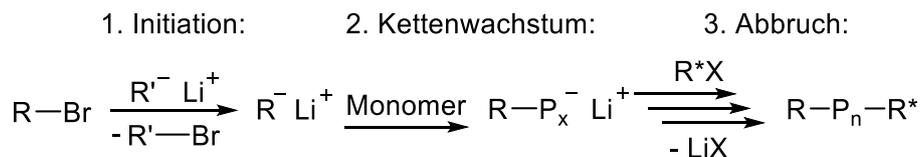


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer anionischen Polymerisation.

Eine Untergruppe der anionischen Polymerisationen bildet die anionische ringöffnende Polymerisation, bei der durch nukleophilen Angriff des anionischen Kettenendes ringförmige Monomere geöffnet und somit polymerisiert werden<sup>[33]</sup>. Die dort verwendeten Monomere, meist Heterozyklen, sind oft ausschließlich über anionische Reaktionsführung polymerisierbar, was einen weiteren Vorteil dieser Methode darstellt. Als Basen kommen dabei ebenfalls Lithiumorganyle in Betracht, allerdings finden sich auch häufig andere Basen wie beispielsweise Alkoxide<sup>[34]</sup> oder die entsprechenden Salze der Monomere in Polykondensationen<sup>[35]</sup>. Das bekannteste Beispiel dieser Polymerisationsart stellen Polyamide dar, welche durch anionische ringöffnende Polymerisation von Caprolactam entstehen<sup>[36,37]</sup>, doch auch Polyether können ebenfalls durch die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden synthetisiert werden<sup>[38,39]</sup>. Eine weitere Gruppe von Monomeren stellen Cyclosiloxane dar, durch die Polysiloxane erhalten werden können<sup>[40,41]</sup>. Die verwendeten Monomere unterscheiden sich dabei in ihrer Ringgröße und der Substituenten, wodurch Polysiloxane mit verschiedenen Seitengruppen herge-

stellt werden können<sup>[42]</sup>. Beispiele für verschiedene mögliche Monomere inklusive der gängigen Nomenklatur sind in Abbildung 3 dargestellt. Der bekannteste Vertreter, Polydimethylsiloxan (PDMS), wird dabei durch die anionische ringöffnende Polymerisation von methylosubstituierten Cyclosiloxanen hergestellt, am häufigsten werden Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ) und Octamethylcyclotetrasiloxan ( $D_4$ ) verwendet<sup>[43]</sup>. Die Ringgröße und somit auch die Ringspannung ist ein wichtiger Faktor bei ringöffnenden Polymerisationen, da sich im Allgemeinen kleinere und gespanntere Ringe aus thermodynamischen Gründen schneller öffnen lassen als größere, was auch bei Cyclosiloxanen der Fall ist<sup>[44]</sup>.

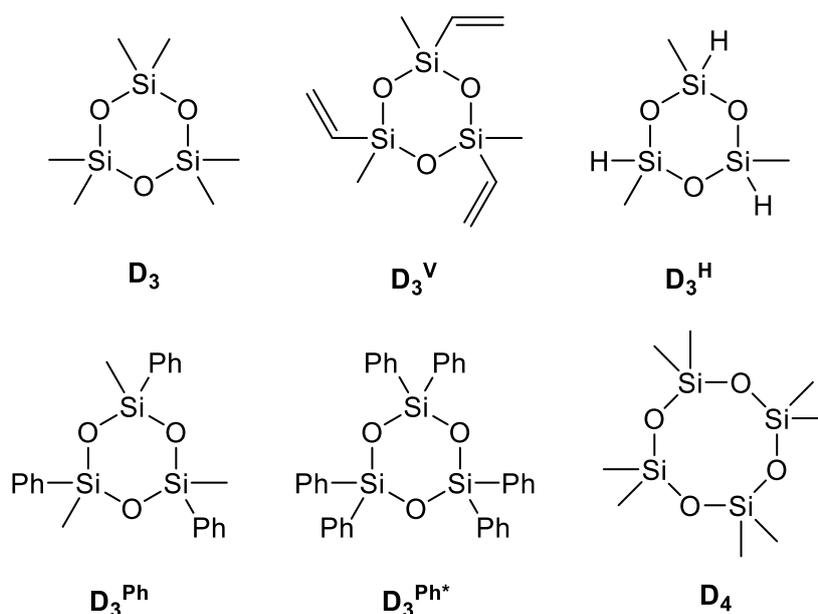


Abbildung 3: Darstellung verschiedener Cyclosiloxane mit gebräuchlichen Kurznamen.

Dennoch handelt es sich bei der Polymerisation von Cyclosiloxanen um einen Gleichgewichtsprozess, bei dem durch sogenanntes *back-biting* das Kettenwachstum gestört wird. Dabei reduziert sich die Kettenlänge durch Angriff des aktiven anionischen Kettenendes am Rückgrat der wachsenden Kette unter Abspaltung von ringförmigen Molekülen<sup>[45]</sup>. Ebenso spielt die Aggregation der wachsenden Kettenenden durch das Lithium-Gegenion eine Rolle, die das Kettenende stabilisiert und somit unreaktiver für ein weiteres Kettenwachstum macht<sup>[46]</sup>. Der Polymerisationsmechanismus sowie ablaufende Nebenreaktionen sind in Abbildung 4 dargestellt.

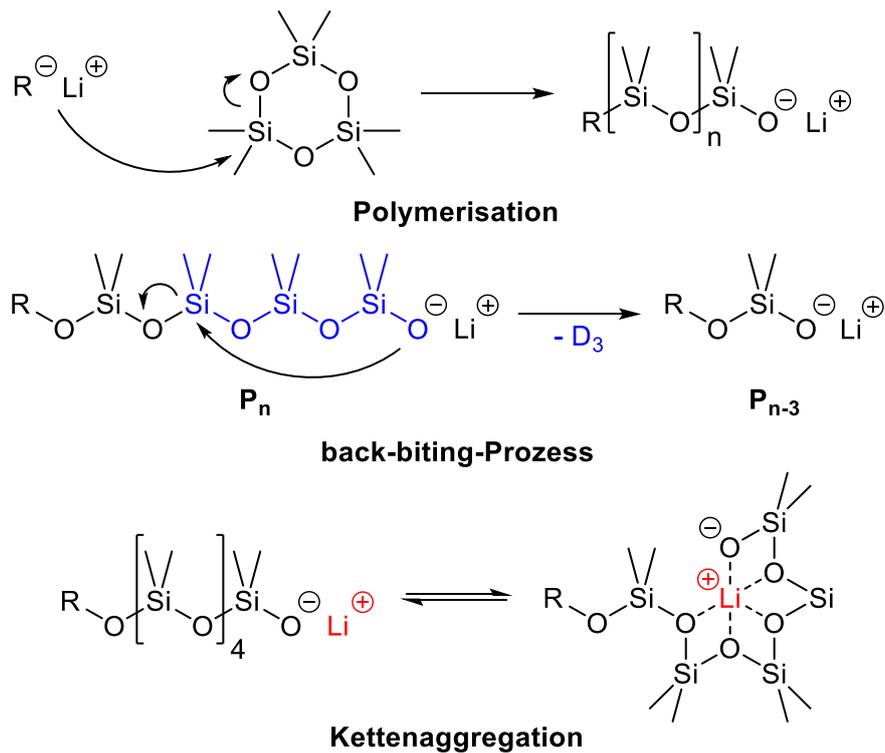


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Polymerisations-, *back-biting*- und Aggregationsmechanismus.

### 1.3 Anionische *grafting-from*-Polymerisation

Die Überführung solcher anionischen und insbesondere anionischen ringöffnenden Polymerisationsprozesse auf die *grafting-from*-Polymerisation von Oberflächen gestaltet sich durch die enorme Empfindlichkeit der Reaktion und vielen möglichen Nebenreaktionen als schwierig. Durch die Verwendung von Lithiumbasen zur Initiation wird ebenfalls die Auswahl an Nanopartikeln und Ankergruppen in der *grafting-from*-Polymerisation reduziert, da diese nicht mit den zur Initiation verwendeten Alkylolithiumverbindungen reagieren dürfen. Dennoch finden sich in der Literatur vereinzelte Beispiele, die sich mit diesem Thema auseinandersetzen.

Eine der ersten Erwähnungen in der Literatur findet die anionische *grafting-from*-Polymerisation 1984 in einer Arbeit von Tsubokawa *et al.*, in der Polyesterbeschichtungen auf der Oberfläche von Industrieruß erzeugt wurden<sup>[47]</sup>. Durch die Metallierung der an der Oberfläche des Rußes vorliegenden Carbonsäuregruppen mit Alkalimetallhydroxiden konnte der anionische Initiator erzeugt werden, welcher anschließend zur anionischen ringöffnenden Polymerisation von Propiolacton genutzt wurde.

Nur wenig später wurde auf ähnliche Weise Polystyrol auf Industrieruß immobilisiert<sup>[48]</sup>. Hierbei wurden allerdings die an der Oberfläche vorliegenden kondensierten aromatischen Systeme des Rußes direkt durch die Zugabe von *n*-Butyllithium und Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als Komplexbildner lithiiert. Die so gebildeten Phenyllithiumverbindungen an der

Oberfläche dienten als Initiator für die darauffolgende Polymerisation von Styrol. Es wurde festgestellt, dass lithiierte sauerstoffhaltige Gruppen wie Phenole und Ketone an der Rußoberfläche durch starke ionische Wechselwirkungen keine Polymerisation auslösen konnten.

Die erste Erwähnung einer anionischen *grafting-from*-Polymerisation auf definierten Partikeln findet sich 1988 in einer Arbeit von Schomaker *et al.*, in der isotaktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) auf der Oberfläche von Silica-Mikropartikeln erzeugt wurde<sup>[49]</sup>. Durch Anbringung einer Methacryloxypropyl-Gruppe an die Oberfläche und anschließende Metallierung dieser durch Phenylmagnesiumbromid konnte nach Zugabe von Methylmethacrylat als Monomer das entsprechende Nanokomposit erhalten werden. Bereits in dieser Arbeit wurde der Unterschied von freiem Polymer und dem auf der Oberfläche gebundenem Polymer untersucht, mit dem Ergebnis, dass die Immobilisierung des Initiators keinerlei Auswirkungen auf die Polymerisation hat. Allerdings wurde ein negativer Einfluss der auf dem silikatischen Material befindlichen Silanolgruppen auf die Polymerisation festgestellt. Durch zusätzliche Passivierung der Oberfläche durch Trimethylsilylchlorid konnte dieser Einfluss der protischen Hydroxylgruppen minimiert werden.

Ähnliche Probleme wurden in späteren Arbeiten von Oosterling *et al.* beschrieben<sup>[50]</sup>. Nach einer Funktionalisierung von Silica-Partikeln mit Vinylbenzylgruppen und anschließender Lithiierung mit *n*-Butyllithium erfolgte eine *grafting-from*-Polymerisation von Styrol, allerdings blieben die Polydispersitäten hinter den Erwartungen zurück. Eine Polymerisation von planaren Glas- und Siliciumsubstraten lieferte nicht reproduzierbare Ergebnisse und Block-Copolymerisationen mit Methacrylaten schlugen fehl. Ferner wurde festgestellt, dass die Verwendung von unpolaren Lösemitteln zu einer geringeren Menge an gebildetem Initiator führt, da dort die Aktivität des verwendeten Alkylolithiumreagenzes verringert ist.

Obwohl die Polymerisationen auf planaren Substraten in dieser Arbeit schlechtere Ergebnisse lieferten, wurde dies 1999 von Jordan *et al.* weiter untersucht<sup>[51]</sup>. Auf der Oberfläche von Goldsubstraten wurden Bromphenylgruppen immobilisiert und diese anschließend durch Zugabe von *sec*-Butyllithium lithiiert. Eine anschließende Polymerisation von Styrol führte zu geordneten Monolagen des Polymers an der Oberfläche. Die Wahl von Phenyllithium als Initiator an der Oberfläche anstelle einer reaktiveren Alkylolithiumverbindung erklären die Autoren mit der besseren Stabilität gegenüber Abbruchreaktionen, weisen aber darauf hin, dass mit Alkylolithiumverbindungen bessere Ergebnisse erzielt werden sollten.

Ebenfalls mit planaren Substraten beschäftigt sich 2001 eine Arbeit von Quirk *et al.*<sup>[52]</sup>, in der die Oberfläche von Silicium-Wafern mit Diphenylethylenmolekülen (DPE) funktionalisiert wurde. Die Lithiierung dieser erfolgte mittels *n*-Butyllithium, bevor durch Zugabe von Isopren

das entsprechende Nanokompositmaterial erhalten wurde. Ebenso wurde dasselbe Produkt durch eine *grafting-to*-Synthese hergestellt mit dem Ergebnis, dass bei der *grafting-from*-Polymerisation eine fünffach größere Schichtdicke erreicht wurde. Die Wahl von DPE als Initiator-Molekül wird damit begründet, dass eventuell ungebundene Moleküle durch den sterischen Anspruch nicht zur Homopolymerisation geeignet sind und somit keine Konkurrenzreaktion zur gewünschten Polymerisation starten können. Ferner eignet sich der Initiator durch seine Farbigkeit in lithierter Form als Marker für eine erfolgreiche Lithiierung. Aufgrund der Wichtigkeit dieses Initiatorsystems in dieser und weiterer Literatur ist eine schematische Darstellung des Prinzips in Abbildung 5 gezeigt.

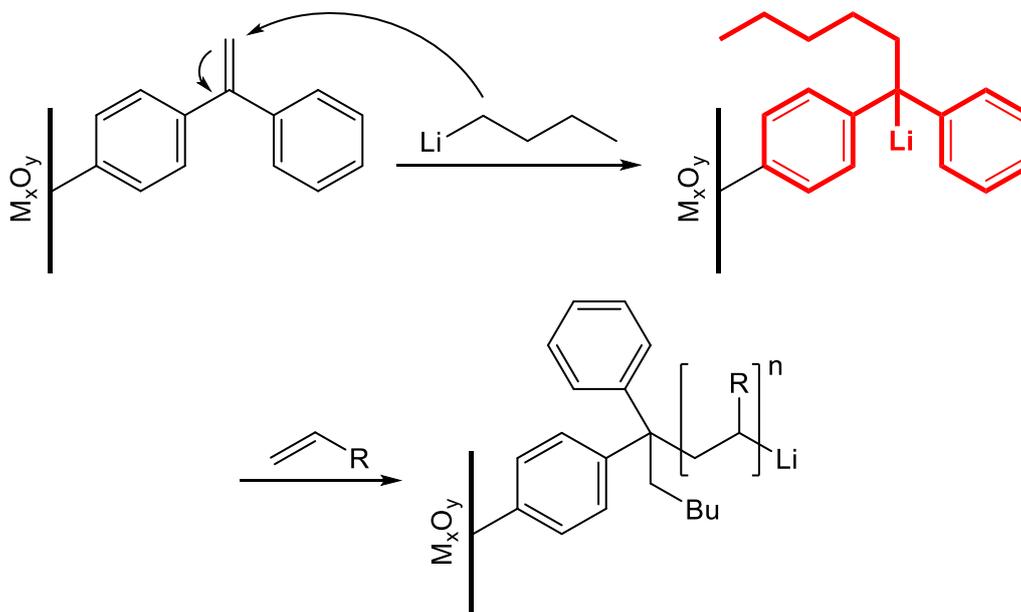


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Diphenylethylen-Initiatorsystems.

Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgte im selben Jahr eine Untersuchung der anionischen *grafting-from*-Polymerisation auf Tonoberflächen von Advincula *et al.*, was die Erste von vielen Arbeiten dieses Autors auf diesem Gebiet darstellt<sup>[53]</sup>. In dieser wurde ebenfalls Diphenylethylen als Initiator-Molekül gewählt, welches über ionische Wechselwirkungen an der negativ geladenen Tonoberfläche immobilisiert wurde. Die Lithiierung erfolgte wie schon zuvor mit *n*-Butyllithium gefolgt von einer Polymerisation von Styrol. Die Polymerisation verlief allerdings nur unter hohen Temperaturen im Hochvakuum erfolgreich, was die Autoren mit der schlechten Zugänglichkeit der Initiatorgruppen im schichtartigen Aufbau des Tonminerals begründen. Aus diesem Grund folgten ein Jahr später drei weitere Arbeiten der Arbeitsgruppe auf diesem Gebiet.

Als Erstes wurde eine ähnliche Untersuchung auf Silica-Nanopartikeln durchgeführt<sup>[54]</sup>. Im Gegensatz zu vorigen Arbeiten mit Silica als Ausgangsmaterial wurde hier allerdings erneut DPE

in Verbindung mit *n*-Butyllithium eingesetzt, was zu einer erfolgreichen oberflächengebundenen Polymerisation von Styrol führte. Allerdings wiesen die Polymere an der Oberfläche eine geringere Molmasse und höhere Polydispersität auf als solche, die unter gleichen Bedingungen in Lösung erhalten wurden. Begründet wurde dies durch ungebundene Initiator-moleküle und überschüssiges Butyllithium, welche eine zusätzliche freie Polymerisation auslösen können. Dieselben Ergebnisse wurden bei einer zweiten Untersuchung von Ton als Ausgangsmaterial unter den gleichen Bedingungen erhalten<sup>[55]</sup>. Schließlich wurden planare Silicium-Wafer und Goldsubstrate mittels der DPE/*n*-Butyllithium/Styrol-Kombination in entsprechende beschichtete Materialien umgewandelt<sup>[56]</sup>. Dabei ist zu beachten, dass alle diese Untersuchungen in speziell dafür ausgelegten Hochvakuumapparaturen durchgeführt wurden, was eine reproduzierbarere und weniger fehleranfällige Reaktionsführung ermöglichte.

Die erste Erwähnung einer anionischen ringöffnenden *grafting-from*-Polymerisation von Cyclosiloxanen erfolgte ebenfalls im selben Jahr. Untersuchungen von Bruzaud *et al.* zeigen eine Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan an schichtartig aufgebautem Titanio-bat ( $\text{HTiNbO}_5$ )<sup>[57]</sup>. Als Initiator dienten dabei durch sterisch anspruchsvolle Aminbasen deprotonierte Oberflächenhydroxygruppen des Ausgangsmaterials. Die Polymerisation führte zur Interkalation und schließlich zur Exfolierung des Niobats, ansonsten aber zum gewünschten Nanokompositmaterial, was beweist, dass auch eine Ringöffnungspolymerisation von ansonsten unreaktiveren Ringen an der Oberfläche möglich ist.

In den folgenden Jahren folgten weitere Arbeiten verschiedener Autoren zur anionischen Polymerisation auf Silica-Oberflächen. Khan *et al.* fanden 2003 heraus, dass die Oberflächen-Silanolgruppen auf silikatischen Materialien nach Deprotonierung mit Natriummethanolat eine ringöffnende Polymerisation von Glycidol bei hohen Temperaturen auslösen können<sup>[58]</sup>. Die erhaltenen stark verzweigten Polymere wiesen allerdings eine geringere Verzweigungsrate auf als solche, die in einer freien Polymerisation unter selben Bedingungen erhalten wurden. Als Grund hierfür wird die erhöhte sterische Hinderung an der Oberfläche angegeben.

Weitere Arbeiten mit Alkyl-lithiumverbindungen als Initiator folgten 2013. Kim *et al.* erzeugten dabei Polystyrolketten an der Oberfläche von Silica-Partikeln durch eine Kombination von Chlorpropylgruppen und *n*-Butyllithium als Initiator<sup>[59]</sup>. Obwohl das gewünschte Kern-Schale-System erhalten wurde, wurde dennoch freies Polymer vorgefunden, das durch nicht verbrauchtes Butyllithium erzeugt wurde.

Kir *et al.* führten eine systematische Untersuchung der Oberflächenbelegung von Silica-Partikeln mit dem bekannten DPE-Initiator durch und analysierten daraus entstehende Polyisopren-

Nanokomposite<sup>[60]</sup>. Sie fanden heraus, dass die Oberfläche bei kürzeren Ketten im Initiator-molekül besser funktionalisiert wird, die Kettenlänge aber wenig Einfluss auf das erhaltene Polymer hat. Ferner wurde festgestellt, dass Messungen der Partikelgröße aufgrund der Aggregation der Partikel keine sinnvollen Ergebnisse lieferten. Die Polydispersitäten der erhaltenen Polymere waren ebenfalls höher als erwartet, was mit einer zusätzlichen freien Polymerisation erklärt wurde, welche auch schon in voriger Literatur beschrieben wurde.

Eine Arbeit von Min *et al.* in 2015 beschreibt ebenfalls eine Polymerisation auf Silica-Nanopartikeln<sup>[61]</sup>. Hier wurde durch Einsatz von iodhaltigen Gruppen an der Oberfläche und der Verwendung von *tert*-Butyllithium der Initiator erzeugt, welcher eine Polymerisation von Styrol auslöst. Die Polymerisation verlief erfolgreich, allerdings wurden Probleme bei der Initiatorbildung festgestellt, da die hohe Reaktivität von *tert*-Butyllithium und des Alkyljodids gegenüber eines Lithium-Iod-Austausches zu Nebenreaktionen führte.

Im selben Jahr folgte eine weitere Arbeit auf dem Gebiet der ringöffnenden Polymerisation von Cyclosiloxanen. Ručigaj *et al.* führten eine anionische Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan in schichtartigem Montmorillonit-Ton durch<sup>[62]</sup>. Als Initiator dienten dabei die ohnehin vorhandenen negativ geladenen Tonoberflächen. Es wurde allerdings festgestellt, dass eine Vergrößerung des Schichtabstands durch Interkalation sterisch anspruchsvoller Moleküle notwendig ist, um das Erreichen des oberflächengebundenen Initiators zu gewährleisten.

Die neueste und zum Zeitpunkt dieser Arbeit bisher letzte Arbeit auf diesem Gebiet erfolgte 2018 von Utrata-Wesolek *et al.*<sup>[63]</sup>. Hier wurden Oberflächen-Silanolgruppen von Silicapartikeln durch Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert, welche dann eine anionische ringöffnende Polymerisation von Glycidol einleiten. Das so erhaltene verzweigte Nanokomposit wurde auf medizinische Wirkungen untersucht.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Literatur auf diesem Gebiet ist in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Literaturübersicht zur anionischen *grafting-from*-Polymerisation

Jahr/Autor	Ausgangsmaterial	Initiator	Base	Monomer
1982, Tsubokawa <sup>[47]</sup>	Ruß	Ph-COOH	M-OH (Li, Na, K)	Propiolacton
1984, Braun <sup>[48]</sup>	Ruß	Ph-H	<i>n</i> -BuLi TMEDA	Styrol
1988, Schomaker <sup>[49]</sup>	SiO <sub>2</sub>	MMA	PhMgBr	MMA
1992, Oosterling <sup>[50]</sup>	SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (planar)	Styrol	<i>n</i> -BuLi	Styrol Isopren
1999, Jordan <sup>[51]</sup>	Au (planar)	Ph-Br	<i>s</i> -BuLi	Styrol
2001, Quirk <sup>[52]</sup>	Si (planar)	DPE	<i>n</i> -BuLi	Isopren
2001, Advincula <sup>[53]</sup>	Ton	DPE	<i>n</i> -BuLi	Styrol
2002, Advincula <sup>[54]</sup>	SiO <sub>2</sub>	DPE	<i>n</i> -BuLi	Styrol
2002, Advincula <sup>[55]</sup>	Ton	DPE	<i>n</i> -BuLi	Styrol
2002, Advincula <sup>[56]</sup>	SiO <sub>2</sub> (planar) Au (planar)	DPE	<i>n</i> -BuLi	Styrol
2002, Bruzaud <sup>[57]</sup>	HTiNbO <sub>5</sub>	Nb-OH	R <sub>3</sub> N	D <sub>3</sub>
2003, Khan <sup>[58]</sup>	Si (planar) SiO <sub>2</sub>	Si-OH	NaOCH <sub>3</sub>	Glycidol
2013, Kim <sup>[59]</sup>	SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl	<i>n</i> -BuLi	Styrol
2013, Kir <sup>[60]</sup>	SiO <sub>2</sub>	DPE	<i>n</i> -BuLi	Isopren
2015, Min <sup>[61]</sup>	SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> I	<i>t</i> -BuLi	Styrol
2015, Ručigaj <sup>[62]</sup>	Ton	Si-OH	R <sub>3</sub> N	D <sub>4</sub>
2018, Utrata-Wesolek <sup>[63]</sup>	Si (planar) SiO <sub>2</sub>	Si-OH	KO <sup>t</sup> Bu	Glycidol

Es lässt sich erkennen, dass die bisherigen Arbeiten sich größtenteils auf durch Lithiumbasen initiierte Polymerisationen beschränken. Im Fall der Monomere werden für dieses Gebiet größtenteils Styrol oder ähnliche Vinylmonomere verwendet. Die ringöffnende Polymerisation findet dagegen seltener statt, insbesondere die von Cyclosiloxanen. Ferner tauchen silikatische Materialien und insbesondere Silica-Nanopartikel oft als Substrat auf. Probleme bilden im Allgemeinen Nebenreaktionen des anionischen Initiators, welche die effektive Initiatormenge re-

duzieren und somit die Polydispersität verschlechtern sowie die zusätzliche freie Polymerisation, die zu ungebundenen Polymeren in Lösung führt. Weiterhin wird der Effekt von protischen Gruppen im anorganischen Ausgangsmaterial oft diskutiert, da so ebenfalls vorzeitige Kettenabbrüche induziert werden können. Aus diesem Grund werden im Folgenden Silica-Partikel zur Verwendung in einer anionischen *grafting-from*-Polymerisation erläutert.

## 1.4 Siliciumdioxid-Nanopartikel

### 1.4.1 Synthese und Eigenschaften

Silica-Nanopartikel zeichnen sich vor allem durch ihre einfache Synthese und ihre universelle Anwendbarkeit in verschiedensten Nanokompositen aus<sup>[64]</sup>. Ihre Herstellung verläuft oft über den sogenannten Stöber-Prozess, bei dem ausgehend von einem Tetraalkoxysilan, meist Tetraethylorthosilikat (TEOS), durch basisch katalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sphärische Partikel erhalten werden<sup>[65]</sup> (Abbildung 6). Dabei werden zunächst Netzwerke erhalten, die bei weiteren Kondensationsschritten zu dreidimensionalen Partikeln wachsen.

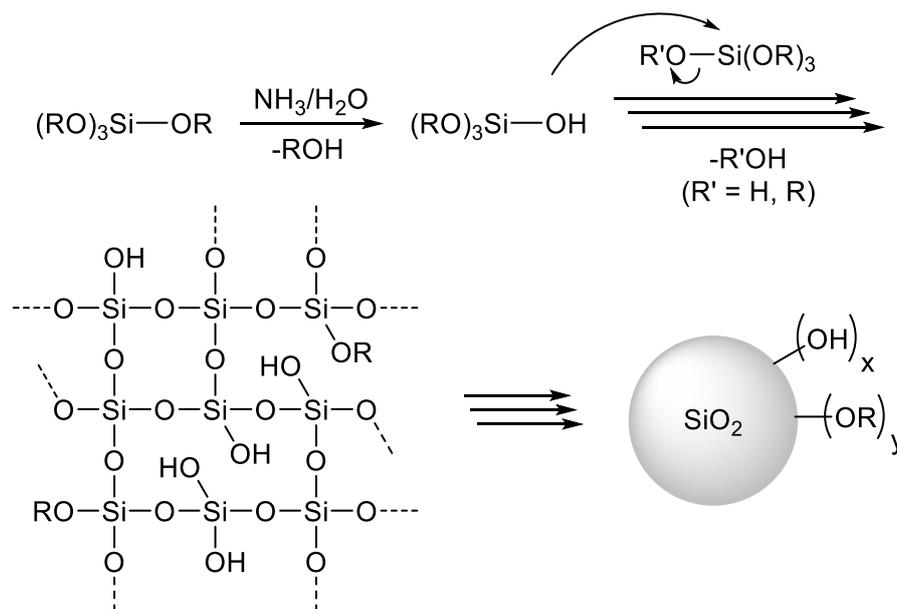


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Synthese von Silica-Partikeln über den Stöber-Prozess.

Als Vertreter einer Sol-Gel-Reaktion werden dabei die anorganischen Nanopartikel aus einer molekularen Vorstufe generiert<sup>[66]</sup>. Die synthetisierten Silica-Partikel werden als uniforme, sphärische Nanopartikel in stabiler Suspension mit geringer Größenverteilung erhalten. Die Partikelgröße kann durch Variationen der verwendeten Vorstufe, der Reaktionsparameter sowie der Konzentrationen der verwendeten Komponenten variiert werden, wobei komplexe Zusammenhänge bestehen<sup>[67]</sup>. Auf diese Weise hergestellte Silica-Partikel weisen eine Mikroporosität

und große Oberfläche auf<sup>[68]</sup>, wodurch ihre Reaktivität und Anwendung bestimmt wird. Die Oberfläche zeichnet sich durch diverse protische Silanol-Gruppen aus, von denen manche auch kondensiert als Siloxanbrücken vorliegen<sup>[69]</sup>. In einer der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wird bereits die Existenz von einzelnen Silanolgruppen (isoliert), gepaarten einzelnen Silanolgruppen (vicinal) und Siliciumatomen mit zwei Hydroxygruppen (geminal) beschrieben<sup>[70]</sup> (Abbildung 7).

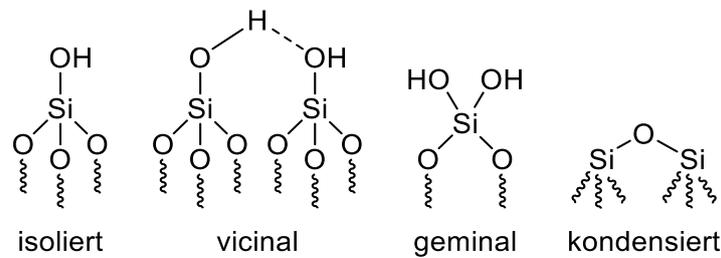


Abbildung 7: Verschiedene Silanol- und Siloxangruppen an der Silica-Oberfläche.

Jede dieser verschiedenen Silanolgruppen besitzt eine unterschiedliche Reaktivität, so sind geminale Silanolgruppen reaktiver gegenüber Kondensationen, während vicinale Silanolgruppen durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung eine geringere Reaktivität aufweisen<sup>[71]</sup>. Die Gesamtzahl an Hydroxylgruppen an der Oberfläche von Silica-Materialien wurde ebenfalls häufig untersucht wobei heute im Allgemeinen von 4-5 Hydroxylgruppen pro Quadratnanometer der Oberfläche ausgegangen wird<sup>[72]</sup>. Dieser Wert wird allerdings durch die Herstellungsmethode beeinflusst, da Silica aus Hochtemperaturprozessen wie der Flammenpyrolyse deutlich weniger Hydroxylgruppen aufweisen kann als solches aus Sol-Gel-Prozessen<sup>[73]</sup>. Zusätzlich zu den Oberflächen-Silanolgruppen zeichnen sich die meisten Silica-Materialien auch durch das Vorhandensein von an die Oberfläche adsorbiertem Wasser aus<sup>[74]</sup>. Dieses kann entweder aus dem Herstellungsprozess oder aus der Atmosphäre durch H-Brückenbindungen an die Silanolgruppen binden und ist somit immer ein Bestandteil von Silica-Materialien, insbesondere von Silica-Nanopartikeln. Werden die Partikel über den Stöber-Prozess aus TEOS hergestellt, befinden sich ebenfalls unkondensierte Ethoxygruppen an der Oberfläche<sup>[75]</sup>, was die Oberflächenchemie weiterhin verkompliziert. Die komplexe Struktur der Silica-Oberfläche ergibt sich dabei aus dem stufenartigen Wachstum und Reifung der Partikel im Medium, sowie den Aufarbeitungs-, Trocknungs- und Lagerungsbedingungen<sup>[67,76]</sup>. So können beispielsweise ethoxyfreie Silica-Partikel erhalten werden, indem zur Aufarbeitung Wasser statt Ethanol verwendet wird<sup>[76]</sup>.

## 1.4.2 Oberflächenfunktionalisierung

Trotz der komplexen Oberflächenchemie von Silica sind Reaktionen an der Oberfläche vielfach anwendbar. Im Normalfall erfolgt die Funktionalisierung der Oberfläche mit verschiedenen Silanen, die normalerweise drei Strukturmerkmale besitzen (Abbildung 8).

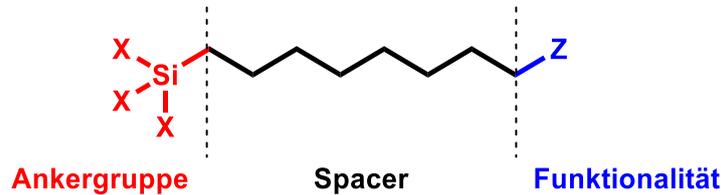
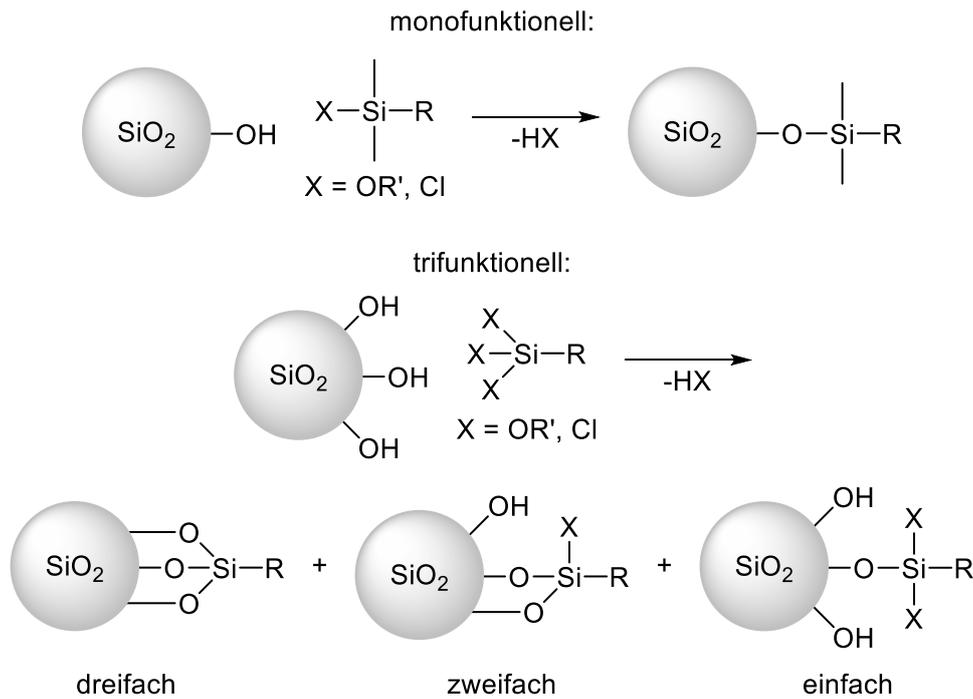


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines silanbasierten Funktionalisierungsreagenzes.

Die Ankergruppe bildet die Bindung an die Partikeloberfläche aus. Es werden meistens Alkoxy- und Chlorsilane verwendet, die entweder eine (monofunktionell) oder drei (trifunktionell) Alkoxy- beziehungsweise Chlorfunktionalitäten am Siliciumatom tragen. Die Anbindung an die Oberfläche findet dabei über eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung dieser Funktionalitäten statt. Die durch Kondensation mit den Oberflächen-Silanolgruppen der Partikel ausgebildeten Si-O-Si-Bindungen weisen eine besondere Stabilität auf<sup>[77]</sup>, allerdings können sich insbesondere bei der Verwendung von trifunktionellen Silanen komplexere Anbindungsmodi ausbilden, was zu einer Netzbildung an der Oberfläche mit den unkondensierten Gruppen führen kann<sup>[78,79]</sup>. Es können ein-, zwei- und dreifache Anbindungen stattfinden, während bei der Verwendung von monofunktionellen Silanen auch lediglich eine einfache Anbindung möglich ist (Abbildung 9). Es ist zu beachten, dass das Vorhandensein von Wasser für diese Funktionalisierungsreaktionen unerlässlich ist, da eine Hydrolyse und Kondensation der Gruppen erfolgen muss<sup>[80,81]</sup>. In der Regel reicht dazu das an der Partikeloberfläche adsorbierte Wasser aus.

Der Spacer des Funktionalisierungsreagenzes sorgt für den Abstand der funktionellen Gruppe von der Partikeloberfläche. Je nach gewünschter Anwendung ist ein größerer Abstand notwendig, um einen Einfluss der Partikeloberfläche auf chemische Reaktionen zu unterbinden. Allerdings führt eine größere Spacerlänge insbesondere bei Alkylketten auch zu ungewünschten Ordnungseffekten<sup>[82]</sup> oder der Blockierung der Oberfläche, wodurch die Funktionalisierungsdichte reduziert wird<sup>[83]</sup>. Neben einfachen Alkylketten können Spacer auch funktionelle Gruppen wie Carbonyle oder Aromaten beinhalten<sup>[84]</sup>.



**Abbildung 9:** Ausbildung verschiedener Anbindungsmodi bei der Funktionalisierung von Silica mit unterschiedlichen Ankergruppen (mono- und trifunktionell).

Die funktionelle Gruppe des Moleküls ist der Teil, der für spätere Reaktionen an der Oberfläche notwendig ist. In der Literatur finden sich unzählige funktionelle Gruppen, die auf die entsprechenden Anwendungen zugeschnitten sind. Im Rahmen einer anionischen *grafting-from*-Polymerisation sind dies vor allem Vinyl- und Halogenfunktionalitäten, was im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde. Diese können durch Zusatz von Lithiumbasen in Carbanionen überführt werden, welche dann eine Polymerisation starten können. Als besonders relevant hat sich dabei die Diphenylethen-Gruppe erwiesen, die, wie eingangs erwähnt, vor allem in Arbeiten von Advincula *et al.*<sup>[53-56]</sup> Verwendung findet. Diese wurde im Allgemeinen über eine am Ringsystem angebrachte Dimethylchlorosilyl-Gruppe oder andere Ankergruppen an der Oberfläche der Substrate immobilisiert wobei Belegungsdichten von 0,59 mmol/g (2,7 Oberflächengruppen/nm<sup>2</sup>) erhalten wurden. Neben diesem Initiator ist die Verwendung von Halogenalkylgruppen denkbar, da diese im Allgemeinen über einen Lithium-Halogen austausch in lithiierte Spezies überführt werden können<sup>[85]</sup>. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die stabilere Organolithiumspezies bevorzugt gebildet wird<sup>[86]</sup>. Dies ist prinzipiell mit allen Halogenen möglich, jedoch steigt die Reaktivität einer Metallierungsreaktion von Chlor zu Iod stark an<sup>[87,88]</sup>, weshalb schwerere Halogene bevorzugt verwendet werden sollten. Durch die mangelnde Photostabilität vieler Iodverbindungen sind Funktionalisierungen mit Bromverbindungen das Mittel der Wahl, um Carbanionen zu erzeugen.

Beispiele für solche Funktionalisierungen sind in der Literatur häufig zu finden, auch wenn diese üblicherweise nicht zur Lithiierung verwendet werden. Als häufige einfache Vertreter werden dabei Chloro- und Bromopropylsilane mit verschiedenen Ankergruppen (Trichloro-<sup>[89,90]</sup>, Trimethoxy-<sup>[91,92]</sup> und Triethoxysilan<sup>[93,94]</sup>) benutzt. Seltener werden Moleküle mit längeren Spacern wie Bromoundecyltrichlorsilan<sup>[95,96]</sup> verwendet. Als speziellere Funktionalisierungsreagenzien sollen hier zusätzlich phenylhaltige Moleküle wie 4-(Chloromethyl)phenethylmonoethoxysilan<sup>[97]</sup> und 4-(Bromobenzyl)triethoxysilan<sup>[98]</sup> aufgeführt werden, da diese durch Mesomerieeffekte in der Lage sind, die entstehenden Carbanionen zu stabilisieren. Im Allgemeinen werden dabei Oberflächenbelegungen um 0,5-1 mmol/g (2,2 - 2,6 Oberflächengruppen/nm<sup>2</sup>) erhalten. Dabei ist ersichtlich, dass Trichlorsilane meist eine höhere Oberflächenbelegung erzeugen als Trimethoxy- oder Triethoxysilane, was in der erhöhten Reaktivität begründet liegt<sup>[99]</sup>. Ferner führen sterisch anspruchsvollere Substituenten wie zuvor erwähnt zu geringeren Belegungsgraden. Ebenso weisen monofunktionelle Funktionalisierungsreagenzien meist geringere Oberflächenbelegungen auf, da diese ausschließlich eine Monolage bilden können, während es bei trifunktionellen Reagenzien zu einer Netzwerkbildung und damit einer höheren Belegung kommen kann<sup>[100,101]</sup>.

Neben der Anbindung von Molekülen mit Ankergruppen an die Silanolgruppen der Partikeloberfläche existieren noch weitere Methoden der Oberflächenfunktionalisierung, wie zum Beispiel eine Chlorierung der Oberfläche mit anschließender Funktionalisierungsreaktion<sup>[102,103]</sup>. Dort wird die Oberfläche der Partikel zunächst, meistens unter Anwendung von Thionylchlorid, chloriert und anschließend über nukleophile Substitutionsreaktionen andere Gruppen an die Oberfläche aufgebracht<sup>[104]</sup>.

Zur Passivierung, das heißt dem Absättigen der Silanolgruppen auf der Silica-Oberfläche durch unfunktionelle Gruppen, werden zumeist Alkylsilane benutzt, die keine Funktionalität aufweisen. Am Häufigsten kommen hierbei Hexamethyldisilazan (HMDS) und Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl) zum Einsatz, welche beide zu trimethylsilylierten Oberflächen führen<sup>[105,106]</sup>. So können Nebenreaktionen durch die protischen Silanolgruppen unterbunden werden, was im Fall einer anionischen *grafting-from*-Polymerisation notwendig und hilfreich sein kann.

### 1.4.3 Reaktivität gegenüber Lithiumbasen

Sollen die Partikel als Initiator für eine anionische *grafting-from*-Polymerisation dienen, ist es wie eingangs schon erwähnt notwendig, dass diese nicht mit den verwendeten Alkylolithiumbasen reagieren können. Sowohl die Partikeloberfläche als auch das Funktionalisierungsreagenz sollten inert gegenüber Lithiumbasen sein, was bei Silica als Ausgangsmaterial nicht immer

gegeben ist. Sowohl die als Ankergruppe verwendeten Silane als auch die Partikeloberfläche selbst weisen Siloxanbindungen auf, welche prinzipiell durch einen nukleophilen Angriff durch Alkyllithiumverbindungen geöffnet werden können<sup>[107]</sup>. Ferner können protische Silanolgruppen der Partikeloberfläche sowie das an die Oberfläche adsorbierte Wasser die Lithiumbasen protonieren, was diese deaktiviert. Als eine weitere Nebenreaktion ist der Angriff der nukleophilen Base an eine unkondensierte Ethoxygruppen der Ausgangspartikel denkbar, welcher ebenfalls unter einer Alkylierung der Partikeloberfläche abläuft. Diese möglichen Nebenreaktionen sind in Abbildung 10 dargestellt.

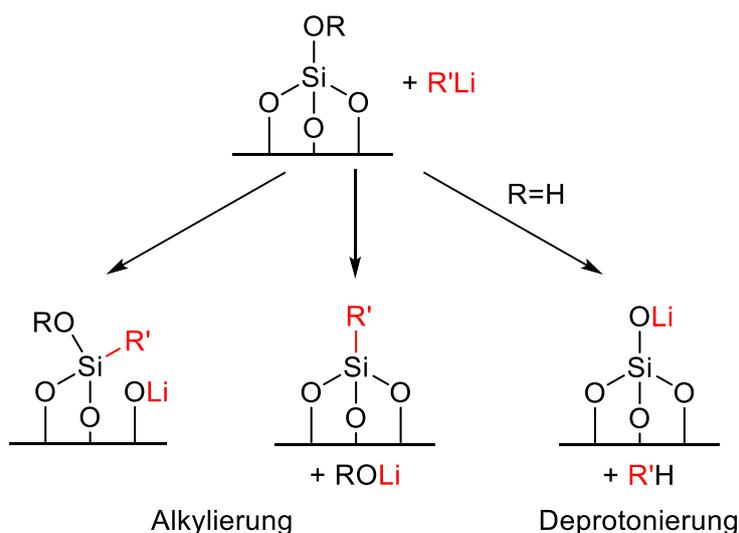


Abbildung 10: Mögliche Nebenreaktionen von Alkyllithiumverbindungen mit Silica-Oberflächen.

Untersuchungen zur Reaktivität von Silica-Oberflächen oder generell Siliciumverbindungen gegenüber Alkyllithiumverbindungen wurden bisher nur wenige durchgeführt. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet von Kazoura *et al.* beschreibt die Selektivität von Lithiumbasen gegenüber verschiedenen Siliciumbindungen. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl Si-Cl-Bindungen als auch Si-O-Bindungen durch einen nukleophilen Angriff gespalten werden können, die Si-Cl-Bindung bei geringen Temperaturen von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  jedoch bevorzugt wird<sup>[108]</sup>. Wenig später wurde eine gezielte Spaltung von Si-C-Bindungen durch Methyllithium in Silacyclopentanringen erreicht<sup>[109]</sup>. Eine Arbeit von Derouet *et al.* verweist in einem Modellsystem für anionische Polymerisationen auf die Alkylierung von Alkoxy-silanen unter Spaltung der Si-O-Bindung durch *n*-Butyllithium<sup>[110]</sup>. Hier wird der nukleophile Angriff ans Siliciumzentrum der Metallierung am Halogenzentrum des Moleküls vorgezogen. Die bisher umfangreichste Arbeit auf dem Gebiet der Reaktivität von Silica-Oberflächen auf metallorganische Reagenzien stammt von Tao *et al.* im Jahr 2000<sup>[111]</sup>. In dieser wird beschrieben, wie verschiedene Methyl-

ierungsreagenzien die Oberfläche von Silica-Partikeln beeinflussen mit dem Ergebnis, dass Methylithium den stärksten destruktiven Einfluss auf die vorhandenen Si-O-Bindungen aufweist und somit die Oberfläche methyliert. Ähnliches wird in einer späteren Arbeit mit *n*-Butyllithium beschrieben, wodurch butylierte Partikeloberflächen erhalten werden<sup>[112]</sup>. Die zu diesem Zeitpunkt aktuellste Arbeit, die sich mit dieser Thematik befasst, beschreibt die Reaktivität von silikatischen Molekularsieben mit Alkylolithiumverbindungen, wobei ebenfalls eine Alkylierung beobachtet wurde<sup>[113]</sup>. Ein ähnlicher Effekt für Alkylzinnverbindungen wurde von Conley *et al.* 2014 detailliert untersucht<sup>[114]</sup>. Das metallorganische Reagenz führt dabei zu diversen Umstrukturierungen der Silica-Oberfläche, was Ähnlichkeiten zu Reaktionen mit Alkylolithiumreagenzien darstellen kann.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist es ersichtlich, dass die Verwendung von Lithiumbasen zur Initiation einer *grafting-from*-Polymerisation auf Silica-Partikeln komplexer ist als es erscheint und unter Umständen besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen, um Nebenreaktionen und insbesondere einen Angriff der Carbanionen an die Partikeloberfläche zu vermeiden.

## 1.5 Spherosilikate und Silsesquioxane

### 1.5.1 Synthese und Eigenschaften

Der Einfluss von Lithiumbasen auf die Silica-Oberfläche kann genauer analysiert werden, ohne dabei auf kolloidale Systeme wie Partikelsuspensionen zurückzugreifen, wenn Spherosilikate oder Silsesquioxane (kubische Oligosiloxane) benutzt werden. Diese eignen sich durch ihre chemische Ähnlichkeit als molekulare Modellsysteme für Silica-Materialien<sup>[115]</sup> und untergehen ähnliche Reaktionen, wie sie an der Oberfläche von Silica stattfinden könnten. Durch ihre Löslichkeit sind sie dabei aber wesentlich besser über zum Beispiel NMR-Spektroskopie analysierbar.

Bei Silsesquioxanen handelt es sich dabei um Oligomere mit der nominellen Summenformel  $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ . Diese können in verschiedenen Formen vorliegen. Dazu zählen leiterförmige Polymere<sup>[116]</sup> sowie dreidimensionale polyhedrale Netzwerke, welche verschiedene geometrische Formen annehmen können<sup>[117]</sup>. Eine spezielle Untergruppe dieser bilden die kubischen Silsesquioxane. Der aus Siloxanbrücken bestehende Kubus ist dabei an den Ecken mit einer organischen Funktionalität verbunden, die direkt über eine Si-C-Bindung verknüpft ist<sup>[118]</sup>. Spherosilikate hingegen liegen im Grundzustand als Octaanion mit einer Summenformel von  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$  vor. Werden diese organisch substituiert ergibt sich die allgemeine Summenformel  $[\text{RSiO}_{5/2}]_n$ ,

wobei diese im Gegensatz zu den Silsesquioxanen ausschließlich Si-O-Bindungen besitzen<sup>[119]</sup>. Die organische Funktionalität wird hier über eine Si-O-Brücke eingeführt. Auf diese Weise werden komplexe Oligomere mehrerer würfelartiger Strukturen beschrieben. Liegen die Kuben isoliert vor, vereinfachen sich die Summenformeln zu  $R_8Si_8O_{12}$  für Silsesquioxane und  $R_8Si_8O_{20}$  für organisch substituierte Spherosilikate, was die an den 8 Ecken funktionalisierten Würfel beschreibt. Beide sind in Abbildung 11 zusammen mit der hier verwendeten vereinfachten Darstellung gezeigt.

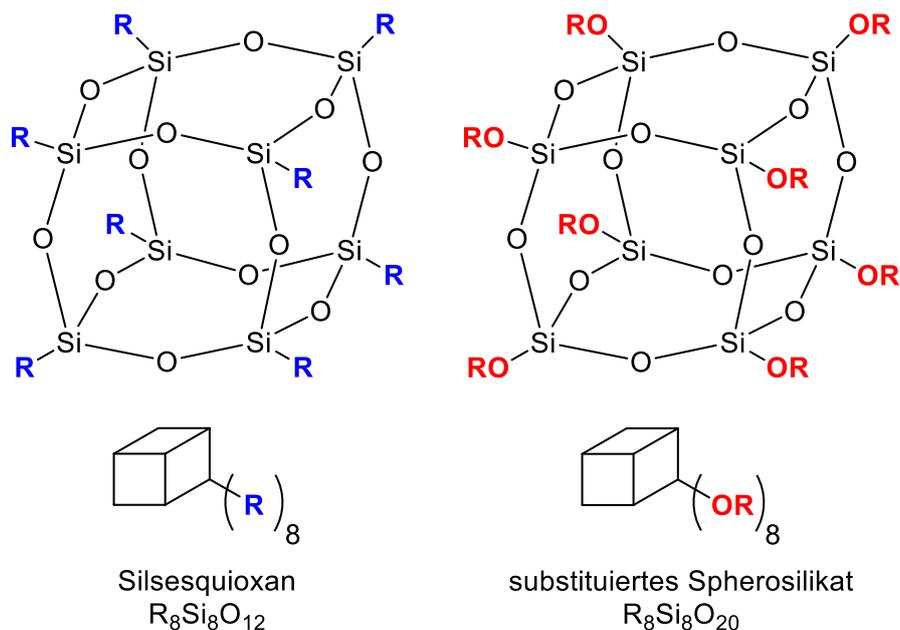


Abbildung 11: Vergleich von Silsesquioxanen und substituierten Spherosilikaten mit vereinfachter Darstellung.

Die Synthese von Silsesquioxanen verläuft dabei meist über Kondensation von Trialkoxysilanen mit der gewünschten funktionellen Gruppe  $R$ <sup>[120]</sup>, wobei Spherosilikate über einen zweistufigen Prozess ausgehend von TEOS hergestellt werden<sup>[121,122]</sup>. In diesem wird TEOS ähnlich dem Stöber-Prozess basisch in einem Alkohol hydrolysiert und kondensiert, allerdings sorgt ein sterisch anspruchsvolles Kation in der verwendeten Aminbase dafür, dass sich kein größeres dreidimensionales Netzwerk bilden kann, sondern die weitere Kondensation nach Ausbildung des Kubus unterbrochen wird. Meist wird dazu Tetramethylammoniumhydroxid (TMA-OH) verwendet. Das Spherosilikat wird somit in erster Stufe als Octaanion mit TMA-Gegenionen erhalten. Die organische Funktionalität kann dann über Zugabe eines Monochlorsilans erfolgen, dass in einer Substitutionsreaktion mit dem Anion reagiert und das gewünschte Spherosilikat liefert<sup>[123]</sup>.

### 1.5.2 Reaktivität gegenüber Lithiumbasen

Um die Auswirkungen der Bedingungen in anionischen *grafting-from*-Polymerisationen auf Silica-Partikel zu untersuchen, sind insbesondere Spherosilikate wichtig, da sie die Partikeloberfläche durch ihre Siloxanbindungen besser beschreiben als Silsesquioxane. Beispiele für die Reaktion von Spherosilikaten mit Alkylolithiumverbindungen sind dabei bisher selten in der Literatur zu finden. In einer Arbeit von Mondal *et al.* wurde die anionische *grafting-from*-Polymerisation Graphitoberflächen in Anwesenheit von Spherosilikaten untersucht, wobei kein nukleophiler Angriff der lithiierten Partikeloberfläche an das Ringsystem beobachtet wurde<sup>[124]</sup>. Eine andere Arbeit beschreibt die anionische Polymerisation von spherosilikathaltigen Monomeren, wobei ein positiver komplexierender Effekt der Spherosilikate auf die Polymerisation festgestellt wurde<sup>[125]</sup>. Mit Grignard-Reagenzien können dabei im Gegenzug Komplexe erhalten werden, bei denen teilweise unkondensierte Silsesquioxane an die Magnesiumionen binden<sup>[126]</sup>. Allerdings wurden nach derzeitigem Wissen keine expliziten Untersuchungen zur Zersetzung von Spherosilikaten durch Alkylolithiumverbindungen durchgeführt, wobei der nukleophile Angriff von Carbanionen an Siloxane durch beispielsweise die bereits erwähnte anionische Polymerisation<sup>[41]</sup> bekannt ist.

Basierend auf zuvor diskutierten Ergebnissen in der Literatur, werden hier Studien durchgeführt, wie Spherosilikate unter verschiedenen Bedingungen mit Alkylolithiumverbindungen reagieren, um ein Modellsystem für ähnliche Prozesse auf Silica-Oberflächen zu erstellen.

## 2 Theorie

### 2.1 Thermogravimetrie-Messungen (TGA)

Zur Analyse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden verschiedene Messmethoden angewendet. Eine Auskunft über die thermischen Eigenschaften sowie eine Bestimmung von qualitativen und quantitativen Daten der Funktionalisierung an der Partikeloberfläche kann dabei durch Thermogravimetrie-Messungen erreicht werden.

In TG-Messungen der Partikel werden diese erhitzt und der Massenverlust aufgezeichnet, um so Informationen über die Zusammensetzung der Partikel zu erhalten. In der Regel wird dabei der gesamte Massenverlust der Menge an Organik zugeschrieben, die sich bei höheren Temperaturen zersetzt während der anorganische Partikelteil unbeeinflusst bleibt. So kann der Gehalt an Organik und somit die Belegungsdichte der Oberfläche mit organischen Molekülen ermittelt werden. Über den Verlauf der Massenverlustkurve können darüber hinaus Aussagen zum Zersetzungsmechanismus der organischen Gruppen getroffen werden.

Die Messung wird dabei zunächst unter reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Gegen Ende der Messung (700 °C) wird Sauerstoff zugeschaltet, um ein komplettes Verbrennen der Organikreste an der Partikeloberfläche zu gewährleisten. Beim Zersetzen und Verbrennen der Organik wird dabei üblicherweise lediglich der Teil des Moleküls ohne die Silan-Ankergruppe vom Partikel entfernt. Die Ankergruppe kann dann entweder Siloxanbindungen mit den benachbarten Silanolzentren an der Oberfläche ausbilden oder durch den zugeschalteten Sauerstoff oxidiert werden, wodurch sich neue Silanolgruppen an der Partikeloberfläche bilden. Letzteres führt theoretisch zu einer Massenzunahme der Partikel.

Zusätzlich befinden sich vor allem bei Silica-Partikeln oft große Mengen an Wasser adsorbiert an der Oberfläche, welche beim Erhitzen der Partikel desorbieren können und so ebenfalls für einen Massenverlust sorgen, der unabhängig vom Gehalt der Organik ist<sup>[74]</sup>. Um diesen Effekt zu korrigieren werden die Partikel unmittelbar vor der eigentlichen Messung zunächst für 10 min auf 110 °C erhitzt und anschließend wieder abgekühlt, um das im Partikel verbleibende Wasser zu Entfernen. Die erhaltene Massenkurve wird anschließend auf den Wert nach dem Vorheizschritt normiert (Abbildung 12).

Dadurch kann der Massenverlust, der alleinig von der Oberflächenfunktionalisierung hervorgerufen wird, berechnet werden, um quantitative Aussagen zur Oberflächenbelegung und Funktionalisierungsgrad treffen zu können. In der Regel werden in dieser Arbeit lediglich die korrigierten Kurven (C) gezeigt.

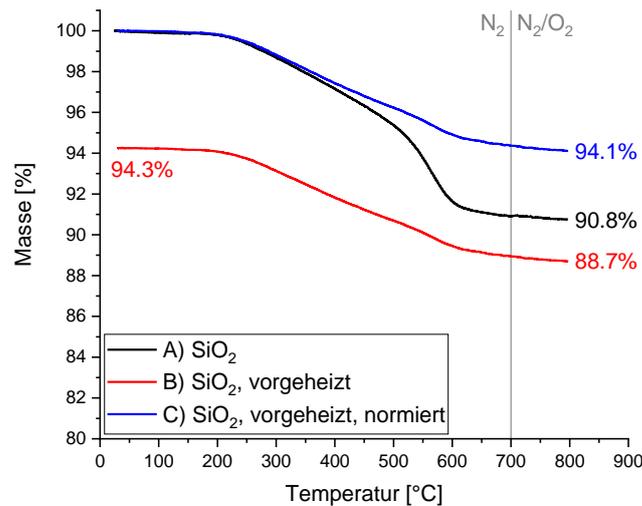


Abbildung 12: Exemplarische Darstellung der Korrektur von TG-Daten.

## 2.2 Bestimmung des Funktionalisierungsgrades von Nanopartikeln

Die molare Oberflächenbelegung von funktionalisierten Partikeln kann aus den Daten der Elementaranalyse (CHN) und den TG-Daten berechnet werden. Aus CHN-Daten ergibt sich die Belegungsdichte gemäß Gleichung 1. Dabei steht  $\rho_{CHN}$  für die Oberflächenbelegung in mol/g, %C für den aus der CHN-Analyse erhaltenen Kohlenstoffgehalt in %,  $N_C$  für die Anzahl an C-Atomen im Funktionalisierungsreagenz,  $M_C$  für die molare Masse von Kohlenstoff (12,01 g/mol) und % $m_R$  für die unkorrigierte relative TG-Restmasse (Kurve **B**, Abbildung 12) in %.

$$\rho_{CHN} = \frac{\%C}{N_C * M_C * \%m_R} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der analoge Wert  $\rho_{TG}$  aus TG-Ergebnissen ergibt sich aus dem korrigierten TG-Massenverlust  $\Delta m_{\text{korr}}$  (Kurve **C**, Abbildung 12) gemäß Gleichung 2. Dabei beschreibt  $M_F$  die molare Masse des thermisch abgespaltenen Teils des Funktionalisierungsreagenzes und % $m_R$  analog zu oben die unkorrigierte Restmasse.

$$\rho_{TG} = \frac{\Delta m_{\text{korr}}}{M_F * \%m_R} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Normierung der erhaltenen Oberflächenbelegungen auf die unkorrigierte TG-Restmasse dient dabei der Vereinheitlichung der Ergebnisse, da so die Einflüsse von Wasser oder schwerer Bestandteile des Funktionalisierungsreagenzes verrechnet werden. Der bereits erwähnte Einfluss von Sauerstoff bei der Messung kann hier durch eine rechnerische Korrektur der molaren Masse miteinberechnet werden. Geht man beispielsweise davon aus, dass alle Ankergruppen nach Oxidation als einfache Silanole vorliegen, würde formal die molare Masse um maximal 17,01 g/mol (=M(OH)) verringert werden. In dieser Arbeit wird diese Korrektur allerdings nicht durchgeführt, da davon auszugehen ist, dass nicht alle Ankergruppen auf diese Weise oxidiert werden und dadurch der Effekt auf die molare Masse der verwendeten Funktionalisierungsreagenzien (> 45 g/mol) vernachlässigbar ist.

Zuletzt kann der Mittelwert der beiden erhaltenen Oberflächenbelegungen gemäß Gleichung 3 gebildet werden, um einen allgemeinen Wert zu erhalten. Durch die Mittelung von zwei Messmethoden wird dabei auch der Fehler der Einzelmessungen verringert.

$$\rho_F = \frac{\rho_{CHN} + \rho_{TG}}{2} \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den auf diese Weise bestimmten Werten nur um Näherungen handelt, da durch die in Silica-Partikeln vorhandenen Ethoxygruppen sowie eventuell adsorbierten Lösungsmitteln die erhaltenen TG- und CHN-Werte verändert werden können. Aus diesem Grund muss darauf geachtet werden, die potenziell vorhanden Lösemittel und Ethoxygruppen weitestgehend zu minimieren, was durch den oben beschriebenen Trocknungsvorgang bestmöglich umgesetzt wird, um verlässliche Werte zu erhalten.

Bei bestimmten Funktionalisierungen mit bromhaltigen Reagenzien kann die Oberflächen zusätzlich über den Bromgehalt bestimmt werden. Dieser kann direkt mittels ICP-MS-Messung mit internem Standard bestimmt werden.

### 2.3 <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP-MAS)

Als zusätzliche qualitative Methode, um die Silica-Oberfläche besser zu untersuchen, wurde die Festkörper-NMR-Spektroskopie angewendet. In der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie werden bei silikatischen Materialien, die vorwiegend Si-O-Bindungen enthalten, bestimmte Signale erzeugt, die mit der Anzahl und Art der Si-O-Bindungen variieren und dabei immer feste Verschiebungen aufweisen. Eine Auflistung dieser mit entsprechender Nomenklatur und den che-

mischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR ist in Abbildung 13 dargestellt. Diese chemischen Verschiebungen variieren nur minimal und können daher als qualitative Hinweise auf das Vorhandensein bestimmter Spezies benutzt werden<sup>[127–129]</sup>.

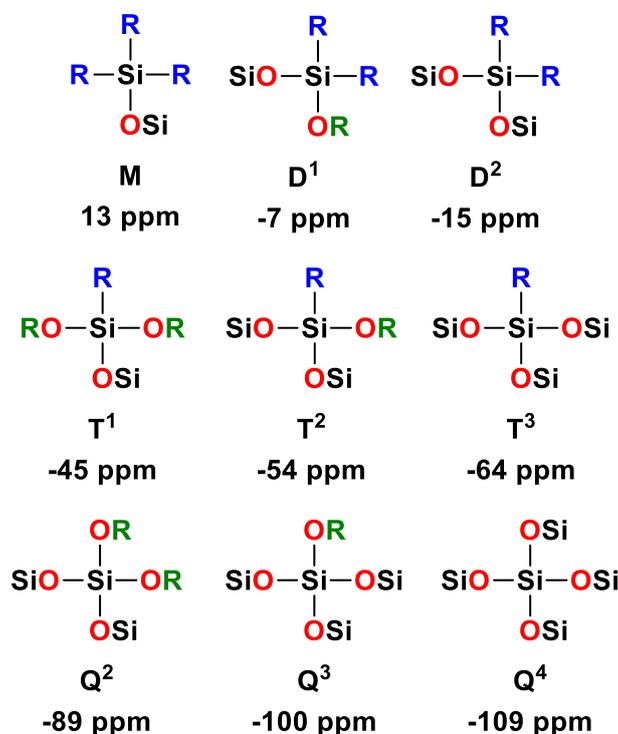


Abbildung 13: CP-MAS-Nomenklatur und chemische Verschiebungen verschiedener Siliciumspezies.

Eine quantitative Aussage anhand der Intensitäten oder Integrale, wie es in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie üblich ist, ist bei der hier verwendeten Methode (CP-MAS) allerdings nicht möglich. Durch die Übertragung der Spinpolarisation von Wasserstoff auf Silicium werden solche Siliciumatome bevorzugt, die sich in räumlicher Nähe zu Wasserstoffatomen befinden, wodurch diese eine vergleichsweise höhere Intensität erhalten<sup>[130]</sup>. Im Fall von Silica-Partikeln sind dies vor allem die Siliciumatome nahe der Oberfläche und allgemein solche, die nicht vierfach vernetzt sind. Das führt zu einem Intensitätszuwachs vor allem des Q<sup>3</sup>-Signals gegenüber dem Q<sup>4</sup>-Signal, obwohl sich die Mehrzahl der Siliciumatome im Kern des Partikels befinden sollten<sup>[131]</sup>. Dadurch kann die Intensität nicht direkt als Quantifizierungsmöglichkeit genutzt werden. Durch eine Dekonvolution (Entfaltung) der Signale und Normierung auf den Q<sup>4</sup>-Peak können allerdings die erhaltenen Peakflächen der Einzelpeaks relativ zueinander verglichen werden, wodurch quantitative Aussagen möglich werden<sup>[132]</sup>. Allerdings ist eine solche Dekonvolution insbesondere in Fällen mit niedrigem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis nicht immer ohne Probleme möglich, was literaturbekannt ist<sup>[133]</sup>.

### 3 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit soll die anionische *grafting-from*-Polymerisation von Silica-Nanopartikeloberflächen untersucht werden (Abbildung 14). Diese Art der Polymerisation ist auf Silica-Partikeln bisher nur selten untersucht, liefert allerdings eine gute Methode, um Nanokomposite von Silica-Partikeln in zum Beispiel einer Polysiloxanmatrix zu generieren.

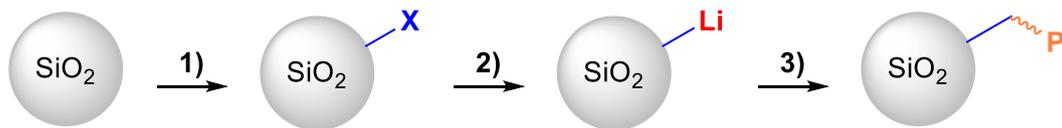


Abbildung 14: Untersuchungsschritte in der vorliegenden Arbeit.

Dazu sollen zunächst verschiedene Silica-Nanopartikel synthetisiert werden, welche Unterschiede in ihrer Größe und ihrem Organikgehalt aufweisen, sphärisch vorliegen und eine gute Dispergierfähigkeit sowie eine monomodale Größenverteilung besitzen. Diese werden dann in einem ersten Schritt (Abbildung 15, referenziert Schritt 1 aus Abbildung 14) an der Oberfläche mit Modifizierungsreagenzien funktionalisiert, die Initiatorgruppen für eine anionische Polymerisation besitzen. Die Funktionalisierung wird dabei auf Belegungsdichte unter Variation der eingesetzten Ankergruppen (verschieden substituierte Silane) optimiert. Verschiedene Reagenzien mit unterschiedlichen Distanzeinheiten R werden dabei getestet, um eine optimale spätere Initiation zu gewährleisten. Untersucht werden sowohl aliphatische als auch aromatische Reagenzien.

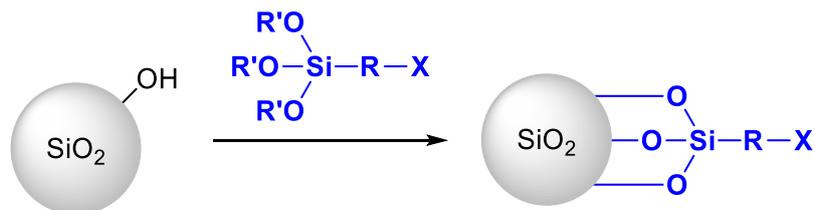


Abbildung 15: Schematische Darstellung der geplanten Funktionalisierungen.

Dabei werden folgende Studien durchgeführt:

- Synthese von Silica-Nanopartikeln verschiedener Größe über einen Stöber-Prozess
- Synthese verschiedener Silane als Modifizierungsreagenzien
- Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Partikeln mittels Kondensationsreaktionen von Silanen mit unterschiedlichen Gruppen (Initiatorgruppen mit verschiedenen Spacern, unfunktionelle Methylgruppen zur Passivierung)
- Verwendung verschiedener Ankergruppen (Chlorsilane, Methoxysilane, Ethoxysilane; mono- und trifunktionell)

- Variation der eingesetzten Silica-Partikel (Größe, Gehalt an Ethoxygruppen)
- Optimierung der Oberflächenbelegung bei allen Partikeln durch Variation von Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und eingesetzter Menge und Art des Modifizierungsreagenz

Als Initiator werden diverse Haloalkylgruppen verwendet, welche in Schritt 2 durch einen Metall-Halogen-Austausch (Abbildung 16, referenziert Schritt 2 aus Abbildung 14) lithiiert werden können. Die Reaktivität der eingesetzten Lithiumbasen auf funktionelle und unfunktionelle Partikel wird dabei ebenfalls untersucht, um einen vorzeitigen Abbruch der Polymerisation und Nebenreaktionen der lithiierten Verbindungen zu vermeiden.

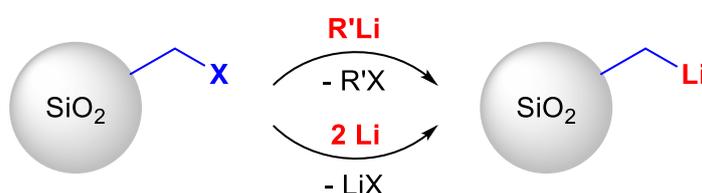


Abbildung 16: Schematische Darstellung der geplanten Lithiierung.

Im Detail werden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Einfluss verschiedener Lithiierungsreagenzien (*n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, elementares Lithium, Lithiumnaphthalinid) auf die Partikel
- Verwendung verschiedener Silica-Partikel (regulär, ethoxyfrei, passiviert)
- Verwendung von Silica-Partikeln mit verschiedenen Funktionalisierungen
- Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Dauer, Menge an Lithiierungsreagenz, Trocknungsmethode der Partikel)
- Synthese von Silsesquioxanen als Modellverbindung für Silica-Oberflächen
- Untersuchung der Reaktivität der Lithiierungsreagenzien auf Silsesquioxane

Die so erhaltenen oberflächengebundenen Carbanionen können nun in einem letzten Schritt eine anionische *grafting-from*-Polymerisation auslösen (Abbildung 17, referenziert Schritt 3 aus Abbildung 14). Als Monomere werden dabei Hexamethylcyclotrisiloxan ( $\text{D}_3$ ) und Styrol untersucht, welche verschiedene Polymerisationsmechanismen und Reaktivitäten besitzen. Die Polymerisationsbedingungen werden mit verschiedenen Partikeln und Initiatorsystemen analysiert.

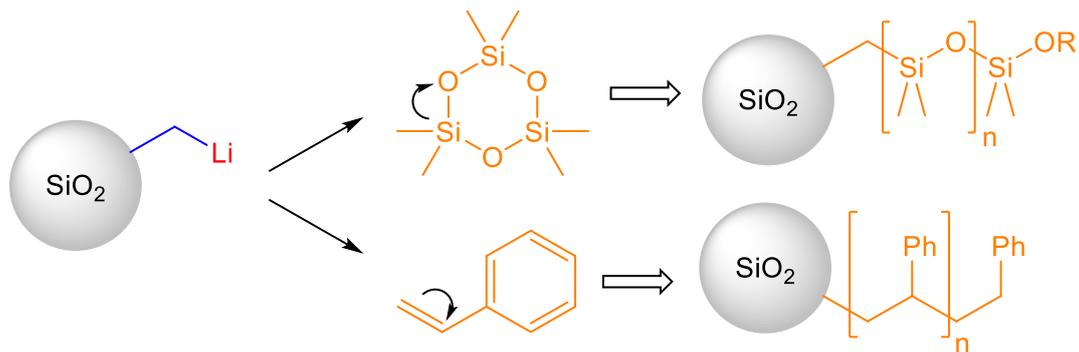


Abbildung 17: Schematische Darstellung der geplanten Polymerisationsreaktionen.

Dazu werden folgende Experimente durchgeführt:

- Polymerisation verschiedener Monomere (D<sub>3</sub>, Styrol)
- Verwendung verschiedener Initiatorpartikel (reguläre Silica-Partikel sowie ethoxyfreie Silica-Partikel, verschiedene Partikelgrößen)
- Einsatz verschiedener Lithiierungsmethoden und Initiatorreagenzien
- Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Dauer, Menge des eingesetzten Monomers)

Die quantitative Bestimmung von Organikgehalten und Oberflächenbelegungen werden dabei durch thermogravimetrische (TGA) und Elementaranalysen (CHN) gemäß Gleichung 3 durchgeführt. Als qualitative Analysen dienen spektroskopische Methoden wie Infrarot- (IR) und Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP-MAS). Zusätzlich werden röntgenographische Messungen (XRD) und in speziellen Fällen auch massenspektrometrische Messungen (ICP-MS) durchgeführt. Analysen der Partikelgestalt und der Oberfläche erfolgen über mikroskopische Aufnahmen (TEM) und Messungen von Adsorptionsisothermen (BET). Eine Analyse sämtlicher organischen Verbindungen findet mittels NMR-Spektroskopie statt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

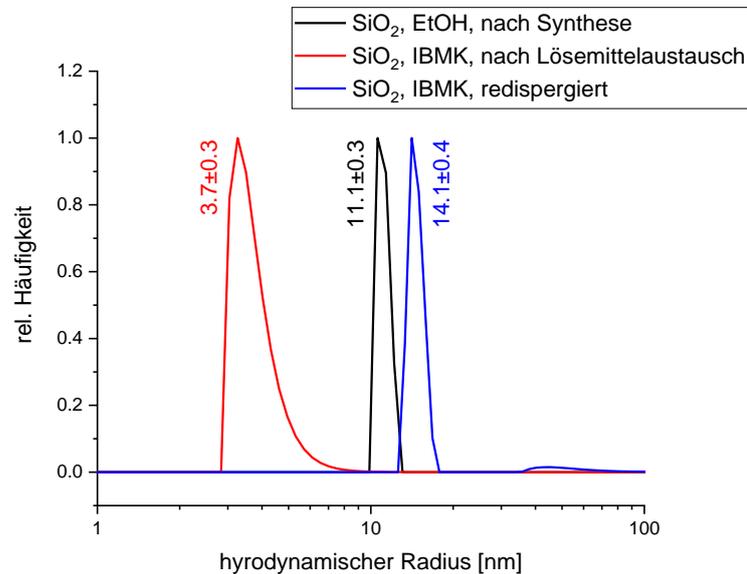
### 4.1 Synthese von Silica-Nanopartikeln

Die in dieser Arbeit verwendeten Silica-Partikel wurden über einen Stöber-Prozess<sup>[65]</sup> aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) hergestellt. Dabei wird das verwendete Alkoxysilan basenkatalysiert hydrolysiert und zu Netzwerken und schließlich Partikeln kondensiert. Generell werden durch diesen Prozess Partikel erhalten, in denen allerdings immer noch unkondensierte Ethoxygruppen vorliegen, welche durch Variation der Aufarbeitungsmethoden weitestgehend entfernt werden können<sup>[76]</sup>. In dieser Arbeit wurden zu Vergleichszwecken sowohl herkömmliche Silica-Partikel synthetisiert ( $\text{SiO}_2$ ) als auch solche, die einen stark verringerten Gehalt an Ethoxygruppen aufweisen, welche hier als  $\text{SiO}_2^*$  oder auch der Einfachheit halber als „ethoxyfreie“ Partikel bezeichnet sind. Beide Partikelsorten wurden durch Variation der Reaktionsbedingungen in einer Größenordnung von rund 20 nm und rund 150 nm hergestellt, um den Unterschied in der späteren Verwendung zur Funktionalisierung, Lithiierung und anionischen *grafting-from*-Polymerisation zu untersuchen. Denkbar wären hier zum Beispiel Effekte der Diffusionsgeschwindigkeit oder der Oberflächenbelegung durch organische Moleküle, die durch die Partikelgröße beeinflusst werden.

Unmittelbar nach der Synthese werden die Partikel dabei als Suspension im Reaktionsmedium erhalten, das aus Ethanol, Wasser und Ammoniak besteht. Zur weiteren Verwendung müssen die Partikel allerdings aus dieser Suspension entfernt werden, da durch die Reste an TEOS und Ammoniak eine weitere Vernetzung und Partikelbildung stattfindet, was die Größe und Uniformität der Partikel verändert<sup>[76]</sup>. Dazu können die Partikel entweder über eine azeotrope Destillation in ein anderes Lösemittel wie Isobutylmethylketon (IBMK) überführt oder durch Zugabe eines unpolaren Lösemittels wie Hexan gefällt werden.

Im ersten Fall wird dadurch eine Partikelsuspension in IBMK erhalten, welche direkt zur weiteren Verwendung genutzt werden kann. IBMK wurde als aprotisches polares Lösemittel gewählt, da in diesen spätere Funktionalisierungsreaktionen mit der Oberfläche bevorzugt ablaufen<sup>[134]</sup>. Im zweiten Fall wird der Überstand nach Zentrifugation abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Ethanol gewaschen, um überschüssiges TEOS und andere Reagenzien im Reaktionsmedium zu entfernen. Ethoxyfreie  $\text{SiO}_2^*$ -Partikel werden dabei mit Wasser gewaschen, was den Großteil der verbleibenden Ethoxygruppen hydrolysiert sowie eventuell verbliebene Lösemittelrückstände aus den Poren entfernt<sup>[76]</sup>. Trocknen bei erhöhter Temperatur im Vakuum und Homogenisierung im Mörser liefert die Partikel dann als farblose Pulver, welche

für eine weitere Verwendung redispergiert werden müssen. Allerdings ist eine solche Redispergierung nicht immer gut möglich, da die Partikel durch ihre große Oberfläche und polaren Hydroxygruppen eine hohe Tendenz zur Agglomeration zeigen<sup>[135]</sup>. Dies lässt sich am ehesten bei Messungen der Partikelgröße über dynamische Lichtstreuung (DLS) feststellen (Abbildung 18).



**Abbildung 18: Hydrodynamische Partikelradien von SiO<sub>2</sub>-Partikeln (20 nm) in Ethanol und IBMK bei 25 °C.**

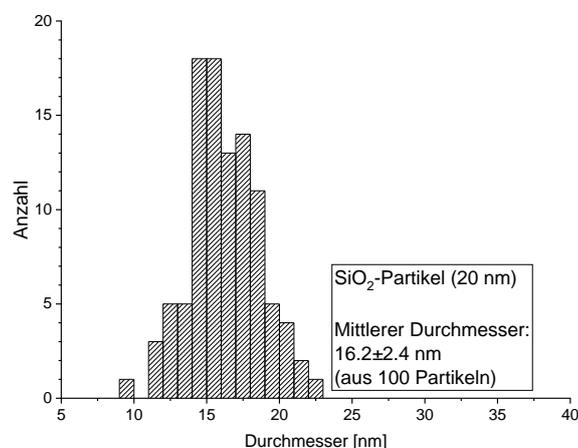
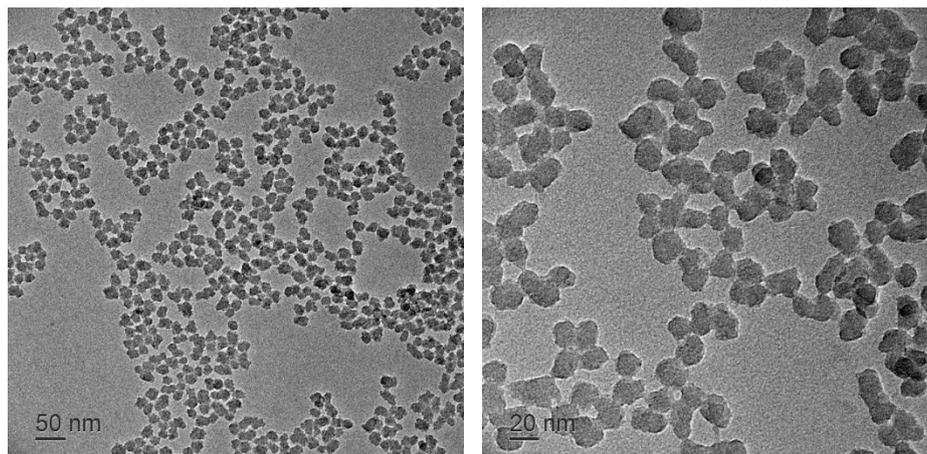
In allen Fällen sind dabei Partikel mit einer geplanten Größenordnung von 20 nm desselben Ansatzes zu sehen. Direkt nach der Synthese im Reaktionsmedium weisen diese den gewünschten Radius mit schmalere Größenverteilung auf. Nach einer Überführung in IBMK scheinen die Partikel kleiner zu werden, was allerdings mit der Messmethode zusammenhängt. Der hydrodynamische Radius, der mittels DLS bestimmt wird, wird aus dem Diffusionsverhalten der Partikel im Lösemittel bestimmt, wobei dieser im Idealfall gleich dem tatsächlichen Radius der Partikel ist, aber nicht zwingend übereinstimmen muss. Dieser Zusammenhang wird durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben, welche mit Gleichung 4 angegeben ist.

$$D = \frac{k_B * T}{6\pi * r * \eta} \quad \text{(Gl. 4)}$$

Dabei beschreibt  $D$  die Diffusionsgeschwindigkeit,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $r$  den Partikelradius und  $\eta$  die Viskosität des Mediums.

Insbesondere Solvathüllen und die Polarität des Lösemittels beeinflussen den Diffusionskoeffizient und somit die durch die DLS ermittelte scheinbare Größe der Partikel, was in der Literatur ebenfalls häufig gezeigt wird<sup>[17,59,83]</sup>. Aus der Literatur ist bekannt, dass polar-aprotische Medien wie IBMK die Partikeloberfläche ionisieren und somit durch Coulomb-Wechselwirkungen der Partikel untereinander die Stabilität der Suspension erhöhen<sup>[84]</sup>. Somit ist davon auszugehen, dass sich bei der Verwendung von IBMK als Lösemittel eine kleinere Solvathülle bildet als bei der Verwendung von Ethanol, wodurch sich der hydrodynamische Radius verringert<sup>[136,137]</sup>.

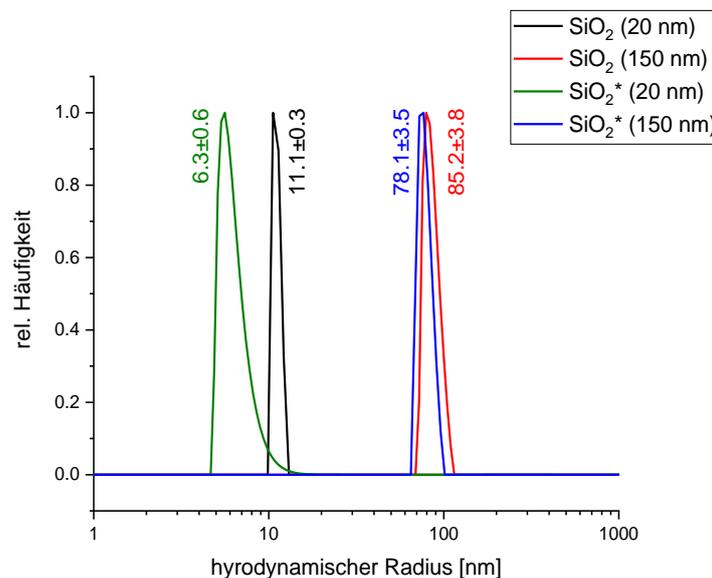
Umgekehrt erscheinen die getrockneten Partikel nach einer Redispersierung in IBMK etwas größer als nach der Synthese, was durch Aggregationseffekte im Medium erklärt werden kann, da in der DLS-Messung deutlich Aggregate sichtbar sind<sup>[138]</sup>. Dies wird durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel unterstützt, welche zusammen mit der daraus erhaltenen Größenverteilung in Abbildung 19 dargestellt sind.



**Abbildung 19: TEM-Aufnahmen und daraus resultierende Partikelgrößenverteilung synthetisierter und in IBMK redispersierter SiO<sub>2</sub>-Partikel (20 nm).**

Der daraus resultierende Partikeldurchmesser von  $16,2 \pm 2,4$  nm liegt dabei nahe dem aus der DLS-Messung erhaltenen Durchmesser von  $22,6 \pm 0,6$  nm der Ausgangssuspension, was bestätigt, dass die Partikel auch nach Redispergierung diese Größe aufweisen und es sich bei den scheinbaren Radien in DLS-Messungen um die oben genannten Effekte handelt. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Partikel nicht exakt sphärisch aufgebaut sind. Dieser Effekt wird bereits in der Literatur beschrieben, wonach sphärische Partikel erst ab einem Durchmesser von ungefähr 50 nm erhalten werden<sup>[139]</sup>.

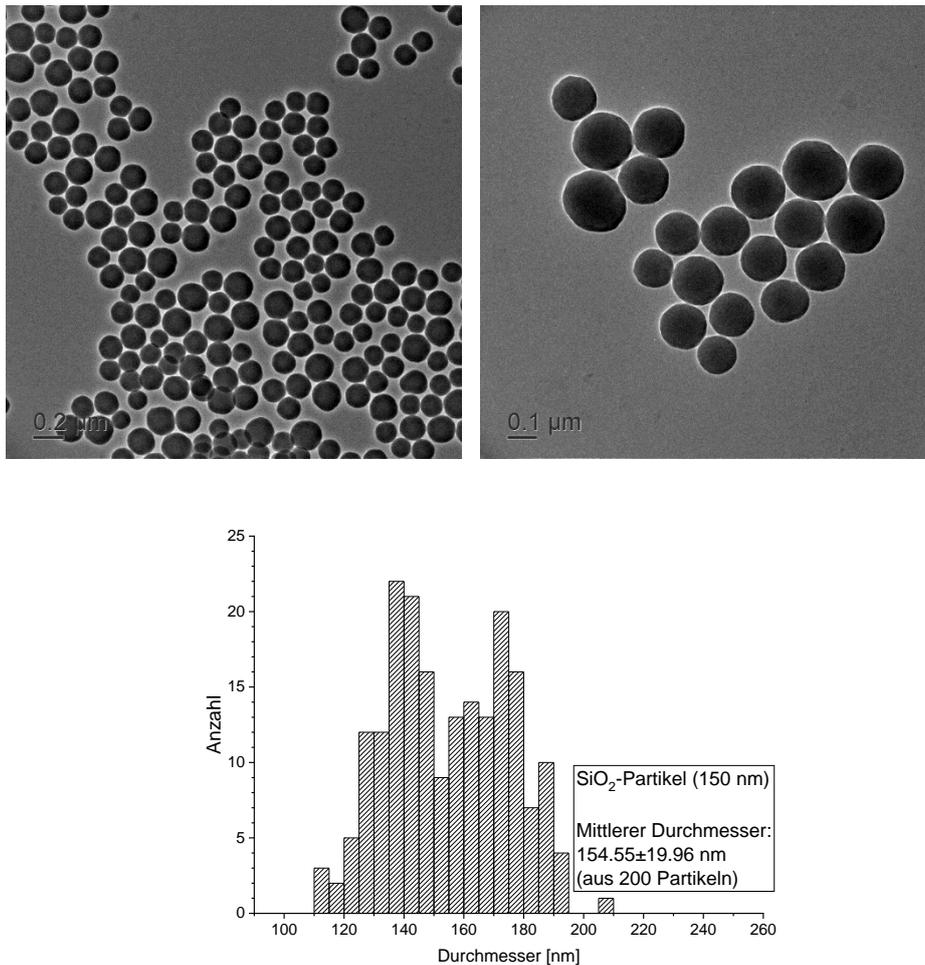
Die DLS-Messungen im Vergleich mit ethoxyfreien Partikeln und größeren Partikeln sind in Abbildung 20 gezeigt.



**Abbildung 20: Hydrodynamische Partikelradien von SiO<sub>2</sub>- und ethoxyfreien SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln verschiedener Größe in Ethanol bei 25 °C.**

Wie erwartet sind dabei die Partikelradien bei der Verwendung einer erhöhten Ammoniak-Konzentration größer. Es lässt sich dabei ein Durchmesser von ungefähr 160 nm erkennen. Ethoxyfreie Silica-Partikel liegen dabei in einem ähnlichen Größenbereich wie die Standardpartikel. Lediglich bei den 20 nm SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln liegt ein Unterschied von ungefähr 10 nm im Durchmesser vor, was sie in etwa halb so groß macht wie geplant. Ein Grund hierfür kann die durch die veränderte Aufarbeitungsmethode verringerte Porengröße und damit eine Verdichtung des Partikelkerns sein. Dies tritt vor allem bei den kleineren Partikeln auf, da diese normalerweise gemessen an ihrer Größe eine große Oberfläche aufweisen<sup>[76]</sup>. Außerdem besitzen die ethoxyfreien Partikel eine protischere Oberfläche und sind somit besser in Ethanol dispergierbar, was die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht und somit den hydrodynamischen Radius verringert, was literaturbekannt ist<sup>[76,140]</sup>.

An dieser Stelle seien zunächst TEM-Aufnahmen und die daraus erhaltene Größenverteilung von größeren Silica-Partikeln in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21: TEM-Aufnahmen und daraus resultierende Partikelgrößenverteilung synthetisierter SiO<sub>2</sub>-Partikel (150 nm).**

Der erhaltene mittlere Durchmesser liegt dabei mit  $155,6 \pm 19,9$  nm nahe den geplanten 150 nm und den aus DLS-Messungen erhaltenen 160 nm. Die Abweichung vom Mittelwert der Partikelgröße erscheint mit rund 20 nm relativ groß, liegt allerdings im Vergleich mit der Abweichung der kleineren Partikel in derselben Größenordnung von rund 13% der Partikelgröße. Ebenso werden bei dieser Größe im Gegensatz zu den 20 nm Partikeln sphärische Partikel erhalten, was zuvor erörtert wurde.

Um die Partikel und insbesondere die Partikeloberfläche qualitativ mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen, wurden FT-IR- und CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Die erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 22 mit der Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden dargestellt.

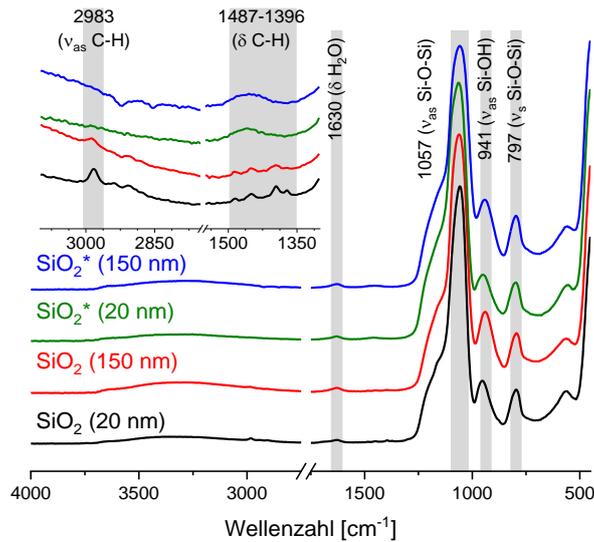
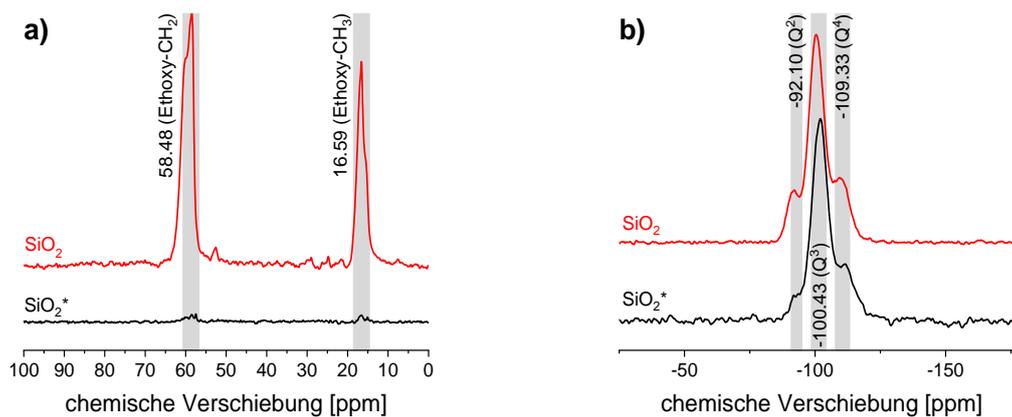


Abbildung 22: IR-Spektren von SiO<sub>2</sub>- und ethoxyfreien SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln verschiedener Größe mit Vergrößerung des Bereichs der C-H-Schwingungen.

Die Schwingungsbanden der Siloxanbindungen bei 1057 cm<sup>-1</sup> und 797 cm<sup>-1</sup> sind dabei in allen Partikeln zu finden, ebenso wie die Bande der an der Oberfläche liegenden Si-OH-Gruppen bei 941 cm<sup>-1</sup>. Schwingungsbanden bei 2983 cm<sup>-1</sup> und im Bereich von 1487 – 1396 cm<sup>-1</sup> können C-H-Bindungen zugeordnet werden, welche in diesem Fall durch die unkondensierten Ethoxygruppen hervorgerufen werden. Es ist ersichtlich, dass bei den ethoxyfreien Partikeln diese Schwingungen reduziert werden, was für eine erfolgreiche Entfernung der Ethoxygruppen sowie potenziell verbliebendem Ethanol in den Poren spricht. Gleichzeitig wird dabei die Intensität der Si-OH-Oberflächenbande bei 941 cm<sup>-1</sup> verringert, was durch eine verstärkte Kondensation der Si-OH-Gruppen zu Si-O-Si-Bindungen erklärt werden kann, was später genauer erläutert wird. Auffällig ist ebenfalls das Auftreten der Si-OH-Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup> bei allen Partikeln, welche ebenfalls an die Oberfläche adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann<sup>[141,142]</sup>. Ein weiteres Signal, dass durch adsorbiertes Wasser verursacht wird, sind die sehr breiten O-H-Banden zwischen 4000 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup>, welche allerdings zusätzlich die zuvor erwähnten Silanolgruppen und adsorbiertes Ethanol an der Oberfläche beschreiben und deshalb nicht eindeutig zugeordnet werden können<sup>[143]</sup>.

Zum direkten Vergleich sind die erhaltenen Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektren von regulären und ethoxyfreien 20 nm Partikeln in Abbildung 23 dargestellt, wobei <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR aufgenommen wurden.



Partikel	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub> (20 nm)	13,11	62,80	24,09
SiO <sub>2</sub> * (20 nm)	8,40	63,60	28,00

Abbildung 23: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren ethoxyhaltiger SiO<sub>2</sub>- und ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel (Größe 20 nm). Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum ist dabei direkt der Unterschied zwischen den verschiedenen Partikeln ersichtlich. Die Signale der unkondensierten Ethoxygruppen bei 58,48 ppm und 16,59 ppm, die bei regulären Partikeln auftreten, sind bei ethoxyfreien Partikeln nahezu nicht mehr sichtbar, was eine erfolgreiche Entfernung der Ethoxygruppen unterstreicht.

Die Breite der Peaks und die angedeutete Schulter des Signals der regulären Silica-Partikel deutet darauf hin, dass zusätzlich zu den unkondensierten Ethoxygruppen im Partikel Ethanol als Lösemittel in den Poren oder an der Oberfläche der Partikel vorliegt, da dieses annähernd die gleichen NMR-Signale liefert. Durch die große Oberfläche und poröse Struktur der Partikel ist die Adsorption von Lösemitteln und Wasser literaturbekannt<sup>[74,144]</sup>. Dabei tritt dieser Effekt bei den ethoxyfreien Partikeln ebenfalls in geringerer Form auf, was die kaum vorhandenen Signale bestätigen.

Ähnliche Unterschiede ergeben sich in den <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren. Hier treten in beiden Fällen die gängigen Signale für Silica-Partikel bei rund -92 ppm (Q<sup>2</sup>), -100 ppm (Q<sup>3</sup>) und -109 ppm (Q<sup>4</sup>) auf. Q<sup>2</sup>-Signale beschreiben dabei geminale Silanole an der Partikeloberfläche, also Siliciumatome, die zwei Hydroxygruppen tragen. Das Q<sup>3</sup>-Signal beschreibt reguläre Silanole, während das Q<sup>4</sup>-Signal die komplett kondensierten Siliciumatome im Partikelkern beschreibt. Unkondensierte Ethoxygruppen fallen dabei ebenso unter die Q<sup>2</sup>- und Q<sup>3</sup>-Signale wie

Si-OH-Gruppen. Die unterschiedliche Intensität der Signale hat dabei keine quantitative Bedeutung, da durch die verwendete Messmethode wie eingangs erwähnt Siliciumatome nahe der Oberfläche intensivere Signale liefern als solche im Kern, wodurch bei Silica-Partikeln in der Regel das erhaltene Intensitätsmuster erhalten wird<sup>[130]</sup>.

Dennoch können durch eine Dekonvolutierung das Verhältnis der erhaltenen Peakflächen der Signale zueinander mit denen anderer Spektren verglichen werden. Daraus ist ersichtlich, dass im Fall der ethoxyfreien Partikel das Q<sup>2</sup>-Signal stark reduziert wird, was auf eine geringere Menge dieser Gruppen an der Partikeloberfläche hindeutet. Geminale Q<sup>2</sup>-Silanolgruppen stellen die reaktivsten Si-OH-Gruppen an der Silica-Oberfläche dar, welche besonders leicht kondensieren<sup>[71]</sup>. Durch die Verwendung von zusätzlichem Wasser beim Waschen der Partikel im Verfahren zur Herstellung ethoxyfreier Partikel können diese daher leichter zu Q<sup>3</sup>-Einheiten kondensieren als beim Waschen mit Ethanol im Standardverfahren, was die Verringerung des Signals erklärt. Dieser Effekt führt ebenso zur Verkleinerung des entsprechenden Signals im vorangehenden IR-Spektrum.

Eine quantitative Analyse der erhaltenen Partikel auf Organik- und Wassergehalt kann durch thermogravimetrische Messungen und Messungen des CHN-Gehaltes erhalten werden. Die Ergebnisse der TG-Analyse sind dabei in Abbildung 24 gezeigt, wobei die Massenverlustkurven nach Entfernung des adsorbierten Wassers und Normierung dargestellt sind.

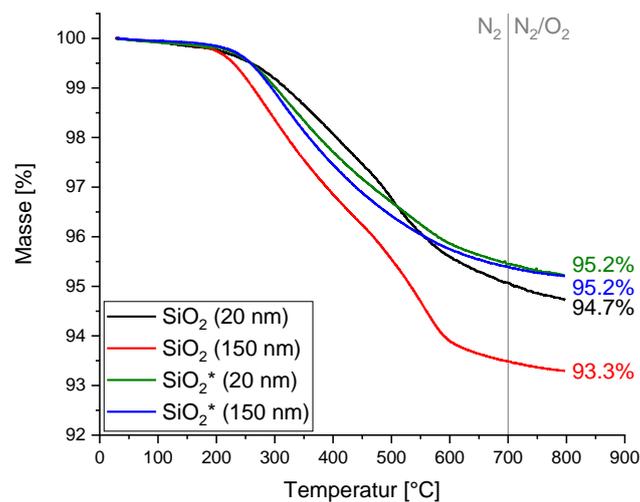


Abbildung 24: TGA-Massenverlustkurven ethoxyhaltiger SiO<sub>2</sub>- und ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel.

Alle Partikel weisen dabei eine Restmasse von 93% bis 95% bei 800 °C auf. Die Restmassen der ethoxyfreien Partikel liegen dabei im Allgemeinen über denen regulärer Silica-Partikel, was

durch die Abwesenheit der kovalent gebundenen Ethoxygruppen erklärt werden kann, die im Fall der regulären Partikel für einen höheren Organikgehalt und somit einen höheren Massenverlust sorgen. Ebenso zeigen die größeren Partikel einen wesentlich größeren Massenverlust auf, was ebenfalls durch die Ethoxygruppen hervorgerufen wird, welche sich bei größeren Partikeln auch vergleichsweise häufiger finden lassen. Der Kurvenverlauf ist unterschiedlich für ethoxyfreie und Standardpartikel, wobei letztere eine angedeutete Stufe zwischen 500 °C und 600 °C aufweisen, welche so den Ethoxygruppen zugeordnet werden kann.

Die erhaltenen CHN-Daten, TG-Restmassen und die daraus abgeschätzte Menge an Ethoxygruppen sind in Tabelle 2 gezeigt. Dabei wurde zur Berechnung Gleichung 3 verwendet.

**Tabelle 2: CHN-Daten und Ethoxygehalte ethoxyhaltiger SiO<sub>2</sub>- und ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	Ethoxygruppen [mmol/g]
SiO <sub>2</sub> (20 nm)	4,92	88,7	94,7	2,18±0,13
SiO <sub>2</sub> (150 nm)	7,43	86,4	93,3	3,12±0,46
SiO <sub>2</sub> * (20 nm)	0,51	88,0	95,2	1,06±0,82
SiO <sub>2</sub> * (150 nm)	-	89,3	95,2	0,92±0,92

Durch diese werden die zuvor erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Größere Partikel enthalten demnach mehr Kohlenstoff und umgerechnet auch mehr Ethoxygruppen als kleinere Partikel, während die ethoxyfreien Partikel sehr geringe bis nicht messbare Kohlenstoffgehalte aufweisen. Durch den Massenverlust in TG-Messungen lassen sich allerdings auch hier Ethoxygehalte errechnen, welche allerdings durch die starke Abweichung vom Mittelwert von CHN und TG-Messung (Gl. 3) fehlerbehaftet sind.

Das lässt sich dadurch erklären, dass der Massenverlust bei Silica-Partikeln nicht allein durch die Ethoxygruppen zustande kommt, sondern auch benachbarte Silanolgruppen bei höheren Temperaturen unter Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung kondensieren können<sup>[72]</sup>. Das abgespaltene Wasser führt dann zu einem zusätzlichen Massenverlust, welcher in den Kurven von ethoxyfreien Partikeln auftritt. Zusätzlich können getrocknete Silica-Partikel, wenn sie an Luft gelagert werden, Wasser und andere Lösemittel aus der Luft adsorbieren und zusätzlich weiter kondensieren<sup>[76]</sup>. Die Bildung als Mittelwerte von zwei orthogonalen Messmethoden und die

Probenvorbereitung vor der TGA dienen hier dazu, diese Effekte bestmöglich zu korrigieren und verlässliche Werte zu erhalten, wie es bereits in 2.2 diskutiert wurde.

Durch BET-Messungen der Partikel (20 nm, ethoxyhaltig) wurde ermittelt, dass diese eine durchschnittliche Oberfläche von 302 m<sup>2</sup>/g besitzen. Diese liegt dabei im Rahmen vergleichbarer Partikel<sup>[78,103,145]</sup> und deutet auf eine hohe Porosität hin<sup>[76]</sup>. Daraus ergeben sich umgerechnet Ethoxygehalte von rund 4,2 Ethoxygruppen/nm<sup>2</sup>, was mit den aus der Literatur bekannten Anzahl übereinstimmt<sup>[72]</sup>. Aus Zeitgründen konnten hier keine weiteren Messungen bei anderen Partikeln durchgeführt werden, es wird allerdings davon ausgegangen dass die Oberfläche sich bei den ethoxyfreien Partikeln durch die Verringerung der Porosität stark verringert<sup>[76]</sup>.

Die Oberfläche der so erhaltenen Partikel wird in einem nächsten Schritt mit den notwendigen funktionellen Gruppen modifiziert, die zur Untersuchung eines Metall-Halogen-Austauschs und zur späteren *grafting-from*-Polymerisation wichtig sind. Dazu werden spezielle Silane verwendet, die Halogengruppen tragen.

## 4.2 Synthese von silanbasierten Funktionalisierungsreagenzien

Neben kommerziell erhältlichen Silanen, die Haloalkylgruppen beinhalten, wurden solche mit benzylicen Halogengruppen synthetisiert. Diese sollen nach Lithiierung ein stabilisiertes Carbanion erzeugen, welches anschließend die gewünschte *grafting-from*-Polymerisation auslösen kann<sup>[28,29]</sup>. Zusätzlich kann die auftretende Färbung des mesomeriestabilisierten Carbanions als Indikator für eine erfolgreiche Lithiierung genutzt werden.

Hierzu wurden ein sekundäres Benzylbromid sowie ein primäres Benzylbromid synthetisiert. Der Unterschied dieser liegt in der Erreichbarkeit des Halogenatoms an der Oberfläche und in der Stabilität und Reaktivität der jeweils gebildeten Benzyllithium-Verbindung nach Lithiierung.

### 4.2.1 Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan

Als Erstes wurde 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS, **3**) als sekundäres Benzylbromid hergestellt.

Da diese Verbindung bisher nicht literaturbekannt ist, erfolgte die Synthese dabei in drei Stufen über eine Grignard-Reaktion, Halogenierung und Hydrosilylierung. Der Reaktionsweg und die verwendeten Parameter sind in Abbildung 25 dargestellt.

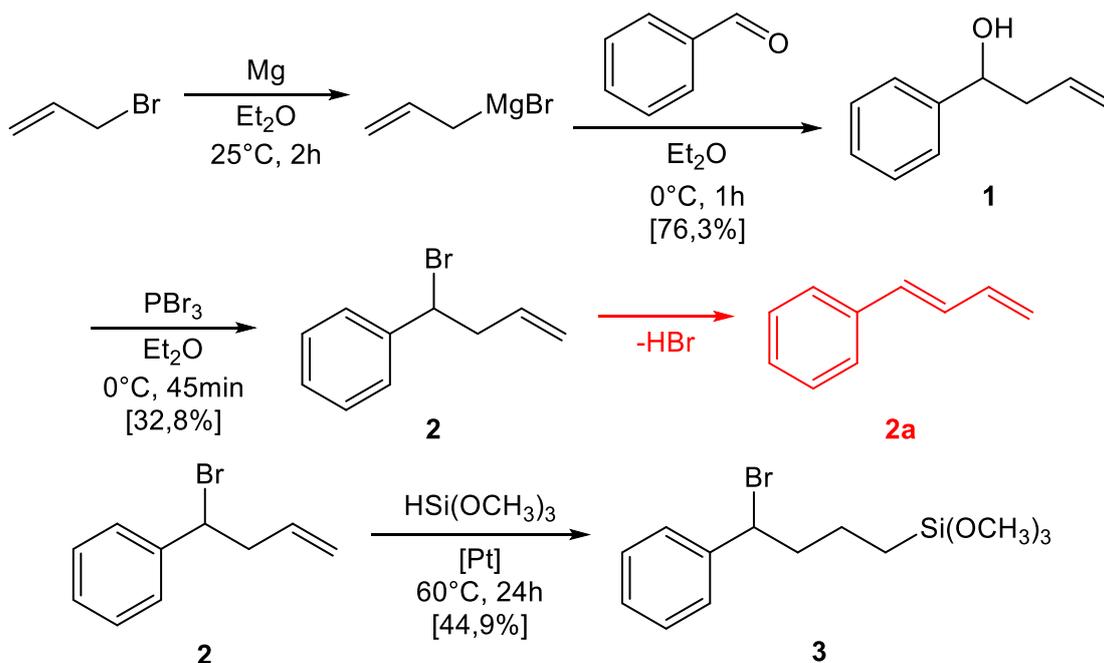


Abbildung 25: Reaktionsschema zur Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS, 3).

Zunächst wurde Allylbromid durch Zusatz von Magnesium in Allylmagnesiumbromid als Alkylierungsreagenz überführt, welches in einer Grignard-Reaktion mit Benzaldehyd zu 4-Phenyl-1-buten-4-ol (**1**) als Zwischenprodukt umgesetzt wurde. Die Synthese erfolgte nach Standard-Grignard-Bedingungen und lieferte Ausbeuten von 76,3%.

Der erhaltene Alkohol wurde in einem nächsten Schritt mittels einer Bromierung mit Phosphortribromid ins sekundäre Bromid 4-Bromo-4-phenyl-1-buten (**2**) überführt, welches sich allerdings schnell durch Eliminierung von Bromwasserstoff in das Dien (E)-Buta-1,3-dien-1-ylbenzol (**2a**) umwandelt. Grund hierfür ist die Ausbildung eines energetisch mesomeriestabilisierten Systems. Trotz wasserfreier, lichtgeschützter Bedingungen und Lagerung bei niedrigen Temperaturen konnte diese Nebenreaktion nicht unterbunden werden, weshalb niedrige Ausbeuten von 32,8% erhalten wurden. Es wurde deshalb auf lange Lagerungszeiten verzichtet und das Zwischenprodukt zügig weiterverarbeitet.

Dazu wurde es in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Trimethoxysilan unter Verwendung des dafür bekannten Karstedt-Katalysators (Platin-1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan-Komplex) umgesetzt. Dadurch wird das Silan an die endständige Doppelbindung addiert und so die Ankergruppe ins Molekül eingeführt. Die Reaktion wurde dabei durch IR-Messungen kontrolliert und bei Verschwinden der Schwingungsbande der Doppelbindung abgebrochen. Das Produkt BPBTMS (**3**) konnte mit Ausbeuten von 45% erhalten werden, was einer Gesamtausbeute von 11,26% entspricht. Die geringe Gesamtausbeute ist dabei vor Allem durch die Zersetzung

des Zwischenprodukts **2** begründet. Die neuartige Verbindung BPBTMS wurde als orange-farbenes Öl erhalten und bei -10 °C zur späteren Benutzung gelagert

#### 4.2.2 Synthese von Halomethylphenethyltrialkoxysilanen

Als weiterer Vertreter von Benzylhalogeniden wurde das primäre Benzylchlorid 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (CMPTES, **6**) hergestellt, wobei eine Synthese des entsprechenden bromhaltigen Trimethoxysilans **5** nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Das Reaktionsschema beider Reaktionen ist in Abbildung 26 dargestellt.

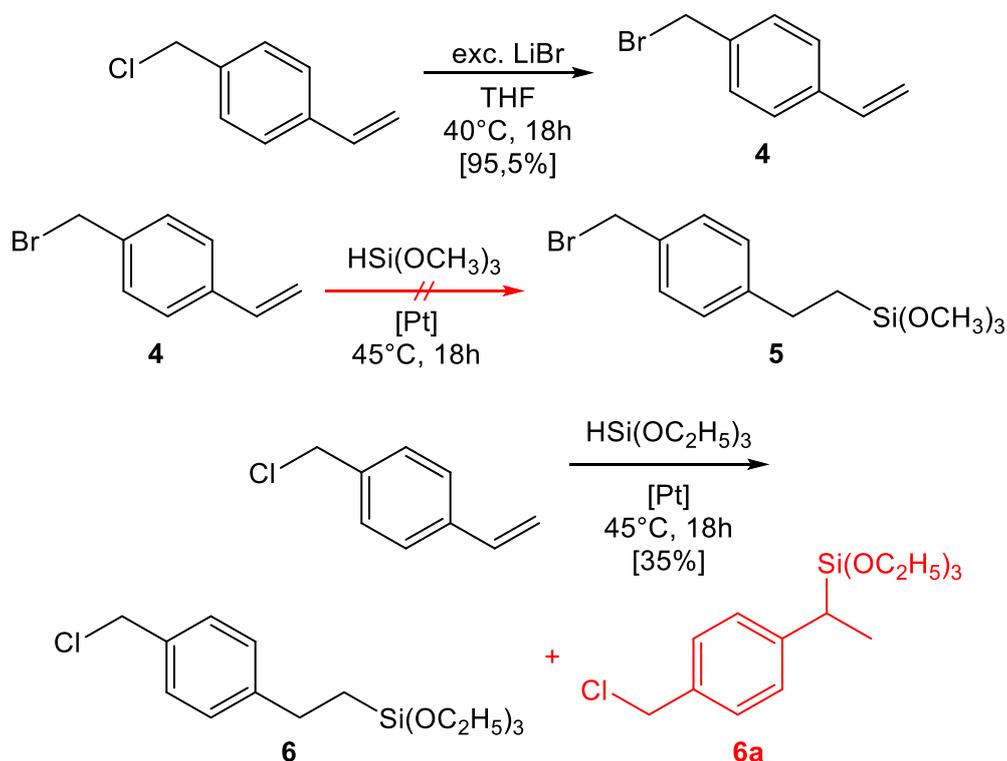


Abbildung 26: Reaktionsschema zur Synthese von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (CMPTES, **6**).

In einem ersten Versuch wurde dabei kommerziell erhältliches *para*-Vinylbenzylbromid (PVBC) durch Zugabe eines Überschusses von Lithiumbromid bromiert. In dieser Gleichgewichtsreaktion<sup>[85]</sup>, die durch den verwendeten Überschuss auf die rechte Seite gedrängt wird, konnte *para*-Vinylbenzylbromid (PVBB, **4**) mit einer Ausbeute von 95,5% erhalten werden. Anschließend wurde das Produkt mit Trimethoxysilan hydrosilyliert, was allerdings trotz Variation der Katalysatormengen und Temperatur keinen Umsatz lieferte, weshalb die Reaktion mit Triethoxysilan und PVBC als Edukt wiederholt wurde. Hier konnte das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 35% erhalten werden. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Umsetzung

liegt in der Bildung des Markownikow-Addukts **6a**, welches bei der Hydrosilylierung von Styrol-derivaten immer im Gleichgewicht mitgebildet wird<sup>[98,146]</sup>. Das aus NMR-Daten abgeschätzte Verhältnis von **6** und **6a** betrug in diesem Fall 3:1 (Anhang Abbildung A10).

Aus diesen Gründen wurde zusätzlich 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (BMPTMS, **7**) aus kommerziell erhältlichem 3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS) hergestellt (Abbildung 27).

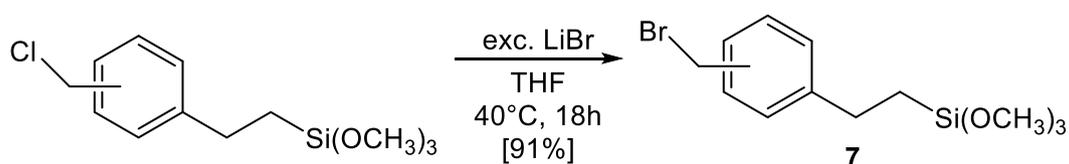


Abbildung 27: Reaktionsschema zur Synthese von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (BMPTMS, **7**).

Beim Edukt handelt es sich dabei um das Gemisch aus dem *meta*- und *para*-substituierten Aromaten. Dieses wird analog zum zuvor beschriebenen Verfahren mithilfe von Lithiumbromid bromiert. Das Produkt **7** konnte dabei in Ausbeuten von 91% erhalten werden. Diese Synthese stellt aufgrund der besseren Ausbeute und leichteren Durchführbarkeit trotz der Mischung aus *meta*- und *para*-substituierten Produkten die bessere Alternative dar.

### 4.3 Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln

Die Funktionalisierung der Silica-Oberfläche erfolgt über die Silan-Ankergruppe in den verwendeten Molekülen, wie eingangs in 1.4.2 beschrieben. Es wurden verschiedene Oberflächenmodifizierungen mit verschiedenen Reagenzien durchgeführt, um eine Auswahl an zu untersuchenden Partikeln zu erhalten. Eine Auflistung aller benutzten Reagenzien mit den verwendeten Akronymen ist in Abbildung 28 gegeben. Neben einer Passivierung mit Hexamethyldisilazan (HMDS), dass die an der Oberfläche vorliegenden Silanolgruppen absättigt und so die Reaktivität der Partikel herabsetzt<sup>[100]</sup> wurden die primären Alkylbromide Bromopropyltrichlorsilan (BPTCS) und Bromopropyltrimethoxysilan (BPTMS) untersucht. Ebenso wurde das sekundäre Benzylhalogenid 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS) und die primären Benzylhalogenide 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (CMPTES), 3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS) und 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (BMPTMS) verwendet. Ziel der Untersuchungen war es, eine optimale Reaktionsführung für eine gute Oberflächenbelegung mit den für die Polymerisation notwendigen Haloalkylgruppen zu ermitteln beziehungsweise im Fall von HMDS den Effekt einer Passivierung auf die späteren Lithierungsreaktionen zu untersuchen.

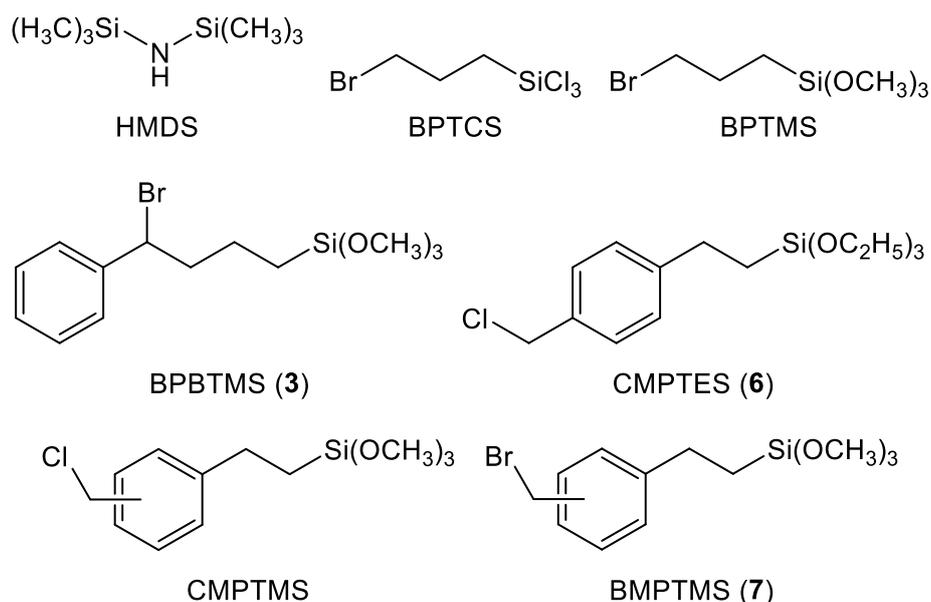


Abbildung 28: Verwendete Silan-Reagenzien zur Funktionalisierung der Oberfläche (kommerziell erhältliche Substanzen unnummeriert, synthetisierte Verbindungen nummeriert).

#### 4.3.1 Passivierung mit Trimethylsilylgruppen

Passivierte Silica-Partikel wurden durch eine Methylierung der Oberfläche mit HMDS nach Literaturangaben<sup>[147]</sup> hergestellt. Dabei werden die Trimethylsilylgruppen (TMS) in einer Kondensationsreaktion auf die an der Oberfläche gelegenen Silanolgruppen übertragen (Abbildung 29). Diese Passivierung und darauffolgende Studien wurden ausschließlich mit ethoxyhaltigen 20 nm Partikeln durchgeführt, da sie zeitlich vor der Synthese und Untersuchung größerer oder ethoxyfreier Partikel durchgeführt wurde.

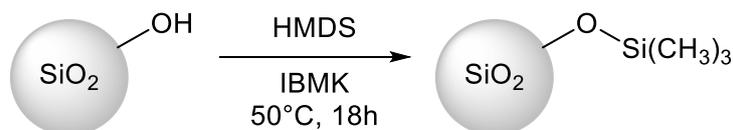


Abbildung 29: Reaktionsschema der Passivierung von Silica-Nanopartikeln.

Ein erstes Indiz für eine erfolgreiche Passivierung liefert dabei das Verhalten der Partikel in verschiedenen Lösemitteln. In polaren Lösemitteln weisen diese eine starke Hydrophobie und damit einhergehendes Agglomerationsverhalten auf. Ein qualitativer analytischer Nachweis ergibt sich durch aufgenommene IR-Spektren (Abbildung 30).

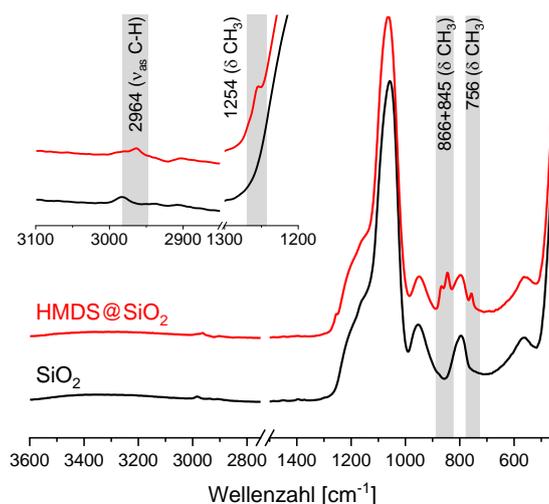


Abbildung 30: IR-Spektren mit HMDS passivierter SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Vergrößerung des Bereichs der C-H-Schwingungen.

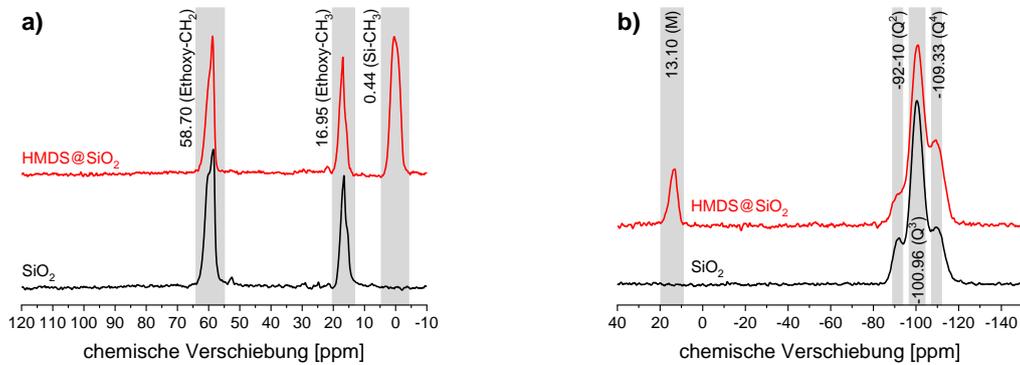
In diesen sind weiterhin die typischen Signale der Silica-Partikel zu sehen, aber zusätzliche Signale der TMS-Gruppen an der Oberfläche sind ersichtlich. Die schwachen Banden bei 2964 cm<sup>-1</sup> sowie 1254 cm<sup>-1</sup> können der C-H-Streckschwingung und der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Ferner sind die starken CH<sub>3</sub>-Banden im Bereich von 866-756 cm<sup>-1</sup> ein eindeutiges Indiz für die erfolgreiche Passivierung der Partikeloberfläche.

Dieses Ergebnis wird durch die aufgenommenen CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 31 bestätigt.

Hier ist im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum das eindeutige Signal der Si-CH<sub>3</sub>-Gruppen bei 0,44 ppm ersichtlich. Die Signale der Ethoxygruppen, welche bereits in den verwendeten SiO<sub>2</sub>-Partikeln vorliegen, sind weiterhin präsent, was für eine Modifizierung der Silanolgruppen spricht.

Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum taucht ebenfalls ein neues Signal durch die Passivierung auf. Das M-Signal bei 13 ppm beschreibt dabei das einfach kondensierte Siliciumatom der TMS-Gruppe. Zusätzlich verändern sich die Intensitäten der Q-Signale, wobei das Q<sup>2</sup>-Signal bei -92,1 ppm im Vergleich zum Q<sup>4</sup>-Signal bei -109,33 ppm stark an Intensität und in der Dekonvolution an Peakfläche verliert. Ebenso verringert sich der relative Anteil der Q<sup>3</sup>-Zentren an der Oberfläche, was ebenfalls an den Peakflächenanteilen in Abbildung 31 ersichtlich ist. Das kann damit erklärt werden, dass die an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen mit HMDS

kondensieren. Geminale Silanole ( $Q^2$ ) wandeln sich dabei zunächst nach einfacher Kondensation in isolierte Silanole ( $Q^3$ ) um, während diese durch eine weitere Kondensation in vollständig kondensierte Siliciumatome ( $Q^4$ ) überführt werden.



Partikel	Anteil M [%]	Anteil $Q^2$ [%]	Anteil $Q^3$ [%]	Anteil $Q^4$ [%]
$\text{SiO}_2$	-	13,11	62,80	24,09
$\text{HMDS@SiO}_2$	10,43	9,05	51,26	29,26

Abbildung 31:  $^{13}\text{C}$ - (a) und  $^{29}\text{Si}$ - (b) CP-MAS-NMR-Spektren passivierter, ethoxyhaltiger  $\text{SiO}_2$ -Partikel (20 nm). Darunter die aus der Dekonvolutierung erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR Spektrum.

Die durchgeführten TG-Messungen sind in Abbildung 32 gezeigt.

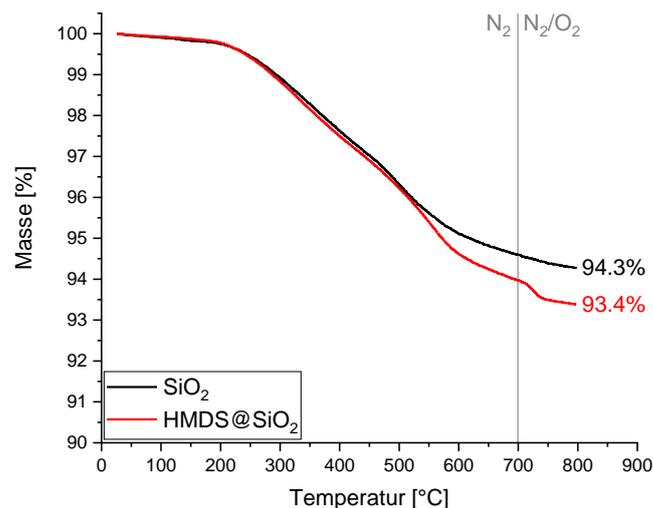


Abbildung 32: TGA-Massenverlustkurve passivierter  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

Hier weisen passivierte Partikel einen ähnlichen Kurvenverlauf wie unfunktionalierte Partikel auf. Ab 550 °C tritt allerdings ein stärkerer Massenverlust auf, welcher in einer Restmasse von

93,4% resultiert. Diese Stufe kann somit den TMS-Gruppen auf der Partikeloberfläche zugeordnet werden. Der relativ geringe Unterschied zur Restmasse unfunctionalisierter Partikel von ungefähr 0,9% lässt sich dabei durch die geringe Masse der abgespaltenen Methylgruppen erklären, da die Ankergruppe eines Funktionalisierungsreagenz bei thermischer Zersetzung auf der Partikeloberfläche verbleibt<sup>[101]</sup>. Aus den TG-Daten und Ergebnissen von CHN-Messungen ergeben sich die Oberflächenbelegungen in Tabelle 3.

Tabelle 3: CHN-Daten und Oberflächenbelegungen passivierter SiO<sub>2</sub>-Partikel

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]
HMDS@SiO <sub>2</sub>	3,69	87,1	93,6	1,68±0,05

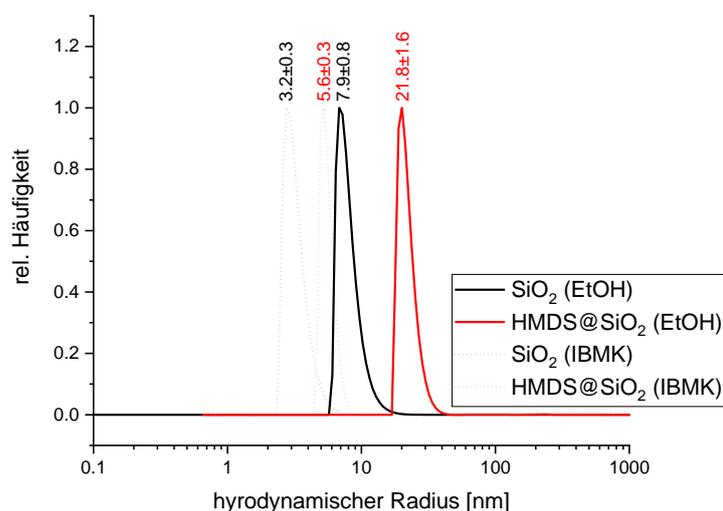
So wird eine Oberflächenbelegung von 1,68 mmol/g erhalten, was umgerechnet 3,4 Oberflächengruppen/nm<sup>2</sup> entspricht. Dieser Wert wurde gemäß den Gleichungen 1-3 in 2.2 unter Referenzierung auf die ethoxyhaltigen Partikel erhalten, wodurch der Kohlenstoffgehalt und der Gewichtsverlust durch die vorhandenen Ethoxygruppen bereits berücksichtigt wurde. Die Abweichung von CHN- und TG-Ergebnissen ist damit mit 0,05 mmol/g äußerst gering. Eine derart hohe Belegung der Oberfläche kann durch die geringe Größe und geringe sterische Hinderung der TMS-Gruppen erklärt werden, wodurch höhere Belegungsgrade als bei größeren längerkettingen Reagenzien erreicht werden können. In der Literatur werden für Funktionalisierungen mit HMDS verschiedene Werte erhalten. Auf dehydroxylierten und somit auch vermutlich ethoxyfreien Partikeloberflächen werden Belegungen von bis zu 3,9 Oberflächengruppen/nm<sup>2</sup> erhalten<sup>[89]</sup>, während bei ethoxyhaltigen Partikeln Belegungen von umgerechnet 1,26 Oberflächengruppen/nm<sup>2</sup> beschrieben werden<sup>[93]</sup>, womit die hier erhaltene Belegung dazwischen aber außergewöhnlich hoch für ethoxyhaltige Partikel liegt.

Die Reaktivität von HMDS auf verschiedenen Silica-Partikeln wurde vertieft in einer Arbeit von Suratwala et. al. untersucht<sup>[105]</sup>. Aus dieser geht hervor, dass HMDS in seiner Reaktivität die Q<sup>3</sup>-Zentren der Silica-Oberfläche bevorzugt und dabei hohe Oberflächenbelegungen trotz vorhandener Ethoxygruppen erreichen kann. Dabei wurden die Belegungsgrade lediglich als Peakflächenanteil auf die erreichbaren Siliciumzentren gemäß Gleichung 5 dargestellt.

$$\theta_S = \frac{A_M * 100\%}{A_M + A_{Q2} + A_{Q3}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Ähnliches ist auch hier zu beobachten, da die  $Q^3$ -Signale stark verringert werden. Vergleicht man den nach Gleichung 5 erhaltenen Peakflächenanteil, werden nahezu identische Belegungsgrade (14,9) wie in der Arbeit von Suratwala et. al. erhalten, womit die hohe Belegung bestätigt werden kann. Aus diesem Grund können TMS-Gruppen auch zusätzlich zu anderen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche immobilisiert werden, um Si-OH-Gruppen an der Oberfläche abzusättigen<sup>[93]</sup>.

Messungen der Partikelgröße mittels DLS sind in Abbildung 33 dargestellt. Zum Vergleich sind dabei die Messungen in der Reaktionslösung (IBMK) und die redispergierten Partikel (Ethanol) gezeigt.



**Abbildung 33: Hydrodynamische Partikelradien passivierter SiO<sub>2</sub>-Partikel in IBMK und Ethanol bei 25 °C.**

An diesen Kurven ist das starke Agglomerationsverhalten der Partikel in polaren Lösemitteln ersichtlich. In der Reaktionslösung ergibt sich durch die Passivierung eine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius um 2,4 nm. Werden die Partikel allerdings in Ethanol redispergiert, vergrößert sich der Radius gegenüber unfunktionalisierten Partikeln um 13,9 nm. Der resultierende Durchmesser von 43,6 nm ist dabei größer als durch eine Passivierung mit TMS-Gruppen zu erwarten ist, weshalb dieser durch die Agglomeration der hydrophoben Partikel in einem polaren Lösemittel zu erklären ist.

Die zum Vergleich aufgenommen TEM-Bilder der passivierten Partikel sind zusammen mit der daraus resultierenden Partikelgrößenverteilung in Abbildung 34 gezeigt.

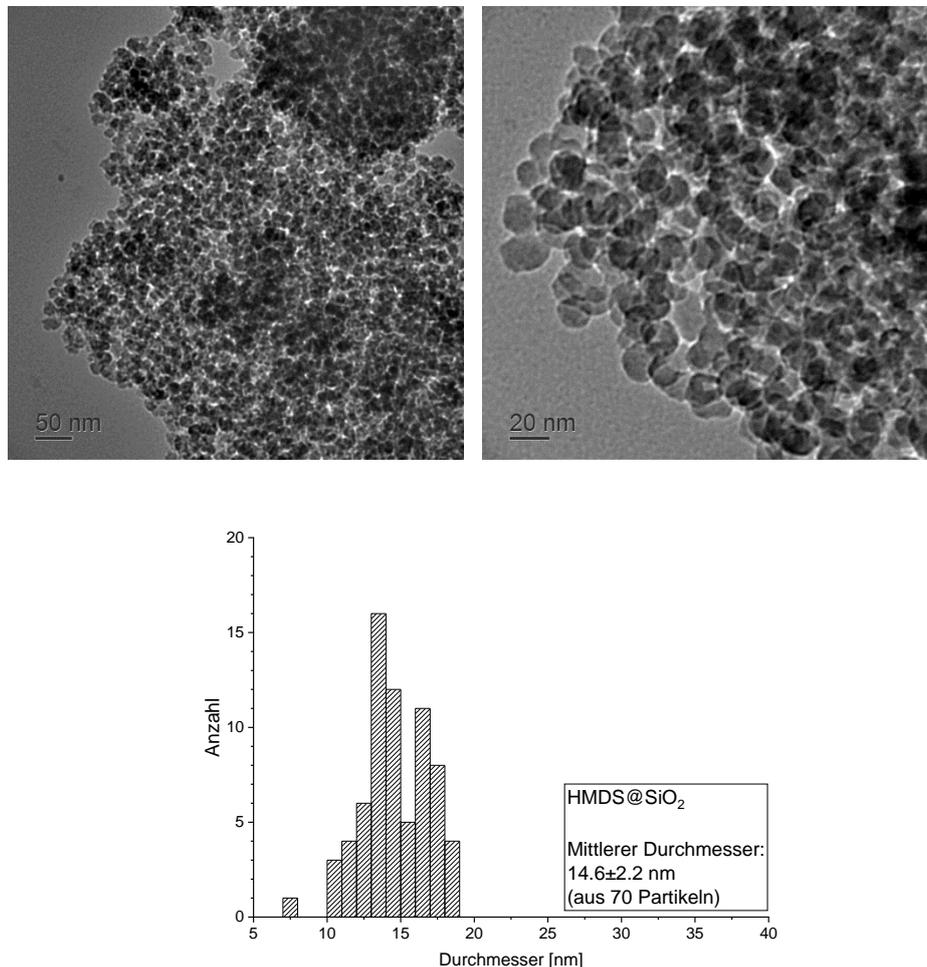


Abbildung 34: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung passivierter SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Der hieraus erhaltene Durchmesser von 14,6 nm entspricht eher der Erwartung. Dieser ist unter Berücksichtigung der Fehler annähernd identisch mit dem unfunktionalisierter Partikel (16,2±2,4 nm), was durch die geringe Größe der TMS-Gruppen erklärt werden kann, die keine großen Schichtdicken an der Oberfläche hervorrufen können. Das starke Agglomerationsverhalten ist in den TEM-Aufnahmen ebenso deutlich sichtbar. Durch das langsame Verdunsten des Lösemittels bei der Probenpräparation lagern sich die hydrophoben Partikel dabei zusammen und liegen in Agglomeraten auf dem zur TEM-Messung verwendeten Kupfernetz vor.

#### 4.3.2 Funktionalisierung mit Bromopropylgruppen

Sollen halogenhaltige Moleküle auf der Oberfläche der Partikel immobilisiert werden, bilden primäre Halogenalkane die einfachsten Vertreter. Die Funktionalisierung der Silica-Partikel mit den hier verwendeten Bromopropylsilanen ist in Abbildung 35 dargestellt. Wie schon bei der

Passivierung wurde diese Funktionalisierung auf ethoxyhaltigen Partikeln mit einer Größe von 20 nm durchgeführt.



Abbildung 35: Reaktionsschema der Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit Bromopropyltrichlorsilan (BPTCS) und Bromopropyltrimethoxysilan (BPTMS).

Durch die erwartete geringere Reaktivität der Reagenzien wurden dabei höhere Temperaturen und Reaktionszeiten verwendet als bei der Passivierung. Ebenso wurde zusätzlich zum Trimethoxysilan das entsprechende Trichlorsilan verwendet, welches ebenfalls eine höhere Reaktivität aufweist. Vorhergehende Experimente bei geringeren Temperaturen (Raumtemperatur) und Reaktionszeiten von 18 h zeigten dabei, dass keine Funktionalisierung der Oberfläche stattfindet und nur unter den hier erwähnten Bedingungen eine optimale Reaktion gewährleistet werden kann.

Die erhaltenen IR-Spektren der mit Bromopropylgruppen funktionalisierten Silica-Partikel sind in Abbildung 36 dargestellt.

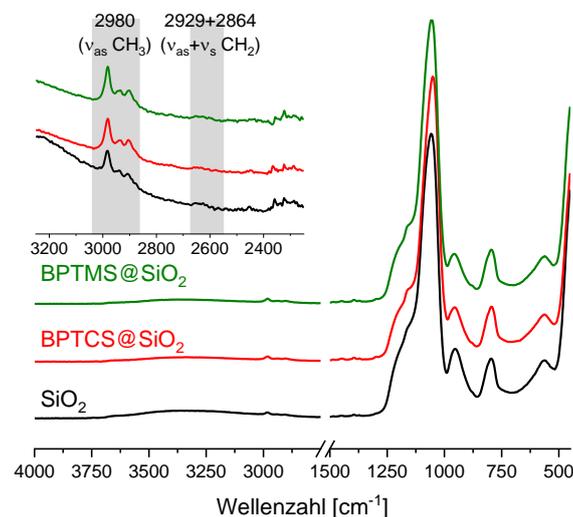
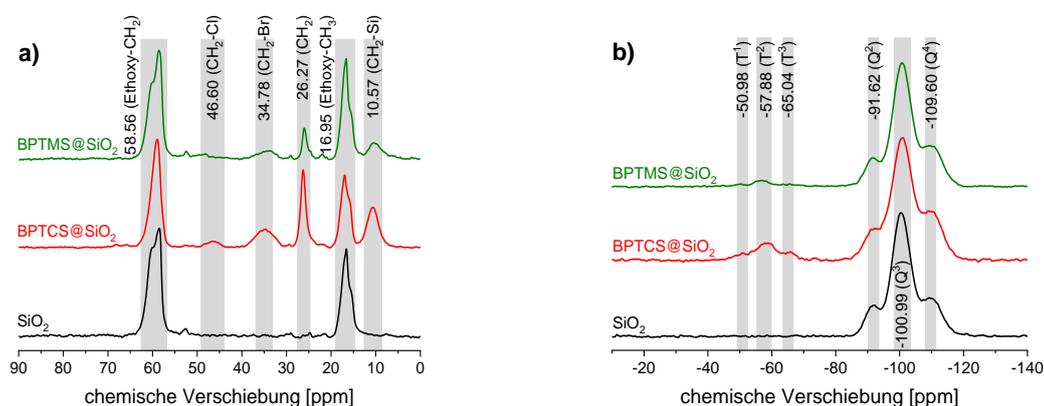


Abbildung 36: IR-Spektren Bromopropyl-modifizierter SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Vergrößerung des Bereichs der C-H-Schwingungen.

Die relevanten Signale einer erfolgreichen Funktionalisierung sind an diesen allerdings nur schwach zu erkennen. Im Bereich der C-H-Schwingungen von 2980 cm<sup>-1</sup> bis 2864 cm<sup>-1</sup> sind

lediglich sehr geringe Änderungen sichtbar. Spezielle Signale, wie das einer C-Br-Bindung sind nicht zu erkennen. Ursachen hierfür liegen in der geringen molaren Masse des Funktionalisierungsreagenzes und in einer eventuell geringen Oberflächenbelegung, wodurch nur geringe Mengen der Bromopropylgruppen am Partikel für eine geringe Intensität der Schwingungsbanden im Vergleich zum Partikel sorgen.

In den CP-MAS-Spektren in Abbildung 37 sind die relevanten Signale einer erfolgreichen Oberflächenfunktionalisierung allerdings klar ersichtlich.



Partikel	Anteil T <sup>1</sup>	Anteil T <sup>2</sup>	Anteil T <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>2</sup>	Anteil Q <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>4</sup>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	13,11	62,80	24,09
BPTCS@SiO <sub>2</sub>	6,46	3,03	2,12	13,53	50,85	24,01
BPTMS@SiO <sub>2</sub>	0,22	1,49	3,29	11,77	59,61	23,61

Abbildung 37: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren Bromopropyl-modifizierter SiO<sub>2</sub>-Partikel. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum tauchen die Signale für die Bromopropylgruppe bei beiden verwendeten Silanen auf. Auffällig ist, dass bei der Verwendung des Trichlorsilans BPTCS ein zusätzliches Signal bei 46,6 ppm auftaucht, welches einer Chloropropylgruppe zugeordnet werden kann. Eine Erklärung hierfür liegt in den verwendeten Reaktionsbedingungen. Die hohen Temperaturen und lange Reaktionszeit kombiniert mit Restmengen an Feuchtigkeit im Reaktionsgefäß kann durch Zersetzung zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Trichlorsilan führen, wodurch intermediär ein Silanol gebildet wird, welches weiterkondensieren kann. Der

gebildete Chlorwasserstoff kann unter diesen Bedingungen ebenfalls das endständige Bromatom durch eine nukleophile Substitutionsreaktion ersetzen, was literaturbekannt ist<sup>[148]</sup>. Da Brom in nukleophilen Substitutionen eine bessere Abgangsgruppe als Chlor darstellt, verschiebt sich die Gleichgewichtsreaktion so auf die Seite des Chloralkans während Bromwasserstoff aus der Reaktion entfernt wird. Auf diese Weise wird eine Mischung aus Brompropyl- und Chlorpropylketten an der Oberfläche erhalten, was im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum ersichtlich ist. Die starke Hydrolyseempfindlichkeit und leichte Zersetzung von Trichlorsilanen ist dabei ebenfalls ein literaturbekanntes Problem<sup>[149]</sup>.

Dennoch zeigt das Trichlorsilan dabei eine stärkere Reaktivität zur Anbindung an die Partikeloberfläche, was im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum zu sehen ist. In beiden Fällen werden die erwarteten T<sup>1</sup>-, T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Signale erhalten. Diese gehen auf die verschiedenen Anbindungsmodi der Ankergruppe an die Partikeloberfläche zurück, wobei einfache Anbindungen ein T<sup>1</sup>-Signal ergeben und dreifache Anbindungen entsprechend ein T<sup>3</sup>-Signal. Die T-Signale der Ankergruppe am Partikel weisen dabei bei Verwendung des Trichlorsilans eine wesentlich höhere Intensität auf als beim vergleichbaren Trimethoxysilan, was die obige Annahme der erhöhten Reaktivität bestätigt. So werden trotz des Halogenaustauschs höhere Belegungen erhalten. Ferner zeigt sich im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum analog zur Passivierung eine Verringerung des Q<sup>2</sup>-Signals durch Kondensation der Silanolgruppen, was auch an den Ergebnissen der Dekonvolutierung ersichtlich ist. Diese belegen ebenfalls eine Verringerung der oberflächennahen Q<sup>2</sup>- und Q<sup>3</sup>-Zentren unter Ausbildung der entsprechenden T-Signale. Auch dort ist ersichtlich, dass das Trichlorsilan höhere Belegungsdichten unter Ausbildung von T<sup>1</sup>-Anbindungen verursacht. BPTMS hingegen erreicht höhere Kondensationsgrade unter Ausbildung von T<sup>2</sup> und T<sup>3</sup>-Signalen.

Ähnliches ist auch an TG-Messungen in Abbildung 38 erkennbar.

Hier ist für die BPTCS-Funktionalisierung ein größerer Massenverlust als bei der BPTMS-Funktionalisierung zu erkennen, welcher durch die größere Menge an gebundener Substanz hervorgerufen wird. Die Kurvenform ist bei beiden dabei ähnlich, da sich die gebundenen Ketten nach Kondensation der Ankergruppe nicht unterscheiden. Die Ausbildung von zwei Stufen ist sehr schwach erkennbar. Diese können auf eine zweistufige thermische Zersetzung hindeuten, bei der zuerst das Halogenatom und anschließend der Rest der Alkylkette vom Partikel abgespalten wird. Die höhere Reaktivität des Trichlorsilans ist auch an CHN-Ergebnissen und den berechneten Oberflächenbelegungen in Tabelle 4 ersichtlich.

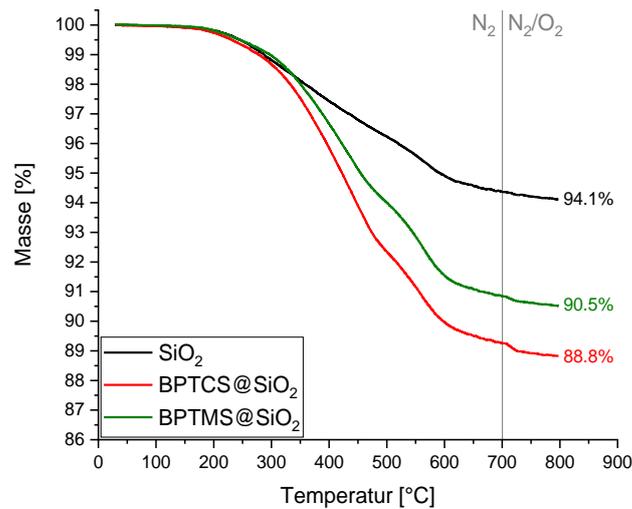


Abbildung 38: TGA-Massenverlustkurve Bromopropyl-modifizierter SiO<sub>2</sub>-Partikel.

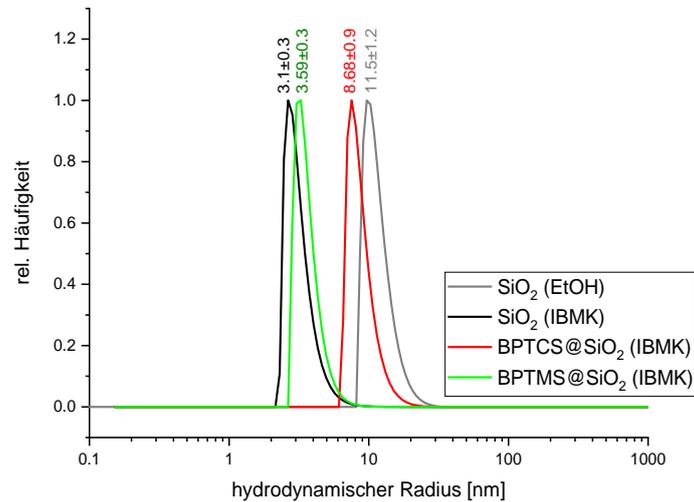
Tabelle 4: CHN-Daten und Oberflächenbelegungen Bromopropyl-modifizierter SiO<sub>2</sub>-Partikel

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> (CHN/TG) [mmol/g]	ρ <sub>F</sub> (ICP-MS) [mmol/g]
BPTCS@SiO <sub>2</sub>	6,29	84,6	88,8	1,70±0,37	0,36
BPTMS@SiO <sub>2</sub>	5,36	86,5	90,5	1,31±0,41	0,21

Hier zeigen die mit BPTCS funktionalisierten Partikel einen höheren Kohlenstoffgehalt und eine höhere abgeschätzte Oberflächenbelegung. Zur Berechnung wurde hierbei eine Mischung aus Chloro- und Bromopropylgruppen im Verhältnis 1:1 angenommen. Die Oberflächenbelegungen sind bei beiden Reagenzien mit 1,3 – 1,7 mmol/g sehr hoch, was eine gute Funktionalisierungsreaktion darstellt. Allerdings können die zuvor genannten Fehlerquellen dieser Berechnungsmethode auch für zu hohe Werte verantwortlich sein, was ein Vergleich mit den hier zusätzlich durchgeführten ICP-MS-Messungen zeigt. Für diese wurden die Partikel wie bereits in der Literatur beschrieben in Natronlauge aufgelöst<sup>[150]</sup> und der Bromgehalt der Lösung bestimmt, was einen direkten quantitativen Nachweis bringt. Die aus dem Bromgehalt berechneten Oberflächenbelegungen an Bromopropylgruppen liegen dabei in beiden Fällen weit unter den Werten, die mittels TG und CHN-Messungen ermittelt wurden. Ein möglicher Grund liegt in der potenziellen Überbestimmung in TGA und CHN-Analysen, wie sie bereits in 2.2 diskutiert wurde. Ein weiterer Grund für die kleineren Werte liegt in der möglichen Bildung von schwerlöslichen Kondensaten nach Auflösung der Partikel. Diese fallen aus und werden für die ICP-MS-Messung nicht berücksichtigt, was zusammen mit dem ersten Grund zu einer größeren

Diskrepanz der Werte führt. Dennoch eignen sich die durch TG und CHN erhaltenen Werte für einen internen Vergleich verschiedener funktioneller Partikel.

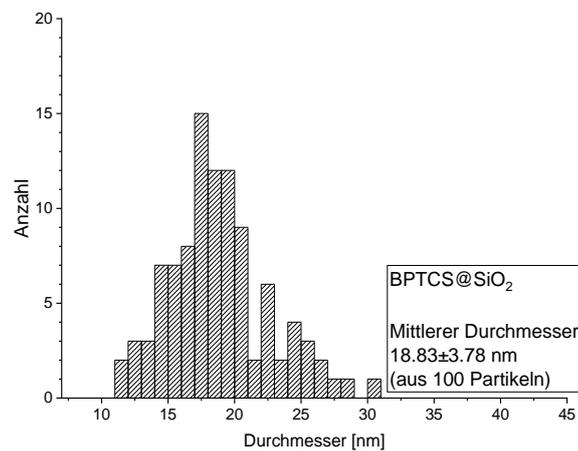
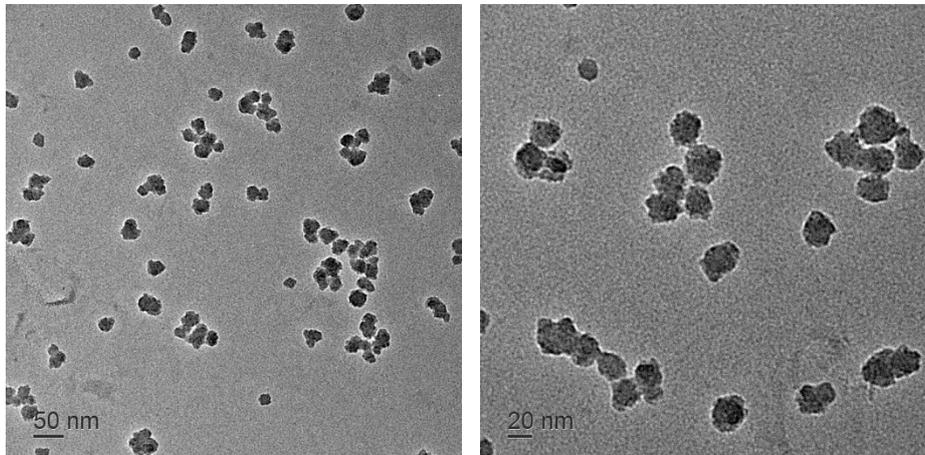
Die Partikelgröße und -gestalt wurden wie schon zuvor mittels DLS bestimmt (Abbildung 39).



**Abbildung 39: Hydrodynamische Partikelradien Bromopropyl-modifizierter SiO<sub>2</sub>-Partikel in IBMK und Ethanol bei 25 °C.**

Die Partikel wurden dabei nach der Synthese in IBMK vermessen. Beide Partikelarten weisen eine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius gegenüber den Ausgangspartikeln auf, jedoch fällt dieser bei den mit BPTCS funktionalisierten Partikeln wesentlich größer aus. Dieser vergrößert sich um ~5 nm, während der Radius der mit BPTMS funktionalisierten Partikeln annähernd gleichbleibt. Gründe hierfür können entweder die Bildung einer größeren Schicht im ersten Fall oder Oberflächeneffekte, die die Diffusionsgeschwindigkeit im Medium erhöhen, wie es bereits in vorherigen Experimenten gezeigt wurde. Wie eingangs bereits erwähnt, ist aus der Literatur bekannt, dass multifunktionale Alkoxysilane zu einer intermolekularen Vernetzung mit anderen Silanen führen können und diese Homokondensate die Oberfläche der Partikel erweitern<sup>[100,101]</sup>. Dies kann bei den mit BPTMS funktionalisierten Partikeln dazu führen, dass diese in teilweisen kondensierten Systemen vorliegen und somit die Oberfläche vergrößert wird. Durch die größere Oberfläche und die damit verbundene höhere Anzahl an erreichbaren Silanolgruppen durch das Lösemittel, kann es wie in 4.1 beschrieben zu einem höheren Diffusionskoeffizient und somit zu einem geringeren hydrodynamischen Radius in diesem Lösemittel führen.

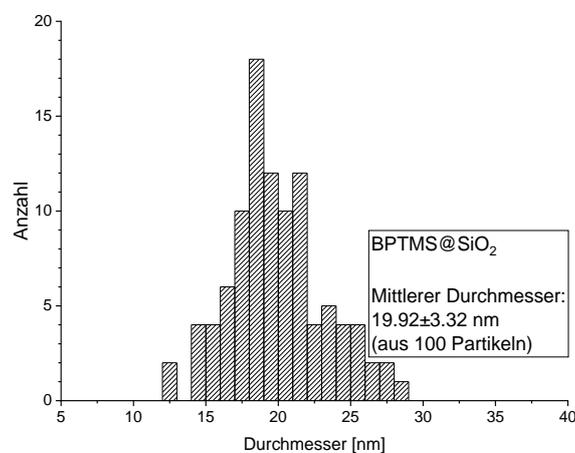
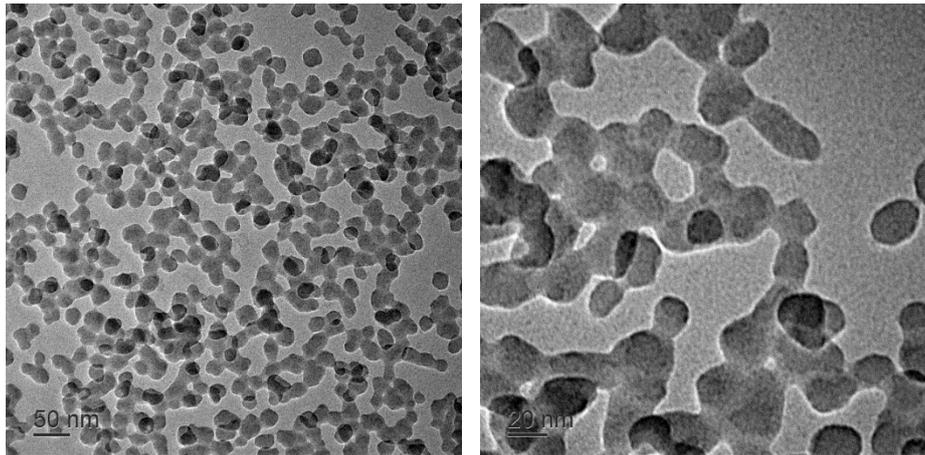
Diese Vermutung wird durch die aufgenommenen TEM-Bilder in Abbildung 41 und Abbildung 41 bestätigt.



**Abbildung 40: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Funktionalisierung mit Bromopropyltrichlorsilan.**

Die mit BPTCS funktionalisierten Partikel liegen hier als vereinzelte Partikelgruppen vor, die einen weitaus geringeren Durchmesser aufweisen als durch DLS-Messungen unter Berücksichtigung des Lösemittels erwartet werden könnte. Jedoch zeigen sich auch größere agglomerierte Zentren, welche hier nicht abgebildet sind, was die Erklärung über Agglomerationseffekte bestätigt.

Im Gegensatz dazu zeigen die mit BPTMS funktionalisierten Partikel eine andere Struktur. Der erhaltene Partikeldurchmesser liegt in einem ähnlichen Bereich wie der von mit BPTCS funktionalisierten Partikeln und der unfunktionalisierter Partikel. Zusätzlich erscheinen die Partikel allerdings als kondensierte Agglomerate, was die obige Annahme der Homokondensation der Funktionalisierungsreagenzien bestätigt.



**Abbildung 41: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Funktionalisierung mit Bromopropyltrimethoxysilan.**

Aus diesem Grund und wegen der geringeren Oberflächenbelegung werden in weiteren Studien lediglich die mit BPTCS funktionalisierten Partikel benutzt.

### 4.3.3 Funktionalisierung mit 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan

Für eine Funktionalisierung mit BPBTMS (**3**) wurde zunächst eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt, da die bisher verwendeten Bedingungen zu keiner erfolgreichen Funktionalisierung führten. Hierbei wurden das Lösemittel und die Zugabe von Ammoniak als Katalysator untersucht. Ammoniak dient dabei als Base, um einen nukleophilen Angriff der Partikeloberfläche an das unreaktivere Trimethoxysilan zu erleichtern<sup>[151]</sup>.

Die erhaltenen IR- und TG-Ergebnisse der verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 42 dargestellt.

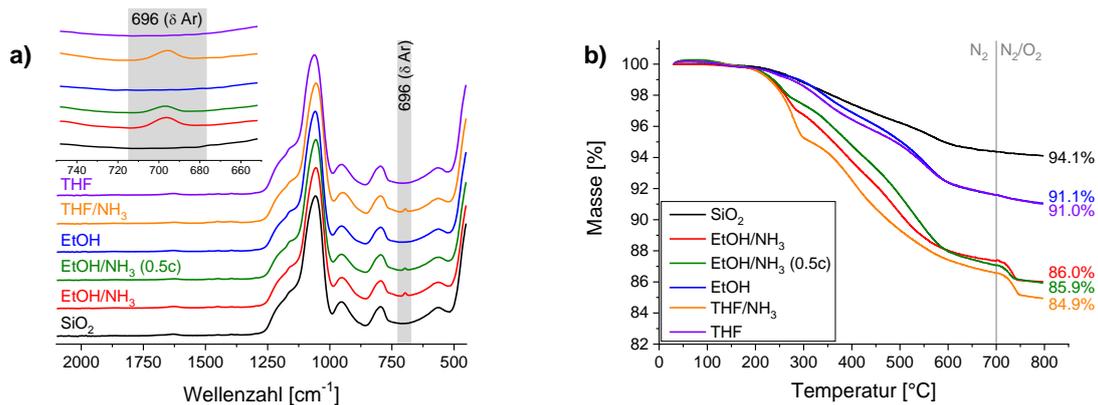


Abbildung 42: IR-Spektren mit Vergrößerung des Bereichs der Aromaten-Schwingungen (a) und TG-Massenverlustkurven (b) verschiedener Funktionalisierungsreaktionen mit BPBTMS.

Als Indiz einer erfolgreichen Funktionalisierung dient im IR-Spektrum hier das Signal der Aromatenschwingung bei 696 cm<sup>-1</sup>. Dieses ist spezifisch für das verwendete Funktionalisierungsreagenz und weist eine gut sichtbare Bande auf. Anhand der Spektren ist ersichtlich, dass die Verwendung von Ammoniak eine Verbesserung der Reaktion darstellt. Größere Mengen führen dabei zu erhöhten Signalen. Ebenso scheint ein Wechsel des Lösemittels von Ethanol zu THF eine Verbesserung mit sich zu bringen. In den TG-Messungen werden ähnliche Zusammenhänge erhalten. Die Reaktionen, die ohne Zusatz von Katalysator stattfanden, weisen die geringsten Massenverluste auf. Die literaturbekannte Fähigkeit von Aminbasen, eine Funktionalisierungsreaktion zu katalysieren<sup>[151]</sup> kann somit bestätigt werden. Unter den katalysierten Ansätzen weist die Reaktion in THF einen größeren Massenverlust auf als solche in Ethanol, was sich mit den Ergebnissen der IR-Spektren deckt. Ein Grund für die Verbesserung der Funktionalisierungsreaktion in THF kann die höhere Polarität des Lösemittels sein, was die Silanolgruppen an der Oberfläche reaktiver für einen nukleophilen Angriff an die Ankergruppe des Funktionalisierungsreagenz macht<sup>[134]</sup>.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit BPBTMS gemäß Abbildung 43 durchgeführt. Zusätzlich zu ethoxyhaltigen Silica-Partikeln wurden in diesem Fall auch ethoxyfreie Partikel derselben Größe (20 nm) funktionalisiert.

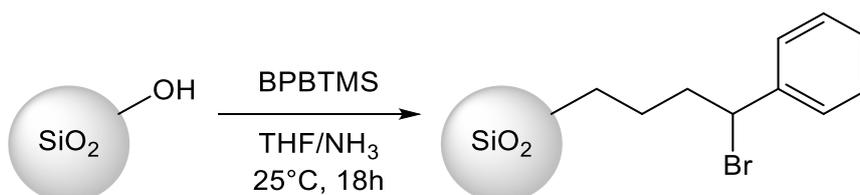
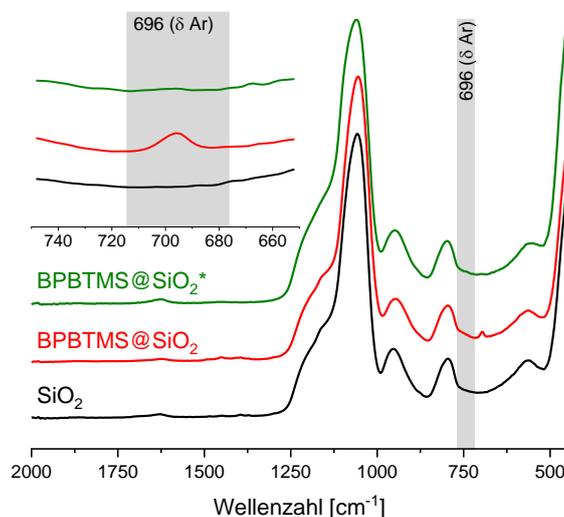


Abbildung 43: Reaktionsschema der Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit BPBTMS.

Die erhaltenen IR-Spektren der beiden Funktionalisierungsreaktionen sind in Abbildung 44 dargestellt.

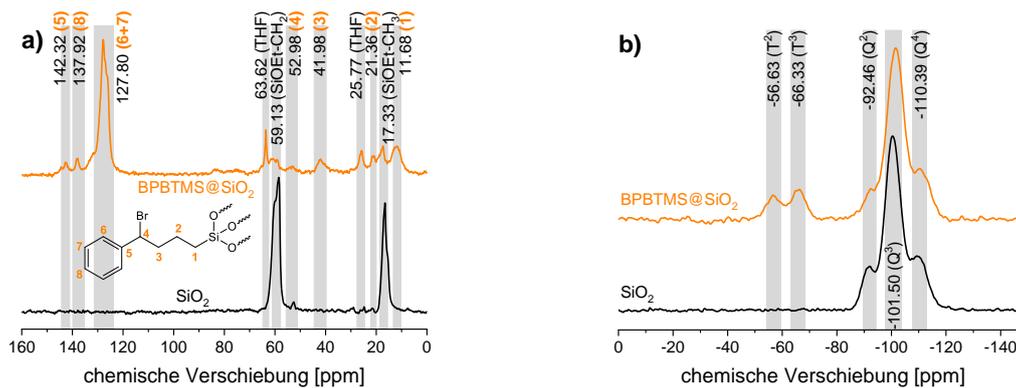


**Abbildung 44:** IR-Spektren von mit BPBTMS funktionalisierten SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln mit Vergrößerung des Bereichs der Aromaten-Schwingungen.

Hier ist erneut die Aromatenschwingung bei 696 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, welche einen Hinweis auf eine erfolgreiche Funktionalisierung liefert. Diese ist bei regulären Silica-Partikeln dabei stärker ausgeprägt, während sie bei den ethoxyfreien Partikeln nur sehr schwach zu erkennen ist. Ein Grund hierfür kann eine geringere Menge von gebundenem BPBTMS an der Oberfläche der Partikel darstellen. Im Allgemeinen werden hier geringere Belegungsdichten durch den höheren sterischen Anspruch der funktionellen Gruppen erwartet.

In Abbildung 45 sind exemplarisch die CP-MAS-Spektren der funktionalisierten regulären Silica-Partikel dargestellt.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum sind dabei alle relevanten Signale der BPBTMS-Gruppe sichtbar. Diese erscheinen in einer wesentlich höheren Intensität als die der auf dem Partikel befindlichen Ethoxygruppen, was auf eine hohe Belegung oder einen teilweisen Austausch der Gruppen hindeutet. Durch die Zugabe an Ammoniak zur Katalyse der Kondensationsreaktion können so auch Ethoxygruppen wie in der Partikelsynthese durch Angriff eines benachbarten deprotonierten Silanols eliminiert werden<sup>[152]</sup>, was die Gesamtmenge verringert und zu geringeren Signalen im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum führen kann. Ebenso ist THF als verwendetes Lösemittel im Spektrum zu sehen, was durch eine Adsorption an die Oberfläche auch nach Trocknung der Partikel an diesen verbleibt.



Partikel	Anteil T <sup>2</sup> [%]	Anteil T <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub>	-	-	13,11	62,80	24,09
BPBTMS@SiO <sub>2</sub>	7,36	8,65	9,27	56,82	17,89

Abbildung 45: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von mit BPBTMS funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln. Darunter die aus der Dekonvolutierung erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum tauchen die für eine erfolgreiche Funktionalisierung typischen T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Signale zwischen -56 und -66 ppm auf, allerdings ist ein T<sup>1</sup>-Signal nicht ersichtlich. Dies deutet darauf hin, dass unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator eine stabilere Bindung zur Ankergruppe aufgebaut wird, bei dem zwei- und dreifache Anbindungsmodi bevorzugt werden. Analog sinkt wie schon bei vorigen Funktionalisierungen das Q<sup>2</sup>-Signal im Vergleich zu anderen Q-Signalen stark ab, was ebenfalls für eine Modifizierung der Silanolgruppen spricht.

Eine Dekonvolutierung der Spektren beweist diese Ergebnisse, da dort wesentlich kleinere relative Peakflächen für das Q<sup>2</sup>-Signal und vergleichsweise hohe Flächen der T-Signale erreicht werden.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind in Abbildung 46 gezeigt.

Hier weisen die funktionalisierten ethoxyfreien Partikel einen geringeren Massenverlust im Vergleich zu den unfunktionalisierten Partikeln auf als die regulären Partikel. Dieser wird nicht ausschließlich durch die fehlenden Ethoxygruppen verursacht, was im Vergleich der Kurven der unfunktionalisierten Partikel ersichtlich ist. Dies bestätigt die Annahme einer geringeren Funktionalisierungsdichte an BPBTMS auf ethoxyfreien Partikeln. Der Massenverlust auf regulären Partikeln ist dabei mit ~9% erstaunlich hoch. Beide Kurven weisen eine sichtbare erste

Stufe bei ungefähr 300 °C auf, welche analog zu bisherigen Funktionalisierungen der Abspaltung des Halogenatoms zugeordnet werden kann. Anschließend lassen sich in den Kurven zwei weitere Stufen erahnen, die allerdings aufgrund der hohen Heizrate von 20 K/min nur schwach ausgebildet sind. Diese können von der Abspaltung des Aromaten und schließlich der Zersetzung des Rests verursacht werden, aber eine genauere Zuordnung ist bei dieser Heizrate aufgrund der schlechten Sichtbarkeit nicht möglich.

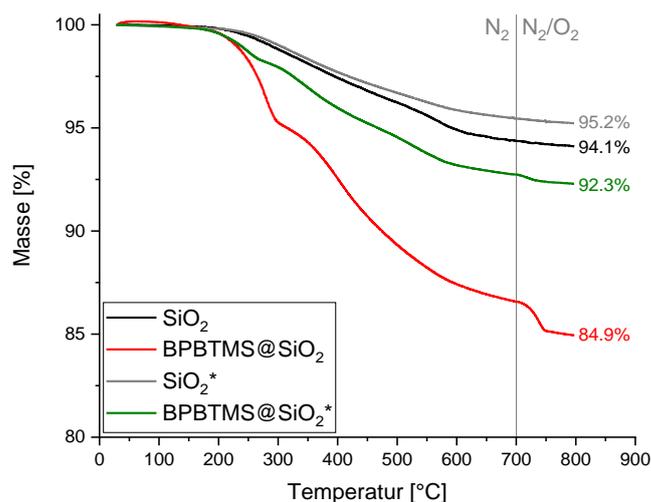


Abbildung 46: TGA-Massenverlustkurve von mit BPBTMS funktionalisierten SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.

Die aus diesen Daten und CHN-Messungen ermittelten Oberflächenbelegungen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

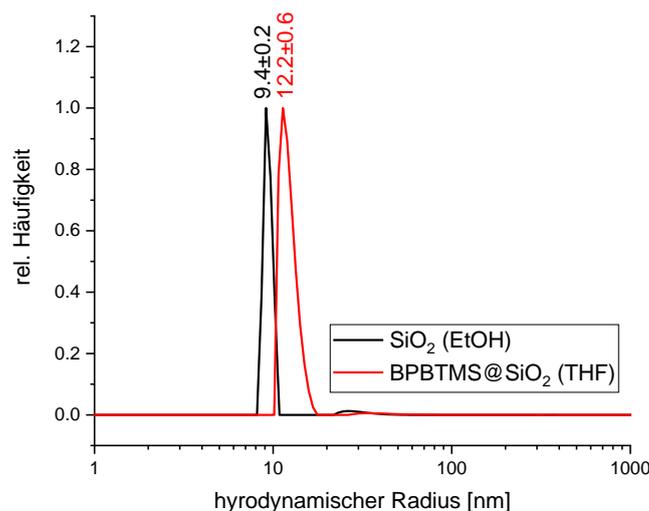
Tabelle 5: CHN-Daten und Oberflächenbelegungen verschiedener BPB-Funktionalisierungen

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]
BPBTMS@SiO <sub>2</sub>	5,45	79,7	85,0	0,73±0,16
BPBTMS@SiO <sub>2</sub> *	2,40	87,5	92,3	0,32±0,09

Dabei fällt auf, dass alle Werte bei regulären Partikeln höher ausfallen, als bei der Verwendung von ethoxyfreien Partikeln. Durch größere Kohlenstoffgehalte und Massenverluste ergibt sich dort auch dementsprechend eine größere Funktionalisierungsdichte an BPB-Gruppen. Dies bestätigt die Ergebnisse, die bereits von anderen Messmethoden ermittelt wurden. Allerdings kann der Austausch oder die Eliminierung von Ethoxygruppen aus dem Partikel während der Funktionalisierung diese Berechnung zusätzlich verkomplizieren, wodurch die erhaltenen Werte weiterhin nur als grobe Näherung zu verstehen sind, was bereits zuvor diskutiert wurde. Die

geringe Abweichung vom Mittelwert bedeutet allerdings eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden. Insgesamt liegen die erhaltenen Werte im Bereich von 0,3 mmol/g bis 0,7 mmol/g und damit im Rahmen der üblicherweise erhaltenen Oberflächenbelegungen bei Funktionalisierungen mit Silanen (siehe Einleitung 1.4.2). Durch die schlechte Löslichkeit der BPB-Gruppen in wässrigen Medien nach Auflösung der Partikel in Natronlauge konnten hier keine zusätzlichen ICP-MS-Messungen durchgeführt werden, um den Bromgehalt der Partikel zu überprüfen.

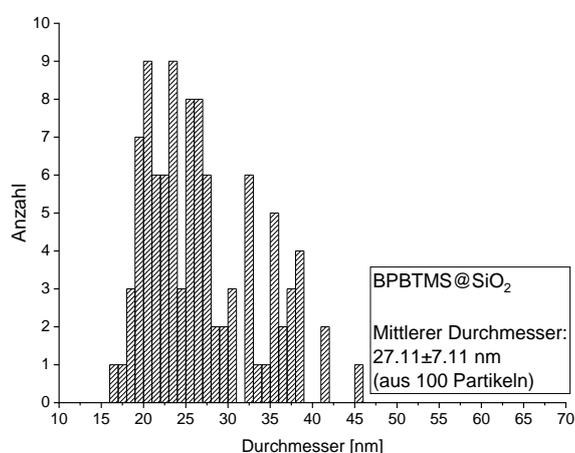
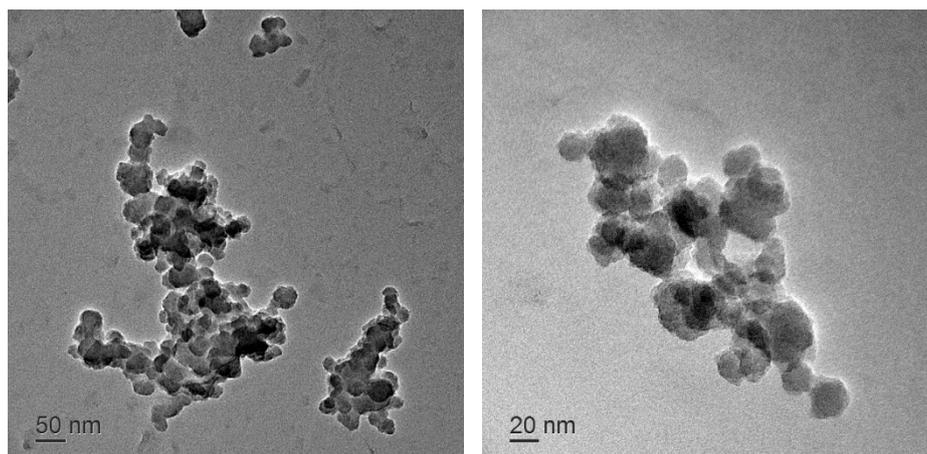
In Abbildung 47 sind die Ergebnisse durchgeführter DLS-Messungen von funktionalisierten regulären Partikeln dargestellt. Eine Messung von ethoxyfreien Partikeln schlug aufgrund der sehr starken Agglomeration und mangelnder Redispergierung fehl. Ein Grund hierfür kann die in diesem Fall längere Lagerzeit der Partikel vor Durchführung der Messung sein, die wie in der Literatur bereits beschrieben zu Partikelwachstum und -kondensation führen kann<sup>[76]</sup>.



**Abbildung 47: Hydrodynamischer Partikelradius von mit BPBTMS funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln in THF bei 25 °C.**

An diesen ist eine geringe Vergrößerung des hydrodynamischen Radius im Gegensatz zu un-funktionalisierten Partikeln erkennbar. Der Durchmesser ergibt sich dabei zu ~24 nm, was eine Vergrößerung von ~4 nm darstellt. Daraus ergibt sich eine geringe Schichtdicke der Funktionalisierung, was durch die geringe Größe des verwendeten Moleküls zu erwarten ist.

Zum Vergleich sind in Abbildung 48 TEM-Aufnahmen und daraus ermittelte Partikelgrößen-verteilungen von funktionalisierten regulären Silica-Partikeln gezeigt.



**Abbildung 48: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung von mit BPBTMS funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Der hier ermittelte Durchmesser von 27,11 nm liegt dabei nahe an dem durch DLS-Messungen ermittelten hydrodynamischen Durchmesser. Allerdings ist der Fehler hier deutlich größer, was durch die Agglomeration der Partikel erklärt werden kann, welche die visuelle Auswertung der Partikelgröße erschwert. Ebenso kann eine eventuelle Kondensation der Partikel in den TEM-Aufnahmen beobachtet werden, was analog zur Verwendung von BPTMS durch die Verwendung von Trimethoxysilanen als Ankergruppe auftreten kann.

#### **4.3.4 Funktionalisierung mit 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen**

##### **4.3.4.1 Funktionalisierung von regulären Silica-Nanopartikeln**

Eine Funktionalisierung mit primären benzyllischen Halogenverbindungen wurde auf regulären und ethoxyfreien Silica-Partikeln durchgeführt. Zunächst wurden reguläre Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm mit synthetisiertem 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (CMPTES, **6**) und 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (BMPTMS, **7**) modifiziert.

Zusätzlich wurden mit kommerziellem 3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS) funktionalisierte Partikel hergestellt. Dabei wurden die zuvor ermittelten Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 49 genutzt.

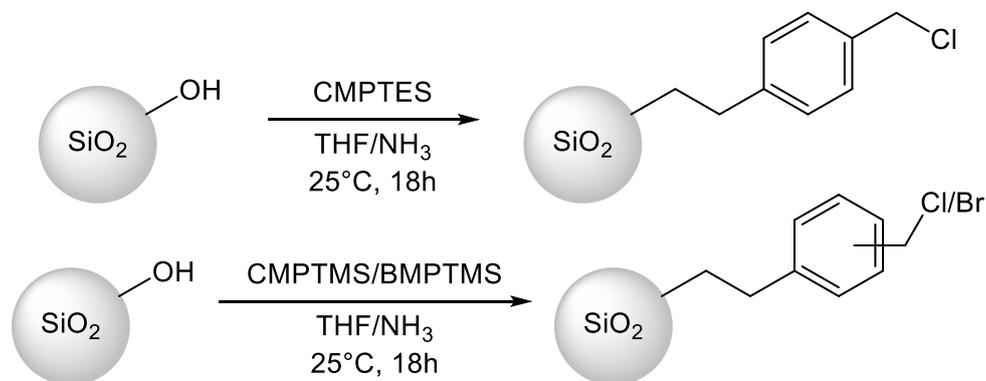


Abbildung 49: Reaktionsschema der Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit verschiedenen 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen.

Auf diese Weise konnten sowohl immobilisierte benzyliche Chlor- als auch Bromverbindungen erhalten werden. Dabei stellt die primäre Haloalkylgruppe im Gegensatz zur vorigen sekundären Halogenverbindung eine bessere Erreichbarkeit durch andere Reagenzien sicher, da sich das Halogenatom am anderen Ende der Verbindung befindet. Zusätzlich besitzen die so erhaltenen Partikel weiterhin ein benzyliches Halogenatom, das im Vergleich zu aliphatischen Verbindungen wie der Brompropylgruppe wie bereits erwähnt durch Lithiierung in ein stabilisiertes Carbanion überführt werden kann.

Die erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 50 dargestellt.

Anders als bei der BPBTMS-Funktionalisierung sind die charakteristischen Signale der Aromatenschwingungen zwischen 709 cm<sup>-1</sup> und 698 cm<sup>-1</sup> hier kaum sichtbar, was für eine nur geringe Oberflächenbelegung spricht. In allen Fällen sinkt dabei die Intensität der Schwingungsbande der an der Partikeloberfläche vorliegenden Silanolgruppen bei ~940 cm<sup>-1</sup>, was auf eine Deprotonierung und Kondensation durch den verwendeten Katalysator hindeutet. Ob eine Kondensation mit anderen Silanolgruppen auf der Oberfläche oder mit den verwendeten Ankergruppen stattgefunden hat, lässt sich aus den IR-Daten allein nicht abschätzen.

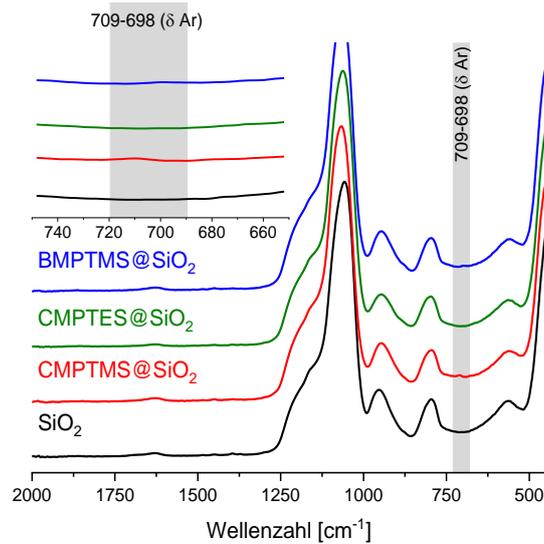
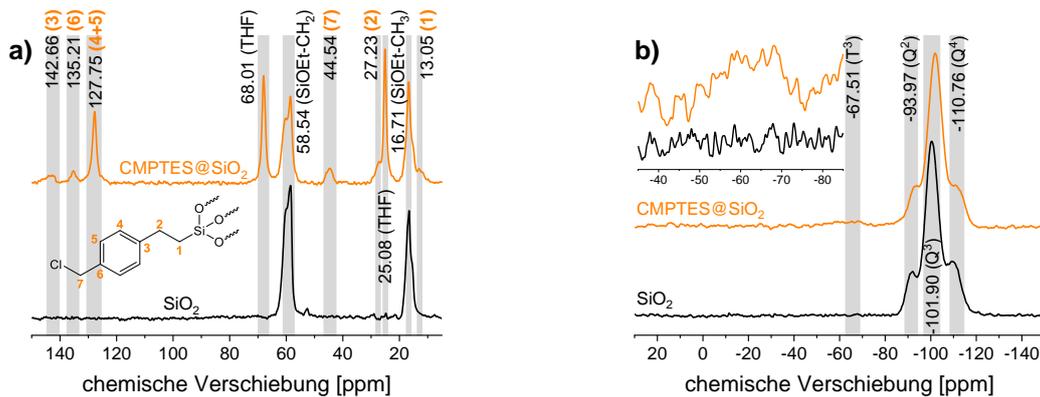


Abbildung 50: IR-Spektren verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen regulärer SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Vergrößerung des Bereichs der Aromaten-Schwingungen.

Die aufgenommenen CP-MAS-Spektren sind in Abbildung 51 gezeigt.



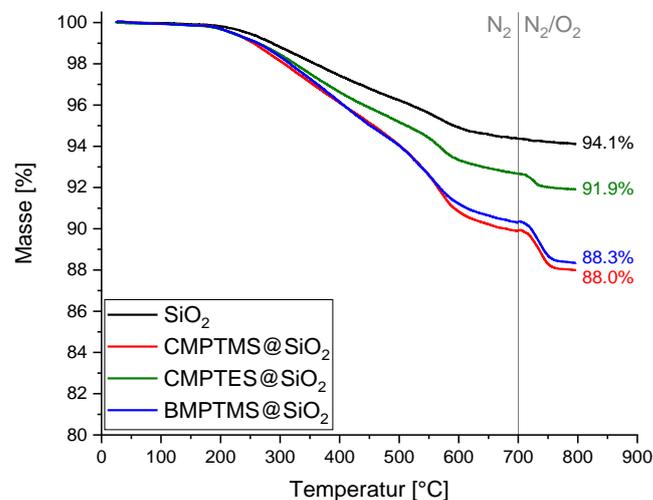
Partikel	Anteil T <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub>	-	13,11	62,80	24,09
CMP/TES@SiO <sub>2</sub>	5,81	13,56	64,46	16,17

Abbildung 51: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von mit CMP/TES funktionalisierten regulären SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Vergrößerung des Bereichs der T-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Hier ist im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum eindeutig eine erfolgreiche Funktionalisierung mit CMP/TES zu erkennen. Neben den Signalen der CMP-Gruppe treten hier ebenfalls die Signale von THF als Lösemittel auf, was bereits bei der Funktionalisierung mit BPBTMS diskutiert

wurde. Ferner sind die Signale der an der Partikeloberfläche befindlichen Ethoxygruppen größer als bei der Funktionalisierung mit BPBTMS, was durch eine geringere Funktionalisierungsdichte erklärt werden kann. Im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum ist die erwartete Intensitätsverringerung des  $\text{Q}^2$ -Signals sichtbar, allerdings sind die T-Signale der Ankergruppe kaum zu erkennen. Lediglich das  $\text{T}^3$ -Signal bei  $-67,51$  ppm zeigt einen sichtbaren Peak. Die geringe Intensität der Signale kann erneut durch eine geringe Oberflächenbelegung erklärt werden, was die Sichtbarkeit der Signale im Vergleich zu den Silanolgruppen verringert. Das  $\text{T}^3$ -Signal mit größter Intensität und Peakfläche deutet dabei analog zur BPBTMS-Funktionalisierung auf eine stabile dreifache Anbindung zur Oberfläche hin. Ebenso scheint der Anteil an  $\text{Q}^4$ -Gruppen im Kern zu sinken, was allerdings dadurch erklärt werden kann, dass es sich um relative Peakfläche handelt. Ferner führt das Einführen von größeren Molekülen mit vielen C-H-Bindungen an der Oberfläche der Partikel dazu, dass die Messmethode die Partikeloberfläche nun noch stärker abbildet im Vergleich zum Partikelkern, da die Spinpolarisation durch Protonen übertragen wird, was auch bereits in 2.3 diskutiert wurde<sup>[130]</sup>.

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse durchgeführter thermischer Analysen gezeigt.



**Abbildung 52: TGA-Massenverlustkurve verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen regulärer  $\text{SiO}_2$ -Partikel.**

Hier weist die Funktionalisierung mit CMPTES einen weitaus geringeren Massenverlust als vergleichbare Funktionalisierungen mit CMPTMS und BMPTMS, was durch die geringere Reaktivität des Triethoxysilans im Gegensatz zum Trimethoxysilan erklärt werden kann. Beide

Trimethoxysilane liegen dabei in einem ähnlichen Restmassenbereich von 88%, was einen großen Massenverlust von ~6% bedeutet. Eine Stufe ist bei ungefähr 550 °C zu sehen, welche wie zuvor diskutiert der Abspaltung des Halogenatoms zugeordnet werden kann. In Tabelle 6 sind die daraus ermittelten Oberflächenbelegungen zusammen mit CHN-Daten aufgelistet.

**Tabelle 6: CHN-Daten und Oberflächenbelegungen verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen regulärer SiO<sub>2</sub>-Partikel**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]
CMPTMS@SiO <sub>2</sub>	4,90	83,2	88,0	0,74±0,20
CMPTES@SiO <sub>2</sub>	4,13	86,2	91,9	0,53±0,08
BMPTMS@SiO <sub>2</sub>	5,98	83,0	88,3	0,69±0,02

Der kleinste Kohlenstoffgehalt sowie der kleinste Massenverlust liegt hier ebenfalls bei der Funktionalisierung mit Triethoxysilan als Ankergruppe vor. Die daraus berechnete Funktionalisierungsdichte ist damit ebenfalls geringer als die der anderen Funktionalisierungen. Gesamt ergeben sich Oberflächenbelegungen von 0,5 mmol/g bis 0,74 mmol/g, was analog zu den Daten der BPBTMS-Funktionalisierungen im Bereich ähnlicher literaturbekannter Funktionalisierungsreaktionen liegt. Alle Werte weisen dabei eine geringe Abweichung vom Mittelwert nach Gl. 3 auf, was eine hohe Übereinstimmung der beiden Methoden beweist. Im Fall der Trimethoxysilan-Funktionalisierungen weist die Probe mit Chlorfunktionalität eine etwas höhere Belegung als die vergleichbare bromhaltige Probe auf. Dies kann durch den Größenunterschied der beiden Halogene erklärt werden, was den sterischen Anspruch der Bromverbindung erhöht und so zu einer geringeren Belegungsdichte führen kann.

Die erhaltenen hydrodynamischen Partikelradien sind in Abbildung 53 gezeigt.

Mehr als zuvor diskutierte Partikel weisen diese sehr starke Agglomerationseffekte auf, was sich in großen Peakbreiten und ermittelten Radien äußert. Im Allgemeinen werden dabei scheinbare Radien von 60 – 70 nm erhalten, was keiner realistischen Vergrößerung durch eine Funktionalisierung entspricht und somit ausschließlich durch die Agglomeration der Partikel erklärt werden kann. Durch die schlechte Redispergierung der Partikel waren TEM-Aufnahmen bei diesen Proben ebenfalls nicht möglich.

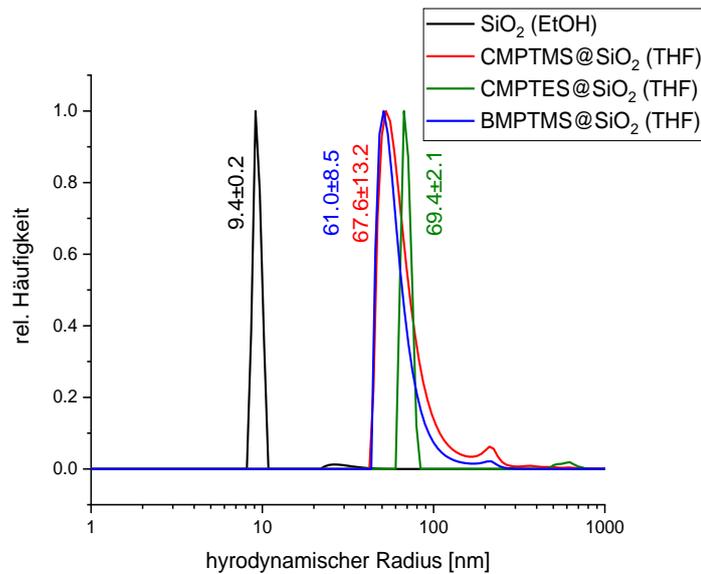


Abbildung 53: Hydrodynamische Partikelradien verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen regulärer SiO<sub>2</sub>-Partikel in THF bei 25 °C.

#### 4.3.4.2 Funktionalisierung von ethoxyfreien Silica-Nanopartikeln

Eine Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln wurde analog mit CMPTMS und BMPTMS nach Abbildung 49 durchgeführt. Dabei wurden sowohl Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm als auch Partikel mit einem Durchmesser von 150 nm funktionalisiert. In Abbildung 54 sind die aufgenommenen IR-Spektren dargestellt.

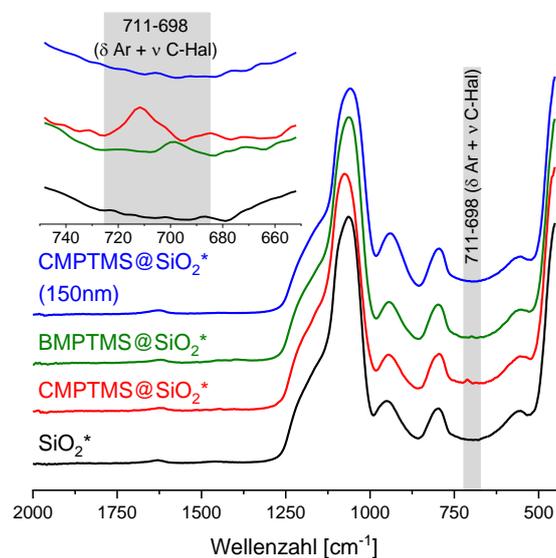
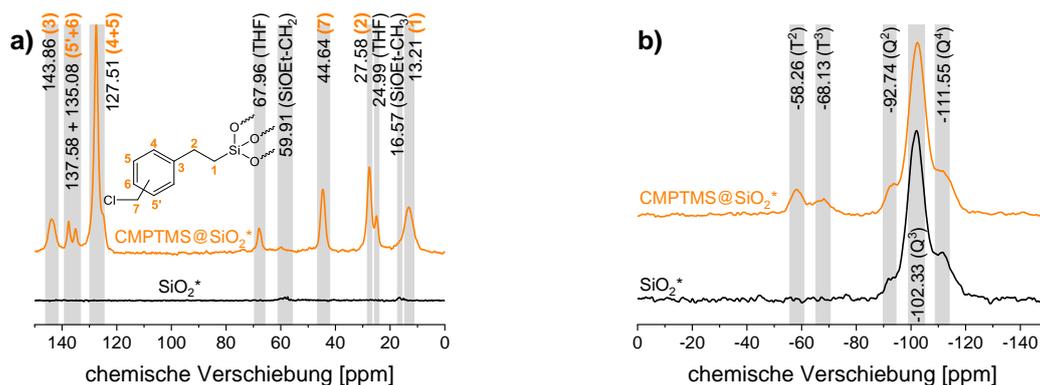


Abbildung 54: IR-Spektren verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel mit Vergrößerung des Bereichs der Aromaten-Schwingungen.

An diesen ist im Gegensatz zur Funktionalisierung von regulären Silica-Partikeln das Signal der Aromatenschwingung zwischen 711 cm<sup>-1</sup> und 698 cm<sup>-1</sup> sichtbar. Die Intensität nimmt dabei

mit der Größe des Halogenatoms ab, was durch eine geringere Oberflächenbelegung durch erhöhten sterischen Anspruch erklärt werden kann. Ebenso ist das Signal bei Verwendung größerer Partikel kaum noch zu erkennen, was durch die relativ höhere Anzahl an Siloxanbindungen im Partikelkern im Vergleich zur Oberfläche erklärt werden kann.

Exemplarisch sind in Abbildung 55 die entsprechenden CP-MAS-NMR-Spektren der Funktionalisierung von 20 nm Partikeln mit CMPTMS dargestellt.



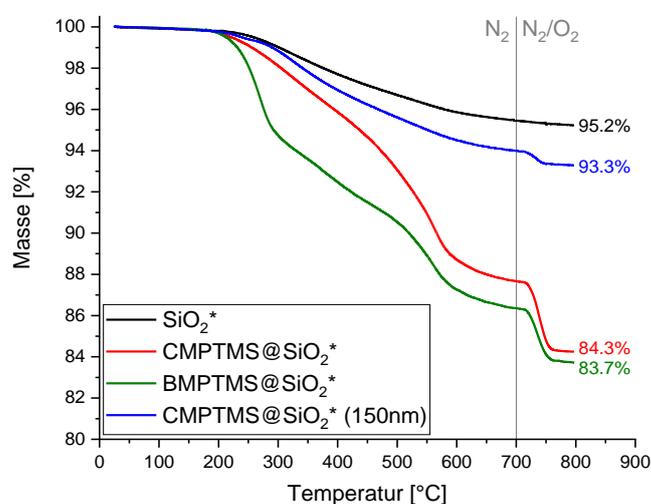
Partikel	Anteil T <sup>2</sup> [%]	Anteil T <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub> *	-	-	8,40	63,60	28,00
CMPTMS@SiO <sub>2</sub> *	6,72	6,54	8,89	58,62	19,23

Abbildung 55: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von mit CMPTMS funktionalisierten ethoxyfreien SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln (20 nm). Darunter die aus der Dekonvolutierung erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

In diesem ist ebenso deutlich eine erfolgreiche Funktionalisierung ersichtlich. Alle relevanten Signale der CMP-Gruppe tauchen im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum auf, zusammen mit den Signalen von THF als Lösemittel, was auf denselben Effekt wie bereits bei anderen Funktionalisierungen in THF zurückgeht. Durch die Verwendung von ethoxyfreien Nanopartikeln tauchen hier auch dementsprechend keine bis nur sehr geringe Signale der Ethoxygruppen auf. Die durch die Verwendung eines Isomerengemischs der *meta*- und *para*-substituierten Verbindung erhaltenen Signale der beiden Gruppen können ebenfalls aufgelöst werden (C5\* und C6), wobei diese in annähernd gleichem Intensitätsverhältnis stehen. Dies bestätigt die zuvor getroffene Annahme, dass beide Isomere im Verhältnis 1:1 vorliegen. Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum sind dahingegen die üblichen Veränderungen bei erfolgreicher Funktionalisierung zu sehen. Es

treten zusätzliche T-Signale der verwendeten Ankergruppe auf, wobei auch hier nur T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Signale erhalten werden. Somit wird die Ausbildung stabilerer Bindungsmodi bestätigt. An den relativen Peakflächen, die durch die Dekonvolutierung erhalten wurden, zeigt sich ebenfalls die Ausbildung starker T-Signale. Analog zur Funktionalisierung auf ethoxyhaltigen SiO<sub>2</sub>-Partikeln verringert sich auch hier das Q<sup>4</sup>-Signal im Vergleich zu den anderen, was aber ebenfalls durch die Übertragung der Spinpolarisation der an der Oberfläche befindlichen C-H-Gruppen erklärt werden kann.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse gezeigt.



**Abbildung 56: TGA-Massenverlustkurven verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel.**

Analog zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie zeigt die Funktionalisierung auf größeren Partikeln Hinweise auf eine geringere Oberflächenbelegung durch einen nur geringen Massenverlust und hohe Restmasse. Die Restmassen der übrigen Funktionalisierungen liegen trotz Unterschiede im Halogenatom auf ähnlichen Werten, was erneut eine geringere Oberflächenbelegung bei Verwendung der Bromverbindung suggeriert. Die Kurve verläuft dabei für die beiden chlorhaltigen Funktionalisierungen ähnlich mit nur einer schwach erkennbaren Stufe um 550 °C. Diese liegt in einem ähnlichen Bereich wie vorherige Funktionalisierungen mit Chlorverbindungen und kann der Abspaltung des Chloratoms zusammen mit dem Rest des Moleküls zugeordnet werden. Im Fall der Bromverbindung wird eine weitere markante Stufe zwischen 250 °C und 300 °C erhalten, welche durch die Spaltung der labileren C-Br-Bindung und Elimi-

nierung des schwereren Bromatoms zustande kommt, was im Temperaturbereich vergleichbarer Funktionalisierungen in der Literatur liegt<sup>[153,154]</sup>. Diese Daten werden zusammen mit den CHN-Daten in Tabelle 7 zu entsprechenden Oberflächenbelegungen verrechnet.

Tabelle 7: CHN-Daten und Oberflächenbelegungen verschiedener CMP/BMP-Funktionalisierungen ethoxyfreier SiO<sub>2</sub>\*-Partikel

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]
CMPTMS@SiO <sub>2</sub> *	7,17	81,4	84,3	1,04±0,22
BMPTMS@SiO <sub>2</sub> *	6,24	80,3	83,7	0,87±0,15
CMPTMS@SiO <sub>2</sub> * (150 nm)	1,24	87,9	93,3	0,31±0,18

Die CHN-Kohlenstoffgehalte bestätigen dabei die bisher getroffenen Aussagen, wonach die Oberflächenbelegung mit zunehmender Partikelgröße und Größe des Halogenatoms abnimmt. Die berechneten Oberflächenbelegungen folgen dabei ebenfalls dem Trend, wobei Funktionalisierungsdichten von 0,3 mmol/g bis 1 mmol/g erhalten werden. Diese Werte liegen analog zu vorherigen Funktionalisierungen im Bereich von aus der Literatur bekannten vergleichbaren Funktionalisierungsreaktionen (1.4.2). Allerdings werden hier teilweise hohe Abweichungen der verschiedenen Berechnungsmethoden vom Mittelwert erhalten, was auf eine komplexere Zusammensetzung der Partikel schließen lässt. Als Gründe hierfür können das adsorbierte THF und der stärkere Einfluss schwankender Ethoxygehalte bei den nahezu ethoxyfreien Partikeln genannt werden. Ebenso weisen die Partikel analog zu den vorherigen CMP/BMP-Partikeln ein sehr starkes Agglomerationsverhalten auf, was die Messung der Partikelgrößen über DLS nicht möglich machte.

TEM-Aufnahmen waren lediglich bei geringen Probenkonzentrationen möglich, diese sind in Abbildung 57 gezeigt.

Durch die geringe Partikelanzahl ist eine Auszählung der Partikelradien auf diese Weise nicht möglich. Dennoch ist ersichtlich, dass die Partikel eine einheitliche Größe im erwarteten Bereich aufweisen und ohne Kondensierung vorliegen.

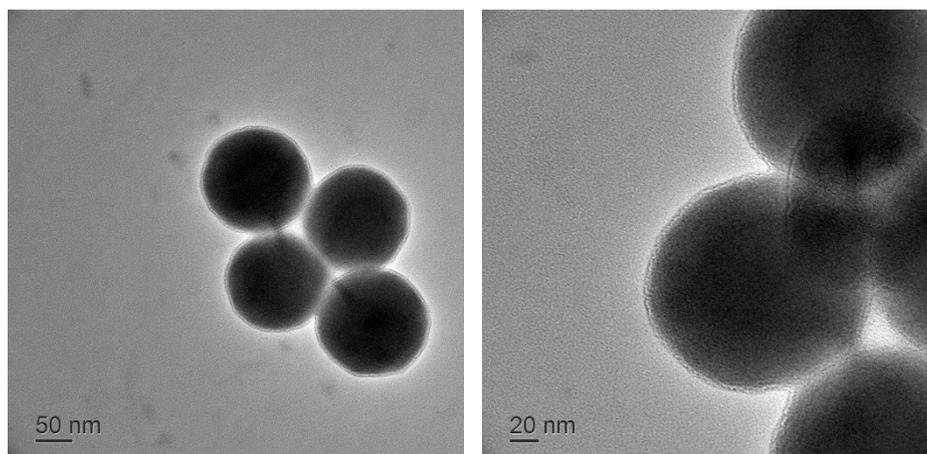


Abbildung 57: TEM-Aufnahmen von mit CMPTMS funktionalisierten großen  $\text{SiO}_2^*$ -Partikeln.

Abschließend lässt sich zeigen, dass die Verwendung von BMPTMS beziehungsweise CMPTMS höhere Belegungsgrade auf ethoxyfreien Partikel hervorruft als das zuvor untersuchte BPBTMS. Ein Grund hierfür kann die linearere Struktur des Funktionalisierungsreagenz darstellen, welche einen geringeren sterischen Anspruch an der Partikeloberfläche aufweist. Ebenso fallen die Belegungsgrade bei ethoxyfreien Partikeln größer aus als bei ethoxyhaltigen Partikeln, was bei der Verwendung von BPBTMS umgekehrt beobachtet werden konnte. Als ein Grund hierfür kann der größere Einfluss von Ethoxygruppen auf den berechneten Organikgehalt und somit die errechnete Belegungsdichte bei kleinen Belegungsgraden genannt werden.

#### 4.4 Lithiierung von Silica-Nanopartikeln

Um eine anionische *grafting-from*-Polymerisation auf den bisher funktionalisierten Partikeln durchzuführen, muss zunächst die Reaktivität der Partikel mit den verwendeten Lithiierungsreagenzien untersucht werden. Diese dienen im Allgemeinen dazu, um die auf der Oberfläche der funktionalisierten Partikel vorliegenden Haloalkylgruppen über einen Metall-Halogen-Austausch in entsprechende Alkyllithiumverbindungen zu überführen. Allerdings können dabei auch wie eingangs erwähnt Nebenreaktionen mit der Partikeloberfläche stattfinden, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

Dabei werden verschiedene Lithiierungsreagenzien untersucht (Abbildung 58).

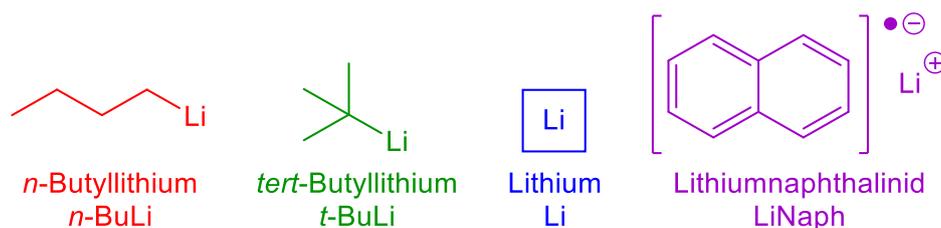


Abbildung 58: Verwendete Lithiierungsreagenzien.

Die beiden Alkylolithiumverbindungen *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) stellen dabei die einfachsten Vertreter dar. Beide reagieren chemisch ähnlich, wobei *tert*-Butyllithium durch die geringere Stabilität des Carbanions eine wesentlich höhere Reaktivität, aber eine geringere Nukleophilie (in Bezug auf Nebenreaktionen) aufgrund des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylanions aufweist<sup>[87,155]</sup>. Elementares Lithium als Metall kann ebenfalls einen Metall-Halogen-Austausch hervorrufen, weist jedoch durch die Phasengrenze und seine vergleichsweise generelle Reaktionsträgheit eine weitaus geringere Reaktivität auf. Diese kann durch die rasche Passivierung der reaktiven Metalloberfläche zusätzlich herabgesetzt werden<sup>[156]</sup>. Als zusätzliches Reagenz wird hier Lithiumnaphthalinid verwendet. Als radikalische Verbindung wird es meist zu Reduktionszwecken eingesetzt, kann unter bestimmten Umständen aber auch zur Lithiierung genutzt werden<sup>[157]</sup>.

#### 4.4.1 Bestimmung des Alkylolithiumverbrauchs

Einen ersten Einblick in die Reaktivität der Partikel gegenüber diversen Lithiierungsreagenzien liefert der quantitative Alkylolithiumverbrauch. Dabei wird die zu untersuchende Partikelsuspension in THF mit einem farbigen Lithiumreagenz titriert, wobei der Endpunkt durch eine persistente Färbung der Suspension angezeigt wird. Somit kann festgestellt werden, wieviel an zugesetztem Lithiierungsreagenz in allen ablaufenden Reaktionen an und mit der Partikeloberfläche insgesamt verbraucht wird. Im Idealfall entspricht dieser Wert der Oberflächenbelegung der halogenhaltigen Funktionalisierung. In der Realität liegt dieser allerdings durch adsorbierte Lösemittel und Wasser, den protischen Silanolgruppen und sonstigen Nebenreaktionen mit der Partikeloberfläche, wie sie bereits in 1.4.3 und Abbildung 10 diskutiert wurden, weit höher. Zur Titration wird eine Lösung von 1,1-Diphenylhexyllithium (DPH-Li) in THF verwendet, welche unmittelbar vor jedem Experiment durch Reaktion von *n*-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) gemäß Abbildung 59 hergestellt wird<sup>[59]</sup>. In dieser und auch allen anderen Reaktionen mit *n*-Butyllithium wurde dieses vor der Verwendung gemäß 6.6.1 titriert und so die aktuelle Konzentration bestimmt.

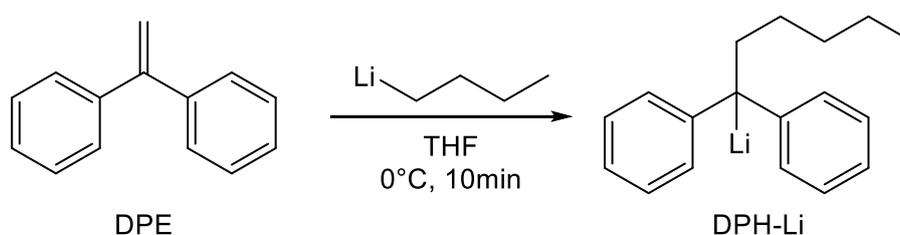


Abbildung 59: Reaktionsschema zur Herstellung des Titrierungsreagenzes DPH-Li.

DPH-Li weist dabei eine starke Rotfärbung auf, die als Indikator dient. Die Ermittlung des Alkylolithiumverbrauchs wurde für verschiedene Partikel unter Variation der Trocknungsmethode durchgeführt, wodurch Aussagen über den Wassergehalt getroffen werden können. Die Partikel wurden entweder ohne vorherige Trocknung titriert oder bei 110 °C unter Argonatmosphäre erhitzt (110°C/Ar), was vergleichbar mit dem in 2.1 erwähnten Trocknungsschritt der Partikel bei TG-Messungen ist. Alternativ wurden die Partikel mittels eines Heißluftgebläses für kurze Zeit in einem Kolben im Hochvakuum ausgeheizt ( $\Delta$ /HV).

Die erhaltenen Werte sind für ausgewählte Partikel in Tabelle 8 aufgelistet und in Abbildung 60 dargestellt.

**Tabelle 8: Durch Titration mit DPH-Li erhaltene Werte für den Alkylolithiumverbrauch verschiedener SiO<sub>2</sub>-Partikel**

Partikel	Trocknungsmethode	Alkylolithiumverbrauch
		[mmol/g]
SiO <sub>2</sub>	ungetrocknet	5,20
	110°C/Ar	5,00
	$\Delta$ /HV	1,15
SiO <sub>2</sub> *	$\Delta$ /HV	1,43
SiO <sub>2</sub> * (150 nm)	$\Delta$ /HV	1,60
TMS@SiO <sub>2</sub>	ungetrocknet	4,13
	110°C/Ar	4,15
	$\Delta$ /HV	4,47
BPTCS@SiO <sub>2</sub>	ungetrocknet	4,68
	110°C/Ar	3,16
	$\Delta$ /HV	2,00
BPBTMS@SiO <sub>2</sub>	ungetrocknet	2,00
CMPTMS@SiO <sub>2</sub> *	$\Delta$ /HV	2,55
CMPTMS@SiO <sub>2</sub> * (150 nm)	$\Delta$ /HV	1,80

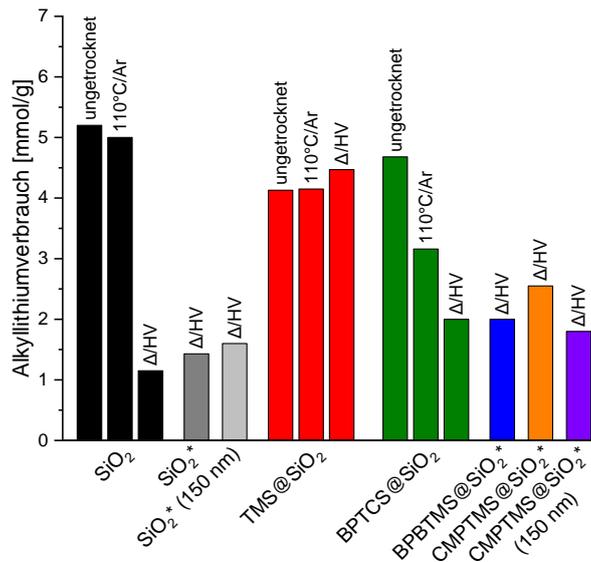


Abbildung 60: Graphische Darstellung der erhaltenen Werte für den Alkyl lithiumverbrauch verschiedener SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Diese Daten belegen zunächst, dass eine vorherige Trocknung unfunctionalisierter Partikel die Menge den Alkyl lithiumverbrauch stark verringert. Als ein Grund hierfür kann die strukturelle Veränderung der Silicaoberfläche bei höheren Temperaturen dienen<sup>[72]</sup>, welche die Anzahl an Hydroxylgruppen, die durch Alkyl lithiumverbindungen deprotoniert werden können, reduziert. Zusätzlich wird durch eine Trocknung das an die Oberfläche adsorbierte Wasser entfernt, was ebenfalls zu einer Protonierung des Lithierungsreagenzes führen kann. Ebenso werden unkonensierte Ethoxygruppen entfernt, die auch eine Alkylierung der Partikeloberfläche durch einen Angriff der Lithiumbase verursachen können. Eine Erhitzung auf ungefähr 300 °C durch ein Heißluftgebläse im Hochvakuum liefert dabei geringere Alkyl lithiumverbrauchswerte als eine Trocknung bei 110 °C unter Argonatmosphäre, was beide zuvor beschriebenen Prozesse bestätigt.

Werden diese mit gleich großen ethoxyfreien Partikeln bei gleicher Trocknungsmethode verglichen, zeigt sich, dass diese auch einen ähnlichen Alkyl lithiumverbrauch aufweisen. Der Wert liegt für die ethoxyfreien Partikel dabei geringfügig höher, was durch die geringere Anzahl an Ethoxygruppen und somit die größere Anzahl an Hydroxygruppen an der Oberfläche der Partikel erklärt werden kann<sup>[76]</sup>. Bei größeren ethoxyfreien Partikeln erhöht sich mit der zugänglichen Oberfläche dementsprechend die Anzahl der Hydroxygruppen und auch der Alkyl lithiumverbrauch.

Nach einer Passivierung der Nanopartikel zeigt sich ein geringerer Alkyl lithiumverbrauch im Vergleich zu den Ausgangspartikeln, was durch eine Kondensation der Hydroxygruppen mit

Trimethylsilylgruppen erklärt werden kann, da diese nicht von Alkyllithiumverbindungen angegriffen werden können. Werden diese Partikel allerdings bei hohen Temperaturen im Hochvakuum erhitzt, zeigt sich anschließend ein höherer Alkyllithiumverbrauch als bei milderen Trocknungsmethoden. Das kann durch das Ablösen von Trimethylsilylgruppen bei den verwendeten Temperaturen erklärt werden, da die Partikel schon ab ungefähr 200 °C einen Massenverlust aufweisen (Abbildung 32). Dadurch werden durch Kondensationsreaktionen an der Oberfläche gespannte Siloxanbindungen gebildet, welche sich leicht durch einen nukleophilen Angriff von Alkyllithiumverbindungen öffnen lassen<sup>[158]</sup>.

Im Fall einer Funktionalisierung mit Bromopropyltrichlorsilan lässt sich ebenfalls eine leichte Verringerung des Alkyllithiumverbrauchs beobachten. Erwartungsgemäß sinkt dieser mit erhöhten Trocknungstemperaturen. Im Gegensatz zu passivierten Partikeln liegen die Werte für getrocknete Partikel allerdings weitaus niedriger. Ebenso werden im Vergleich zu getrockneten unfunktionalisierten Partikeln höhere Werte erhalten. Diese Effekte deuten auf komplexere Reaktionen hin, die sich durch das Einführen einer Halogenverbindung ergeben. Zusätzlich zu den zuvor diskutierten Protonierungsreaktionen und nukleophilen Angriffen an Siliciumzentren an der Partikeloberfläche kann die Alkyllithiumverbindung in diesem Fall einen Metall-Halogen-Austausch durchführen, was zusätzlich zu höheren Verbrauchswerten führt. Somit kann der erhöhte Verbrauch bei getrockneten Partikeln dadurch erklärt werden.

Wird ein phenylhaltiges Funktionalisierungsreagenz wie BPBTMS verwendet, zeigt sich im Vergleich zu den entsprechenden unfunktionalisierten Partikeln ebenfalls ein leicht erhöhter Wert, was ebenfalls durch einen zusätzlichen Metall-Halogen-Austausch erklärt werden kann. Interessant ist dabei ein erneut erhöhter Wert bei der Verwendung von CMPTMS gegenüber BPBTMS. Dies kann zum einen durch eine höhere Oberflächenbelegung mit CMPTMS (Tabelle 5, Tabelle 7) erklärt werden, was die Menge an Halogenatomen, die für einen Metall-Halogen-Austausch zur Verfügung stehen, erhöht. Zum anderen kann die bessere Erreichbarkeit des Halogenatoms in *para*-Position zu einem vermehrten Auftreten der Reaktion führen, wodurch mehr Alkyllithium auf diese Weise verbraucht werden kann.

Werden größere ethoxyfreie Partikel funktionalisiert, erhöht dies ebenfalls leicht den Alkyllithiumverbrauch, was im Einklang mit bisher erhaltenen Ergebnissen steht. Der geringere Wert im Vergleich zu kleineren Partikeln kann dabei wie zuvor diskutiert durch eine geringere Oberflächenbelegung erklärt werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden alle Lithiierungsexperimente bei zuvor getrockneten Partikeln durchgeführt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Als Trocknungsmethode wurde dabei das Ausheizen bei 110 °C unter Argonatmosphäre gewählt, um eine gute Trocknung zu

gewährleisten und ein thermisches Zersetzen der Oberflächenfunktionalisierung und eine zu starke Veränderung der Silicaoberfläche bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Trocknung mittels Heißluftgebläse entstehen, zu vermeiden.

Die mit dieser Trocknungsmethode erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 61 dargestellt.

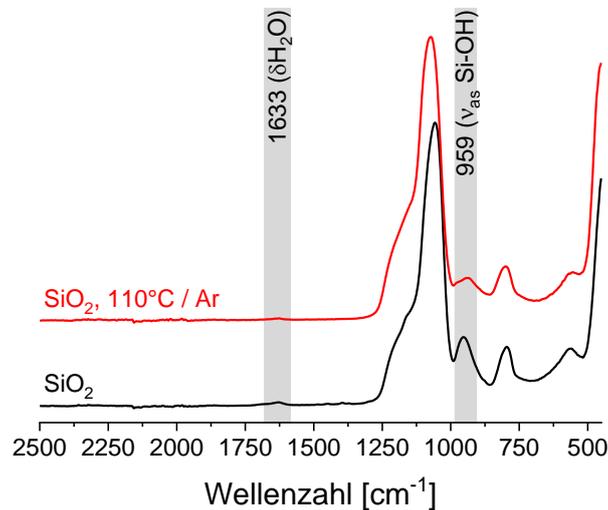


Abbildung 61: IR-Spektren von SiO<sub>2</sub>-Partikeln vor und nach Trocknung durch Ausheizen bei 110°C unter Argonatmosphäre.

In diesen ist ersichtlich, dass der Wassergehalt der Partikel abnimmt sowie das Signal der Silanolgruppen an der Partikeloberfläche schwächer wird, aber immer noch vorhanden ist und somit die Oberfläche nicht komplett umstrukturiert wird.

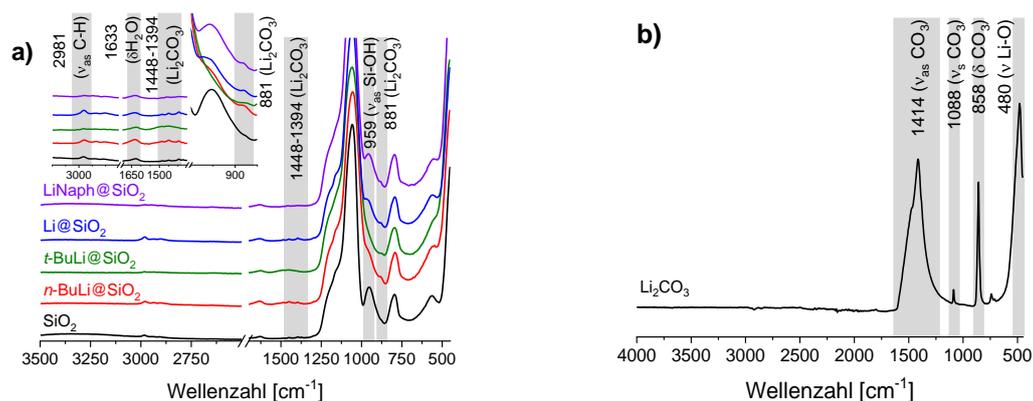
## 4.4.2 Lithiierung von unfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln

### 4.4.2.1 Reguläre Silica-Nanopartikel

Zunächst wurden unfunktionalisierte, reguläre Silica-Partikel auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Lithierungsreagenzien, welche in 4.4 dargestellt sind, untersucht, um festzustellen, welche potenziellen Nebenreaktionen schon ohne eine funktionalisierte Partikeloberfläche ablaufen.

Dabei wurde jeweils eine Suspension der Partikel in absolutiertem THF (25 g/l) mit dem entsprechenden Reagenz versetzt (3 mmol/g Partikel) und bei einer geeigneten Temperatur (0 °C für *n*-Butyllithium, -75 °C für *tert*-Butyllithium und Raumtemperatur für Lithium und Lithiumnaphthalinid) für eine Stunde gerührt. Nach Deaktivieren des überschüssigen Lithierungsreagenzes durch Zugabe von Ethanol als protische Verbindung wurden die Partikel isoliert und anschließend analysiert, um Veränderungen an der Oberfläche zu ermitteln.

In Abbildung 62 a) sind dabei die erhaltenen Infrarotspektren dargestellt.



**Abbildung 62: IR-Spektren von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung (a) und Referenzspektrum von Lithiumcarbonat (b).**

In allen Fällen ist dabei zunächst das Auftreten neuer Schwingungsbanden bei 1420 cm<sup>-1</sup> und 881 cm<sup>-1</sup> ersichtlich. Diese können C-O-Schwingungen zugewiesen werden, welche durch das Vorliegen von Lithiumcarbonat (Abbildung 62 b)) in den nach der Reaktion isolierten Pulvern erklärt werden können. Dieses kann sich während der Lithierung und während der Abbruchreaktion bilden. Dabei werden die deprotonierten Silanolgruppen oder das überschüssige Lithierungsreagenz zunächst in Lithiumhydroxid und Lithiumoxid überführt, was an Luft schnell zu Lithiumcarbonat reagiert<sup>[156,159]</sup>. Das Vorliegen zusammen in den untersuchten Partikelproben wurde durch XRD-Messungen (Anhang Abbildung A25) bestätigt.

Zusätzlich zeigt sich bei allen Proben eine geringer Intensitätszuwachs des Signals der Wasserschwingung bei 1633 cm<sup>-1</sup>. Dieser kann durch eine vermehrte Anlagerung von Wasser durch vicinale Silanolgruppen erklärt werden. Durch die teilweise Deprotonierung und Kondensation von geminalen Silanolgruppen wird der Anteil von vicinalen Silanolgruppen erhöht, was auch eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit von Wasser mit sich bringt<sup>[70]</sup>. Die Umwandlung der entsprechenden Silanolgruppen ist später näher erläutert.

Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium ist zunächst ersichtlich, dass die Partikeloberfläche verändert wird. Ergebnisse von Tao *et al.* legen nahe, dass primäre Alkylolithiumreagenzien wie Methyllithium durch einen nukleophilen Angriff an Siliciumatome mit der Silicaoberfläche reagieren können<sup>[111]</sup>. Auf diese Weise werden alkylierte Partikeloberflächen erhalten, was eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt. Die starke Verringerung des Signals der Si-OH-Gruppen bei 959 cm<sup>-1</sup> kann hier darauf hindeuten, dass eine solche nukleophile Reaktion auch bei Verwendung von *n*-Butyllithium auftritt. Allerdings kann der starke Rückgang auch mit einer

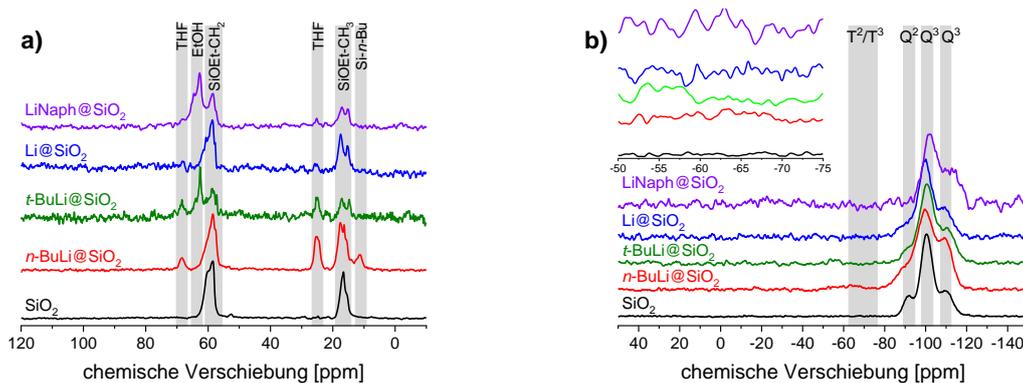
Deprotonierung der Silanolgruppe durch die Alkyllithiumbase erklärt werden, welche anschließend Siloxanbrücken mit benachbarten Silanolgruppen ausbildet, was sich ebenfalls in einer Reduktion des Silanol-Signals äußert<sup>[105,160]</sup>. Eine Deprotonierung ohne eine anschließende Kondensation ist hierbei nicht ersichtlich, da die Zugabe von Ethanol erneut zu einer Protonierung führt und das Signal der Silanolgruppen somit unverändert bleiben würde. Ein weiterer Grund für die Verringerung der Schwingungsbande kann das Trocknen der Partikel darstellen, da dies zu einer thermischen Kondensation der Silanolgruppen führen kann<sup>[158]</sup>, allerdings fällt das Signal in diesem Fall weit schwächer als die im entsprechenden Vergleichsspektrum nach Trocknung (siehe Abbildung 61), sodass zusätzliche Deprotonierungsprozesse nach der Trocknung bestätigt werden. Bei höheren Wellenzahlen ( $2981\text{ cm}^{-1}$ ) sind allerdings zusätzliche Signale von C-H-Bindungen ersichtlich, was auf eine Butylierung der Partikeloberfläche durch *n*-Butyllithium hindeutet.

Bei *tert*-Butyllithium handelt es sich um das basischste und reaktivste untersuchte Lithiierungsreagenz, was sich in der sehr starken Verringerung der Schwingungsbande der Si-OH-Gruppen bemerkbar macht. Zusätzlich wird scheinbar die Intensität der C-H-Schwingungsbanden im Vergleich zum Ausgangspartikel reduziert, was durch eine Entfernung der im Partikel verbleibenden Ethoxygruppen durch eine nachträgliche Kondensation durch deprotonierte Silanolgruppen erklärt werden kann. Eine *tert*-Butylierung der Partikel scheint hier aber unwahrscheinlich, da durch den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe die Nukleophilie der entsprechenden Lithiumbase herabgesetzt wird<sup>[87,155]</sup>.

Elementares Lithium und Lithiumnaphthalinid weisen dabei die geringste Veränderung der Si-OH-Schwingungsbande auf, was auf eine nur geringe Veränderung der Oberfläche hindeutet. Zusätzliche Experimente, welche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurden ( $40\text{ °C}$ ), zeigten ähnliche Ergebnisse. Im Fall von Lithium sind dabei potentielle Reaktionen mit der Partikeloberfläche auf die reduktive Deprotonierung von Silanolgruppen beschränkt, da keine nukleophilen Reaktionszentren vorliegen. Zusätzlich sind sowohl die Silica-Partikel als auch die Lithiumspäne im Lösemittel suspendiert, was den direkten Kontakt der Partikeloberfläche mit der Lithiumoberfläche limitiert. Dies zeigt sich auch darin, dass selbst bei langen Reaktionszeiten keine Veränderung des Lithiums oder die Entwicklung von Wasserstoff zu beobachten ist, was darauf hindeutet, dass bei der Verwendung von elementarem Lithium keine Reaktion mit der Oberfläche auftritt.

Analog dazu zeigt auch die Verwendung von Lithiumnaphthalinid nahezu keine Veränderung des IR-Spektrums, was ebenfalls während der Reaktion beobachtet werden kann. Auch bei langen Reaktionszeiten oder höheren Temperaturen ist dabei keine merkliche Entfärbung der dunkelgrünen Lithiumnaphthalinidlösung zu erkennen.

Die entsprechenden CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren sind in Abbildung 63 gezeigt.



Partikel	Anteil T <sup>2</sup> [%]	Anteil T <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub>	-	-	13,11	62,80	24,09
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub>	-	4,54	19,77	47,00	28,70
<i>t</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub>	1,79	-	13,25	52,57	32,39
Li@SiO <sub>2</sub>	-	-	19,15	51,34	29,51
LiNaph@SiO <sub>2</sub>	-	-	-	64,73	35,27

**Abbildung 63:** <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der T-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Die Spektren im Fall der Reaktion mit *n*-Butyllithium deuten darauf hin, dass die vermutete Alkylierungsreaktion stattgefunden hat. Dies ist im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum an den zusätzlichen Signalen der Butylgruppe sowie an den zusätzlichen Signalen im T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Bereich im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum ersichtlich, was einen nukleophilen Angriff des Butylanions unter Ausbildung einer kovalenten Bindung an Siliciumatome an der Partikeloberfläche beweist. Zusätzlich verringert sich das Q<sup>2</sup>-Signal im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum das, was

durch die erhöhte Reaktivität der geminalen Silanole gegenüber Deprotonierungs- und Kondensationsreaktionen erklärt werden kann<sup>[71]</sup>. Die erhaltenen T-Signale weisen dabei allerdings nur sehr schwache Intensitäten auf, welche im Vergleich zu den Q-Signalen auch im vergrößerten Ausschnitt kaum sichtbar sind. Allerdings lassen sich diese dennoch über Dekonvolution anpassen und es kann ein messbarer Peakflächenanteil von rund 4% erhalten werden.

Bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium zeigen sich im Gegensatz zu *n*-Butyllithium erneut nahezu keine Anzeichen einer Alkylierung der Partikeloberfläche. So treten im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum keine zusätzlichen Signale der *tert*-Butylgruppe (-2.86 ppm) auf. Lediglich ein sehr geringes T<sup>2</sup>-Signal im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum mit geringem Peakflächenanteil deutet auf eine mögliche Alkylierung hin. Das verringerte Q<sup>2</sup>-Signal kann dabei wie zuvor erwähnt durch eine Deprotonierung der geminalen Silanolgruppen und eine damit verbundene Umstrukturierung der Partikeloberfläche erklärt werden. Auffallend ist auch die Verringerung der Intensität der Signale der Ethoxygruppen im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum, was auf eine Entfernung der Ethoxygruppen durch zusätzliche Kondensation hinweist, was im Einklang mit der zuvor aufgestellten Vermutung steht.

Analog zu den FT-IR-Spektren zeigen sowohl elementares Lithium als auch Lithiumnaphthalinid nahezu keine Anzeichen einer Reaktion mit der Partikeloberfläche. Lediglich der Deprotonierung der Silanolgruppen ist an der Verringerung des Q<sup>2</sup>-Signals ersichtlich. Die NMR-Spektren gleichen denen der Ausgangspartikel, wobei im Fall von Lithiumnaphthalinid eine Verringerung der Signale der Ethoxygruppen auftritt. Dies weist Ähnlichkeit zur Verwendung von *tert*-Butyllithium auf, wobei es sich bei beiden Verbindungen um Substanzen mit sehr starken Reduktionspotential handelt. Dieser Einfluss wird in den Ergebnissen der thermogravimetrischen und CHN-Analyse näher erläutert.

In den dekonvolvierten Spektren zeigt sich eine vermeintliche Erhöhung der Peakfläche der Q<sup>2</sup>-Signale, welche sich allerdings darin begründet, dass durch die Verwendung von flachen breiten Gauss-Kurven mit höherer Fläche zur Anpassung der Impulse verwendet werden<sup>[133]</sup>. Dennoch zeigt sich hier ebenfalls, dass der alkylierende Effekt bei der Verwendung von *n*-Butyllithium stärker auftritt.

Eine Darstellung der erhaltenen Massenverlustkurven ist in Abbildung 64 gegeben. Die ermittelten Werte der CHN-Analyse sind zusammen mit den Restmassen in Tabelle 9 aufgelistet.

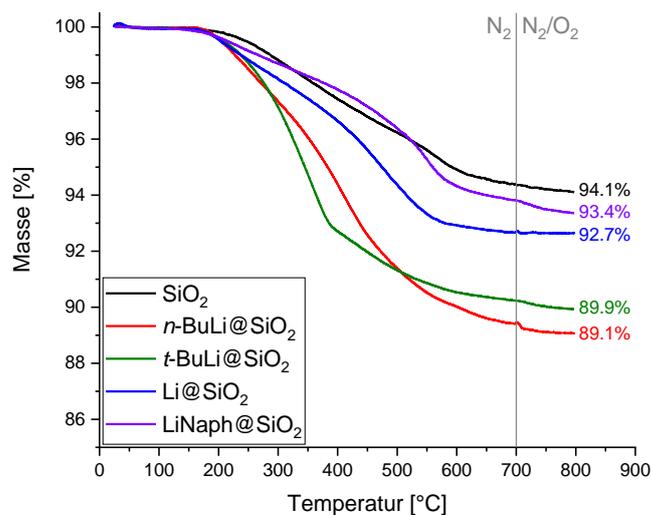


Abbildung 64: TGA-Massenverlustkurven von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

Tabelle 9: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien

Partikel	C-Gehalt [%]	mR (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
SiO <sub>2</sub>	3,31	87,7	-
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub>	4,43	84,8	3,82
<i>t</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub>	1,75	84,8	7,14
Li@SiO <sub>2</sub>	3,57	88,5	1,02
LiNaph@SiO <sub>2</sub>	1,51	88,5	n.n.

Zusätzlich werden hier auch die Lithiumcarbonat-Gehalte aufgeführt, die über XRD-Messungen mit Calciumfluorid als internem Standard (Anhang Abbildung A28) erhalten wurden. Aus diesen Werten können prinzipiell korrigierte Kohlenstoffgehalte analog zu funktionalisierten Partikeln berechnet werden. Diese wiederum können mit dem Lithiumcarbonat-Gehalt korrigiert werden, allerdings sind durch die komplexen Vorgänge an der Oberfläche der Partikel solche quantitativen Aussagen nicht sinnvoll.

So werden die Kohlenstoffgehalte sowie die Massenverluste durch ein Vorhandensein von Wasser und Lösemitteln, den vorhandenen Ethoxygruppen im Partikel sowie dem vorliegenden Lithiumcarbonat variiert. Höhere Kohlenstoffgehalte können dabei im Allgemeinen durch eine Alkylierung der Partikeloberfläche und durch das Vorliegen von Lithiumcarbonat verursacht

werden. Geringere Kohlenstoffgehalte ergeben sich durch die Entfernung von Ethoxygruppen durch zuvor beschriebene Kondensationsreaktionen. Allerdings kann das vorliegende Lithiumcarbonat diesen Kohlenstoffgehalt erneut erhöhen, was die quantitativen Berechnungen erschwert.

Ähnliches gilt für die durch die TGA erhaltenen Restmassen. Kleinere Restmassen können durch die Alkylierung der Partikel erklärt werden, während eine Erhöhung der Restmasse durch Lithiumcarbonat hervorgerufen werden kann, da dieses eine hohe thermische Stabilität besitzt und sich im hier untersuchten Temperaturbereich nur teilweise zersetzt. Zusätzlich kann die Entfernung von Ethoxygruppen zu höheren Restmassen führen. Treten alle diese Prozesse parallel in verschiedenen Verhältnissen auf, ergeben sich teilweise nicht mehr nachvollziehbare Werte. Schließlich ist die teilweise stark veränderte Kurvenform ein weiteres Indiz dafür, dass mehrere Prozesse gleichzeitig vorliegen und die damit verbundene veränderte Zusammensetzung der Partikel das thermische Verhalten beeinflusst. Im Folgenden können daher nur allgemeine Aussagen getroffen werden.

Im Fall von *n*-Butyllithium erhöht sich der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu den Ausgangspartikeln während die TG-Restmasse sinkt. Dies kann durch die bisher angenommene Alkylierung der Partikeloberfläche erklärt werden und steht damit im Einklang mit vorherigen Ergebnissen.

Für *tert*-Butyllithium zeigt sich dagegen ein stark verringerter Kohlenstoffgehalt und gleichzeitig eine geringere TG-Restmasse. Das kann durch eine wie schon zuvor erwähnte Entfernung der Ethoxygruppen durch deprotonierte Silanolgruppen erklärt werden, was mehr Silanolgruppen erzeugt. Diese wiederum können dann bei höheren Temperaturen unter Wasserabspaltung kondensieren, was den erhöhten Massenverlust erklären kann. Durch alle bisher dargestellten Ergebnisse ist ersichtlich, dass *tert*-Butyllithium die Partikeloberfläche anders beeinflusst als *n*-Butyllithium, was im Allgemeinen durch die geringere Nukleophilie und die erhöhte Basizität und damit die vermehrte Deprotonierung der Silanolgruppen an der Partikeloberfläche erklärt werden kann.

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich bei der Verwendung von Lithiumnaphthalinid, dass ein ähnliches Reduktionspotential besitzt. Dies bestätigt die Theorie, dass das hohe Reduktionspotential für die veränderte Reaktion verantwortlich ist.

Analog zu bisherigen Ergebnissen zeigt sich auch bei dieser Betrachtung erneut, dass Lithium den geringsten Effekt auf die Partikeloberfläche hat, was erneut durch die geringe Reaktivität des elementaren Metalls erklärt werden kann.

Zusammengefasst zeigt sich bei der Verwendung der Lithierungsreagenzien also folgendes Bild: *n*-Butyllithium reagiert unter Alkylierung direkt mit der Partikeloberfläche, *tert*-Butyllithium und Lithiumnaphthalinid zeigen starke reduktive Auswirkungen unter Entfernung der vorhandenen Ethoxygruppen, während elementares Lithium nahezu keine Reaktion mit den Partikeln zeigt.

#### 4.4.2.2 Ethoxyfreie Silica-Nanopartikel

Im Anschluss an die Experimente auf regulären Silica-Partikeln wurden die Experimente mit ethoxyfreien Partikeln wiederholt, wobei hier nur *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium als Reagenzien untersucht wurden. Die erhaltenen Infrarotspektren sind in Abbildung 65 dargestellt.

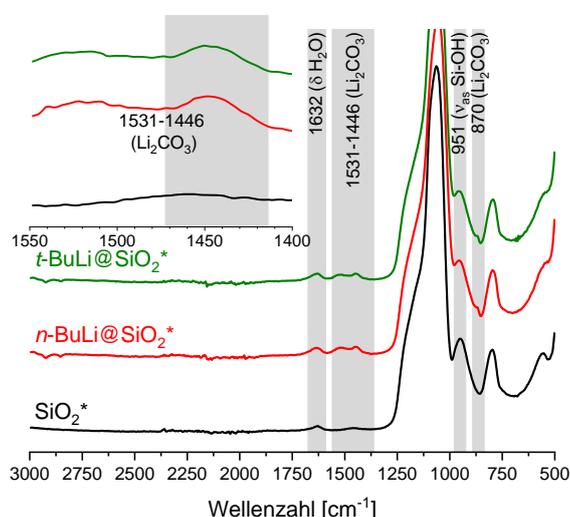
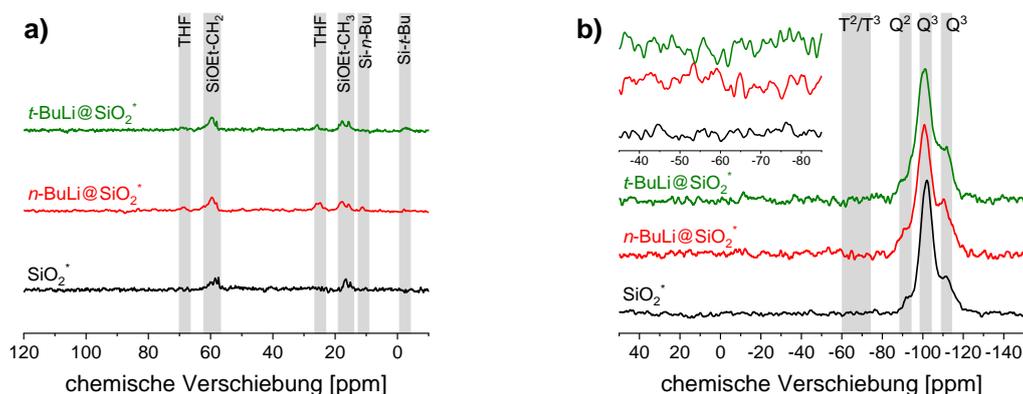


Abbildung 65: IR-Spektren von  $\text{SiO}_2^*$ -Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Schwingungen.

Analog zu den regulären Silica-Partikeln ist hier zunächst das Vorliegen von Lithiumcarbonat in den Pulvern ersichtlich, was sich in entsprechenden Schwingungsbanden um  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und  $870 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Ebenso ist die Reduzierung des Signals der Si-OH-Schwingung bei  $951 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, was wie zuvor diskutiert durch eine Deprotonierung der Silanolgruppen und anschließende Kondensation erklärt werden kann. Im Gegensatz zu regulären Silica-Partikeln wird die Signalintensität allerdings weniger stark verringert. Eine mögliche Erklärung dafür ist das Vorliegen von vergleichsweise mehr Silanolgruppen, was durch eine vollständige Hydrolyse aller Ethoxygruppen verursacht wird. So werden eine höhere Anzahl an Silanolgruppen sowie eine insgesamt protischere Partikeloberfläche erhalten<sup>[76]</sup>, welche die zugesetzten Alkyllithiumreagenzien protonieren kann.

Diese Theorie wird durch die Festkörper-NMR-Spektren in Abbildung 66 bestätigt.



Partikel	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub> *	8,40	63,60	28,00
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> *	12,95	54,89	32,15
<i>t</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> *	15,31	56,58	29,11

**Abbildung 66:** <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der T-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolutierung erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Hier ist in den <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren ersichtlich, dass sowohl bei der Verwendung von *n*-Butyllithium als auch bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium im Vergleich zu den zuvor untersuchten Partikeln keine bis eine nur sehr geringe Alkylierung der Partikeloberfläche eintritt. So erreichen die Signale lediglich geringe Intensitäten in Höhe der der Ethoxygruppen. Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum sind ebenso keine nachweisbaren T-Signale sichtbar, welche auf eine alkylierte Oberfläche hindeuten würden. Analog zu den Ergebnissen in den IR-Spektren fällt auch hier der Rückgang der Intensität des Q<sup>2</sup>-Signals kleiner aus als bei der Verwendung von regulären Silica-Partikeln, was erneut durch eine höhere Anzahl an deprotonierbarer Silanolgruppen erklärt werden kann. Tatsächlich weisen die Partikel gemäß den Ergebnissen der Dekonvolutierung nach den Lithierungsexperimenten sogar einen scheinbar höheren Peakflächenanteil an Q<sup>2</sup>-Gruppen auf. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die geringere Anzahl an Protonen an der Partikeloberfläche nach Deprotonierung durch die Lithiumbasen und folgende Kondensation der deprotonierten Silanolgruppen die Messung von CP-MAS-NMR-Spektren erschwert wird, da in diesen wie bereits erwähnt die Spinpolarisation von H-

Atomen übertragen wird. Das zeigt sich auch in dem schlechteren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Spektren. Die so erhaltenen Schultern der  $Q^2$ - und  $Q^4$ -Signale können somit schlechter durch Dekonvolution angepasst werden, was die Werte entsprechend moduliert.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind in Abbildung 67 gezeigt.

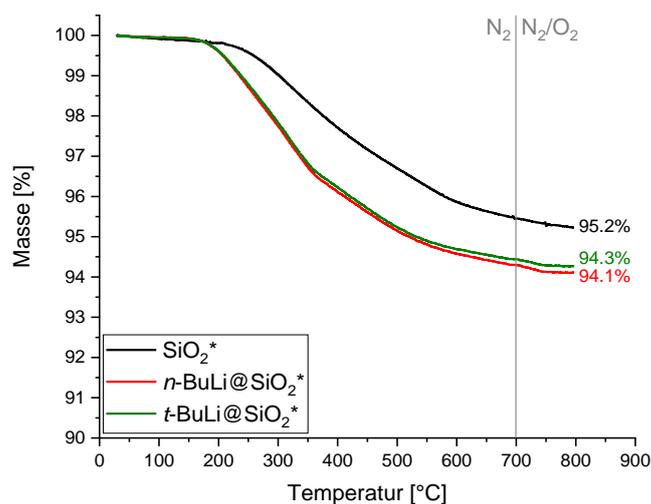


Abbildung 67: TGA-Massenverlustkurven von  $\text{SiO}_2^*$ -Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

In diesen zeigen die Kurven für beide Lithierungsreagenzien nahezu den gleichen Verlauf. Der Massenverlust setzt geringfügig früher als bei den Ausgangspartikeln ein, wobei der annähernd gleiche Massenverlust erreicht wird. Der Unterschied der Massenverluste im Vergleich zu den verwendeten  $\text{SiO}_2^*$ -Partikeln ist ebenfalls sehr gering, was erneut darauf hindeutet, dass keine Alkylierung stattgefunden hat.

Die entsprechenden Ergebnisse der CHN-Analyse sowie die erhaltenen unkorrigierten Massenverluste sind in Tabelle 10 aufgelistet. Dabei konnte durch XRD-Messungen (Anhang Abbildung A25) kein nachweisbarer Gehalt an Lithiumcarbonat bestimmt werden.

Es wurden für beide Lithierungsreagenzien ähnliche Kohlenstoffgehalte bestimmt, welche höher liegen als die der unbehandelten Partikel. Zusammen mit den niedrigeren Restmassen kann das durch das adsorbierte Lösungsmittel erklärt werden, welches ebenfalls in den CP-MAS-NMR-Spektren zu sehen ist. Somit können auch hier keine Anzeichen auf eine Alkylierung der Partikeloberfläche ermittelt werden.

**Tabelle 10: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
SiO <sub>2</sub> *	0,51	88,0	-
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> *	1,43	86,4	n.n.
<i>t</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> *	1,33	87,2	n.n.

Zusammenfassend zeigt sich, dass ethoxyfreie Partikel eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber Alkylolithiumbasen aufweisen als Standardpartikel. So kommt es durch die erhöhte Anzahl an Silanolgruppen vermehrt zu einer Protonierung der Lithiumbase, während andere Reaktionen wie eine Alkylierung nicht beobachtet werden. Dies kann als Hinweis darauf dienen, dass eine Alkylierung der Partikeloberfläche maßgeblich über die unkondensierten Ethoxygruppen der regulären Silica-Partikel auftritt. Die Lithiumcarbonatbildung ist in diesem Fall lediglich in den IR-Spektren sichtbar, was auf eine sehr geringe Menge hindeutet.

#### 4.4.3 Lithiierung von passivierten Silica-Nanopartikeln

Da bisherige Ergebnisse beweisen, dass Lithiumbasen mit der Oberfläche der Silicapartikel in ungewünschten Nebenreaktionen reagieren können, wurde als Nächstes passivierte Partikeloberflächen untersucht. Dazu wurden Silica-Partikel mit Trimethylsilylchlorid modifiziert, wodurch methylierte Partikeloberflächen erhalten werden<sup>[91]</sup>, welche eine geringere Reaktivität gegenüber den verwendeten Lithiumbasen aufweisen sollten.

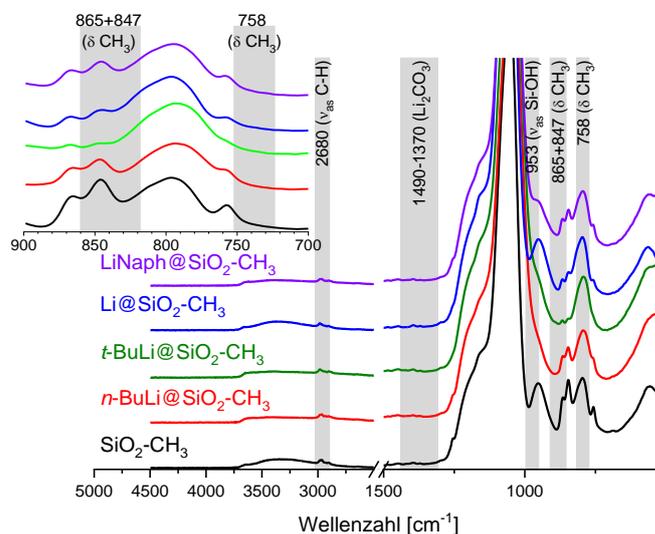
Die erhaltenen Infrarotspektren sind in Abbildung 68 gezeigt.

An diesen ist zu erkennen, dass *n*-Butyllithium trotz der Passivierung mit der Partikeloberfläche reagiert. Dies ist an der Verringerung des Signals der Si-OH-Schwingung bei 952 cm<sup>-1</sup> und an den zusätzlichen C-H-Signale bei 2900 cm<sup>-1</sup> ersichtlich.

Für *tert*-Butyllithium werden ähnliche Ergebnisse erhalten, jedoch treten die Veränderungen in geringerem Ausmaß auf als bei *n*-Butyllithium, was mit den Ergebnissen der regulären SiO<sub>2</sub>-Partikel im Einklang steht. In beiden Fällen sind dabei die Signale der methylierten Partikeloberfläche immer noch vorhanden.

Elementares Lithium und Lithiumnaphthalinid zeigen im FT-IR-Spektrum nahezu keine Änderungen zu den Ausgangspartikeln. So werden keine Anzeichen auf eine Interaktion der Partikeloberfläche mit den Lithiierungsreagenzien erhalten. Wie schon in den vorherigen Studien an

unfunktionalisierten Partikeln wird bei der Verwendung von elementarem Lithium die Intensität der Si-OH-Schwingung nicht verändert, was bedeutet, dass es den geringsten Einfluss auf die Partikeloberfläche zeigt. Analog zu bisherigen Ergebnissen kann dies auf den mangelnden Kontakt der Partikel mit Lithium im Reaktionsmedium zurückgeführt werden.

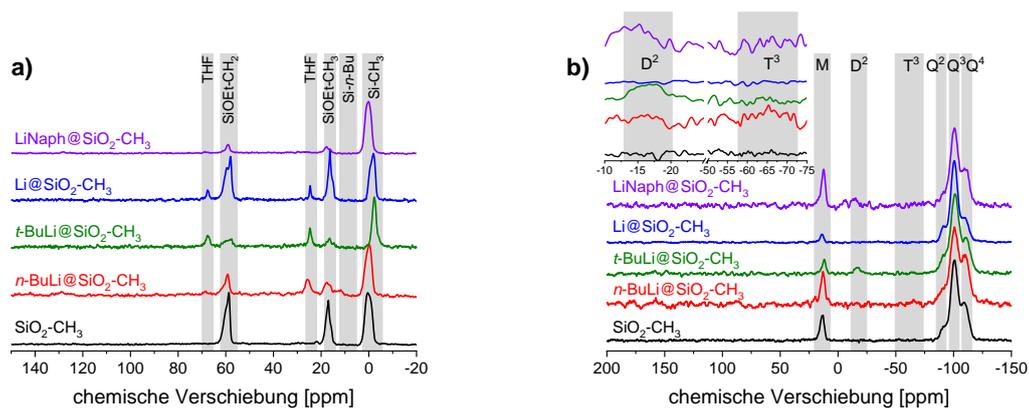


**Abbildung 68:** IR-Spektren von methylierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs CH<sub>3</sub>-Schwingungen.

Wie schon bei regulären Silica-Partikeln können auch hier Spuren von Lithiumcarbonat in den erhaltenen Pulvern anhand den entsprechenden Schwingungsbanden um 1400 cm<sup>-1</sup> festgestellt werden, was durch XRD-Messungen bestätigt wird (Anhang Abbildung A26). Ebenso scheinen die Signale der Si-CH<sub>3</sub>-Schwingung bei 865 cm<sup>-1</sup>, 847 cm<sup>-1</sup> und 758 cm<sup>-1</sup> in allen Fällen ebenfalls verändert zu werden.

Die entsprechenden CP-MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 69 dargestellt.

Für *n*-Butyllithium kann hier erneut ein nukleophiler Angriff des Butylanions an Siliciumatome der Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Analog zu den Ergebnissen auf unfunktionalisierten Silica-Partikeln erzeugen die angebondenen Butylgruppen ein T<sup>3</sup>-Signal im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum und die entsprechenden Signale im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum, während das Q<sup>2</sup>-Signal reduziert wird. Eine Erhöhung der relativen Peakflächen nach Dekonvolution erklärt sich analog zur bisherigen Argumentation durch die Verringerung der polarisierbaren H-Atome an der Partikeloberfläche.



Partikel	Anteil M [%]	Anteil D <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
SiO <sub>2</sub>	10,43	-	9,05	51,26	29,26
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	11,26	-	13,05	40,12	35,57
<i>t</i> -BuLi@ SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4,45	3,12	14,74	50,73	26,96
Li@ SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3,42	-	11,07	62,15	23,36
LiNaph@ SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	13,12	3,15	-	62,32	21,42

Abbildung 69: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von methylierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der T- und D-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

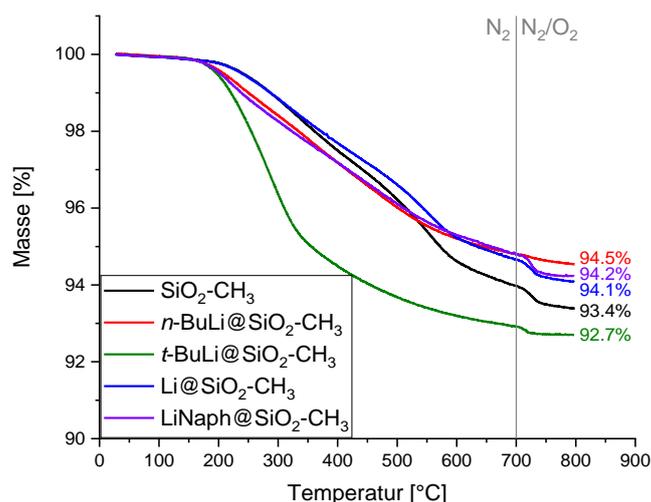
Eine Lithierung mit *tert*-Butyllithium zeigt trotz Passivierung der Oberfläche eine Deprotonierung der Silanolgruppen der Partikeloberfläche, was genau wie bei regulären Silica-Partikeln an der Reduzierung der Signale der Ethoxygruppen im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum und der Verringerung des Q<sup>2</sup>-Signals im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum ersichtlich ist. Zusätzlich weist das <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum ein D<sup>2</sup>-Signal auf, was im Allgemeinen durch zweifache Alkylsubstitution eines Siliciumatoms erklärt werden kann. Allerdings sind im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum keine Signale der *tert*-Butylgruppe zu erkennen, was im Widerspruch zu dieser Theorie steht. Ferner sollten der größere sterische Anspruch und die damit verbundene geringere Nukleophilie des *tert*-Butylanions eine zweifache Substitution unwahrscheinlich machen. Eine andere Erklärung könnte eine Demethylierung der Trimethylsilylgruppen unter Ausbildung eines Silylanions darstellen. Dieses kann dann an Luft weitere Kondensationsreaktionen durchführen. Eine weitere Möglichkeit stellt eine retro-Brook-Umlagerung<sup>[161]</sup> dar, jedoch sind

beide dieser Alternativen ebenso unwahrscheinlich. Somit wird zunächst von einer Zweifachsubstitution ausgegangen, während die Abwesenheit des *tert*-Butylsignals im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum durch ein geringes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erklärt wird.

Experimente mit elementarem Lithium zeigen wie auch schon zuvor keine Anzeichen auf eine Veränderung der Oberfläche, was auch für Lithiumnaphthalinid gilt.

In allen Fällen ist dabei eine Verringerung der Intensität der Signale der Ethoxygruppe ersichtlich, was insbesondere bei *tert*-Butyllithium und Lithiumnaphthalinid ins Auge fällt. Dieser Effekt tritt hier analog zu den Ergebnissen bei unfunktionalisierten Silica-Partikeln auf. Dennoch kann von einem schützenden Effekt der Passivierung auf die Partikeloberfläche ausgegangen werden, da alle Effekte in geringerem Maß auftreten als bei regulären  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.

In Abbildung 70 sind die erhaltenen Massenverlustkurven gezeigt.



**Abbildung 70: TGA-Massenverlustkurven von methylierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien.**

Ähnlich zu den zuvor erhaltenen Ergebnissen, zeigt sich auch hier wieder ein uneinheitlicher Verlauf der erhaltenen Massenverlustwerte, was erneut durch das Vorliegen von Lithiumcarbonat und die Komplexität der parallel ablaufenden Reaktionen an der Partikeloberfläche erklärt werden kann. Im Allgemeinen treten dabei jedoch nur sehr geringe Änderungen in der Restmasse auf, was ein Hinweis auf die nur gering veränderte Partikeloberfläche gibt. Im Fall von *tert*-Butyllithium ist hier die größte Veränderung der Kurvenform zu beobachten. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert eine verstärkte Kondensation der durch Abspaltung der Ethoxygruppen entstandenen Silanolgruppen.

Ein Vergleich mit den erhaltenen CHN-Daten und Lithiumcarbonatgehalten (Anhang Abbildung A29) ist in Tabelle 11 gegeben.

**Tabelle 11: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von methylierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3,69	87,1	-
<i>n</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1,23	88,2	4,25
<i>t</i> -BuLi@SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1,16	84,4	2,89
Li@SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1,8	87,4	n.n.
LiNaph@SiO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2,07	86,2	n.n.

Zusammen mit der veränderten Kurvenform weist *tert*-Butyllithium hier auch trotz des vorhandenen Lithiumcarbonats den geringsten Kohlenstoffgehalt auf, was eine Ablösung der Ethoxygruppen bestätigt.

Andere Lithiierungsreagenzien verhalten sich dabei ähnlich zueinander. So wird in allen Fällen ein weitaus geringerer Kohlenstoffgehalt und eine nur geringfügig veränderte Restmasse erhalten. Der geringere Kohlenstoffgehalt kann dabei im Allgemeinen durch die geringere Menge an adsorbiertem Lösemittel nach Lithiierung der Partikeloberfläche erklärt werden, da die zusätzlich kondensierten Silanolgruppen die Oberfläche zusätzlich passivieren. Eine andere Erklärung für eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts, das Ablösen von Trimethylsilylgruppen von der Partikeloberfläche, kann hierbei ausgeschlossen werden, da außer dem verringerten Kohlenstoffgehalt keine anderen Daten für diesen Effekt sprechen.

Somit kann zusammenfassend der Schluss gefasst werden, dass eine Passivierung der Partikeloberfläche positive Ergebnisse bezüglich der Reaktion der Partikeloberfläche mit Lithiierungsreagenzien liefert, allerdings werden diese dadurch nicht komplett unterbunden und treten in analoger Weise zu unfunktionalisierten Partikeln auf. Allerdings konnte keine Ablösung der gebundenen Trimethylsilylgruppen beobachtet werden, was ebenso ein positives Ergebnis darstellt.

#### 4.4.4 Lithiierung von Bromopropyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln

Als Nächstes wurden mit Bromopropylsilanen modifizierte Partikel untersucht.

Für die hier durchgeführten Lithiierungsexperimente wurde eine Suspension der halogenierten Partikel in THF (25 g/l) mit der entsprechenden Lithiierungsreagenz versetzt (3 mmol/g) und

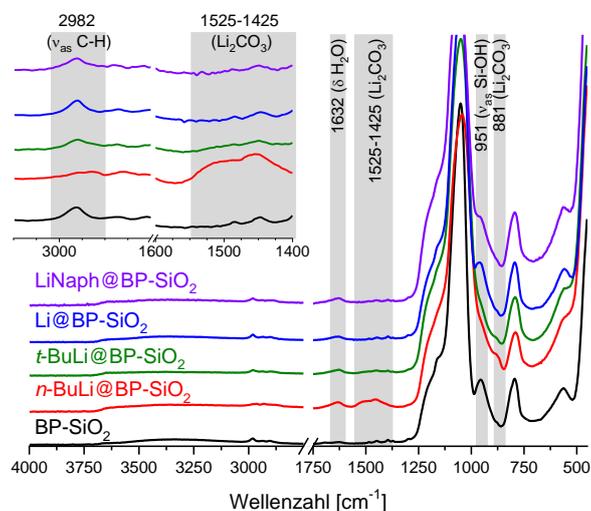
für eine Stunde bei entsprechenden Temperaturen gerührt (0 °C für *n*-Butyllithium, -75 °C für *tert*-Butyllithium und Raumtemperatur für Lithium und Lithiumnaphthalinid). Bei abgeschätzten Oberflächenbelegungen von 1,3 mmol/g (BPTMS) und 1,7 mmol/g (BPTCS) gemäß 4.3.2 ergibt sich daraus ein Überschuss des Lithierungsreagenzes von ungefähr 2:1 gegenüber der Halogenfunktionalisierung, was einen Überschuss darstellt.

Diese Partikel sollten dazu in der Lage sein, den gewünschten Lithium-Halogen-Austausch an der Partikeloberfläche durchzuführen. Dabei wird das Halogenatom durch Lithium substituiert. Eliminiert wird dabei im Fall von elementarem Lithium das entsprechende Lithiumhalogenid oder im Fall von Alkyllithiumverbindungen die entsprechende Halogenverbindung<sup>[85,87]</sup>. In beiden Fällen wird dabei ein Alkyllithiumreagenz an der Oberfläche gebildet, welches im Allgemeinen als ein mit einem Lithiumkation koordinierten Carbanion beschrieben werden kann. Diese sollen in weiteren Versuchen eine anionische Polymerisation initiieren, weshalb an dieser Stelle untersucht wird, ob trotz der zuvor festgestellten Nebenreaktionen mit der Partikeloberfläche ein solcher Metall-Halogen-Austausch möglich ist.

Als Erweiterung zu Abbildung 10 sind alle möglichen ablaufenden Reaktionen bei der Verwendung von Partikeln mit halogenhaltiger Oberflächenmodifizierung in Abbildung 71 dargestellt. Dabei ist eine Alkylierung an verschiedenen Positionen der Silica-Oberfläche sowie eine Deprotonierung der Silanolgruppen als Nebenreaktion denkbar. Ebenso aufgeführt ist die gewünschte Lithierung der Haloalkylgruppe.



Signale der Si-OH-Schwingung sowie eine geringere Veränderung der C-H-Signale im Vergleich zu *n*-Butyllithium erzeugt.

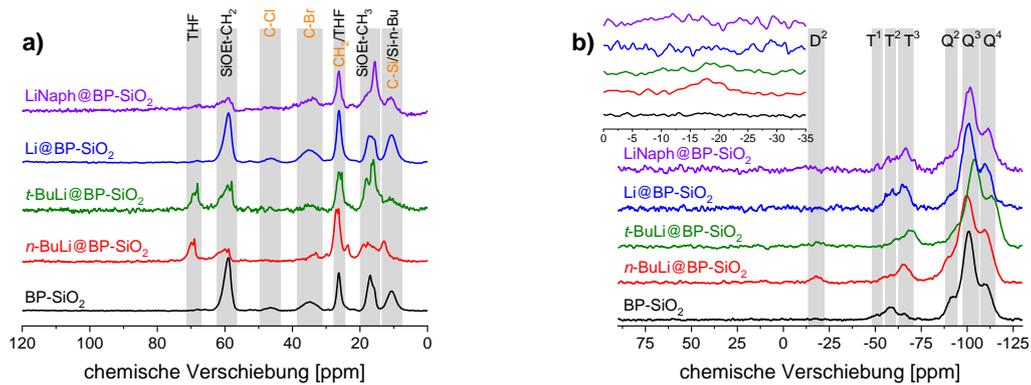


**Abbildung 72:** IR-Spektren von Bromopropyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der C-H- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schwingungen.

Die Spektren der Lithierungen mit elementarem Lithium und Lithiumnaphthalinid zeigen erneute nahezu keine Veränderung zu dem der Ausgangspartikel, was durch die zuvor beschriebene geringere Reaktivität zu erklären ist.

Insgesamt wird auch das Vorliegen von Lithiumcarbonat zusammen mit den Partikeln bestätigt, was an den entsprechenden Signalen um 1475 cm<sup>-1</sup> und in den entsprechenden XRD-Messungen (Anhang Abbildung A26) ersichtlich ist. Da bei dieser Partikelart in den FTI-IR-Spektren kein klares Signal für die enthaltene C-Br-Bindung vorhanden ist, kann aus diesen Spektren kein Rückschluss über den potenziellen Lithium-Halogen-Austausch gewonnen werden. Eine Bestimmung des Bromgehalts der Partikel über ICP-MS-Messungen vor und nach der Lithierung schlug aufgrund der geringen Löslichkeit der lithiierten Partikel im wässrigen Medium fehl.

Folglich sind in Abbildung 73 die entsprechenden CP-MAS-NMR-Spektren der Partikel dargestellt, an denen eine Untersuchung des Lithium-Halogen-Austauschs erfolgen soll.



Partikel	Anteil						
	D <sup>2</sup> [%]	T <sup>1</sup> [%]	T <sup>2</sup> [%]	T <sup>3</sup> [%]	Q <sup>2</sup> [%]	Q <sup>3</sup> [%]	Q <sup>4</sup> [%]
BP-SiO <sub>2</sub>	-	6,46	3,03	2,12	13,53	50,85	24,01
<i>n</i> -BuLi@BP-SiO <sub>2</sub>	2,33	-	2,74	8,78	25,79	31,68	28,68
<i>t</i> -BuLi@BP-SiO <sub>2</sub>	2,53	-	2,60	9,19	-	67,30	18,37
Li@BP-SiO <sub>2</sub>	-	-	8,64	10,56	6,30	49,08	25,42
LiNaph@BP-SiO <sub>2</sub>	-	-	5,38	11,04	11,83	46,52	25,24

Abbildung 73: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von Bromopropyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der D-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

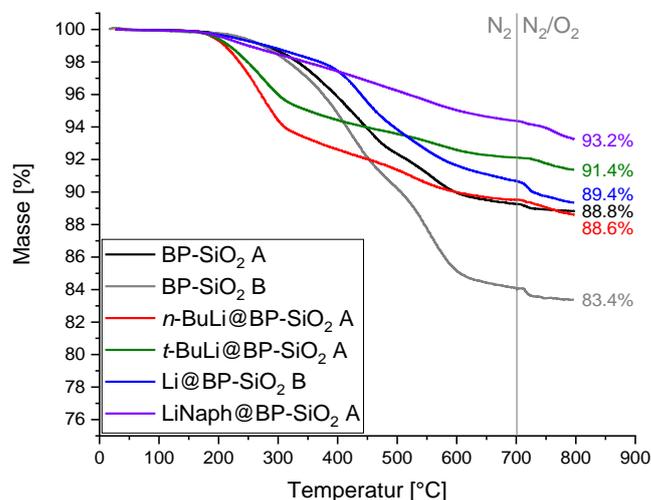
Zunächst zeigen diese im Fall von *n*-Butyllithium die bereits bekannte Alkylierung der Partikeloberfläche, wobei die bereits auf der Oberfläche vorliegende Bromopropylfunktionalisierung unbeeinflusst bleibt. Jedoch zeigt sich ein Angriff des Butylanions an das Siliciumatom des Funktionalisierungsreagenzes, was an den zusätzlichen T<sup>3</sup>- und D-Signalen im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum ersichtlich ist. Zusätzlich sind die Signale der Haloalkylgruppe im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum nach der Lithiierung nahezu unverändert vorhanden, was darauf hindeutet, dass der geplante Lithium-Halogen austausch bestenfalls teilweise stattgefunden hat. Ein möglicher Grund dafür liegt in der hohen Nukleophilie des verwendeten primären Alkylolithiumreagenzes, was sich gleichzeitig in einer geringen Reaktivität bezüglich eines Lithium-Halogen-Austauschs äußert. Primäre Alkylolithiumreagenzien bilden dabei mit primären Haloalkylverbindungen stabile Gleichgewichtsreaktionen, was eine geringe Selektivität verursacht<sup>[87]</sup>.

Durch einen Wechsel zu *tert*-Butyllithium verschiebt sich dieses Gleichgewicht in Richtung der stabileren primären Alkyllithiumverbindung, was die Reaktivität für einen Lithium-Halogen-Austausch erhöht. In diesem Fall werden nur sehr schwache D<sup>2</sup>-Signale erhalten, während das C-Br-Signal im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum sehr stark verringert wird, was auf einen erfolgreichen Lithium-Halogen-Austausch auf der Partikeloberfläche hindeutet. Das gebildete Alkyllithiumreagenz wird dabei während der Aufarbeitung der Partikel in das entsprechende Alkan überführt, was sich im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum durch zusätzliche Signale im C-H-Bereich äußert.

Elementares Lithium zeigt ebenso wie Lithiumnaphthalinid wie schon in den vorherigen Experimenten keine merkliche Veränderung im Vergleich zum Ausgangspartikel, was sich in nahezu identischen NMR-Spektren zeigt.

Im Allgemeinen ist erneut ersichtlich, dass *tert*-Butyllithium und Lithiumnaphthalinid dabei die stärkste Reduktion der Signale der Ethoxygruppen herbeiführen, was im Einklang mit bisher erhaltenen Ergebnissen und den Ergebnissen der Dekonvolution steht.

In Abbildung 74 sind die erhaltenen Massenverlustkurven der thermogravimetrischen Analyse gezeigt.



**Abbildung 74: TGA-Massenverlustkurven von Bromopropyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien.**

Diese zeigen im Vergleich zu den jeweils verwendeten Ausgangspartikeln einen geringeren Massenverlust und stark veränderte Kurvenformen für alle Lithiierungen. Beides kann durch

die verschiedenen Reaktionen erklärt werden, die an der Partikeloberfläche ablaufen. Zum einen kommt es teilweise zum Lithium-Halogen-Austausch, zum anderen kann die Partikeloberfläche alkyliert werden. Genaueres wird in Verbindung mit den erhaltenen Kohlenstoffgehalten aus der CHN-Analyse und den Lithiumcarbonatgehalten (Anhang Abbildung A30) in Tabelle 12 diskutiert.

**Tabelle 12: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von Bromopropylmodifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
BP-SiO <sub>2</sub> A	6,29	84,6	-
BP-SiO <sub>2</sub> B	7,5	AK004	-
<i>n</i> -BuLi@BP-SiO <sub>2</sub> A	3,44	81,5	5,23
<i>t</i> -BuLi@BP-SiO <sub>2</sub> A	1,57	84,3	3,54
Li@BP-SiO <sub>2</sub> B	4,94	84,7	n.n.
LiNaph@BP-SiO <sub>2</sub> A	1,45	86,3	n.n.

Hier zeigt sich analog zur höheren Restmasse auch ein reduzierter Kohlenstoffgehalt für alle durchgeführten Lithiierungsexperimente.

Im Fall von *n*-Butyllithium kann dies durch eine Butylierung der Partikeloberfläche mit gleichzeitiger teilweiser Substitution des Halogenatoms erklärt werden, was durch die Ergebnisse der vorherigen Messmethoden unterstützt wird. Durch die geringere Masse der Butylketten im Vergleich zu Brom werden dabei höhere Restmassen erhalten, gleichzeitig sorgt die Eliminierung des Bromatoms für einen vergleichsweise höheren relativen Kohlenstoffgehalt. Durch die Entfernung von Ethoxygruppen wird dieser wieder gesenkt, was eine Erklärung für die hier erhaltenen Ergebnisse darstellt.

Für *tert*-Butyllithium wird der geringste Kohlenstoffgehalt ermittelt, was ebenfalls durch die Entfernung von Ethoxygruppen erklärt werden kann. Lithium und Lithiumnaphthalinid zeigen auch hier erneut die geringsten Unterschiede zu den Ausgangspartikeln.

Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass es sowohl bei *n*-Butyllithium als auch bei *tert*-Butyllithium parallel zur Alkylierung der Oberfläche und zum Entfernen der Ethoxygruppen auch zu einem teilweisen Lithium-Halogen austausch kommt. Dieser ist insbesondere bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium durch die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts bevorzugt.

#### 4.4.5 Lithiierung von Bromophenylbutyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln

Bisher konnte gezeigt werden, dass parallel zu Reaktionen mit der Partikeloberfläche ein teilweiser Lithium-Halogen-Austausch stattfindet. Um die Reaktivität der Partikel für einen erfolgreichen Lithiierung zu verbessern, wurden phenylhaltige Funktionalisierungsreagenzien gewählt. Diese enthalten ein Halogenatom in Benzylstellung, wodurch nach Lithiierung ein mesomeriestabilisiertes benzylisches Carbanion entsteht<sup>[162–164]</sup>. Durch die besondere Stabilität der gebildeten Benzyllithiumverbindung wird das Gleichgewicht des Lithium-Halogen-Austauschs auf die gewünschte Seite verschoben. Gleichzeitig sollen die bisher diskutierten Nebenreaktionen der Lithiierungsreagenzien mit der Partikeloberfläche so zurückgedrängt werden.

Untersucht wurden Silica-Partikel, welche mit BPBTMS funktionalisiert wurden. Als Lithiierungsreagenzien wurden *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium und elementares Lithium gewählt. Lithiumnaphthalinid wurde aufgrund seiner stark reduktiven und ansonsten unreaktiven Eigenschaften nicht mehr als potenzielles Lithiierungsreagenz untersucht.

Analog zu den bisherigen Experimenten wurde dabei eine Suspension der Partikel in THF (25 g/l) mit einem Überschuss des Lithiierungsreagenz (3 mmol/g) versetzt und für eine Stunde bei geeigneten Temperaturen (0 °C für *n*-Butyllithium, -75 °C für *tert*-Butyllithium und Raumtemperatur für Lithium) gerührt. Aus der zuvor in 4.3.3 ermittelten Oberflächenbelegung von 0,73 mmol/g ergibt sich ein Überschuss des Lithiierungsreagenzes von ungefähr 4:1.

Die aus diesen Experimenten erhaltenen FT-IR-Spektren sind in Abbildung 75 dargestellt.

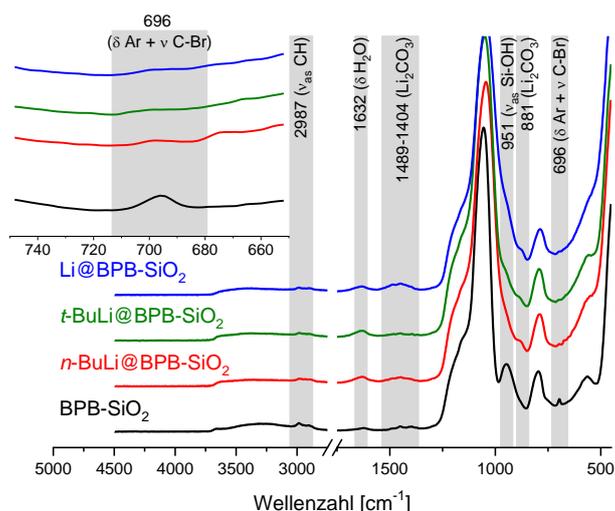


Abbildung 75: IR-Spektren von Bromophenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der Aromatenschwingungen.

An diesen und den Ergebnissen der XRD-Analyse (Anhang Abbildung A26) ist zunächst ersichtlich, dass vor allem bei Verwendung von elementarem Lithium ein großer Anteil an Lithiumcarbonat in den erhaltenen Pulvern zu finden ist, was die hohe Intensität der entsprechenden Signale erklärt. Ebenso wird in allen Fällen wie schon bei vorherigen Experimenten die Intensität des Signals der Si-OH-Schwingung bei  $951\text{ cm}^{-1}$  stark reduziert, was durch die Deprotonierung und Umstrukturierung der Oberfläche zu erklären ist. Interessant ist in diesem Fall, dass die Intensität des Signals bei  $696\text{ cm}^{-1}$ , das der Aromatenschwingung zugeordnet werden kann, stark reduziert wird. Dies kann durch den Verlust des aromatischen Systems durch einen erfolgreichen Lithium-Halogen austausch erklärt werden. Bei diesem wird die negative Ladung über das aromatische System mesomeriestabilisiert, wobei verschiedene Isomere im Gleichgewicht miteinander vorliegen, die in Abbildung 76 skizziert sind.

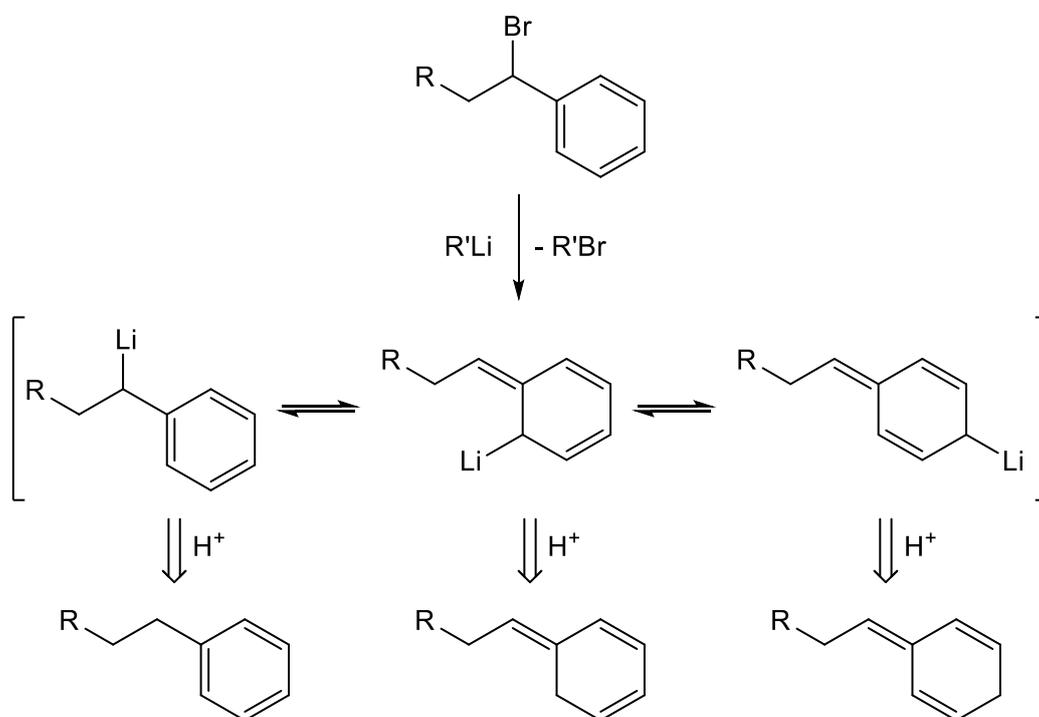
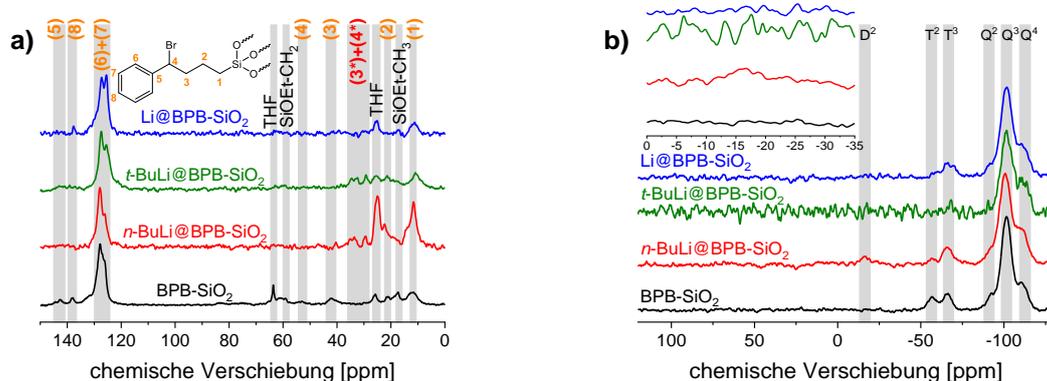


Abbildung 76: Schematische Darstellung der Ausbildung verschiedener Isomere bei der Lithiierung von benzylicen Halogenverbindungen.

Nach der protischen Aufarbeitung der Partikelsuspension und somit der Protonierung der Carbanionen können so verschiedene Strukturen erhalten werden, welche teilweise kein aromatisches System mehr aufweisen. Das führt zu einer geringeren Menge an Aromaten auf den Partikeln und somit zu einer geringeren Intensität der Schwingung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein erfolgreicher Lithium-Halogen-Austausch auf diesen Partikeln stattgefunden hat.

Die Veränderung des aromatischen Systems der Phenylbutylgruppe ist ebenso an den aufgenommen CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 77 ersichtlich.



Partikel	Anteil D <sup>2</sup>	Anteil T <sup>2</sup>	Anteil T <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>2</sup>	Anteil Q <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>4</sup>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
BPB-SiO <sub>2</sub>	-	7,36	8,65	9,27	56,82	17,89
<i>n</i> -BuLi@BPB-SiO <sub>2</sub>	5,19	1,84	10,00	10,83	46,48	25,65
<i>t</i> -BuLi@BPB-SiO <sub>2</sub>	-	-	2,40	-	74,02	23,58
Li@BPB-SiO <sub>2</sub>	-	1,25	10,68	19,08	43,26	25,72

Abbildung 77: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von Bromphenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der D-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt sich, dass in allen Fällen die Signale der C-Atome im Aromaten verändert werden. So verändern sich die Intensitäten und es kommt zu kleineren Verschiebungen der Peaks, was sich in Schultern und Verbreiterungen äußert. Dies kann auf die verschiedenen Produkte nach Lithierung zurückgeführt werden, die alle <sup>13</sup>C-Signale in einem ähnlichen Bereich aufweisen. Ebenso zeigt sich, dass das Signal des benzylichen C-Atoms (C<sub>4</sub>) an Intensität verliert und stattdessen neue Signale im Hochfeldbereich (C<sub>3</sub>\*+C<sub>4</sub>\*) auftreten, die einer protonierten Verbindung zugeordnet werden können.

Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum dagegen zeigen sich die bekannten Veränderungen. So wird das Q<sup>2</sup>-Signal durch die Veränderung der Oberfläche reduziert, während die T-Signale des Funktionalisierungsreagenz erhalten bleiben. Lediglich bei Verwendung von *n*-Butyllithium wird ein zusätzliches D<sup>2</sup>-Signal erhalten, was auf eine zusätzliche Alkylierung der Partikel zur

gewünschten Reaktion hindeutet. In den Daten der Dekonvolutierung zeigt sich die gewohnte Modulation der Q-Signale.

Die entsprechenden Massenverlustkurven einer thermischen Analyse sind in Abbildung 78 gezeigt

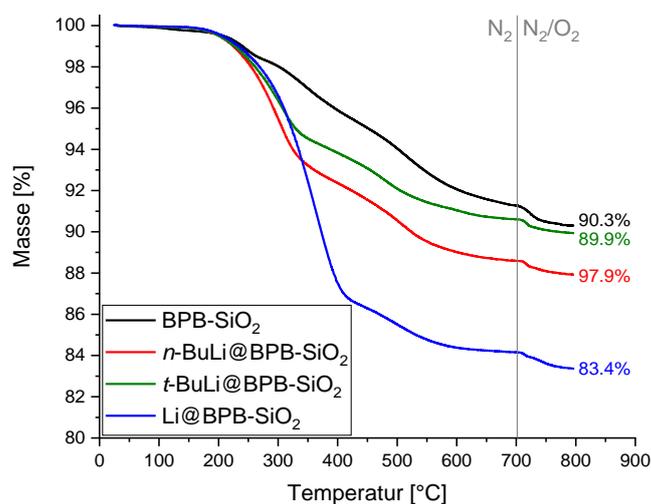


Abbildung 78: TGA-Massenverlustkurven von Bromophenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

Hier werden in allen Fällen geringere Restmassen gefunden als bei den verwendeten Ausgangspartikeln, was zunächst widersprüchlich erscheint. Durch einen erfolgreichen Lithium-Halogen-Austausch mit anschließender Protonierung wird das im Molekül vorliegende Bromatom durch Wasserstoff substituiert, was zu einer geringeren molaren Masse der organischen Funktionalisierung des Partikels führt. Dadurch sollte bei thermischer Behandlung ein geringerer Massenverlust und somit eine höhere Restmasse erreicht werden.

Im Fall von *n*-Butyllithium kann die geringere Restmasse durch die bekannte Alkylierung der Partikeloberfläche erklärt werden.

Für *tert*-Butyllithium wird nahezu keine Änderung der Restmasse festgestellt, was unter Berücksichtigung der in vorherigen Versuchen erwähnten komplexen Oberflächenchemie eher der Erwartung entspricht.

Bei der Verwendung von elementarem Lithium dagegen wird ein drastisch erhöhter Massenverlust ermittelt. Dieser kann durch die höhere Menge an Lithiumcarbonat erklärt werden, welches sich während der thermischen Analyse zersetzt und so für einen starken Massenverlust sorgen kann.

Der ermittelte hohe Gehalt an Lithiumcarbonat dieser Probe (Anhang Abbildung A31) ist zusammen mit den erhaltenen Kohlenstoffgehalten in Tabelle 13 festgehalten.

**Tabelle 13: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von Bromophenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
BPB-SiO <sub>2</sub>	3,89	84,8	-
<i>n</i> -BuLi@BPB-SiO <sub>2</sub>	6,71	81,1	-
<i>t</i> -BuLi@BPB-SiO <sub>2</sub>	7,2	82,9	-
Li@BPB-SiO <sub>2</sub>	7,02	77,5	21,60

Die Messung des Lithiumcarbonatgehalts über röntgenographische Messungen beweist hier den sehr hohen Anteil bei der Verwendung von elementarem Lithium. Ferner weisen alle Partikel einen drastisch höheren Kohlenstoffgehalt als die Ausgangspartikel auf. Dies ist mit der bisher vermuteten Substitution des Bromatoms zu erklären, da dadurch der relative Massenanteil von Kohlenstoff im Molekül und am Gesamtpartikel steigt. Die unkorrigierten Massenverluste weisen dabei denselben Trend auf wie die korrigierten Massen.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verwendung phenylhaltiger Reagenzien die gewünschte Austauschreaktion an der Oberfläche für alle Lithiierungsreagenzien verbessert werden kann.

#### **4.4.6 Lithiierung von Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln**

Im Vergleich zur bisher untersuchten Modifizierung mit BPBTMS wurden ebenfalls Partikel, die mit dem *para*-substituierten Reagenz CMPTMS und BMPTMS funktionalisiert sind, untersucht. Der Vorteil dieser liegt in der besseren Erreichbarkeit des Halogenatoms, da dieses durch die *para*-Position am Phenylring eine größere Entfernung zur Partikeloberfläche und eine geringere sterische Hinderung aufweist, als das zuvor verwendete BPBTMS, bei dem das Halogenatom in der Mitte der Kohlenstoffkette vorliegt. Durch die bessere Erreichbarkeit wird erneut eine erhöhte Reaktivität und eine Verschiebung des Gleichgewichts der Lithiierungsreaktion angestrebt.

Untersucht wurden dabei sowohl reguläre als auch ethoxyfreie Silica-Partikel, um die Möglichkeit der Nebenreaktionen noch weiter zurück zu drängen. Als Lithiierungsreagenzien dienten dabei lediglich *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium, da elementares Lithium in vorherigen Experimenten keine nennenswerten Ergebnisse lieferte.

#### 4.4.6.1 Reguläre Silica-Nanopartikel

Im Fall von regulären, ethoxyhaltigen Silica-Partikeln wurden sowohl Partikel mit CMPTES- als auch mit BMPTMS-Funktionalisierung untersucht. Für beide wurde dabei eine Lithiierung mit *n*-Butyllithium gewählt.

Wie schon zuvor beschrieben, wurde dabei eine Suspension der Partikel in THF (25 g/l) mit einem Überschuss des Lithiierungsreagenz (3 mmol/g) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Aus der zuvor in 4.3.4.1 ermittelten Oberflächenbelegung von rund 0,70 mmol/g ergibt sich ein Überschuss des Lithiierungsreagenzes von ungefähr 4:1.

Die erhaltenen FT-IR-Spektren sind in Abbildung 79 dargestellt.

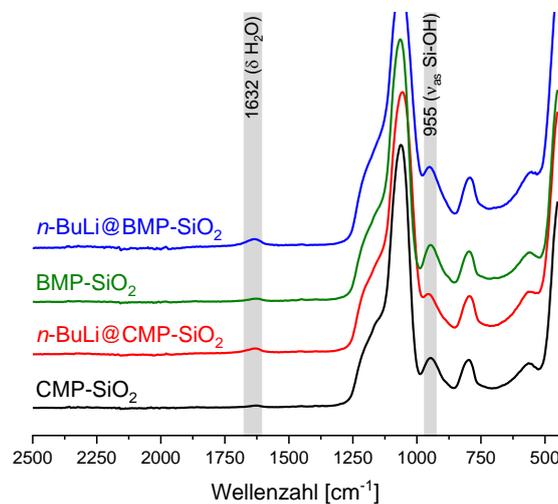
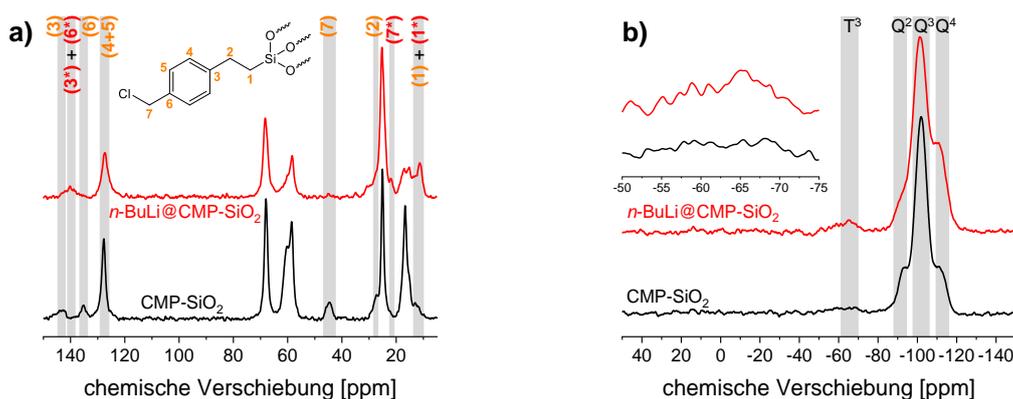


Abbildung 79: IR-Spektren von Halomethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien.

Im Gegensatz zu bisher durchgeführten Experimenten sind hier erstmals keine Spuren von Lithiumcarbonat in den XRD-Diffraktogrammen (Anhang Abbildung A26) der untersuchten Pulver ersichtlich. Ferner zeigen sich die üblichen Ergebnisse, wobei die Bande der Si-OH-Schwingung bei 955 cm<sup>-1</sup> an Intensität verliert, was hier ebenfalls durch die Deprotonierung und Umstrukturierung der Oberfläche erklärt werden kann. Ebenso wird ein höherer Wasseranteil nach Lithiierung erhalten, der durch die zusätzliche Anlagerung von Wasser durch die aus den geminalen Silanolgruppen gebildeten vicinalen Silanolgruppen erklärt werden kann. Wie bereits bei Partikeln mit Bromopropylfunktionalisierung ist bei beiden Ausgangspartikeln

keine spezifische Schwingungsbande der Kohlenstoff-Halogenbindung oder der Aromaten-schwingung ersichtlich, weshalb anhand der IR-Spektren keine genaueren Aussagen getroffen werden können.

Für eine genauere Untersuchung werden dazu die erhaltenen CP-MAS-NMR-Spektren in Ab-bildung 80 zu Rate gezogen. Dabei sind hier exemplarisch lediglich die Spektren der Lithiierung der Partikel mit CMPTES-Funktionalisierung gezeigt.



Partikel	Anteil T <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>2</sup> [%]	Anteil Q <sup>3</sup> [%]	Anteil Q <sup>4</sup> [%]
CMP-SiO <sub>2</sub>	5,81	13,56	64,46	16,17
<i>n</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub>	5,16	11,57	54,02	29,26

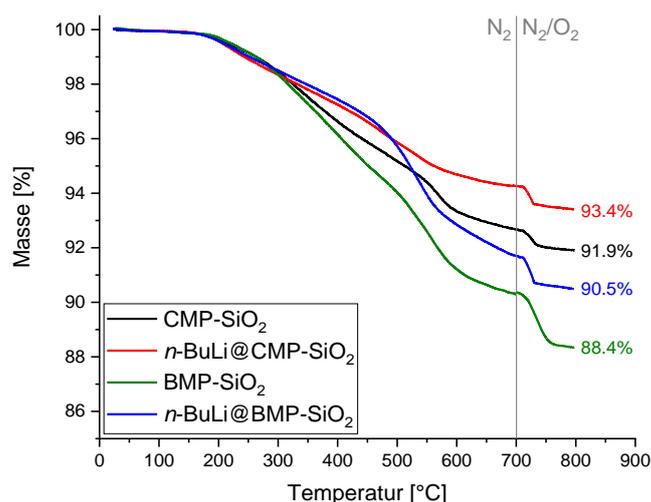
**Abbildung 80:** <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit *n*-Butyllithium mit Vergrößerung des Bereichs der T-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peak-flächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum ist dabei zunächst ersichtlich, dass sich das Signal des Kohlenstoffatoms in Benzylposition (7) ins Hochfeld verschiebt (7\*), was auf einen erfolgreichen und nahezu kompletten Lithium-Halogen-Austausch hindeutet. Durch den Austausch von Chlor zu Wasserstoff bei Lithiierung mit anschließender protischer Aufarbeitung wird die Chlorobenzylgruppe in eine Tolygruppe überführt, welche drastisch veränderte Peakpositionen aufweist. So verändern sich auch die NMR-Signale im Aromatenbereich (3+6), was einen weiteren Beweis für eine erfolgreiche Lithiierung liefert. Eine Verbreiterung des Signals der Kohlenstoffatome in *ortho*- und *meta*-Position deutet darauf hin, dass auch hier diverse, durch die Me-

somerie des gebildeten Carbanions entstanden, Nebenprodukte erhalten werden, die allerdings nur einen geringen Anteil ausmachen. Dieser Vorgang kann analog zum im vorherigen Kapitel (4.4.5) beschriebenen Befund angesehen werden.

Im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum sind dahingegen nur geringe Änderungen ersichtlich. Wie schon mehrfach diskutiert führt eine Umstrukturierung der Oberfläche zur Verringerung der Intensität des  $\text{Q}^2$ -Signals, während ein leicht verstärktes  $\text{T}^3$ -Signal durch eine parallel zur Lithiierung stattgefundene Alkylierung der Partikeloberfläche erklärt werden kann. In den Daten der Dekonvolutierung zeigt sich der bisher bestehende Trend, wodurch sich durch eine Deprotonierung der Partikeloberfläche geringere modulierte  $\text{Q}^2$ - und  $\text{Q}^3$ -Peakflächen ergeben.

In Abbildung 81 sind die erhaltenen Massenverlustkurven der thermogravimetrischen Analyse dargestellt.



**Abbildung 81: TGA-Massenverlustkurven von Halomethylphenethyl-modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.**

Hier zeigen sich bei beiden untersuchten Partikelarten höhere Restmassen und somit geringere Massenverluste nach Lithiierung. Der Hauptgrund dafür liegt dabei in der erfolgreich durchgeführten Dehalogenierung des an der Oberfläche gebundenen Moleküls. Die geringere molare Masse des Moleküls verbunden mit der konstant gebliebenen Oberflächenbelegung führt zu einem geringeren Gewichtsanteil der organischen Funktionalisierung, welche in der TGA hauptsächlich für den Gewichtsverlust verantwortlich ist. Ähnliches ist auch an der leicht veränderten Kurvenform ersichtlich, was ebenfalls durch das Fehlen des Halogenatoms erklärt werden kann. Der Austausch des Halogenatoms zu Wasserstoff führt dabei zu einer thermisch

stabileren Verbindung, die erst bei späteren Temperaturen eine Zersetzung zeigt. Die zusätzliche Alkylierung führt dabei theoretisch zu einem höheren Massenverlust, der hier allerdings nicht bemerkt wird. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese im Verhältnis zum Metall-Halogen-Austausch weniger bevorzugt stattfindet, was auch die kaum vorhandenen Signale der Butylgruppe im Festkörper-NMR-Spektrum erklärt.

Zum Vergleich sind die erhaltenen Kohlenstoffgehalte zusammen mit den unkorrigierten Restmassen in Tabelle 14 aufgelistet. Eine Untersuchung der Partikel auf Lithiumcarbonat mittels XRD-Messungen lieferte dabei keine detektierbaren Mengen.

**Tabelle 14: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von Halomethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
CMP-SiO <sub>2</sub>	4,13	86,2	-
<i>n</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub>	5,19	86,0	n.n.
BMP-SiO <sub>2</sub>	5,98	83,0	-
<i>n</i> -BuLi@BMP-SiO <sub>2</sub>	10,05	83,4	n.n.

Bei den verwendeten CMP-funktionalisierten Partikeln wurde dabei ein leicht erhöhter Kohlenstoffgehalt ermittelt. Der erhöhte Kohlenstoffgehalt kann analog zu den Ergebnissen der BPB-Funktionalisierung im vorherigen Kapitel durch die Dehalogenierung erklärt werden, die den relativen Anteil an Kohlenstoff erhöht. Derselbe Effekt tritt bei den bromhaltigen Partikeln auf, hier jedoch durch den Austausch des wesentlich schwereren Bromatoms in stärkerem Ausmaß.

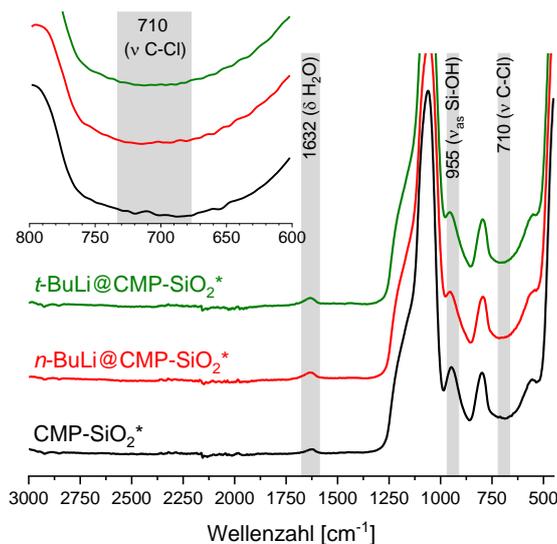
Die gleichbleibenden unkorrigierten Massenverluste können dabei in beiden Fällen durch Einflüsse des adsorbierten Lösemittels und Wasser erklärt werden, was im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen der FT-IR-Analyse steht.

#### **4.4.6.2 Ethoxyfreie Silica-Nanopartikel**

Zur Untersuchung von ethoxyfreien Partikeln wurde eine Funktionalisierung mit CMPTMS gewählt, welche zuvor beschrieben wurde. Beim verwendeten Funktionalisierungsreagenz handelte es sich dabei um ein Isomeregemisch der *meta*- und *para*-substituierten Verbindung. Es wurden Lithiierungsexperimente mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium durchgeführt.

Analog zu vorherigen Experimenten wurde dabei eine Suspension der Partikel in THF (25 g/l) mit einem Überschuss des Lithierungsreagenz (3 mmol/g) versetzt und für eine Stunde bei passenden Temperaturen (0 °C für *n*-Butyllithium, -75 °C für *tert*-Butyllithium) gerührt. Aus der zuvor in 4.3.4.2 ermittelten Oberflächenbelegung von rund 1,00 mmol/g ergibt sich ein Überschuss des Lithierungsreagenzes zur Halogenfunktionalisierung von 3:1.

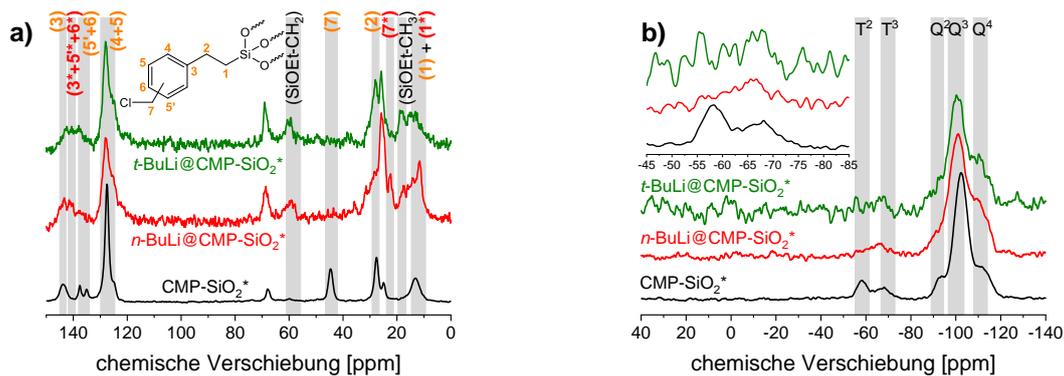
Die daraus erhaltenen FT-IR-Spektren sind in Abbildung 82 gezeigt.



**Abbildung 82: IR-Spektren von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der Halogenschwingungen.**

Analog zu vorherigen Ergebnissen sind hier und in den Pulverdiffraktogrammen (Anhang Abbildung A27) keine Signale von Lithiumcarbonat ersichtlich. Neben den bekannten Veränderungen, die bereits bei der Untersuchung von regulären Silicapartikeln beschrieben wurden, fällt hier lediglich das Signal der C-Cl-Bindung bei 710 cm<sup>-1</sup> auf, welches im selben Bereich wie die Aromatschwingung liegt. Dieses kann durch seine geringe Intensität an dieser Stelle aber nicht zu Auswertezwecken genutzt werden.

Zur genaueren Untersuchung sind daher CP-MAS-NMR-Spektren, welche in Abbildung 83 dargestellt sind, notwendig.



Partikel	Anteil T <sup>2</sup>	Anteil T <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>2</sup>	Anteil Q <sup>3</sup>	Anteil Q <sup>4</sup>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
CMP-SiO <sub>2</sub> *	6,72	6,54	8,89	58,62	19,23
<i>n</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub> *	-	8,32	15,70	44,28	31,70
<i>t</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub> *	-	2,77	12,74	47,86	36,63

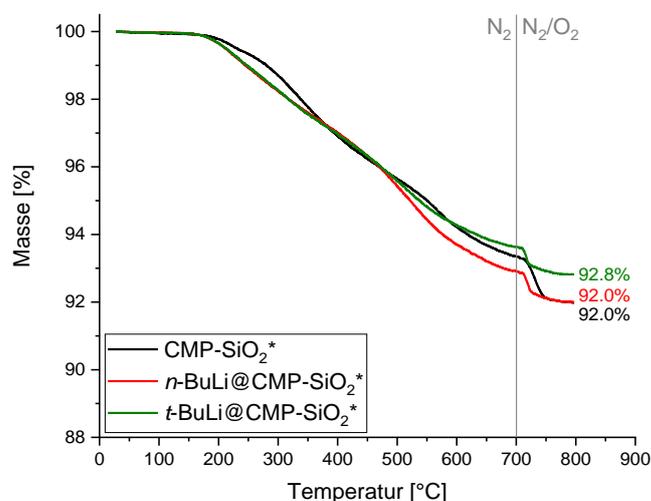
Abbildung 83: <sup>13</sup>C- (a) und <sup>29</sup>Si- (b) CP-MAS-NMR-Spektren von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien mit Vergrößerung des Bereichs der T-Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum. Darunter die aus der Dekonvolution erhaltenen relativen Peakflächenanteile der einzelnen Signale im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR Spektrum.

Bei der Verwendung von beiden Lithierungsreagenzien sind dabei im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum ähnliche Ergebnisse ersichtlich. So wird ein erfolgreicher Lithium-Chlor-Austausch an der Verschiebung des entsprechenden Signals (7) in den Hochfeldbereich (7\*) bewiesen. Ebenso findet eine Veränderung der Signale im Aromatenbereich (150 ppm – 120 ppm) statt, welche analog zu bisherigen Ergebnissen durch die Veränderung des an die Oberfläche gebundenen Moleküls hervorgerufen wird. Durch die Verwendung eines Isomergemischs fallen dabei insbesondere die Signale der entsprechenden *meta*- und *para*-Position auf (5, 5', 6), welche zunächst getrennt vorliegen und nach Lithierung in breiteren Signalen dargestellt werden. Im <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum zeigen sich neben der erwarteten Reduzierung der Intensität des Q<sup>2</sup>-Signals Veränderungen der T-Signale. So wird nach durchgeführter Lithierung ein verringertes T<sup>2</sup>-Signal zugunsten eines verstärkten T<sup>3</sup>-Signals erhalten, was für eine Umwandlung der entsprechenden Siliciumspezies spricht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die teilkondensierten Trimethoxysilane durch deprotonierte Silanolgruppen an der Partikeloberfläche angegriffen werden und damit vollständig an die Oberfläche kondensieren. Dies findet analog

zur Umwandlung der geminalen in vicinale Silanolgruppen statt, welche bereits ausführlich diskutiert wurde.

Analog zu den bisher erhaltenen Ergebnissen bei ethoxyfreien Partikeln zeigt sich auch hier eine Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses der Spektren in den Ergebnissen der Dekonvolutierung. Somit werden auch hier vermeintlich höhere Peakflächenanteile für die Q<sup>2</sup>-Signale erhalten.

In Abbildung 84 sind die erhaltenen Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse gezeigt.



**Abbildung 84:** TGA-Massenverlustkurven von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

An diesen ist im Vergleich zu vorherigen eine nur sehr geringe Änderung der Kurvenform und der erhaltenen Restmasse im Vergleich zu den Ausgangspartikeln ersichtlich. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die verwendete Chlorverbindung bei der Austauschreaktion eine geringere Massenänderung der Oberflächenfunktionalisierung hervorruft als eine entsprechende Bromverbindung, was durch Massenunterschied von Chlor zu Brom verursacht wird. Gleichzeitig kann eine Butylierung der Oberfläche im Fall von *n*-Butyllithium die Restmasse verringern, da die Butylgruppe eine höhere molare Masse als Chlor aufweist, wodurch ein Gesamtgewinn an Masse an der Partikeloberfläche entsteht. Der gleichbleibende Massenverlust in diesem Fall kann damit durch eine Butylierung und parallel ablaufende Dehalogenierung erklärt werden. Im Fall von *tert*-Butyllithium ist eine Erhöhung der Restmasse ersichtlich, die durch die Verwendung der Chlorverbindung allerdings geringer ausfällt als erwartet.

Dies wird durch die Ergebnisse der CHN-Analyse in Tabelle 15 belegt.

**Tabelle 15: CHN-Daten, TG-Restmassen und Lithiumcarbonat-Gehalte von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithiierungsreagenzien**

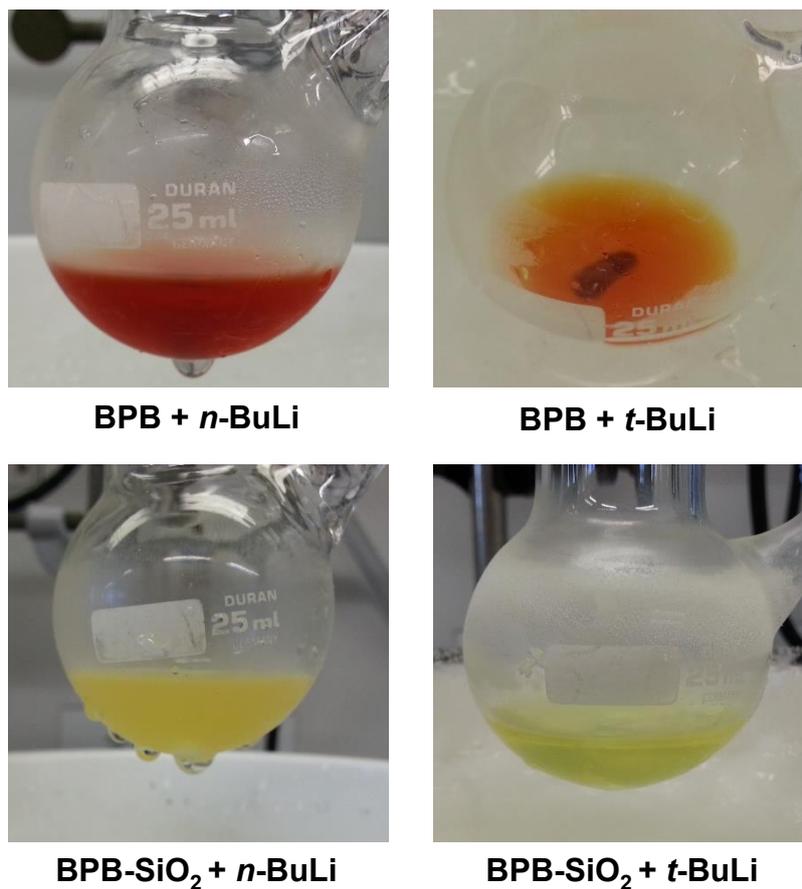
Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt [%]
CMP-SiO <sub>2</sub> *	2,49	87,9	-
<i>n</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub> *	3,65	86,4	n.n.
<i>t</i> -BuLi@CMP-SiO <sub>2</sub> *	2,97	87,2	n.n.

Hier werden im Allgemeinen höhere Kohlenstoffgehalte erhalten, die durch die Ablösung des Halogenatoms und die damit verbundene Steigerung des relativen Kohlenstoffgehalts in der Oberflächenfunktionalisierung erklärt werden. Für *n*-Butyllithium werden dabei höhere Gehalte als bei *tert*-Butyllithium erhalten, was mit der zusätzlichen Butylierung erklärt werden kann und konform mit bisher erhaltenen Ergebnissen ist. Die hier aufgeführten unkorrigierten Massenverluste geben dabei den Gehalt an Wasser und sonstigen adsorbierten Lösemitteln wieder, die einen Einfluss auf den erhaltenen Kohlenstoffgehalt haben. Dieser liegt bei allen Experimenten in einem ähnlichen Bereich.

#### 4.4.7 Zusammenfassung der Lithiierungsexperimente

Durch die durchgeführten Studien konnten diverse Einblicke in die komplexe Oberflächenchemie der verwendeten Partikel gewonnen werden.

So kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Verwendung von benzylicchen Halogenverbindungen an der Oberfläche der Partikel zu den besten Ergebnissen führt. Die so erhaltenen mesomeriestabilisierten Anionen verschieben das Gleichgewicht während der Lithiierungsreaktion auf die gewünschte Seite, wodurch ein vollständiger Umsatz erzielt wird. Gleichzeitig weisen diese durch ihre Farbigkeit einen visuellen Hinweis auf die erfolgreiche Lithiierung, was in Abbildung 85 verdeutlicht ist. Darin ist ersichtlich, dass die zunächst farblosen Suspensionen der Partikel durch Zusatz der ebenfalls farblosen Alkylolithium-Lösungen eine starke Rot- beziehungsweise Gelbfärbung annehmen. Zusätzlich können durch die erhöhte Stabilität der Anionen längere Halbwertszeiten bei den hier verwendeten Temperaturen erreicht werden, was durch die Zeit bis zum Verschwinden der Farbe der lithiierten Partikel untersucht wurde. So bleiben die lithiierten Partikeloberflächen bis zu einer Stunde bei 0 °C stabil, bevor eine Entfärbung eintritt.



**Abbildung 85: Färbung der entsprechenden Lösungen und Partikelsuspensionen bei erfolgreicher Lithiierung von phenylhaltigen Funktionalisierungsreagenzien.**

Ferner konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von primären Benzylhalogeniden in *meta*- oder *para*-Position ausgehend von der Ankergruppe einen positiven Effekt auf eine gewünschte Lithiierung besitzt. Dies wird damit begründet, dass das Halogenatom in größerer Entfernung zur Partikeloberfläche steht und somit besser vom umgebenden Lösemittel und den darin gelösten Lithiierungsreagenzien erreicht werden kann.

Bei der Wahl des Halogenatoms zeigte sich nur ein geringfügiger Unterschied zwischen Chlor und Brom. Durch die meist einfachere Zugänglichkeit der Chlorverbindungen sind diese daher zu bevorzugen.

Bei der Auswahl an Lithiierungsreagenzien hat sich herausgestellt, dass Alkylolithiumreagenzien eine höhere Reaktivität aufweisen als elementares Lithium oder Lithiumnaphthalinid. Insbesondere *tert*-Butyllithium weist dabei gute Ergebnisse auf, da es im Gegensatz zu *n*-Butyllithium keine Alkylierungsreaktionen an der Oberfläche ausführt und somit selektiver zur Lithiierung genutzt werden kann.

Bei der Wahl der verwendeten Silica-Partikel sind ethoxyfreie Partikel zu bevorzugen, da das Vorhandensein von Ethoxygruppen an der Partikeloberfläche insbesondere bei der Verwendung von stark reduktiven Lithiierungsreagenzien wie Lithiumnaphthalinid und *tert*-Butyllithium zu Nebenreaktionen führt, wodurch diese nicht mehr für den gewünschten Lithium-Halogen austausch zur Verfügung stehen.

Zusätzlich sind die verwendeten Partikel vor Überführung in ein trockenes Lösemittel und Durchführung der Reaktion durch geeignete Maßnahmen zu trocknen. Dadurch wird das adsorbierte Wasser, andere Lösemittelsuren und ein Teil der vorliegenden Silanolgruppen größtenteils von der Partikeloberfläche entfernt, was die Möglichkeit an Nebenreaktionen durch Protonierung der Lithiumverbindungen vermindert.

Auf dieser Basis können anschließende Polymerisationsexperimente durchgeführt werden.

## 4.5 Vergleichsstudien an Spherosilikaten

Die bisher durchgeführten Lithiierungsexperimente an Silica-Partikeloberflächen beweisen, dass die Struktur der Oberfläche und die damit einhergehenden potenziellen Nebenreaktionen sehr komplex sind. Um die Wirkung von Alkylolithiumreagenzien auf die Oberfläche genauer zu untersuchen, wurden deshalb Vergleichsstudien angestellt, die an molekularen Systemen durchgeführt wurden. Als Vertreter für Silica-Partikel und deren Oberfläche wurden dabei Spherosilikate gewählt, da diese wie eingangs erwähnt eine chemische Ähnlichkeit zur Silica-Oberfläche besitzen<sup>[115]</sup>. Sie können damit als molekulares Modellsystem mit besserer Löslichkeit und Analysierbarkeit genutzt werden, um die Reaktionen, die an der Oberfläche ablaufen, zu simulieren. Dazu wurden Spherosilikate hergestellt, die der Oberfläche der untersuchten Partikel entsprechen und die jeweiligen funktionellen Gruppen tragen. Diese wurden anschließend ähnlichen Reaktionen unterworfen, um den Effekt der Lithiierungsreagenzien näher zu untersuchen. Insbesondere wurde dabei auf die Alkylierung, die Dehalogenierung und den nukleophilen Angriff der Anionen an Siliciumzentren, der zu einer Spaltung von Silicium-Sauerstoff-Bindungen führt, geachtet, um bisherige Ergebnisse zu bestätigen.

### 4.5.1 Synthese verschiedener Spherosilikate

Die Herstellung solcher Spherosilikate erfolgte analog zu Literaturvorgaben durch eine basisch katalysierte Teilkondensation von Tetraethylorthosilikat<sup>[121]</sup>. Diese läuft analog zum Stöber-Prozess in einem Alkohol-Wasser-Gemisch ab, durch die Verwendung einer sterisch anspruchsvollen Base (Tetramethylammoniumhydroxid, TMA-OH) stoppt die Reaktion aller-

dings nach der Ausbildung kubischer Oligomere, ohne das eine weitere Kondensation zu partikulären Systemen stattfinden kann. Ein allgemeiner Reaktionsablauf zur Synthese verschieden substituierter Spherosilikate ist in Abbildung 86 gegeben. Dabei sind die Verbindungen in der in 1.5.1 beschriebenen Kurznotation dargestellt.

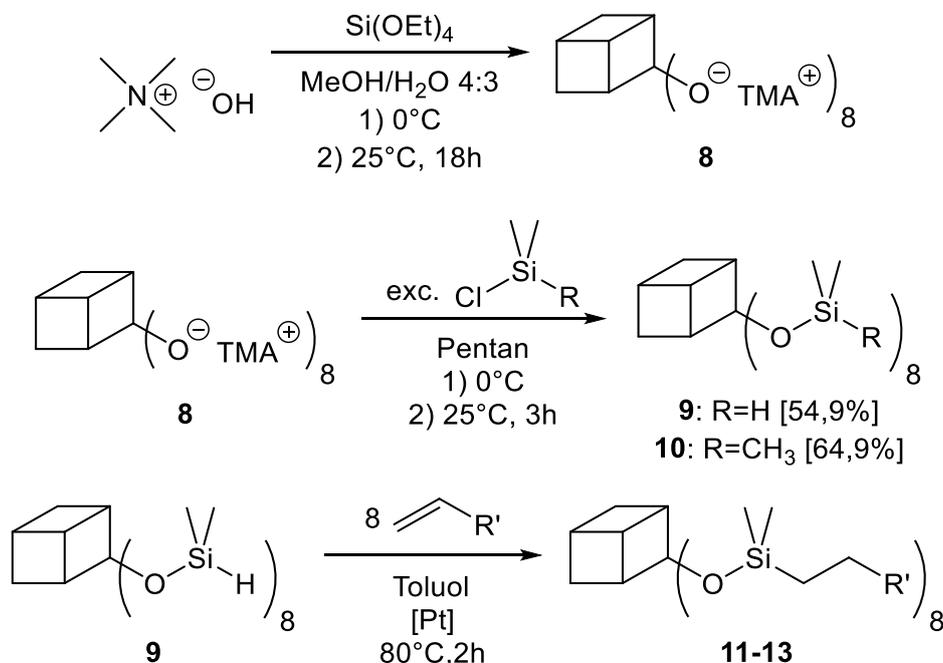


Abbildung 86: Reaktionsschema zur allgemeinen Herstellung von Spherosilikaten.

Dabei wird durch die Hydrolyse und Kondensation zunächst das achtfach deprotonierte Anion TMA-Q<sub>8</sub> erhalten (**8**), welches anschließend durch den Einsatz eines Monochlorsilans funktionalisiert wird<sup>[123]</sup>. Dieses wird in einem Überschuss nach einem Lösemittelaustausch direkt zu einer Lösung des hergestellten Octaanion-Grundkörpers zugegeben und reagiert durch eine nukleophile Substitution am Siliciumzentrum mit den deprotonierten Silanolgruppen des Octaanions. Durch den Einsatz von Trimethylchlorsilan wird dabei der vollständig methylierte Kubus TMS-Q<sub>8</sub> (**10**) erhalten. Wird Dimethylchlorsilan verwendet, wird als Zwischenprodukt das hydridfunktionalisierte DMS-Q<sub>8</sub> (**9**) erhalten. Durch den Einsatz einer platinkatalysierten Hydrosilylierung<sup>[165]</sup> in Toluol werden mit entsprechenden Alkenen die gewünschten funktionalisierten Spherosilikate erhalten<sup>[123]</sup>. Eine Übersicht der verwendeten Alkene und der hergestellten Spherosilikate und ihrem Reaktionsweg ist in Abbildung 87 dargestellt. Dabei wurden Spherosilikate hergestellt, die den bisher untersuchten funktionalisierten Silica-Partikeln entsprechen.

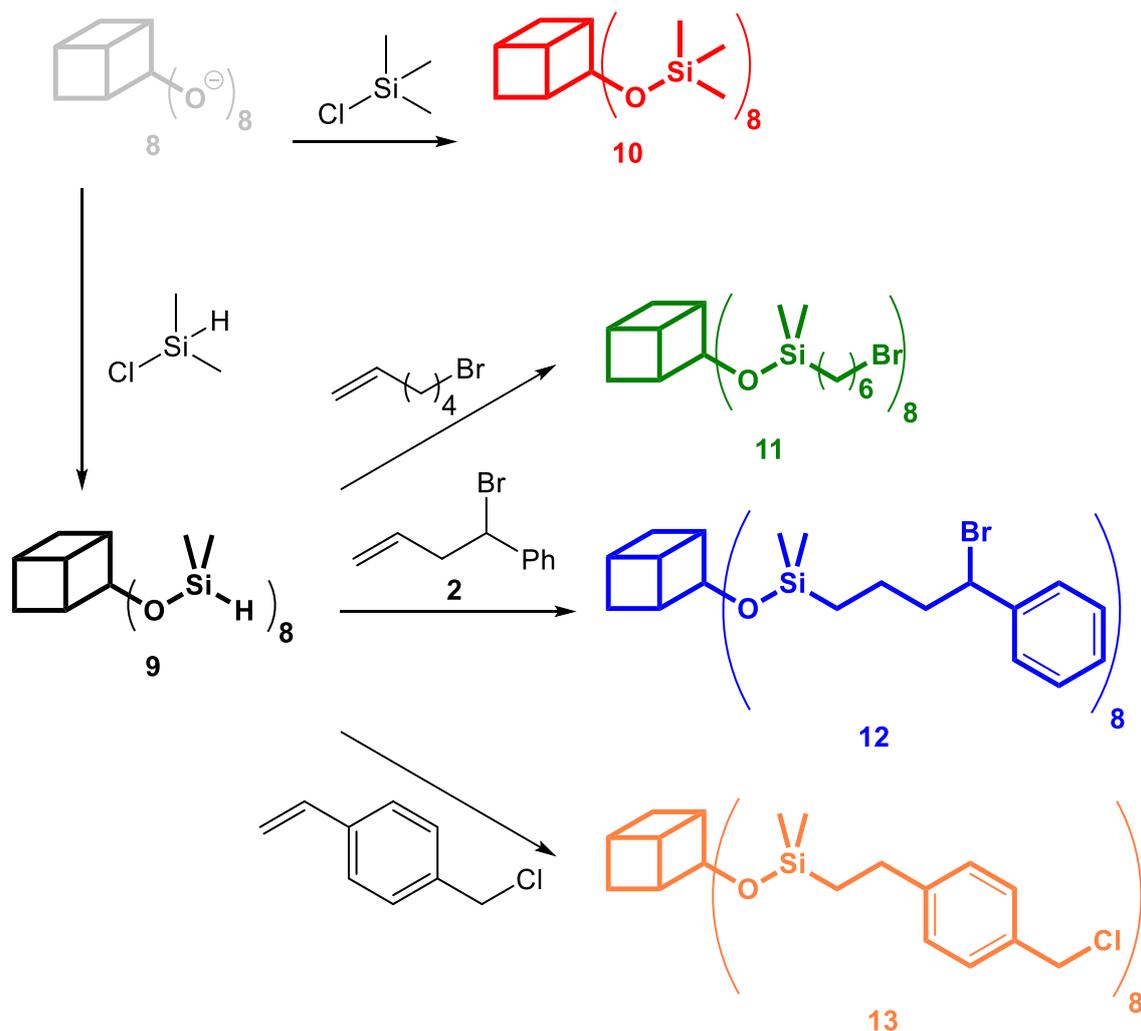


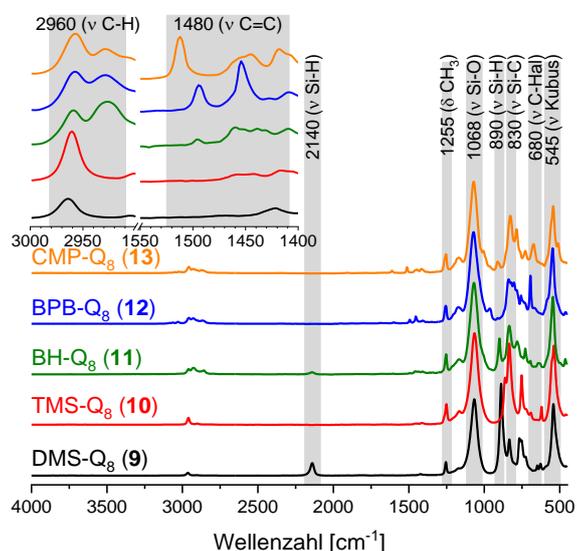
Abbildung 87: Schematische Darstellung zur Herstellung der verwendeten funktionellen Spherosilikate.

Auf diese Weise wurden vier Spherosilikate als Endprodukte zur Untersuchung synthetisiert. Dabei handelt es sich um das bereits erwähnte methylierte Spherosilikat (**8**), das Bromohexyl-Spherosilikat BH-Q<sub>8</sub> (**11**)<sup>[123]</sup>, das Bromophenylbutyl-Spherosilikat BPB-Q<sub>8</sub> (**12**) und das Chloromethylphenethyl-Spherosilikat CMP-Q<sub>8</sub> (**13**). Diese wurden anschließend mittels FT-IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie untersucht, um vergleichbare Ergebnisse zu den entsprechenden untersuchten Partikeln zu erhalten.

Die gemessenen IR-Spektren sind dabei in Abbildung 88 gezeigt.

An diesen ist zunächst bei allen erhaltenen Verbindungen die Schwingungsbande der Spherosilikat-Gerüstschwingung bei 545 cm<sup>-1</sup> ersichtlich, die als spezifischer Hinweis auf ein Vorliegen einer intakten Q<sub>8</sub>-Würfelstruktur dienen<sup>[123]</sup>. Ferner lassen sich in allen Spektren die Signale der Si-C-Schwingung um 830 cm<sup>-1</sup> sowie die Si-O-Schwingung bei 1068 cm<sup>-1</sup> erkennen, wel-

che ebenfalls durch den gebildeten Kubus beziehungsweise die Methylgruppen des Funktionalisierungsreagenz erklärt werden. Analog beschreibt das Signal bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  in allen Spektren die  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung der Methylgruppe.



**Abbildung 88: IR-Spektren der synthetisierten Spherosilikate mit Vergrößerung des Bereichs der C-H- und C=C-Schwingungen.**

Im Fall des Zwischenprodukts  $\text{DMS-Q}_8$  ist zusätzlich klar das Vorliegen einer Si-H-Schwingung bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  und  $890\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche bei den substituierten Spherosilikaten nicht mehr auftauchen. Dies beweist zusammen mit anderen Signalen einen erfolgreichen Umsatz zum gewünschten funktionellen Spherosilikat.

Bei Methylierung des Spherosilikats zu  $\text{TMS-Q}_8$  werden diese Signale nur leicht verändert. So entfallen die Signale der Si-H-Schwingung, allerdings werden keine zusätzlichen Schwingungsbanden generiert, da lediglich ein Austausch zu bereits im Molekül vorhandenen Methylgruppen stattfindet.

Für  $\text{BH-Q}_8$  werden dabei neue Signale erzeugt. Im C-H-Schwingungsbereich um  $2960\text{ cm}^{-1}$  erscheinen die entsprechenden Signale der  $\text{CH}_2$ -Schwingungen der Alkylkette im Molekül. Ferner wird bei  $680\text{ cm}^{-1}$  ein zusätzliches Signal erhalten, was durch die Schwingung der C-Br-Bindung erklärt werden kann, erhalten.

Im Fall von  $\text{BPB-Q}_8$  und  $\text{CMP-Q}_8$  sind nun auch zusätzliche Signale der C-C-Aromatenschwingungen bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  und  $680\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich, wobei letztere mit den Signalen der entsprechenden Halogenbindungen zusammenfallen. Zusätzlich verändert sich der C-H-Bereich um  $2960\text{ cm}^{-1}$  durch die zusätzlichen CH-Schwingungen im Aromaten.

Zusammenfassend kann in den erhaltenen IR-Spektren die erfolgreiche Synthese aller gewünschten Spherosilikate nachgewiesen werden.

Alle Spherosilikate wurden des Weiteren über NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 89 bis Abbildung 93 dargestellt und werden an dieser Stelle kurz diskutiert, um eine Grundlage für spätere Ergebnisse der Lithiierungsexperimente zu liefern.

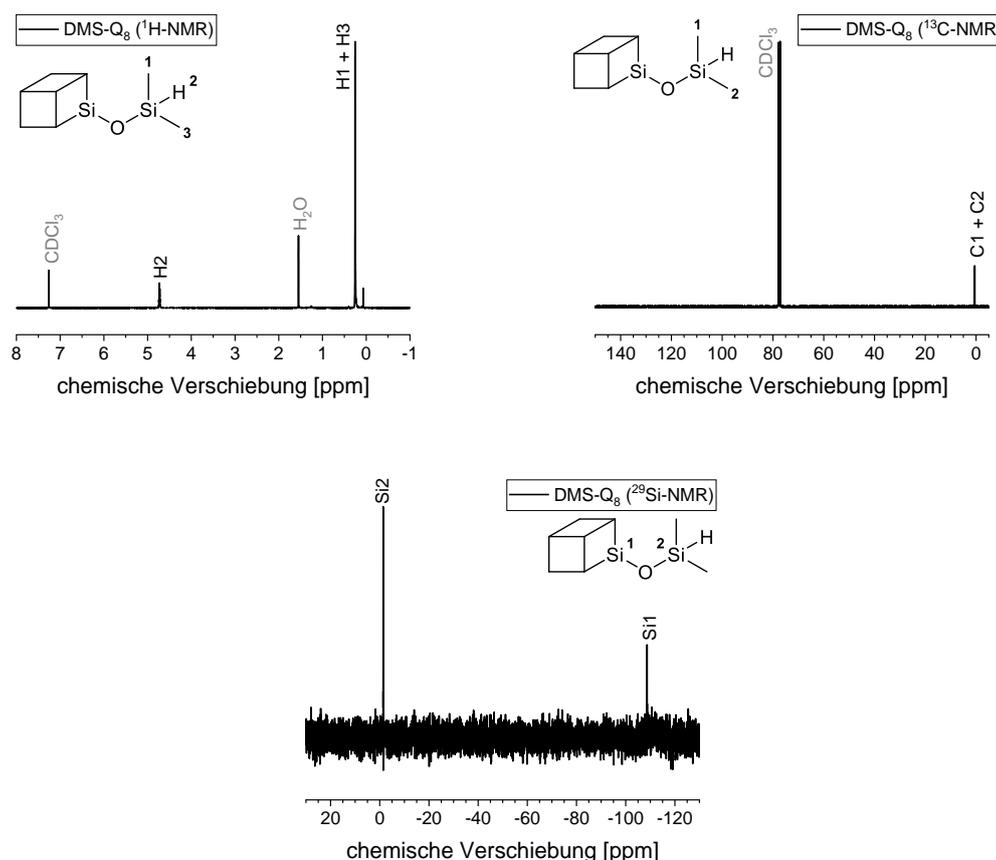


Abbildung 89: <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von DMS-Q<sub>8</sub> (9).

Für DMS-Q<sub>8</sub> (Abbildung 89) zeigen sich dabei alle erwarteten Signale. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Methylgruppen sowie das Silan an den zugehörigen spezifischen Signalen ersichtlich. Zusätzlich weist das Spektrum darauf hin, dass sich Wasser im Produkt befindet, was durch die Synthesemethode bedingt ist. Dieses sollte beim weiteren Umsetzen allerdings keine Nebenreaktionen auslösen können, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Aufreinigungsmassnahmen durchgeführt wurden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind lediglich die Signale der Methylgruppen zu sehen während im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zwei spezifische Signale für die zwei vorliegenden Siliciumspezies erhalten werden. Die Siliciumatome in der Würfelstruktur erzeugen dabei ein Q<sup>4</sup>-

Signal, während das Siliciumatom der DMS-Gruppe bei rund 0 ppm sichtbar ist. Ebenso zeigt die Abwesenheit der entsprechenden Signale des Tetramethylammoniumkations, dass das Octaanion komplett umgesetzt wurde.

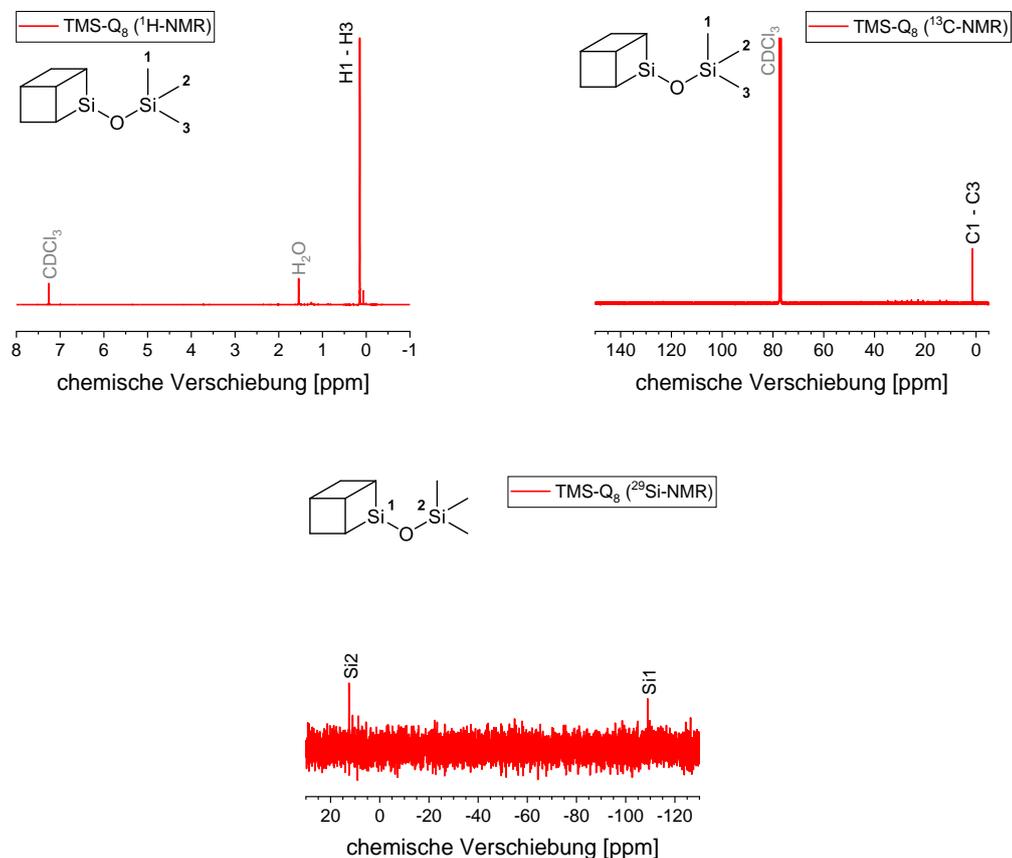


Abbildung 90: <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von TMS-Q<sub>8</sub> (10).

Für das auf analoge Weise synthetisierte methylierte Spherosilikat zeigen sich ähnliche Ergebnisse (Abbildung 90). Im <sup>1</sup>H- sowie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird dabei durch die chemische Äquivalenz aller Methylgruppen nur ein Signal erzeugt, während im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum die beiden zuvor beschriebenen Siliciumatome unterschieden werden können. Das Signal der TMS-Gruppe liegt dabei wie erwartet tieffeldverschoben im Vergleich zur DMS-Gruppe, was durch die induktiven Effekte der zusätzlichen Methylgruppe zu erklären ist. Ebenso wie im DMS-Spherosilikat liegt auch hier durch die Synthesemethode Wasser mit im Produkt vor und der komplette Umsatz des Octaanions kann durch die Abwesenheit von Tetramethylammonium-Signalen im NMR bestätigt werden.

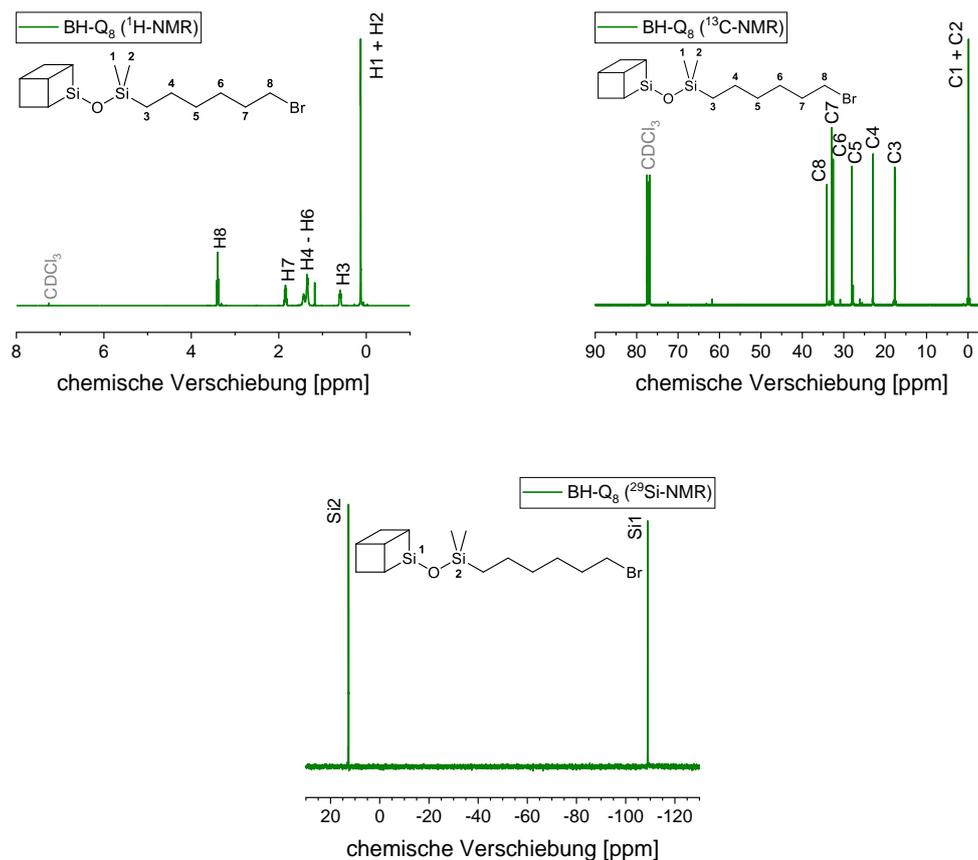


Abbildung 91: <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von BH-Q<sub>8</sub> (11).

Das erhaltene Bromoalkylderivat BH-Q<sub>8</sub> (zur Verfügung gestellt von Dr. Sandra Schäfer) zeigt alle relevanten Signale der Bromohexylgruppe (Abbildung 91). Insbesondere das Wasserstoffatom der Br-CH<sub>2</sub>-Gruppe (H8) bei 3,4 ppm und das analoge Kohlenstoffatom (C8) bei 34 ppm sind hier interessant, da diese bei einer erfolgreichen Lithiierung eine große Änderung aufweisen sollten. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigen sich dabei erneut die zwei Signale der verschiedenen Siliciumatome im Molekül, welche zuvor beschrieben wurden. Das Signal des alkylsubstituierten Siliciumatoms ist dabei im Vergleich zur methylierten Verbindung erneut tieffeldverschoben, was ebenfalls den Erwartungen entspricht.

Auch beim synthetisierten phenylhaltigen Derivat BPB-Q<sub>8</sub> (Abbildung 92) zeigen sich die erwarteten Signale. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bildet dabei die Phenylgruppe sowie das benzyliche Proton (H6) klar ab. Zusätzlich sind Spuren an Xylol im Spektrum ersichtlich, was durch den verwendeten Karstedt-Katalysator während der Hydrosilylierungsreaktion geschuldet ist, da dieser als eine Lösung in Xylol vorliegt. Durch den hohen Siedepunkt des Lösemittels war eine

Abtrennung nur schwer möglich. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die verschiedenen Kohlenstoffatome des Aromaten sichtbar, während im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum lediglich die bekannten Signale der Siliciumspezies auftauchen.

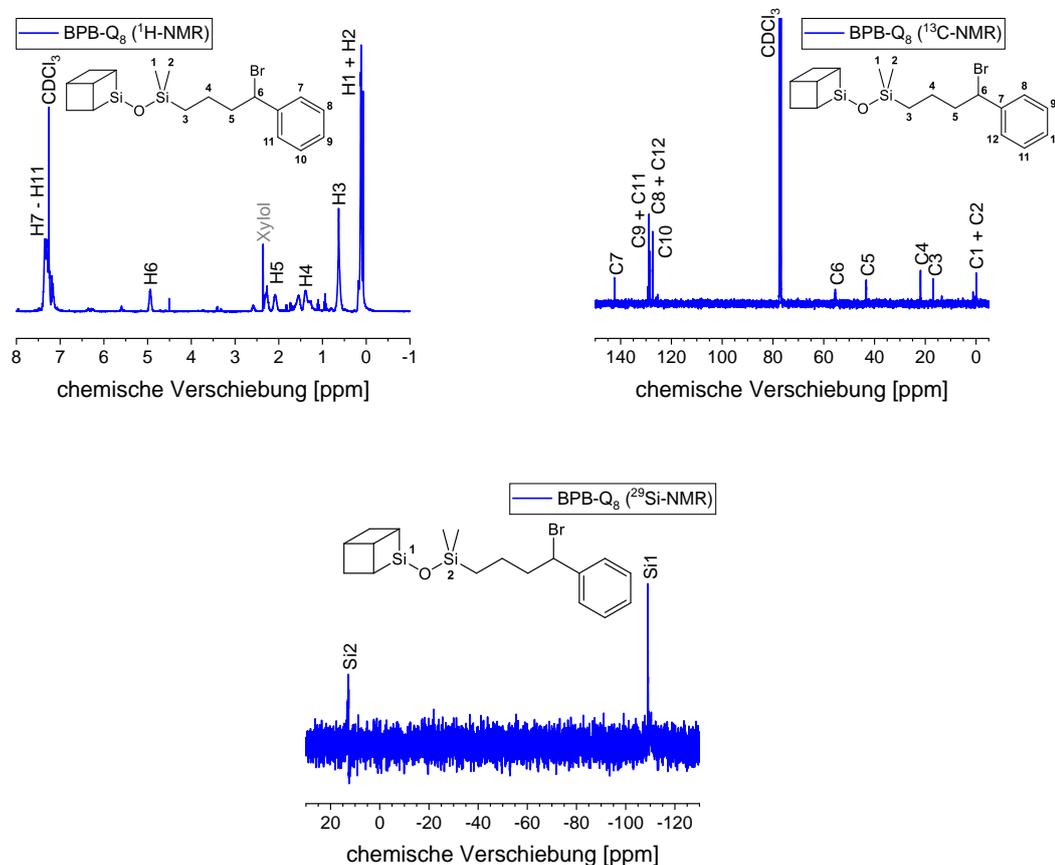


Abbildung 92:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von BPB- $\text{Q}_8$  (12).

Für das letzte Derivat, CMP- $\text{Q}_8$ , werden die komplexesten Ergebnisse erhalten (Abbildung 93). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich dort zunächst das Vorliegen des verwendeten Edukts *para*-Vinylbenzylchlorid (PVBC) an den entsprechenden Signalen. Durch die starke chemische Ähnlichkeit der Substanzen sowie der hohen Tendenz zu Polymerisationsreaktionen war eine Abtrennung von PVBC nicht möglich. Ferner ist ersichtlich, dass während der Hydrosilylierung auch das Markownikow-Produkt **13a** (Abbildung 94) gebildet wurde, was an den Signalen der entsprechenden Wasserstoffatomen (H1a – H4a) bewiesen wird. Dieses Nebenprodukt ist bei Hydrosilylierungen von Styrolverbindungen literaturbekannt, und wurde auch bei der Synthese des Funktionalisierungsreagenz CMPTMS in 4.2.2 bereits diskutiert<sup>[98,146]</sup>. Das Hauptprodukt **13** steht dabei mit dem Nebenprodukt **13a** im Verhältnis 2:1.

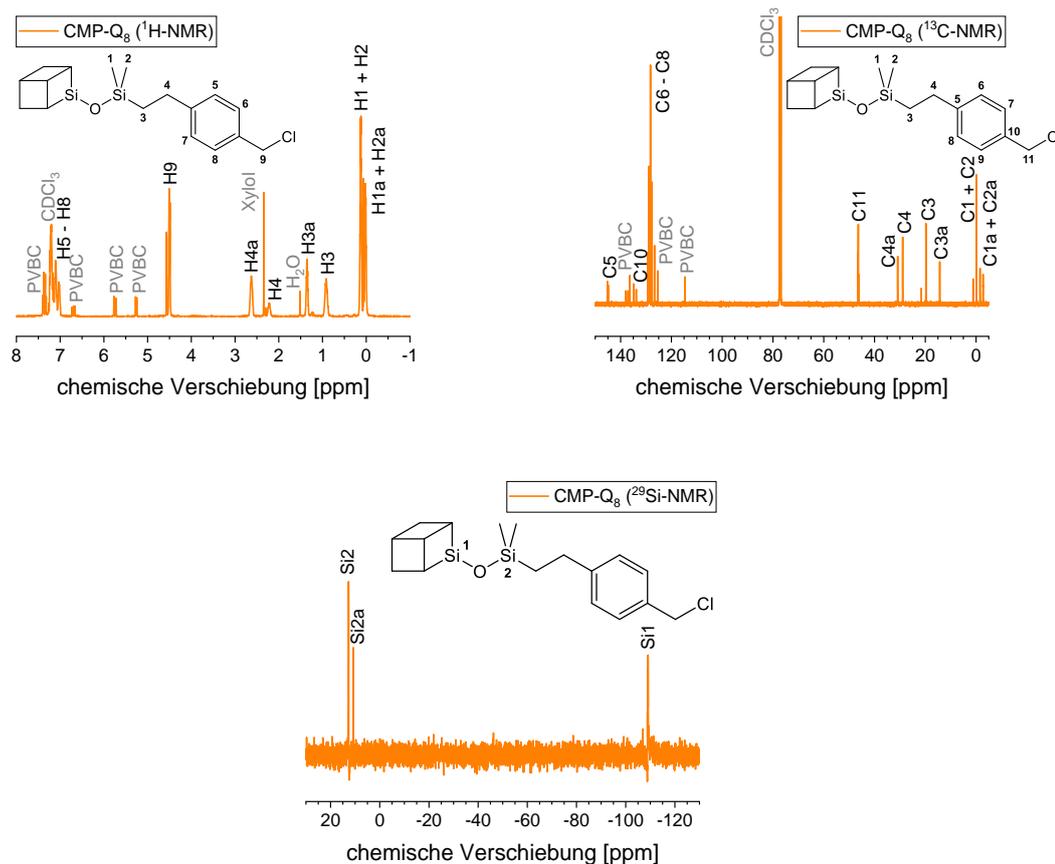


Abbildung 93:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von CMP-Q<sub>8</sub> (13).

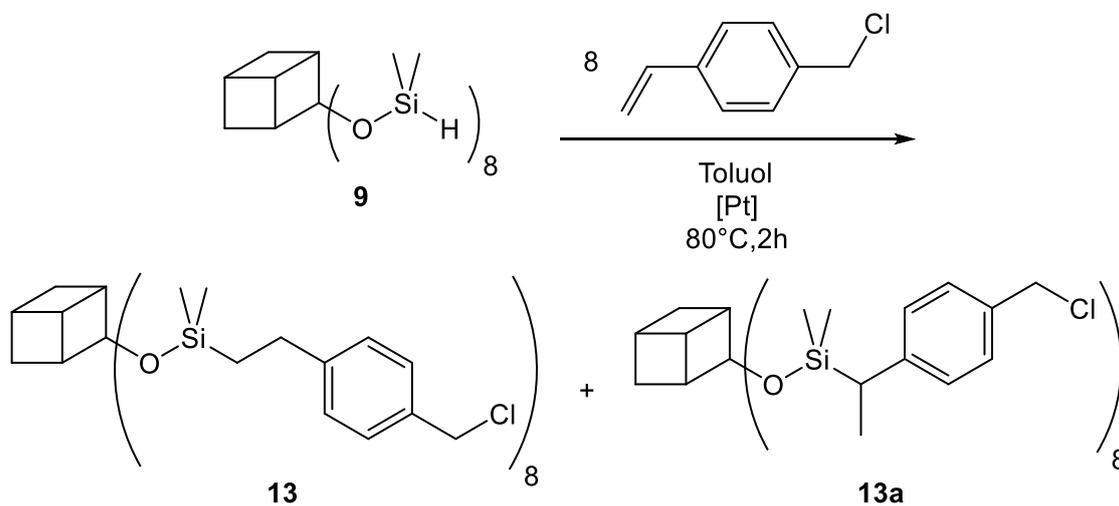


Abbildung 94: Reaktionsschema zur Synthese von CMP-Q<sub>8</sub> (13) mit Nebenprodukt (13a).

Eine ähnliche Aufspaltung der Signale ist auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ersichtlich, wo neben der Verunreinigung mit PVBC diverse zusätzliche Peaks für die entsprechende Markownikow-Verbindung auftauchen (C1a – C4a). Auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist dies an einem zusätzlichen Signal im Tieffeldbereich sichtbar (Si2a).

Aus diesen Gründen und einer schnellen Alterung des Produkts durch teilweise Polymerisation des vorhandenen Edukts PVBC und somit einer starken Gelbildung wurde das so hergestellte Spherosilikat nicht für Lithiierungsexperimente benutzt.

## 4.5.2 Lithiierung von Spherosilikaten

Zur Untersuchung der Stabilität gegenüber Lithiumbasen wurde eine Lösung der Spherosilikate in THF (0,05 mol/l) mit 8 eq *n*-Butyllithium versetzt und für 1 h bei 0°C gerührt. Diese Bedingungen wurden für alle getesteten Systeme beibehalten. Wie schon in Lithiierungsexperimenten mit Partikeln wurde auch hier das verwendete *n*-Butyllithium vor der Verwendung titriert, um die richtige Konzentration einzustellen. Die erhaltenen Produkte wurden, soweit möglich, mittels Infrarotspektroskopie und <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie untersucht, um Ähnlichkeiten zur Lithiierung von Partikeln festzustellen.

### 4.5.2.1 Lithiierung von Trimethylsilyl-Spherosilikaten

Im Fall von TMS-Q<sub>8</sub> wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, um den Einfluss der Menge an *n*-Butyllithium und der Reaktionstemperatur zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden Ansätze mit 1 eq *n*-Butyllithium und einer Temperatur von -75°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie sind in Abbildung 95 dargestellt.

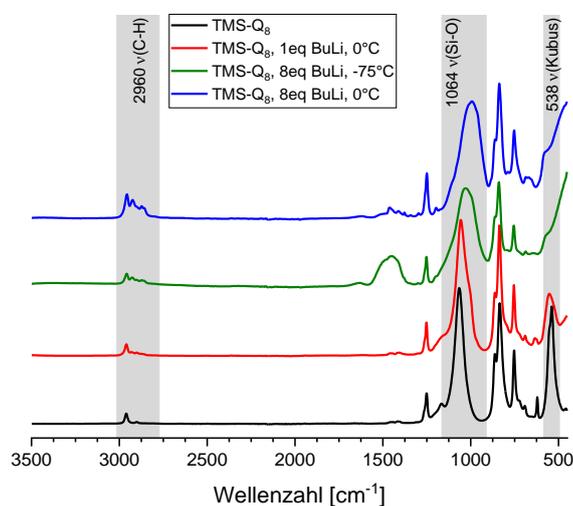


Abbildung 95: IR-Spektren von TMS-Q<sub>8</sub> vor und nach Lithiierung.

An diesen ist ersichtlich, dass in allen Fällen das Signal der Schwingung der Käfigstruktur bei 538 cm<sup>-1</sup> stark abnimmt, was auf eine Zerstörung der Würfelstruktur durch nukleophilen Angriff von Alkylanionen hindeutet. Weitere Indizien dafür sind die Verschiebung des Signals der Si-O-Schwingung bei 1064 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen und das Auftauchen zusätzlicher

C-H-Signale um  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Werden weniger als 8 eq *n*-BuLi verwendet, ist lediglich eine Verringerung des Käfigsignals ersichtlich, was auf eine nur teilweise Auflösung des Kubus hindeutet. Bei der Verwendung von 8 eq treten die genannten Effekte in verstärkter Form auf, eine Erniedrigung der Temperatur auf  $-75\text{ °C}$  hat dabei keinen Einfluss. Allerdings kann bei dieser Probe das Vorhandensein von Lithiumcarbonat durch das neue entsprechende Schwingungssignal bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Somit kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die bisher bei Partikeln gezeigte nukleophile Substitution am Siliciumzentrum auch bei molekularen Verbindungen nachgewiesen werden kann.

Für diese Reihe an Experimenten an TMS-Q<sub>8</sub> wurden zusätzlich CHN-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 16 aufgelistet sind.

Tabelle 16: CHN-Daten von TMS-Q<sub>8</sub> vor und nach verschiedenen Lithiierungsreaktionen

Spherosilikat	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
TMS-Q <sub>8</sub>	24,30	6,06
<i>n</i> -BuLi, 1eq, 0°C	27,12	6,45
<i>n</i> -BuLi, 8eq, -75°C	21,75	5,37
<i>n</i> -BuLi, 8eq, 0°C	31,51	6,96

Darin ist zu sehen, dass der C-Gehalt nach Lithiierung zunimmt, was ebenfalls einen Einbau von Butylketten ins Molekül bestätigt. Durch höhere Mengen an *n*-Butyllithium steigt damit auch der Kohlenstoffgehalt, was im Einklang mit den erhaltenen IR-Ergebnissen steht. Nach der Lithiierung bei  $-75\text{ °C}$  scheint sich der C-Gehalt zu verringern, was durch das bereits erwiesene Vorliegen von Lithiumcarbonat in der Probe erklärt werden kann, das einen geringen Kohlenstoffgehalt besitzt.

Ein ähnlicher Trend ist in den erhaltenen NMR-Spektren zu beobachten, welche in Abbildung 96 gezeigt sind.

Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind klar die zusätzlichen Signale der Butylgruppe zu sehen, welche mit steigender *n*-Butyllithium-Menge und Temperatur zunehmen, was den obigen Vermutungen entspricht. Ferner ist eine Aufspaltung der Peaks im Si-CH<sub>3</sub>-Bereich ersichtlich, was auf verschiedene molekulare Strukturen schließen lässt, die TMS-Gruppen beinhalten.

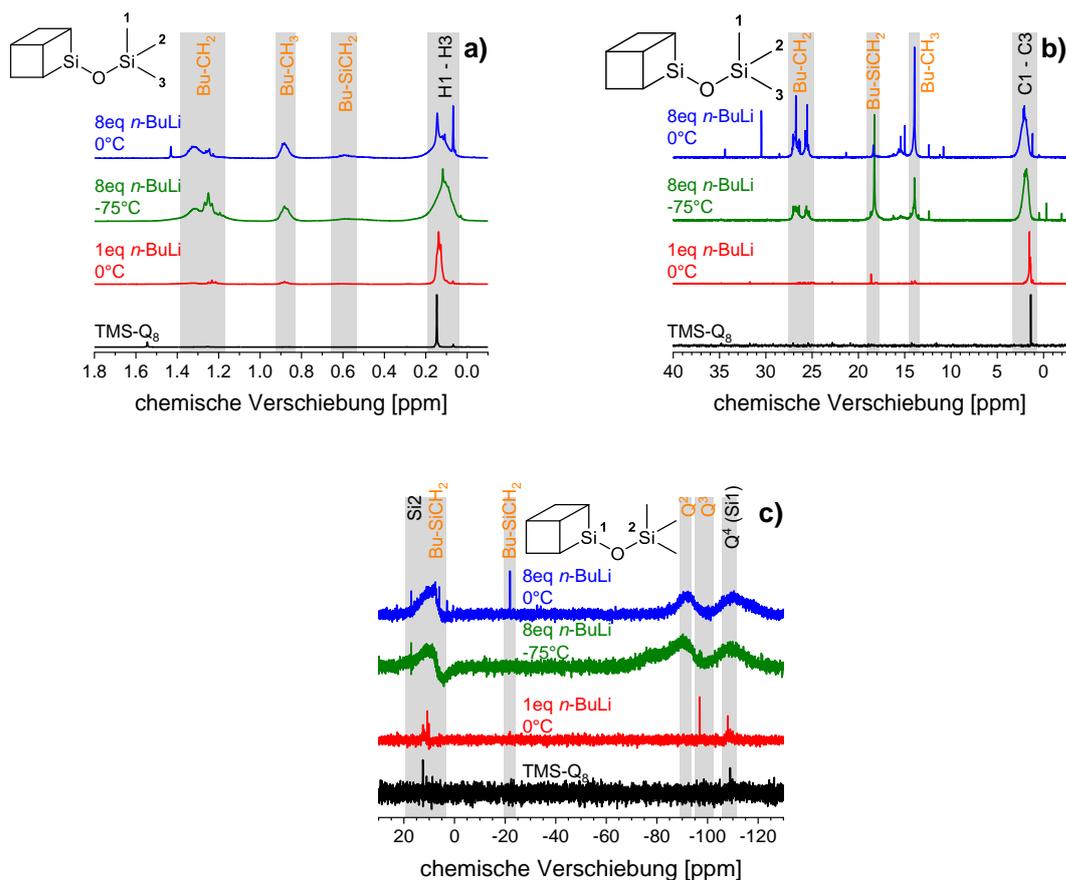


Abbildung 96:  $^1\text{H}$ - (a),  $^{13}\text{C}$ - (b) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (c) von TMS- $\text{Q}_8$  vor und nach Lithiierung.

Als mögliche Abbauprodukte können hier zum Beispiel *n*-Butyltrimethylsilan oder Hexamethyldisiloxan sowie diverse teilkondensierte Systeme genannt werden. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind ähnliche Ergebnisse ersichtlich. Hier fällt auf, dass zusätzlich zum  $\text{Q}^4$ -Signal des Spherosilikats  $\text{Q}^2$ - und  $\text{Q}^3$ -Signale ausgebildet werden, was durch Siliciumatome hervorgerufen wird, die zwei beziehungsweise drei Alkoxy- oder Hydroxygruppen tragen. Diese können durch die Spaltung von Si-O-Si-Bindungen durch einen nukleophilen Angriff von Butylanionen erklärt werden, wobei Si-O-Li-Gruppen erhalten werden, die sich anschließend durch Protonierung zu Hydroxygruppen reagieren. Zusätzlich zu den entsprechenden Signalen der Si-C-Verbindungen deutet dies erneut auf einen nukleophilen Angriff der Butylgruppen unter Auflösung der Würfelstruktur hin.

#### 4.5.2.2 Lithiierung von Bromohexyl-Spherosilikaten

Die Lithiierung von BH- $\text{Q}_8$  erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie eingangs erwähnt, wobei hier von einer Variation von Menge an *n*-Butyllithium und Temperatur abgesehen wurde.

Die erhaltenen IR-Spektren sind dabei in Abbildung 97 dargestellt.

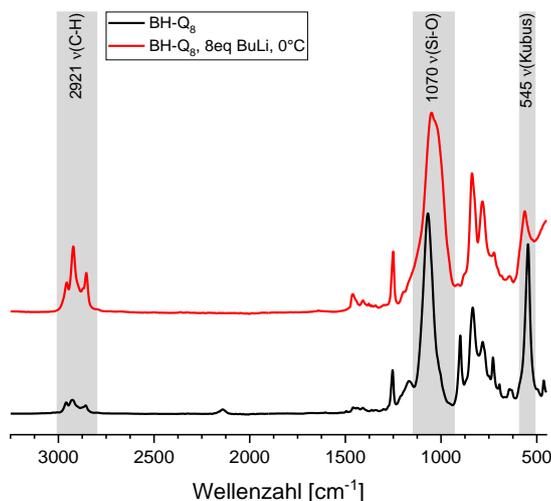


Abbildung 97: IR-Spektren von BH-Q<sub>8</sub> vor und nach Lithiierung

Analog zu den Befunden bei den methylierten Spherosilikaten ist hier ein Abfall der Intensität des Signals der Käfigschwingung bei 545 cm<sup>-1</sup> ersichtlich. Ferner werden verstärkte C-H-Signale bei 2921 cm<sup>-1</sup> erhalten, welche durch zusätzlich angebundene Butylgruppen erklärt werden können. Allerdings kann auch hier davon ausgegangen werden, dass zumindest ein teilweiser Lithium-Halogen austausch stattfindet, da die Region um 700 cm<sup>-1</sup>, in der C-Br-Schwingungen zu finden sind, großer Veränderung unterliegt.

Diese Theorie wird durch die aufgenommenen NMR-Spektren in Abbildung 98 bekräftigt. An diesen ist zunächst erneut der Angriff der Butylgruppe durch die entsprechenden Peaks im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ersichtlich. Zusätzlich zeigt sich in diesen Spektren die Verschiebung der Signale der C-Br-Gruppe zu geringeren ppm-Zahlen, was auf eine Ablösung des Halogenatoms und Substitution durch Wasserstoff erklärt werden kann. Dies ist insbesondere im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sichtbar und kann als Beweis für einen teilweisen Lithium-Halogen-Austausch dienen. Im <sup>29</sup>Si-NMR erscheinen die Q-Signale mit stark geschwächten Intensitäten, was dem teilweisen Erhalt der Würfelstruktur laut IR widerspricht. Allerdings findet in <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren keine Normierung anhand eines Referenzsignals statt, weshalb aus diesen Daten keine solche Aussage getroffen werden kann. Dies wird durch die schlechte Löslichkeit des gebildeten Produkts begünstigt. Das zusätzliche Signal einer Si-C-Verbindung deutet jedoch auf eine teilweise Butylierung des Spherosilikats hin.

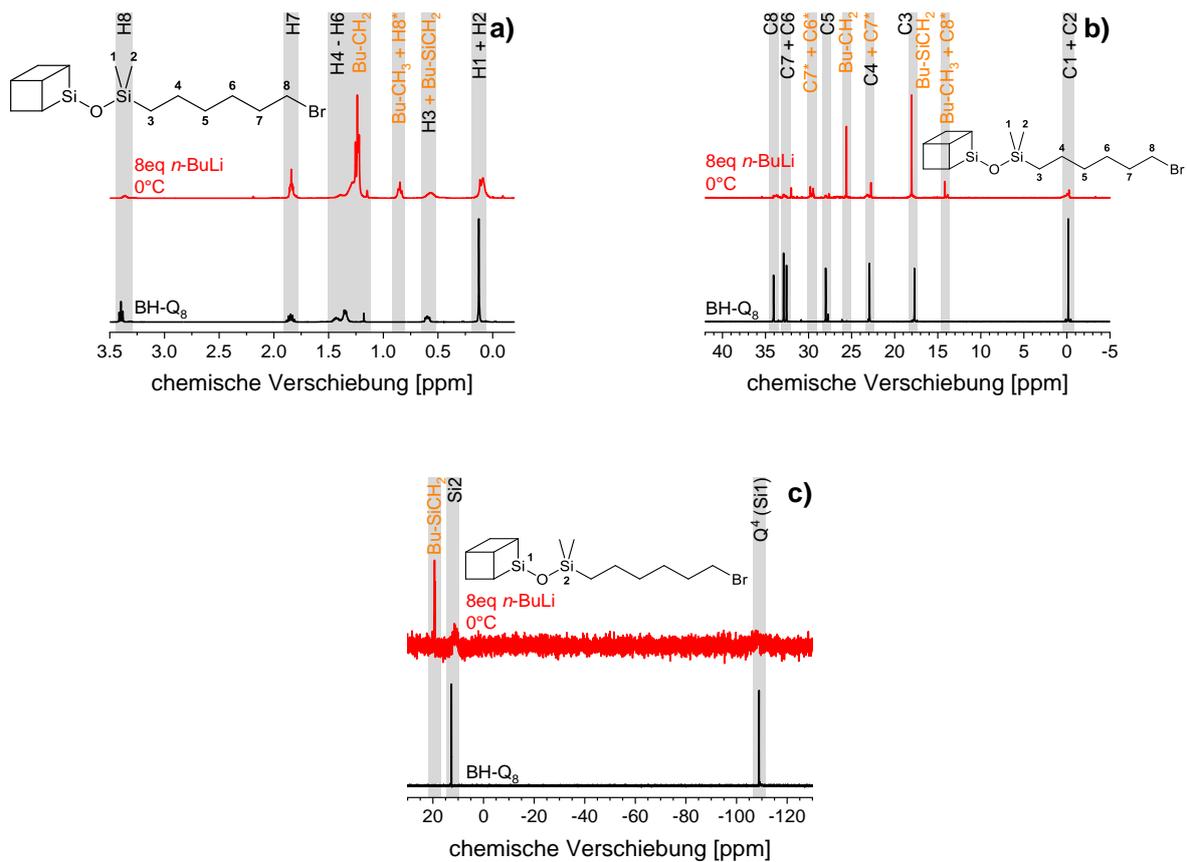


Abbildung 98:  $^1\text{H}$ - (a),  $^{13}\text{C}$ - (b) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (c) von  $\text{BH-Q}_8$  vor und nach Lithiierung.

#### 4.5.2.3 Lithiierung von Bromophenylbutyl-Spherosilikaten

Eine Lithiierung von BPB-modifizierten Spherosilikaten liefert ähnliche Ergebnisse wie zuvor, allerdings ist hier während der Reaktion eine starke Farbänderung von weinrot nach türkis ersichtlich, was in Abbildung 99 gezeigt ist.

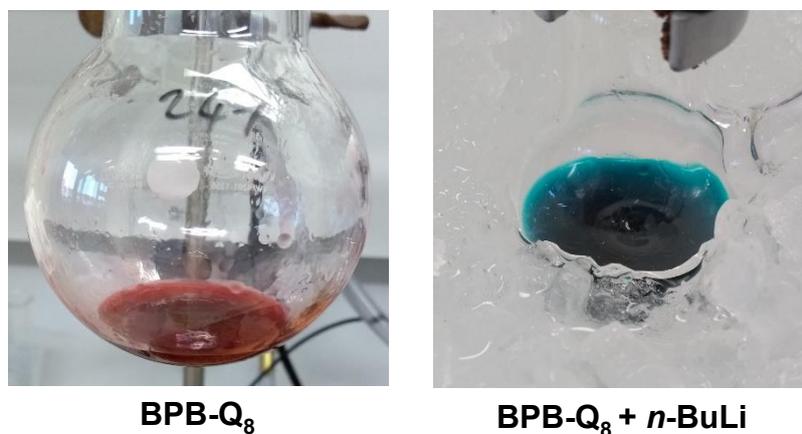


Abbildung 99: Farbänderung während der Lithiierung von  $\text{BPB-Q}_8$ .

Diese kann analog zur Farbänderung bei entsprechenden Silica-Partikeln mit der Ausbildung eines mesomeriestabilisierten Carbanions nach erfolgreichem Lithium-Halogen-Austausch erklärt werden, was als erster Hinweis darauf dient, dass ein solcher ebenso wie an Partikeln auch in Spherosilikaten stattfindet. Dies bestätigt sowohl die vorhergehenden Ergebnisse mit Bromohexyl-Spherosilikaten als auch die der analogen Partikel.

Diese Vermutung wird durch die in Abbildung 100 gezeigten IR-Spektren unterstützt.

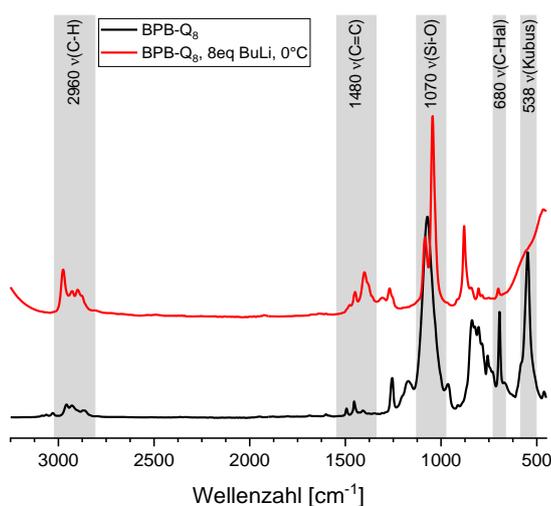


Abbildung 100: IR-Spektren von BPB-Q<sub>8</sub> vor und nach Lithiierung

Hier ist zu sehen, dass auch bei diesen Spherosilikaten die Würfelstruktur gänzlich aufgelöst wird, was an dem Signal der Käfigschwingung bei 538 cm<sup>-1</sup> klar zu erkennen ist. Ebenso wird das Signal der C-Br-Schwingung bei 680 cm<sup>-1</sup> stark geschwächt, was auf einen vermuteten erfolgreichen Metall-Halogen-Austausch hindeutet. Durch die Mesomeriestabilisierung des dadurch gebildeten Carbanions werden nach Protonierung veränderte aromatische Systeme erhalten, was sich in einer Veränderung der entsprechenden Signale um 1480 cm<sup>-1</sup> zeigt und im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen der entsprechenden Partikel steht. Zusätzlich werden zusätzliche C-H-Signale bei 2960 cm<sup>-1</sup> durch die Butylierung des Moleküls erhalten.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des lithiierten Produkts in allen gängigen deuterierten Lösemitteln konnten dabei allerdings keine NMR-Spektren aufgenommen werden, um diese Effekte näher zu untersuchen. Ein Grund für diese schlechte Löslichkeit kann die Spaltung der Siloxanbindungen in deprotonierte Silanolgruppen und die darauffolgende ungeordnete Poly-

merisation zu kondensierten Systemen darstellen. Diese irregulären Polymere weisen im Gegensatz zu geordneten Leiterpolymeren<sup>[116]</sup>, die ebenfalls über Spherosilikate erhalten werden können, eine geringe Löslichkeit auf<sup>[166]</sup>, da es sich oft um vernetzte Gele handelt<sup>[167,168]</sup>.

#### **4.5.3 Zusammenfassung der Vergleichsstudien**

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass alle Effekte wie sie für funktionalisierte Partikel erhalten werden, auch mit molekularen Systemen belegt werden konnten. Der Angriff von *n*-Butylanionen an Siliciumzentren wurde durch die Auflösung der Würfelstruktur der Spherosilikate bestätigt. Ebenso konnte eine gleichzeitig stattfindende Metallierung der Halogenfunktionalität beobachtet werden, was ebenfalls den bisher erhaltenen Ergebnissen entspricht. Diese Effekte treten durch eine Erhöhung der Menge an Alkylolithiumbase und der Reaktionstemperatur erwartungsgemäß vermehrt auf. Ebenso konnte die zuvor diskutierte Ausbildung verschiedener Isomere bei der Lithiierung von benzyllischen Halogenfunktionalitäten bestätigt werden.

### **4.6 Anionische *grafting-from*-Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan auf Silica-Nanopartikeln**

Als mögliches Monomer zur geplanten *grafting-from*-Polymerisation wurde zunächst Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>) gewählt. Cyclosiloxane im Allgemeinen lassen sich durch anionische und kationische Ringöffnungsreaktionen polymerisieren und bilden damit eine Untergruppe der anionischen Polymerisationen, die hier in Verbindung mit Silica-Partikeln untersucht werden soll. D<sub>3</sub> dient dabei als einfacher Vertreter der Cyclosiloxane, um die Verwendung dieser in *grafting-from*-Prozessen untersuchen zu können.

Die Polymerisationsexperimente wurden auf verschiedenen funktionalisierten Silica-Partikeln durchgeführt, wobei diverse Lithiierungs- und Polymerisationsbedingungen variiert wurden, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind.

#### **4.6.1 Lösungspolymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan**

Zu Vergleichszwecken wurde zunächst in einer Modellreaktion das gewünschte Polymer Polydimethylsiloxan (PDMS, **14**) in einer Lösungspolymerisation von D<sub>3</sub> mit *n*-Butyllithium hergestellt. Die Reaktionsbedingungen für eine optimale Polymerisation wurden zuvor in systematischen Vergleichsstudien von Reaktionszeit und Temperatur ermittelt. Als Ergebnis dieser wurden eine Polymerisationszeit von 18 h bei Raumtemperatur gewählt, da nur dann eine vollständige Polymerisation des Monomers zu beobachten war. Diese Bedingungen wurden so auch

später für *grafting-from*-Ansätze benutzt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Eine Darstellung der durchgeführten Reaktion ist in Abbildung 101 gegeben.

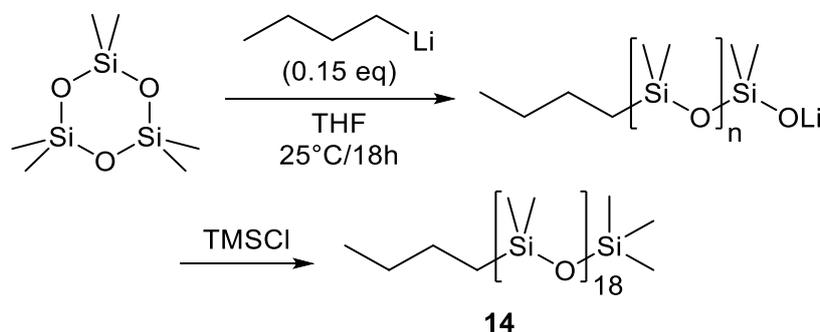


Abbildung 101: Schematische Darstellung der anionischen ringöffnenden Polymerisation von D<sub>3</sub>.

Unter diesen Bedingungen wurden beispielsweise 18 Wiederholeinheiten im Polymer (bestimmt über Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums) generiert. Durch eine weitere Variation des Verhältnisses von Initiator zu Monomer können theoretisch ebenso Polymere mit höherem oder niedrigerem Polymergewicht erhalten werden, die alle als farblose Öle erhalten werden. Wird beispielsweise die halbe Menge an Initiator zugesetzt, ergibt sich ein doppelt so hoher Polymerisationsgrad. Die Initiation erfolgte dabei mit *n*-Butyllithium und der Polymerisationsabbruch durch Zugabe einer äquimolaren Menge Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl).

Für eine spätere Zuweisung der entsprechenden Messergebnisse in *grafting-from*-Studien wurden FT-IR-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 102 dargestellt sind.

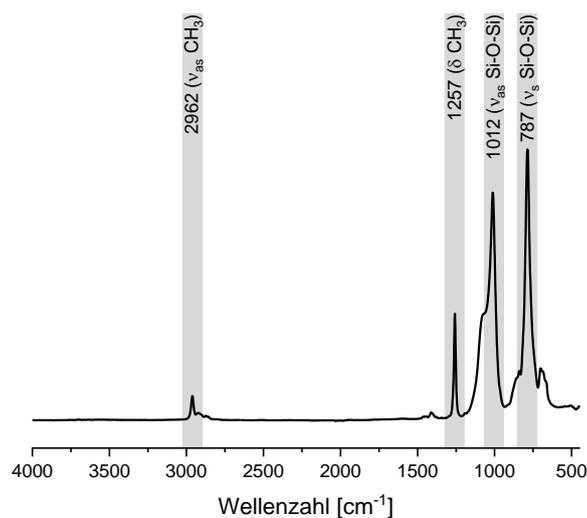


Abbildung 102: IR-Spektrum von Polydimethylsiloxan.

In diesen sind die relevanten Signale der Schwingungen im PDMS-Molekül ersichtlich. Neben den Schwingungsbanden für die Si-O-Si-Schwingungen bei  $787\text{ cm}^{-1}$  und  $1012\text{ cm}^{-1}$  sind dabei die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu nennen, die als schmale Peaks bei  $1257\text{ cm}^{-1}$  und  $2962\text{ cm}^{-1}$  vorliegen.

Die erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung 103 gezeigt.

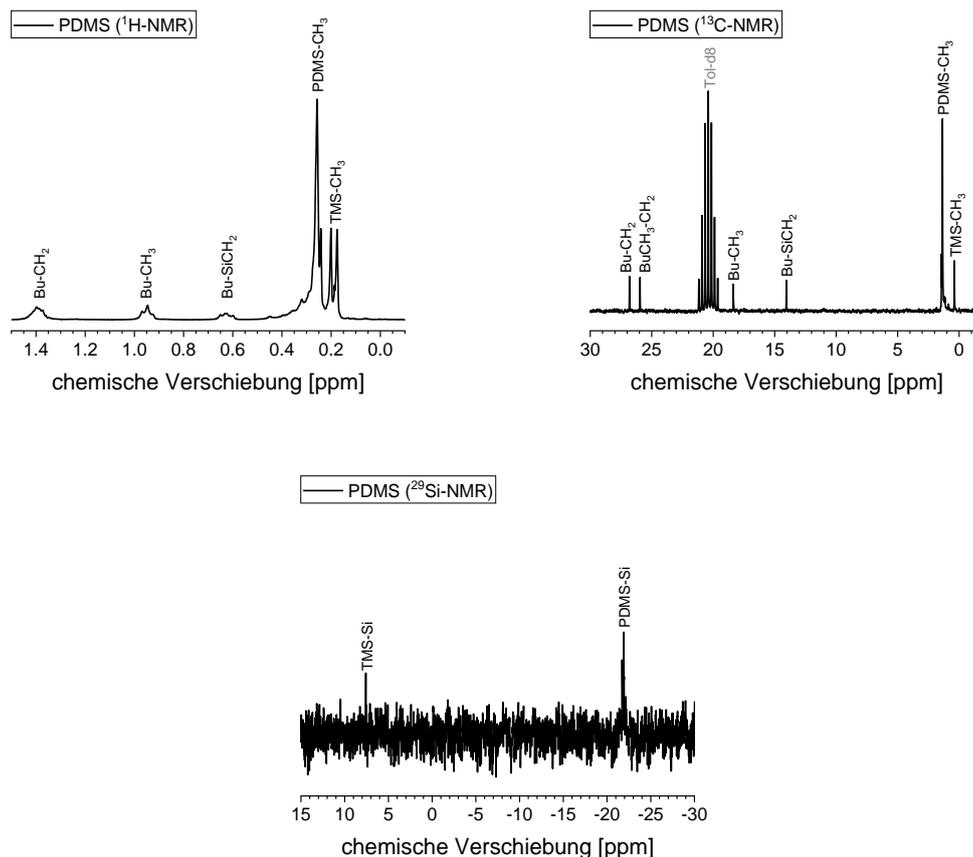


Abbildung 103:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von PDMS.

Auch hier zeigen sich die relevanten Signale. Im  $^1\text{H}$ - sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind dabei die Signale der Butylgruppe ersichtlich, welche im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einer Abschätzung der Polymerlänge genutzt werden können. Aus dem integrierten Spektrum ergibt sich ein Integrationsverhältnis der Methylgruppe im Butylrest zu den Methylgruppen der Polymerkette von 3:50, was umgerechnet eine Anzahl von 18 Wiederholeinheiten pro Kette bedeutet. Eine zusätzliche exaktere Bestimmung des Polymergewichts über GPC-Messungen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da die Polymere einen nahezu gleichen Brechungsindex wie das

zur GPC-Messung benutzte Lösemittel (THF) besitzen, wodurch eine Detektion durch den angeschlossenen Brechungsindex-Detektor der GPC-Anlage nicht möglich war. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind beide Siliciumspezies des Moleküls vertreten.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der ringöffnenden Polymerisation von  $\text{D}_3$  um eine nur sehr langsame Reaktion handelt, bei der unter allen variierten Bedingungen nur geringe Polymergewichte erhalten werden können.

#### 4.6.2 Polymerisation auf Bromopropyl-funktionalisierten Silica-Partikeln

Um die Möglichkeit einer *grafting-from*-Polymerisation von  $\text{D}_3$  als Monomer auf Silica-Partikeln zu überprüfen, wurden zunächst Partikel gewählt, welche mit Bromopropylgruppen modifiziert wurden.

Eine Suspension dieser Partikel in wasserfreiem THF (0,025 g/ml) wurde in einem ersten Schritt mit dem Lithierungsreagenz versetzt. Elementares Lithium wurde dabei im Überschuss zugesetzt und die Suspension für 3 h bei 50 °C gerührt, um eine Lithierung aller Gruppen zu gewährleisten. Für *n*-Butyllithium wurden 1 mmol/g des Lithierungsreagenz zugegeben und die Suspension für 10 min bei 0 °C gerührt. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von *n*-Butyllithium zu funktionellen Gruppen von 1:0,8, um das Vorliegen von freiem *n*-Butyllithium nach der Lithierung zu vermeiden.

Anschließend wurden die Suspensionen bei Raumtemperatur mit einer Lösung von  $\text{D}_3$  in THF (20 mmol/g, entspricht in diesem Fall einer geplanten Polymerlänge von ungefähr 60 Wiederholeinheiten) versetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wurden die Suspensionen mit Ethanol versetzt, um die Reaktion zu beenden.

Wie schon bei den Funktionalisierungsreaktionen wurden die Partikel danach mittels Zentrifugation aus der Suspension abgetrennt, gewaschen, getrocknet und für weitere Analysen im Mörser homogenisiert. Diese Methode der Isolierung wurde so auch für alle weiteren Polymerisationsversuche verwendet.

Die aus den Proben erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 104 dargestellt.

An diesen ist zu sehen, dass nahezu keine Änderungen zu den Ausgangspartikeln auftreten. Im Fall von Lithium als Initiator kann dies durch die bereits bekannte und diskutierte geringe Reaktivität gegenüber eines Metall-Halogen-Austauschs erklärt werden. Für *n*-Butyllithium liegt die Erklärung ebenfalls in der Reaktivität begründet, da die Alkylierung der Partikeloberfläche eine große Rolle spielt. Durch die geringe Reaktivität des Monomers können diese Nebenreaktionen eine stärkere Rolle im Reaktionsverlauf spielen, wodurch nur wenig bis kein Polymer

generiert wird. Die geringen Signale einer möglichen  $\text{CH}_3$ -Schwingung bei  $758\text{ cm}^{-1}$  und um  $850\text{ cm}^{-1}$  sind dabei die einzigen Hinweise auf eine möglicherweise stattgefundenen Polymerisation. Allerdings weisen diese statt zu den erwarteten  $\text{CH}_3$ -Signalen von PDMS aus Abbildung 102 eine große Ähnlichkeit zu den erhaltenen Signalen einer TMS-Modifizierung (Abbildung 30) auf, was in vorherigen Kapiteln gezeigt ist. Dieser Befund kann durch das zum Reaktionsabbruch verwendete TMS-Cl erklärt werden, was statt oder zusätzlich zum Polymerisationsabbruch auch in einer Kondensationsreaktion direkt an die Partikeloberfläche binden kann und so methylierte Partikel erzeugt. Die Tatsache, dass auch keine Reduzierung des Signals der Si-OH-Schwingungen stattfindet wie bei Lithiierungsexperimenten gezeigt, liegt darin begründet, dass bei diesen Versuchsreihen eine wesentlich geringere Menge an Lithiierungsreagenz benutzt wurde, wodurch die entsprechenden Effekte geringer ausfallen.

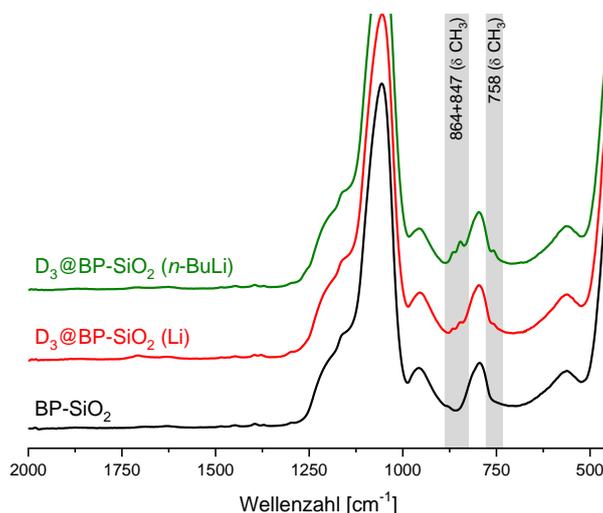


Abbildung 104: IR-Spektren verschiedener  $\text{D}_3$ -Polymerisationsversuche auf  $\text{BP-SiO}_2$ -Partikeln.

Die Ergebnisse von durchgeführten CHN-Analysen sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: CHN-Daten der  $\text{D}_3$ -Polymerisationsversuche auf  $\text{BP-SiO}_2$ -Partikeln

Partikel	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
$\text{BP-SiO}_2$	5,36	2,06
$\text{D}_3@BP-SiO_2$ (Li)	2,49	1,03
$\text{D}_3@BP-SiO_2$ ( <i>n</i> -BuLi)	7,67	2,31

Diese zeigen im Fall von Lithium als Initiator einen verringerten Kohlenstoffgehalt, was sich durch die Entfernung von Ethoxygruppen durch deprotonierte Silanolgruppen erklären lässt

und im Einklang mit den Ergebnissen der Lithiierungsexperimente in 4.4.4 steht und dort bereits diskutiert wurde. Für *n*-Butyllithium wird ein erhöhter Kohlenstoffgehalt ermittelt, was sich ebenfalls durch Effekte während der Lithiierung erklären lässt. So sorgt die Butylierung der Partikeloberfläche für zusätzliche Organik im Partikel und somit einen höheren C-Gehalt. Da alle gefundenen Ergebnisse lediglich durch Reaktionen und Vorgänge während der Lithiierung oder eine Modifizierung mit TMS-Cl erklärt werden können, wurde bei diesem Ansatz davon ausgegangen, dass keine erfolgreiche *grafting-from*-Polymerisation stattgefunden hat. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Analysen dieser Probe vorgenommen.

#### 4.6.3 Polymerisation auf Bromophenylbutyl-funktionalisierten Silica-Partikeln

Durch die Verwendung von phenylhaltigen Funktionalisierungsreagenzien wird eine Verbesserung der Reaktivität durch eine vollständigere Lithiierung erwartet. Als erster Vertreter dienen hierbei die mit BPBTMS funktionalisierten Silica-Partikel. Diese wurden unter gleichen Bedingungen wie zuvor in 4.6.2 beschrieben mit den entsprechenden Initiatoren umgesetzt und anschließend die gewünschte Polymerisation durch Zugabe des Monomers D<sub>3</sub> gestartet. Als Initiatoren dienten hierbei *n*-Butyllithium (bei 0 °C) und *tert*-Butyllithium (bei -75 °C), wobei Letzteres erwartungsgemäß bessere Ergebnisse liefern sollte. Bei den so gewählten Bedingungen ergibt sich ein Verhältnis von Lithiierungsreagenz zu Halogengruppen an der Oberfläche von 1,4:1 und eine erreichbare Kettenlänge von ungefähr 82 Wiederholeinheiten.

Zusätzlich wurde ein Experiment unter Zusatz des Kronenethers 12-Krone-4 (12K4) durchgeführt, um den komplexierenden Einfluss der Lithiumkationen während der Polymerisation zu verringern. Dieser kann dazu führen, dass sich die anionischen Kettenenden wie in 1.2 beschrieben zusammenlagern, was einen Hauptgrund für die geringe Reaktivität von Cyclosiloxanen in Polymerisationsreaktionen darstellt<sup>[45]</sup>. Durch die Komplexbildung des Lithiumkations durch 12K4 sollte die Kettenaggregation vermieden und somit die Reaktivität erhöht werden.

Die durch diese Experimente erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 105 dargestellt.

Ähnlich zu den Ergebnissen der Bromopropylfunktionalisierung sind auch hier bei allen durchgeführten Experimenten nahezu keine relevanten Änderungen zu den Ausgangspartikeln erkennlich. Es tauchen keine spezifischen Signale von PDMS auf und das Signal der Aromaten- und Halogenschwingungen bei 696 cm<sup>-1</sup> bleibt auch nach erfolgter Reaktion bestehen, was auf eine nur geringe Interaktion mit den zugesetzten Reaktanden hinweist.

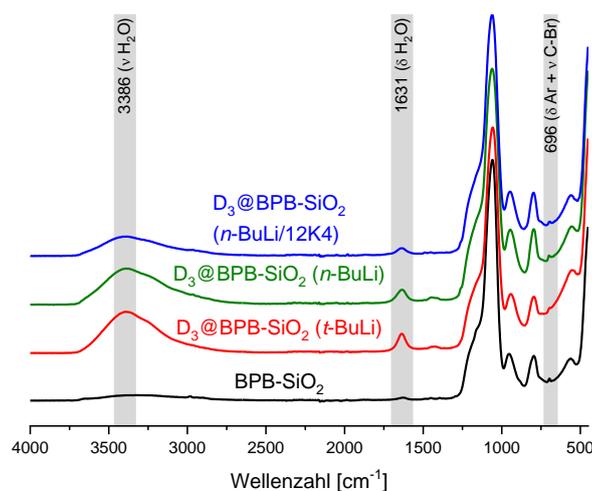


Abbildung 105: IR-Spektren verschiedener D<sub>3</sub>-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

Lediglich ein höherer Wassergehalt der Partikel nach den Polymerisationsversuchen ist ersichtlich, was durch die Lagerbedingungen und die inhärente Hygroskopie der Silica-Partikel erklärt werden kann und somit keinen Zusammenhang zu den untersuchten Eigenschaften besitzt. Erneut werden auch durch die geringe Menge an Alkylolithiumverbindungen keine der in den vorherigen Kapiteln diskutierten Ergebnisse erhalten.

Die erhaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte aus CHN-Analysen sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18: CHN-Daten der D<sub>3</sub>-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Partikel	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
BPB-SiO <sub>2</sub> A	3,89	1,81
D <sub>3</sub> @BPB-SiO <sub>2</sub> A ( <i>t</i> -BuLi)	4,76	1,79
D <sub>3</sub> @BPB-SiO <sub>2</sub> A ( <i>n</i> -BuLi)	5,28	3,05
BPB@SiO <sub>2</sub> B	5,68	1,93
D <sub>3</sub> @BPB-SiO <sub>2</sub> B ( <i>n</i> -BuLi/12K4)	7,31	2,56

In diesen tritt bei der Verwendung von *n*-Butyllithium erneut eine Vergrößerung der Kohlenstoffgehalte auf, was durch die stattfindende Alkylierung erklärt werden kann. Da ein Austausch des Halogenatoms in den IR-Spektren nicht beobachtet werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass dies die einzige stattfindende Reaktion darstellt, die eine Vergrößerung des Kohlenstoffgehalts verursachen kann. Analog ist dies auch im Fall von *tert*-Butyllithium

ersichtlich, allerdings in weitaus geringerem Ausmaß bedingt durch die geringere Nukleophilie des *tert*-Butylanions.

Zusammenfassend kann auch hier festgehalten werden, dass mit den verwendeten Methoden keine erfolgreiche *grafting-from*-Polymerisation zu erwarten ist. Der Einsatz von 12-Krone-4 zeigt dabei keinen Einfluss, ebenso wie die Wahl des Lithierungsreagenzes. Ein Grund hierfür kann die geringe Menge an Lithierungsreagenz sein, die zugesetzt wurde. Dieses kann in Nebenreaktionen wie Deprotonierung und Alkylierung der Partikel abreagieren, bevor es einen erfolgreichen Metall-Halogen-Austausch durchführen kann, wie es in vorherigen Kapiteln beobachtet wurde. Wird allerdings ein Überschuss an Lithierungsreagenz eingesetzt, um eine komplette Metallierung der Partikel zu gewährleisten, wie es in Lithierungsexperimenten beschrieben wurde, führt dieser Überschuss der Alkylolithiumverbindung in Lösung auch dazu, dass dadurch eine freie Lösungspolymerisation des zugesetzten Monomers initiiert wird. Durch die erhöhte Mobilität des Alkylolithiumreagenzes in Lösung im Vergleich zum immobilisierten Lithiumreagenz auf der Partikeloberfläche sollten diese eine erhöhte Reaktivität zeigen und somit das freie Polymer bevorzugt gebildet werden, was den Hauptgrund für die geringe Menge an Lithierungsreagenzien in diesen Kapiteln darstellt. Es gilt also, bei einem Einsatz eines Überschusses an Lithierungsreagenz diesen nach erfolgter Metallierung der Partikel wieder zu entfernen, bevor das Monomer zugegeben wird. Eine Möglichkeit dazu ist im nächsten Kapitel erläutert.

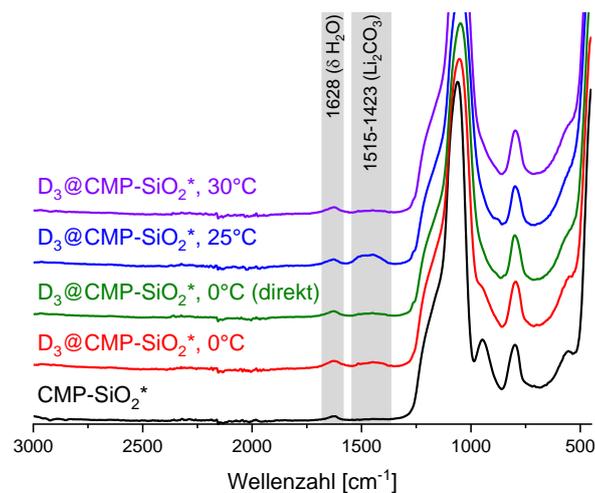
#### **4.6.4 Polymerisation auf Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln**

Zur Untersuchung einer neuen Lithierungsmethode wurden ethoxyfreie Silica-Partikel mit einer CMP-Funktionalisierung (CMP-SiO<sub>2</sub>\*) gewählt, da diese in vorherigen Lithierungsexperimenten die besten Ergebnisse aufwiesen. Die Metallierung dieser erfolgte nach abgewandelten Literaturvorschriften von Min et al.<sup>[61]</sup>. In dieser Arbeit wird eine Methode beschrieben, bei der ein System aus Diethylether als Lösemittel und *tert*-Butyllithium als Lithierungsreagenz verwendet wird. Der Überschuss an *tert*-Butyllithium wird nach erfolgter Lithierung bei -75 °C dadurch erreicht, in dem die Suspension graduell auf 0 °C erwärmt wird, was dazu führt, dass sich das überschüssige *tert*-Butyllithium durch Deprotonierung des Lösemittels thermisch zersetzt und somit aus der Lösung entfernt wird. Durch die vergleichsweise höhere Stabilität der gebildeten benzyllischen Lithiumverbindung an der Oberfläche der Partikel wird dieses bei 0 °C im Gegensatz zum freien *tert*-Butyllithium nicht zersetzt, wodurch nur die gewünschten lithiierten Partikel zurückbleiben, um für eine Initiation der Polymerisation zu sorgen. Um einen

solchen Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden die zuvor getrockneten Partikel zunächst in Diethylether dispergiert (0,01 g/ml), die Suspension auf  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 2,5 mmol/g *tert*-Butyllithium versetzt (entspricht einem Verhältnis von ungefähr 2,4:1 in Relation zu Halogengruppen). Nach 10 Minuten wurde das Kältebad durch ein Eisbad ausgetauscht und die Suspension so auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und für 20 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Polymerisationsreaktion durch Zugabe des Monomers durchgeführt.

Experimente mit CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln in Diethylether wurden gemäß dieser Methode durchgeführt, wobei die Temperatur während der D<sub>3</sub>-Polymerisation von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  über  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis hin zu  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  variiert wurde. Da es sich bei dieser Polymerisation um eine nur langsame Reaktion handelt, sollten höhere Temperaturen hier bessere Ergebnisse liefern. Zusätzlich wurde die Art der Zugabe des Monomers untersucht. In einem Versuch wurde es direkt ohne eine vorherige Lösung im entsprechenden Lösemittel zugegeben.

Die Ergebnisse der durchgeführten IR-Analyse sind in Abbildung 106 gezeigt.



**Abbildung 106: IR-Spektren verschiedener D<sub>3</sub>-Polymerisationsversuche auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.**

In den Spektren ist zunächst der bekannte Effekt der Lithiierung an der Reduktion der Signale der Si-OH-Schwingung zu sehen. Dieser wird durch den hier verwendeten Überschuss ausgelöst, während er bei den zuvor durchgeführten Experimenten mit geringeren Mengen nicht auftrat. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Lithiierung analog zu denen in den entsprechenden Lithiierungsexperimenten stattgefunden hat. Ferner sind in allen Spektren klar die Signale von Lithiumcarbonat zu erkennen, was in der Verwendung eines Überschusses an *tert*-Butyllithium und dessen thermischer Zersetzung begründet liegt. Allerdings werden abseits davon keine großen Veränderungen des Spektrums zu den Ausgangspartikeln erhalten, was darauf

schließen lässt, dass trotz verbesserter Lithiierung der Partikel keine Polymerisation stattgefunden hat. Eine Erhöhung der Temperatur oder eine Variation der Zugabe des Monomers hat hier ebenfalls keinen Einfluss.

Ähnliches ist auch an den Ergebnissen der CHN-Analyse in Tabelle 19 sichtbar.

Tabelle 19: CHN-Daten der D<sub>3</sub>-Polymerisationsversuche auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln

Partikel	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
CMP-SiO <sub>2</sub> *	2,49	1,58
D <sub>3</sub> @ CMP-SiO <sub>2</sub> * (0°C)	2,14	1,79
D <sub>3</sub> @ CMP-SiO <sub>2</sub> * (25°C)	4,58	1,71
D <sub>3</sub> @ CMP-SiO <sub>2</sub> * (30°C)	4,4	1,85

Die geringeren Kohlenstoffgehalte bei 0 °C könnten dabei auf eine Entfernung der wenigen Ethoxygruppen zurückgeführt werden, wie es bereits während Lithiierungsexperimenten beobachtet wurde. Bei höheren Polymerisationstemperaturen wird, wie in Infrarotspektren bereits gezeigt, auch eine größere Menge an Lithiumcarbonat durch Zersetzung der gebildeten Organolithium-Verbindungen gebildet, was eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts zur Folge hat.

Aus diesen und anderen, hier nicht weiter diskutierten Versuchen, kann davon ausgegangen werden, dass auch diese Polymerisation nicht erfolgreich verlaufen ist. Die Hauptgründe liegen hierfür in der geringen Reaktivität der D<sub>3</sub>-Polymerisation sowie in der hohen Reaktivität der Lithiierungsreagenzien mit der Partikeloberfläche. Ebenso führt die Zugabe des als Feststoff vorliegenden Monomers in einer Lösung von THF dazu, dass durch das zugegebene Lösemittel die vorliegenden anionischen Initiatorzentren protoniert werden können. Bei einer direkten Zugabe des Monomers ist eine Öffnung des Reaktionsgefäßes dabei unvermeidlich, wodurch ein Lufteintrag nicht auszuschließen ist, was ebenfalls zu einer Protonierung führen kann.

Während eine zusätzliche Passivierung der funktionalisierten Partikel an dieser Stelle eine Verbesserung erzielen könnte, steht die Reaktionsträgheit von D<sub>3</sub> und die eventuelle Protonierung an der Partikeloberfläche einer einfachen Polymerisation dennoch im Wege, weshalb an dieser Stelle aus Zeitgründen keine weiteren Versuche unternommen wurden. Stattdessen wurde im Folgenden zum Vergleich auf ein anderes Monomer zurückgegriffen.

## 4.7 Anionische *grafting-from*-Polymerisation von Styrol auf Silica-Nanopartikeln

Im Gegensatz zur ringöffnenden Polymerisation von D<sub>3</sub> handelt es sich bei der anionischen Polymerisation von Styrol um eine sehr schnelle und exotherme Reaktion, die oft schon ohne anwesende Initiatoren auftreten kann<sup>[169]</sup>. Die hohe Reaktivität von Styrol gegenüber Polymerisationsreaktionen wird dabei durch die Vinylgruppe in Benzylstellung hervorgerufen, wodurch sowohl bei einer ionischen als auch einer radikalischen Polymerisation mesomeriestabilisierte Übergangszustände erreicht werden. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Produkt- und somit die Polymerseite verschoben. Somit sollte sich Styrol auch in Anwesenheit immobilisierter Initiatoren, wie die hier verwendeten Carbanionen an der Oberfläche von Silica-Partikeln, polymerisieren lassen.

### 4.7.1 Lösungspolymerisation von Styrol

Analog zur Vorgehensweise bei der Polymerisation von D<sub>3</sub> wurde hier zunächst eine anionische Lösungspolymerisation von Styrol unter denselben Bedingungen wie in späteren *grafting-from*-Ansätzen durchgeführt, welche in Abbildung 107 dargestellt ist. Auf diese Weise kann die Polymerisation mit späteren *grafting-from*-Versuchen verglichen werden und die erhaltenen Messergebnisse übertragen werden.

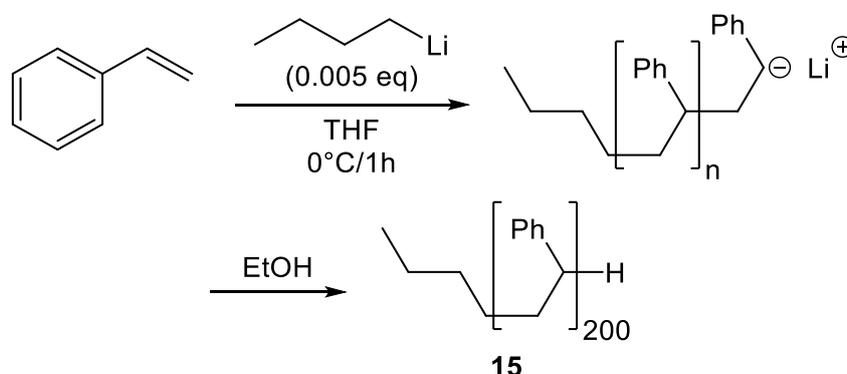


Abbildung 107: Schematische Darstellung der anionischen Polymerisation von Styrol.

Durch eine Zugabe von nur geringen Mengen *n*-Butyllithium zu einer Lösung von Styrol in THF konnte somit nach Fällung mit einem polaren Lösemittel das gewünschte Polystyrol (**15**) als farbloser Feststoff erhalten werden. Durch das Verhältnis an Initiator und Styrol können dabei analog zu D<sub>3</sub> verschiedene Kettenlängen eingestellt werden. In diesem Versuch wurde eine geplante Anzahl von Wiederholeinheiten von 200 gewählt.

Das daraus erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 108 gezeigt.

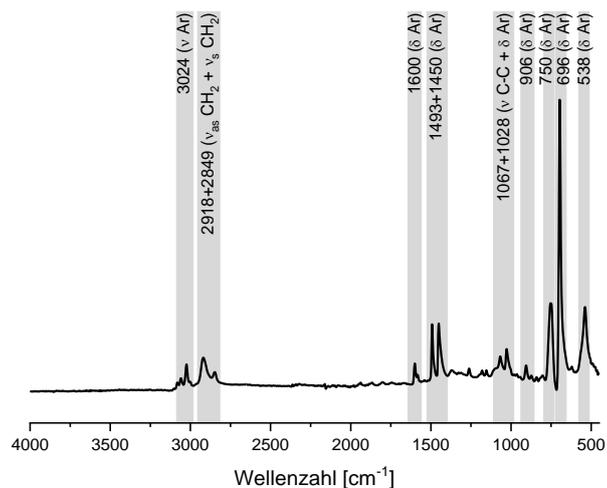


Abbildung 108: IR-Spektrum von Polystyrol.

In diesem sind klar die diversen Signale der Schwingungen des Aromaten zu erkennen. Diese tauchen vor Allem im Fingerprint-Bereich zwischen  $538\text{ cm}^{-1}$  und  $1067\text{ cm}^{-1}$  auf und beschreiben die Schwingungen der H-Atome und anderer Substituenten in Relation zum Ring<sup>[170]</sup>. Dabei ist das Signal bei  $696\text{ cm}^{-1}$  besonders intensiv und kann daher als spezifisches Signal für Polystyrol genutzt werden. Ebenso sind die Signale bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1493\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für ein Vorliegen von Polystyrol. Ferner zeigen sich die Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im entsprechenden Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Die entsprechenden NMR-Spektren sind in Abbildung 109 dargestellt.

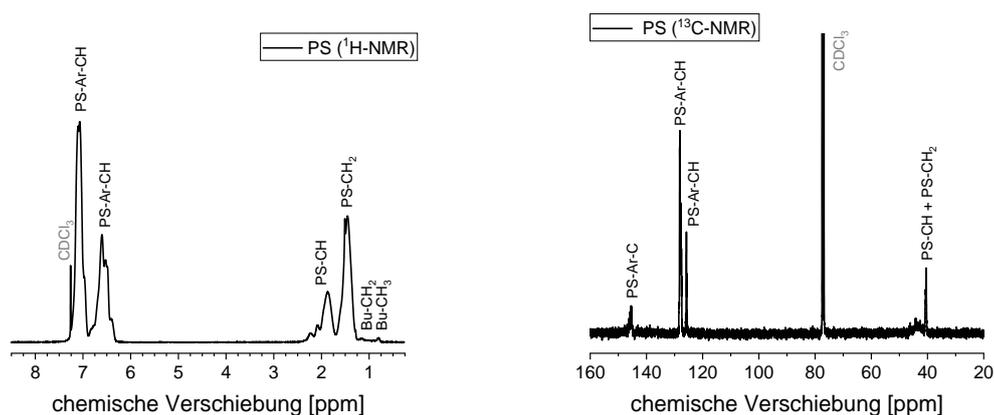


Abbildung 109:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von PS.

Dort treten die erwarteten Signale der Aromaten sowie die der Kohlenstoffkette im Polymer auf. Durch eine Referenzierung der Peakflächen auf die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ebenfalls ersichtlichen Signale der Butylgruppe kann eine erhaltene Anzahl von 114 Wiederholeinheiten ermittelt

werden, was unter den geplanten 200 Wiederholeinheiten liegt. Als Grund hierfür kann die rasche Polymerisation von Styrol und die damit einhergehende Viskositätserhöhung der Lösung dienen, die eine weitere Polymerisation erschwert und somit zu geringeren Polymergewichten und erhöhten Polydispersitäten führt <sup>[169]</sup>. GPC-Messungen zu Styrol-Polymerisationen waren an dieser Stelle aus Zeitgründen leider nicht möglich, weshalb eine Abschätzung der Polymerlängen ausschließlich über NMR-Analyse erfolgt. Analog zum IR-Spektrum tauchen auch hier spezifische Signale auf, die für eine Zuordnung in späteren Experimenten genutzt werden können. Insbesondere die Signale des aromatischen Systems zwischen 120 ppm und 130 ppm sind hierfür geeignet.

Zusammenfassend läuft die Polymerisation von Styrol erwartungsgemäß wesentlich schneller und vollständiger ab als die von D<sub>3</sub>, was für die geplante *grafting-from*-Polymerisation von Vorteil ist. Durch die hohe Reaktivität in anionischen Polymerisationsreaktionen sollte das Monomer daher auch durch die an der Oberfläche gebundenen sterisch gehinderten Initiator-moleküle polymerisiert werden können.

#### **4.7.2 Polymerisation auf Bromphenylbutyl-funktionalisierten Silica-Partikeln**

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse in Polymerisationsexperimenten mit D<sub>3</sub> wurden die *grafting-from*-Experimente mit Styrol zunächst auf Partikeln, die mit BPBTMS funktionalisiert wurden, durchgeführt. Dazu wurde eine Suspension der Partikel in THF (0,02 g/ml) mit *n*-Butyllithium als Initiator versetzt und die Polymerisation nach der erfolgten Lithiierung nach 10 min bei 0 °C durch die Zugabe von Styrol bei 0 °C (100 mmol/g, entspricht ungefähr 200 Wiederholeinheiten) gestartet. Ein Abbruch der Reaktion erfolgte nach 30 min durch die Zugabe eines Überschusses von Ethanol als protisches Lösemittel. Die Experimente wurden einmal ohne und einmal mit Abtrennung des überschüssigen Lithiierungsreagenzes durchgeführt, um einen Einfluss dieses auf eine eventuell zusätzlich stattfindende freie Polymerisation zu untersuchen. Die verschiedenen Experimente sind im Folgenden näher erläutert. Bei allen Experimenten wurde dabei nach Standardbedingungen die Partikel durch Zentrifugation und mehrere Waschschriffe von freiem Polymer getrennt.

##### **4.7.2.1 Polymerisation ohne Abtrennung des Lithiierungsreagenzes**

Als Erstes wurde die Polymerisation wie zuvor beschrieben durchgeführt. Das Monomer wurde dabei zur lithiierten Partikelsuspension direkt hinzugegeben und somit eine Polymerisation ausgelöst, was direkt durch eine Färbung der Lösung ersichtlich ist. Dabei wurden verschiedene

Mengen an *n*-Butyllithium (0,15 mmol/g, 0,5 mmol/g und 0,6 mmol/g) zur Lithiierung verwendet, um einen Einfluss dieser zu untersuchen. Durch eine Oberflächenbelegung mit BPBTMS von rund 0,73 mmol/g ergeben sich dabei Verhältnisse von 0,2:1, 0,7:1 und 0,8:1.

Die erhaltenen Infrarotspektren der entsprechenden Partikel nach Aufarbeitung sind in Abbildung 110 gezeigt.

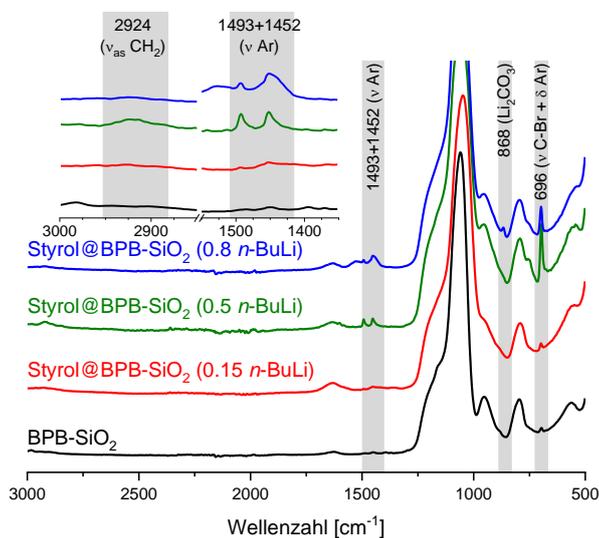


Abbildung 110: IR-Spektren verschiedener Styrol-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

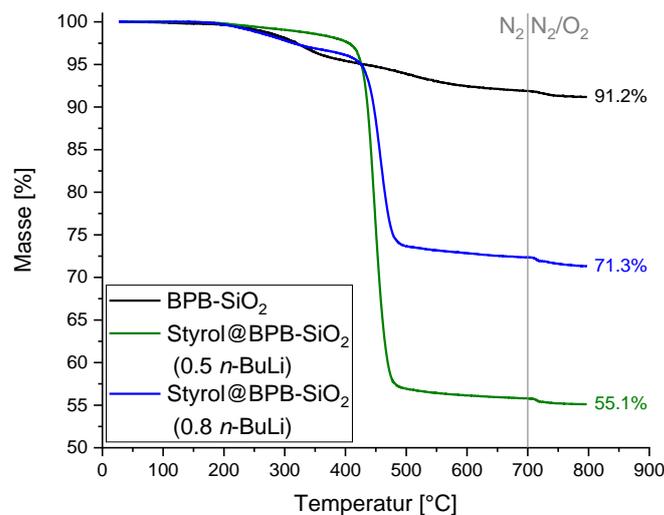
In diesen sind die zuvor erwähnten spezifischen Signale von Polystyrol bei 1452 cm<sup>-1</sup>, 1439 cm<sup>-1</sup> und 696 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Das kann zunächst als Hinweis auf eine erfolgreiche *grafting-from*-Polymerisation dienen, allerdings ist auch nicht auszuschließen, dass zusätzlich eine Lösungspolymerisation von Styrol in dem um die Partikel umgebenden Lösemittel stattgefunden hat, wie es bereits zuvor bei D<sub>3</sub>-Polymerisationen diskutiert wurde.

Es ist ersichtlich, dass die Intensität der spezifischen Polystyrol-Signale mit zunehmender Menge an *n*-Butyllithium steigt, bei der Verwendung von 0,8 mmol/g allerdings wieder leicht sinkt.

Prinzipiell sollte die Initiatormenge keinen Einfluss auf die Intensität der Signale haben, da unabhängig von der Anzahl initiiender Gruppen bei gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit in derselben Zeit dieselbe Menge an Styrol zu Polystyrol umgesetzt wird. Die Menge an Initiator hat somit lediglich Einfluss auf das Verhältnis von anionischen Zentren an der Partikeloberfläche und in freier Lösung. Durch eine höhere Menge an *n*-Butyllithium im Vergleich zu den eingesetzten Partikeln verbleibt nach erfolgreicher Lithiierung der Partikel und sonstiger Nebenreaktionen ein höherer Anteil der Alkylolithiumverbindung in Lösung zurück, der dann eine freie Polymerisation in Lösung auslösen kann. Wird nun davon ausgegangen, dass die Initiation durch immobilisierte Carbanionen langsamer verläuft als die durch freies *n*-Butyllithium, kann

dies ein Grund für ein erhöhtes Polystyrol-Signal im Falle von großen Alkylolithium-Mengen darstellen, wobei es sich dann um ungebundenes Polystyrol handeln muss. Letzteres ist allerdings spektroskopisch schwer von gebundenem Polystyrol zu unterscheiden, weshalb genauere Aussagen zu diesem Zeitpunkt nicht getätigt werden können.

Für die Ansätze mit größeren Mengen an *n*-Butyllithium sind deshalb die Ergebnisse der durchgeführten TG-Messungen in Abbildung 111 dargestellt.



**Abbildung 111:** TGA-Massenverlustkurven verschiedener Styrol-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

Hier sind sehr große Massenverluste zu verzeichnen, welche ab einer Temperatur von ungefähr 450 °C sehr sprunghaft auftreten. Diese Temperatur entspricht im Groben der thermischen Zersetzungstemperatur von Polystyrol<sup>[55]</sup>. Wie im IR-Spektrum fällt hier erneut auf, dass eine höhere Menge an zugesetztem Initiator eine höhere Restmasse und somit eine geringere Menge an gebildetem Polystyrol mit sich bringt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der Verwendung höherer Mengen an Alkylolithium wie oben diskutiert eine höhere Menge an freiem *n*-Butyllithium vorliegt. Dadurch wird mehr Styrol in der schnelleren freien Lösungspolymerisation verbraucht, womit weniger kovalent gebundenes Polystyrol an der Partikeloberfläche erhalten wird und somit in der Thermogravimetrie geringere Massenverluste zeigt.

Dies kann als Hinweis auf eine erfolgreiche *grafting-from*-Polymerisation im Gegensatz dienen, da im Fall von zusätzlich vorliegendem ungebundenem Polystyrol der Massenverlust in beiden Fällen ähnlich sein sollte da die gleiche Menge an Styrol hinzugegeben wurde. Da das eventuell gebildete freie Polystyrol durch den Waschprozess ohnehin entfernt werden sollte,

was später in 4.7.4.1 genauer erläutert wird, kann der Unterschied in den erhaltenen Restmassen lediglich durch eine geringere Menge an immobilisiertem Polymer erklärt werden, was die These einer erfolgreichen Polymerisation unterstützt.

Analoge Ergebnisse sind auch an den in Tabelle 20 dargestellten Ergebnissen der CHN-Analyse ersichtlich.

**Tabelle 20: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und daraus ermittelte Polymerisationsgrade der Styrol-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln ohne Abtrennung des Lithierungsreagenzes**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymerisationsgrad
BPB-SiO <sub>2</sub>	2,93	86,2	91,2	0,38±0,1	-
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (0,5 <i>n</i> -BuLi)	38,09	52,4	55,1	7,9±0,33	21
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (0,8 <i>n</i> -BuLi)	21,09	66,6	71,3	3,72±0,42	10

Dort zeigen sich erhöhte Kohlenstoffgehalte nach den Polymerisationsexperimenten, wobei erneut eine Abnahme bei der Verwendung höherer Alkylolithiummengen ersichtlich ist. Aus diesen kann zusammen mit den unkorrigierten TG-Restmassen der Organikgehalt wie zuvor beschrieben berechnet werden.

In diesem Fall kann bestimmt werden, wieviel Styrol an die Oberfläche gebunden wurde. Wird dies nun ins Verhältnis mit den zuvor vorliegenden Initiatorgruppen gesetzt, kann eine theoretische Anzahl von Wiederholeinheiten im Polymer berechnet werden. Auf diese Weise werden hier theoretische Polymerlängen von 21 und 10 Wiederholeinheiten erreicht. Dabei handelt es sich allenfalls um ein Oligomer, jedoch kann von einer Polymerisation nicht ausgegangen werden. Auch die Menge des gebundenen Styrols von 3,72 mmol/g bis 7,9 mmol/g liegt weit unter den eingesetzten 100 mmol/g, was bedeutet, dass der Großteil des Monomers in Lösung polymerisiert wurde.

Dies ist wie zuvor durch die geringere Reaktivität der immobilisierten Carbanionen zu erklären und wirft weiterhin auch die Frage auf, ob das erhaltene Polystyrol tatsächlich an die Oberfläche

gebunden ist. Alle Beweise, die darauf hindeuten, sind nur vage Hinweise, wodurch eine Mischung der Partikel in frei polymerisiertem Polystyrol nicht ausgeschlossen werden kann. Ein Hinweis darauf liefert die Form des erhaltenen weißen Pulvers. Anders wie bei Partikeln ist dieses in diesem Fall nicht rieselfähig und auch nur schwer homogenisierbar. Es liegt als feste spröde Masse vor, die ein ähnliches Aussehen und eine ähnliche Härte aufweist wie frei polymerisiertes Polystyrol, weshalb die hier erhaltenen Ergebnisse skeptisch zu betrachten sind und weitere Vergleichsexperimente durchgeführt wurden.

#### **4.7.2.2 Polymerisation mit Abtrennung des Lithierungsreagenzes**

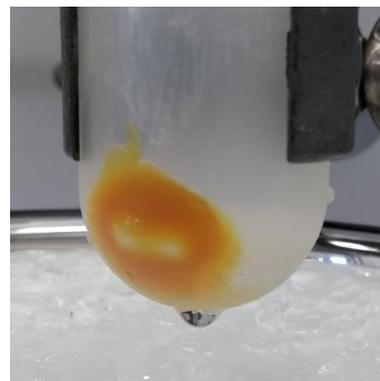
Um den Einfluss des nach der Lithierung vorliegenden freien *n*-Butyllithiums auf die Polymerisation zu untersuchen, wurde eine Methode entwickelt, die überschüssige Alkylolithiumverbindung nach Lithierung abzutrennen.

Dazu wurde die Lithierung in versiegelten Zentrifugengefäßen durchgeführt. Durch eine anschließende Zentrifugation unter Argonatmosphäre konnten so die lithiierten Partikel von der überstehenden Lösung abgetrennt werden, womit das überschüssige *n*-Butyllithium entfernt wurde. Nach Redispergierung der lithiierten Partikel in neues Lösemittel wurden die Polymerisationsexperimente durch Zugabe von Styrol durchgeführt.

Ein erfolgreiches Abtrennen der lithiierten Partikel ist in Abbildung 112 gezeigt.



**BPB-SiO<sub>2</sub> + *n*-BuLi  
vor Zentrifugation**



**BPB-SiO<sub>2</sub> + *n*-BuLi  
nach Zentrifugation**

**Abbildung 112: Lithiierte BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikel vor und nach Abtrennung des Lösemittels.**

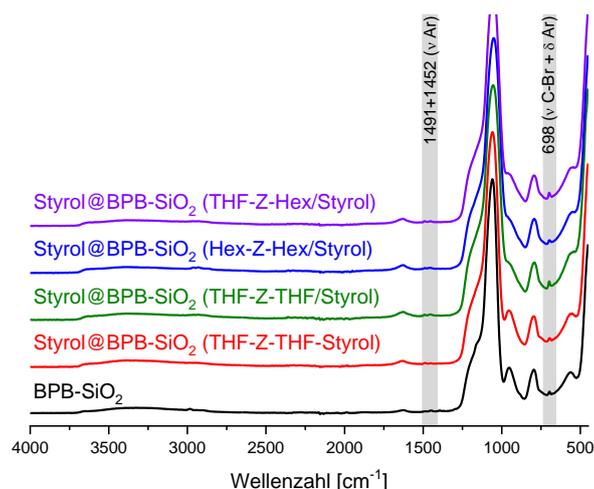
Hier ist eindeutig die erfolgreiche Lithierung der Partikel an der gelben Färbung der Partikelsuspension erkennlich. Nach Abtrennen der Partikel vom Lösemittel und somit dem überschüs-

sigen Lithierungsreagenzes ist eine persistente Färbung der Partikel ersichtlich, was erneut beweist, dass es sich hierbei tatsächlich um immobilisierte Carbanionen an der Partikeloberfläche handelt. Durch erneute Redispergierung dieser in absolutiertem Lösemittel können so prinzipiell lithiierte Partikel ohne freie Alkylolithiumverbindungen erhalten werden.

Als Lösemittel zur Redispergierung kommen hierbei verschiedene Möglichkeiten in Frage. Naheliegender ist die Verwendung von THF, da in diesem Lösemittel schon die Lithierung durchgeführt wurde und THF als polares aprotisches Lösemittel anionische Polymerisationen unterstützt<sup>[171,172]</sup>. Allerdings ist THF auch dazu in der Lage, Carbanionen zu protonieren. Dabei wird in einer *alpha*-Deprotonierung das Wasserstoffatom am Ether-Kohlenstoffatom abstrahiert was in einer Protonierung des Carbanions und einer Zersetzung des THF-Moleküls resultiert<sup>[87,173]</sup>. In der Regel handelt es sich dabei um eine vernachlässigbare Nebenreaktion, allerdings kann diese beim Austausch des Lösemittels dafür sorgen, dass viele der an der Partikeloberfläche vorhandenen Carbanionen, welche zuvor im Gleichgewicht mit dem vor der Zentrifugation verwendeten THF standen, nun protoniert werden können und somit eine anschließende Polymerisation verhindern. Aus diesem Grund wurde hier auch absolutiertes Hexan als mögliches Lösemittel zur Redispergierung untersucht, bei dem keine Deprotonierung zu erwarten ist.

Zusätzlich zu verschiedenen Lösemitteln wurden verschiedene Arten der Zugabe von Styrol variiert. Zum einen wurde es in einem zweiten Schritt nach Redispergierung der Partikel im neuen Medium zugegeben. Zum anderen kann es direkt in Lösung mit dem zur Redispergierung verwendeten Lösemittel nach Zentrifugation hinzugegeben werden, was die Zeit zwischen Lithierung und Polymerisationsstart verkürzen sollte.

Die in diesen Experimenten erhaltenen Infrarotspektren sind in Abbildung 113 gezeigt. In diesen ist die direkte Zugabe von Styrol mit dem Lösemittel durch einen Querstrich (/) deklariert, während die separate Zugabe nach Redispergierung durch einen Bindestrich (-) angegeben ist. Direkt ersichtlich ist die geringere Ausbildung der erwarteten Polystyrol-Signale bei  $698\text{ cm}^{-1}$  und  $1452\text{-}1491\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum vorherigen Versuch ohne Abtrennung der Alkylolithiumverbindung. Tatsächlich zeigen sich in allen Fällen nahezu identische Spektren im Vergleich mit den Ausgangspartikeln, was darauf schließen lässt, dass in diesem Fall keine ersichtliche *grafting-from*-Polymerisation stattgefunden hat.



**Abbildung 113: IR-Spektren verschiedener Styrol-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *n*-Butyllithiums.**

Dieser Umstand kann durch eine vorzeitige Protonierung der an der Partikeloberfläche vorliegenden Carbanionen erklärt werden. Wie bereits erwähnt kann die Verwendung von THF zu einer solchen Protonierung führen, wenn dieses nach Abtrennen der Partikel als neues Lösemittel verwendet wird. Da dieser Effekt aber auch bei der Verwendung von Hexan auftritt, sind weitere Faktoren hierbei zu berücksichtigen. Am Wahrscheinlichsten ist hier ein genereller gradueller Verlust der inerten Argonatmosphäre durch Undichtigkeiten in der Apparatur.

Um eine Zentrifugation unter Schutzgas zu ermöglichen, wurden herkömmliche Mehrweg-Zentrifugengefäße mit einem Septum versehen, über das über eine Kanüle ein Vakuum oder Argonatmosphäre angelegt werden konnte. Dieser Aufbau ist dabei allerdings nicht mit einer dafür ausgelegten Glasapparatur oder der Handhabung in kompletter Argonatmosphäre innerhalb einer Glovebox vergleichbar und kann daher dazu geführt haben, dass während der Zentrifugation geringe Mengen an Luft und damit Wasser den Weg in das Gefäß gefunden haben, was zu einer Protonierung der Partikel bei Redispergierung führen kann. Dieser Verdacht wird dadurch bestätigt, dass bei Vergleichsexperimenten auch ohne Zugabe eines neuen Lösemittels die anfangs beständige Färbung der Partikel wie in Abbildung 112 verdeutlicht an der Oberfläche des Feststoffes langsam verschwindet.

Alternativen der hier verwendeten Handhabung wäre die Verwendung von speziell angefertigten Apparaturen, welche den Bedingungen in der Zentrifuge standhalten oder eine unter kompletter Argonatmosphäre betriebene Zentrifuge. Beide Methoden waren im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich, weshalb dieser Ansatz zunächst nicht weiterverfolgt wurde.

Diese Ergebnisse finden sich auch in den durchgeführten CHN-Analysen in Tabelle 21 wieder.

**Tabelle 21: CHN-Daten der Styrol-Polymerisationsversuche auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Abtrennung des Lithiierungsreagenzes**

Partikel	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
BPB-SiO <sub>2</sub>	5,3	1,95
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (THF-Z-THF-Styrol)	0,44	1,44
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (THF-Z-THF/Styrol)	4,18	1,78
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (Hex-Z-Hex/Styrol)	3,23	1,67
Styrol@BPB-SiO <sub>2</sub> (THF-Z-Hex/Styrol)	4,62	1,43

Hier zeigen sich nach den Polymerisationsexperimenten durchgängig geringere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte als bei den Ausgangspartikeln, was einen weiteren Hinweis auf eine fehlgeschlagene Polymerisation darstellt. Analog zu Lithiierungsexperimenten kann eine geringerer Kohlenstoffgehalt dabei durch die Entfernung von Ethoxygruppen oder anderer organischer Moleküle von der Oberfläche durch die zugesetzte Alkylolithiumbindung erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die Adsorption von Wasser nach Durchführung des Experiments dar, welche den Kohlenstoffgehalt ansonsten identischer Partikel reduziert.

Zusammengefasst ist die Verwendung dieser Art der Abtrennung der Alkylolithiumverbindung in Verbindung mit BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln nicht erfolgsversprechend, weshalb weitere Experimente mit anderen Partikelarten durchgeführt wurden.

#### **4.7.3 Polymerisation auf Halomethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln**

Analog zu den bisher beschriebenen mit Bromophenylbutyl-Gruppen modifizierten Partikeln wurden auch die Halomethylphenethyl-funktionalisierten Partikel untersucht. Wie bereits zuvor erwähnt sollten diese durch die bessere Erreichbarkeit der Halogengruppe eine schnellere und vollständigere Lithiierung und Polymerisation durchführen können. Alle Experimente mit dieser Partikelart wurden unter verschiedenen Methoden der Abtrennung des überschüssigen Alkylolithiumreagenzes durchgeführt, um eine freie Polymerisation, wie sie bisher auftrat, zu vermeiden. Die Durchführung und Ergebnisse dieser Versuche sind im Folgenden erläutert.

#### 4.7.3.1 Polymerisation mit Abtrennung des Lithierungsreagenzes

Zunächst wurde ein weiterer Versuch der Abtrennung des verwendeten *n*-Butyllithiums mittels Zentrifugation gewählt. Trotz der Gefahr der Protonierung sollten die besser erreichbaren Initiatorgruppen der hier diskutierten BMP-Funktionalisierung durch die erhöhte Reaktivität eine Polymerisation auslösen können. Die Lithierung und Polymerisation erfolgten dabei nach denselben Bedingungen wie zuvor beschrieben. Zum Vergleich wurde auch ein Versuch ohne Abtrennung des *n*-Butyllithiums durchgeführt. Die Bezeichnung der Proben erfolgt dabei nach dem in 4.7.2.2 beschriebenen Schema.

Die erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 114 gezeigt.

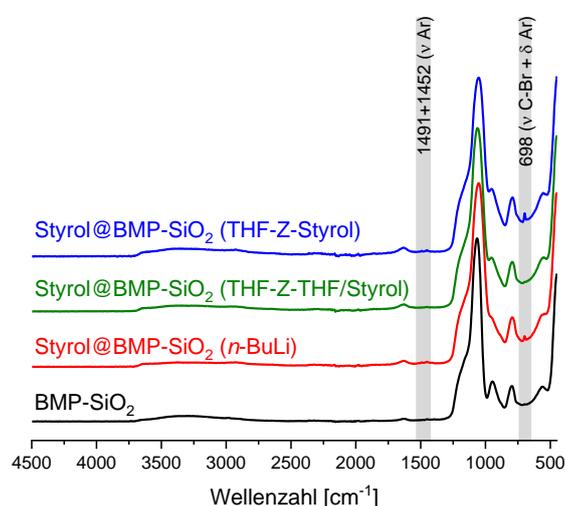


Abbildung 114: IR-Spektren verschiedener Styrol-Polymerisationsversuche auf BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *n*-Butyllithiums.

Die angestrebten Signale der Polystyrol-Schwingungen um  $1470 \text{ cm}^{-1}$  und  $698 \text{ cm}^{-1}$  sind dabei vor Allem bei der direkten Zugabe von Styrol nach Zentrifugation ersichtlich. Der Vergleichsversuch ohne Abtrennung des *n*-Butyllithiums zeigt ebenfalls ein schwaches Signal, während das Experiment mit Zugabe von THF keine Signale aufweist. Dies kann darauf hindeuten, dass beim Zusatz von THF eine Protonierung der lithiierten Partikel auftritt, wie es zuvor erläutert wurde, während die Zugabe von Styrol zu einer oberflächengebundenen Polymerisation führen kann. Das Vorliegen der gewünschten Signale im Vergleichsversuch deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Funktionalisierung wie bereits vermutet um eine weitaus reaktivere lithiierte Spezies handelt, die schneller eine Polymerisation auslösen kann, auch ohne Abtrennung des zusätzlichen Lithierungsreagenzes.

Eine genauere Untersuchung dieser Ergebnisse fand mittels thermogravimetrischer Messungen statt, welche in Abbildung 115 dargestellt sind.

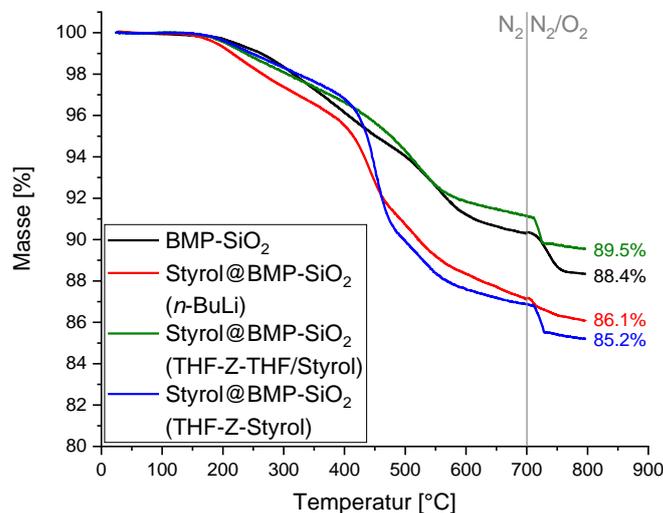


Abbildung 115: TGA-Massenverlustkurven verschiedener Styrol-Polymerisationsversuche auf BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *n*-Butyllithiums.

In diesen zeigt sich ein ähnliches Bild. Der höchste Massenverlust wird bei der direkten Zugabe von Styrol erhalten, während im Fall der Zugabe von THF eine sogar höhere Restmasse als die der Ausgangspartikel erhalten wird. Dies spricht eindeutig für eine Dehalogenierung und Protonierung der Partikel. Im Vergleichsversuch wird ebenfalls eine geringere Restmasse erhalten, allerdings mit einem geringeren Massenverlust als bei der Abtrennung von *n*-Butyllithium durch Zentrifugation. Die Kurve weist insbesondere bei der direkten Zugabe von Styrol einen starken Abfall der Masse bei einer Temperatur von rund 450 °C auf, was wie schon zuvor erwähnt durch die thermische Zersetzung von Polystyrol erklärt werden kann. Der Kurvenverlauf in den beiden anderen Fällen zeigt dabei eher unerwartete Ergebnisse, was darauf hindeutet, dass dort zusätzliche Effekte zu berücksichtigen sind.

Dies wird in den Ergebnissen der CHN-Analyse in Tabelle 22 bestätigt.

Dort ist in allen Fällen ein geringerer Kohlenstoffgehalt nach durchgeführtem Polymerisationsexperiment im Vergleich zu den Ausgangspartikeln ersichtlich. Dieser kann durch eine erfolgreiche Polymerisation nicht erklärt werden, da diese den Kohlenstoffgehalt in jeder Hinsicht erhöhen sollte. Eine Lithiierung und anschließende Protonierung der halogenhaltigen Partikelfunktionalisierung sollte ebenfalls zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehalts führen, weshalb

auch diese These nicht als Erklärung ausreichend ist. Somit können diese Daten wie schon zuvor nur durch eine Entfernung der Ethoxygruppen und Inkorporation von Wasser an die Partikeloberfläche erklärt werden, was darauf hindeutet, dass eine erfolgreiche Polymerisation mit dieser Methode nicht oder nur geringfügig und nicht reproduzierbar möglich ist.

Tabelle 22: CHN-Daten der Styrol-Polymerisationsversuche auf BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Abtrennung des Lithierungsreagenzes

Partikel	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
BMP-SiO <sub>2</sub>	5,98	2,1
Styrol@BMP-SiO <sub>2</sub> ( <i>n</i> -BuLi)	2,29	1,73
Styrol@BMP-SiO <sub>2</sub> (THF-Z-THF/Styrol)	4,85	1,95
Styrol@BMP-SiO <sub>2</sub> (THF-Z-Styrol)	4,99	1,93

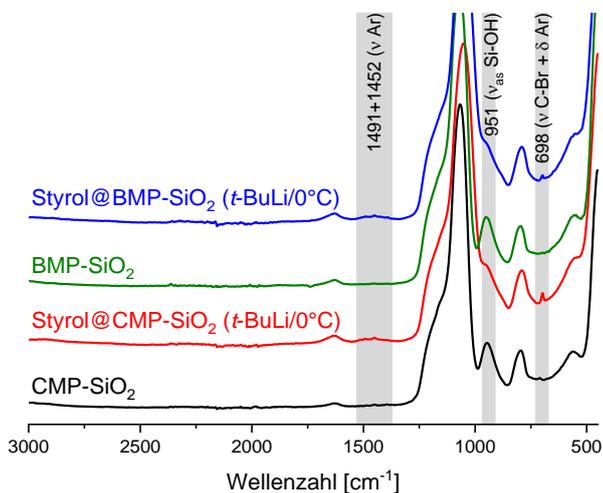
Eine Abtrennung des überschüssigen Lithierungsreagenzes durch Zentrifugation ist somit nicht ohne Probleme durchführbar, weshalb eine neue Art der Abtrennung gefunden werden muss.

#### 4.7.3.2 Polymerisation mit *tert*-Butyllithium als Initiator

Neben der Zentrifugation und Entfernung des überschüssigen *n*-Butyllithiums durch Entfernung des Überstandes bietet sich noch eine andere Methode an. In einer abgewandelten Literaturmethode<sup>[61]</sup> wurde *tert*-Butyllithium im Überschuss als Lithierungsreagenz eingesetzt, was zuvor in 4.6.4 beschrieben wurde. Durch eine anschließende Temperaturerhöhung kann das überschüssige *tert*-Butyllithium durch thermische Zersetzung im Lösemittel Diethylether entfernt werden.

Dazu wurde die Partikelsuspension in Diethylether auf -75 °C abgekühlt und mit 2,4 mmol/g *tert*-Butyllithium versetzt. Nach einer Lithierungszeit von 1 h wurde die Suspension für 20 min auf 0 °C erwärmt, was bei *tert*-Butyllithium in Diethylether zu einer raschen thermischen Zersetzung führt<sup>[61,87]</sup>. Die generierten Alkylolithiumverbindungen liegen als primäre Lithiumverbindungen vor, welche thermisch stabiler als das eingesetzte *tert*-Butyllithium sind und somit unter diesen Bedingungen erhalten bleiben. Damit kann das überschüssige Lithierungsreagenz selektiv abgetrennt werden, ohne die Partikelsuspension zu zentrifugieren oder das Lösemittel

auszutauschen, was einer potentiellen Protonierung entgegenwirkt. Anschließend kann Styrol wie zuvor beschrieben (100 mmol/g) hinzugegeben werden, um eine Polymerisation zu starten. Diese Lithiierungsmethode wurde zunächst auf BMP- und CMP-funktionalisierten Silica-Partikeln durchgeführt, die erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 116 gezeigt.



**Abbildung 116: IR-Spektren von Styrol-Polymerisationsversuchen auf BMP- und CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *tert*-Butyllithiums.**

In diesen ist wie auch schon zuvor die Signale der Polystyrol-Schwingungen um 1470 cm<sup>-1</sup> und bei 698 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Dabei ist auffallend, dass die Signale bei Verwendung der Bromverbindung geringer ausfallen als bei der Chlorverbindung, was in der geringeren Oberflächenbelegung der entsprechenden Funktionalisierung begründet liegt. Weiterhin ist ein starker Abfall der Signalintensität der Si-OH-Schwingung bei 951 cm<sup>-1</sup> zu sehen, was auf die bereits diskutierte starke Deprotonierung der Silica-Oberfläche zurückzuführen ist.

Die entsprechende TG-Analyse in Abbildung 117 hält dabei ähnliche Ergebnisse bereit. Hier ist im Fall der bromhaltigen Partikel kein nennenswerter Massenverlust oder eine Veränderung der Kurvenform zu sehen, was zum verringerten Signal im IR-Spektrum passt. Bei den chlorhaltigen Partikeln wird unterdessen ein erhöhter Massenverlust von 2,6% erhalten, was mit dem starken Abfall der Restmasse um 450 °C auf das Vorliegen von Polystyrol hindeutet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass hier eine Polymerisation stattgefunden hat, und dass die geringere Oberflächenbelegung im Fall der bromhaltigen Partikel zu einer geringeren Ausbildung oder einer schlechteren statistischen Erreichbarkeit der Lithiumzentren führt.

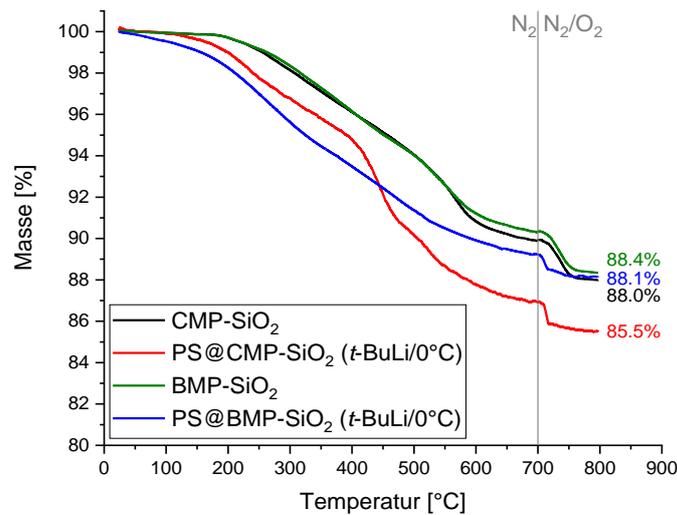


Abbildung 117: TGA-Massenverlustkurven von Styrol-Polymerisationsversuchen auf BMP- und CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *tert*-Butyllithiums.

Werden die mittels CHN-Analyse bestimmten Kohlenstoffgehalte mit einbezogen, ergeben sich die in Tabelle 23 aufgelisteten Werte.

Tabelle 23: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und daraus ermittelte Polymerisationsgrade der Styrol-Polymerisationsversuche auf BMP- und CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Abtrennung des überschüssigen *tert*-Butyllithiums

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymerisationsgrad
CMP-SiO <sub>2</sub>	4,9	83,2	88,0	0,74±0,2	-
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	8,13	78,4	85,5	1,43±0,35	2
BMP-SiO <sub>2</sub>	4,56	83,0	88,3	0,69±0,02	-
Styrol@ BMP-SiO <sub>2</sub> ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	5,15	82,5	88,1	1,02±0,37	1

Hier zeigt sich erneut der höhere Organikgehalt bei Verwendung der CMP-Partikel. Obwohl bei beiden Versuchen ein größerer Massenverlust und ein höherer Organikgehalt vorliegt, kann

bei den daraus abgeschätzten Polymerisationsgraden von 1 und 2 nicht von einer Polymerisation gesprochen werden. Offenbar werden nur vereinzelt Styrolmoleküle an die Oberfläche gebunden, eine Kettenreaktion bleibt allerdings aus.

Ein Grund hierfür kann wie schon bei der Lithiierung an dem an die Partikel adsorbierten Wasser, den Hydroxygruppen an der Silicaoberfläche oder den unkondensierten Ethoxygruppen liegen, was als nächstes untersucht werden muss. Da bei allen Versuchen eine ausgiebige Trocknung der Partikel und durch den Überschuss an Lithiierungsreagenzien eine ausreichende Deprotonierung der Silanolgruppen sichergestellt sein sollte, wurde als nächstes das hier beschriebene Polymerisationsverfahren an ethoxyfreien Silica-Partikeln getestet.

Zusätzliche Versuche, mit Chloropropyl-funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln schlugen fehl und sind deshalb hier nicht weiter aufgeführt. Analog konnten Versuche auf ethoxyfreien SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln, welche mit BPB funktionalisiert waren, keine positiven Ergebnisse aufweisen und werden ebenfalls in dieser Ausführung nicht berücksichtigt.

#### **4.7.4 Polymerisation auf ethoxyfreien Chloromethylphenethyl-funktionalisierten Silica-Partikeln**

Nach den bisher beschriebenen erfolglosen Polymerisationsexperimenten auf ethoxyhaltigen Partikeln wurden die Experimente auf ethoxyfreien CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln wiederholt. Als Lithiierungsmethode wurde dabei das *tert*-Butyllithiumverfahren aus 4.7.3.2 benutzt. Aufgrund positiver Ergebnisse erster Tests wurde eine Studie unter Variation verschiedener Parameter durchgeführt. Bei den variierten Parametern handelte es sich um die Zersetzungszeit, also der Zeit, die die Partikelsuspension bei 0 °C verbringt um das überschüssige *tert*-Butyllithium zu entfernen, die Menge des zugesetzten *tert*-Butyllithiums und die Menge des zugesetzten Styrols zur Polymerisation. Die Ergebnisse dieser Studien sind im Folgenden erläutert.

##### **4.7.4.1 Variation der Zersetzungszeit**

Zunächst fand eine Variation der Zeit statt, zu der das überschüssige Lithiierungsreagenz entfernt wurde. Diese wurde von 20 min auf 60 min erhöht. Zum Vergleich wurde ein Versuch in THF statt Diethylether durchgeführt, um zusätzlich die Relevanz des Lösemittels zu überprüfen.

Einen ersten Hinweis auf eine erfolgreich ablaufende Polymerisation liefert die Färbung der Partikelsuspension, welche in Abbildung 118 dargestellt ist.

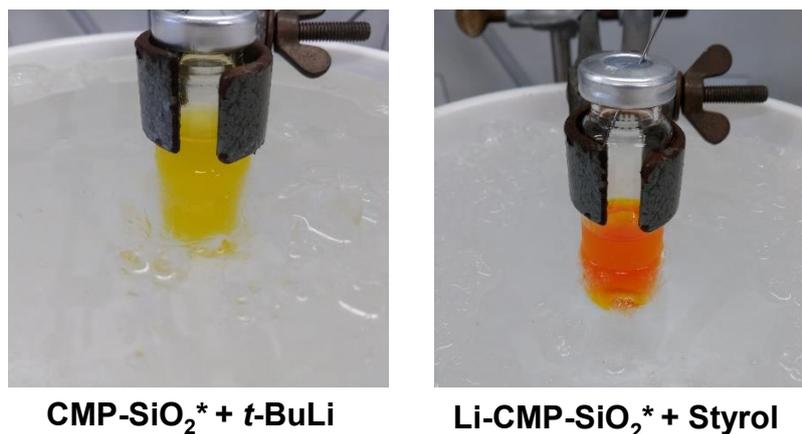


Abbildung 118: Lithiierte CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikel vor und während der Polymerisationsreaktion.

Zunächst zeigt sich hier nach der Lithiierung die erwartete Gelbfärbung der vorher farblosen Partikelsuspension, welche auch nach 20 Minuten erhalten bleibt. Bei einer anschließenden Zugabe von Styrol weist die Suspension dabei eine Farbänderung zu orange auf, was charakteristisch für eine anionische Styrol-Polymerisation ist. Allerdings zeigen Vergleichsexperimente mit freiem *tert*-Butyllithium und Styrol im gleichen Verhältnis eine wesentlich dunklere Färbung und eine starke Viskositätserhöhung der Lösung während der Polymerisation, was bei den hier durchgeführten *grafting-from*-Experimenten nicht der Fall ist.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die lithiierten Partikeloberflächen auch nach der Zersetzungszeit erhalten bleiben und eine erfolgreiche anionische *grafting-from*-Polymerisation stattfindet.

Die Ergebnisse der FT-IR-Analyse sind in Abbildung 119 dargestellt.

In allen Fällen ist dabei eine merkbliche Veränderung des Spektrums ersichtlich. Die zuvor diskutierten spezifischen Signale von Polystyrol um 1473 cm<sup>-1</sup> und bei 698 cm<sup>-1</sup> sind bei allen Versuchen sichtbar, allerdings in verschiedener Signalintensität.

Beim Vergleich der Lösemittel bei gleicher Zersetzungszeit zeigt der Versuch mit Diethylether deutlich höhere Signale, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um das bevorzugte Lösemittel für eine erfolgreiche Polymerisation handelt. Das ist damit zu erklären, dass *tert*-Butyllithium in Diethylether eine geringere Stabilität aufweist als in THF und sich dadurch schneller und vollständiger zersetzt, was das überschüssige *tert*-Butyllithium effektiver entfernt und somit eine freie Polymerisation verhindert. In Folge dessen wird die *grafting-from*-Polymerisation bevorzugt, was sich in höheren Signalen von gebundenem Polystyrol äußert.

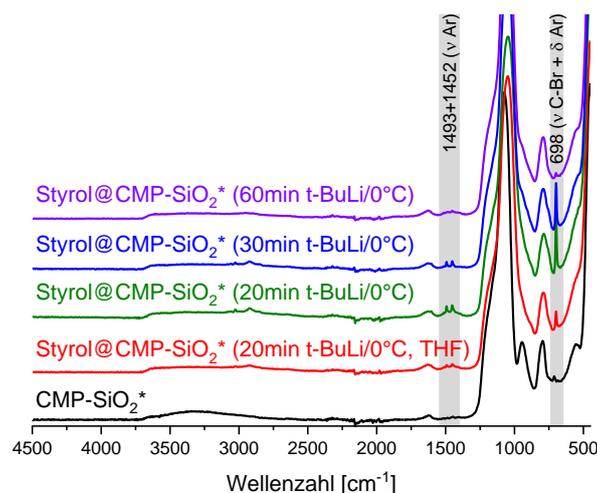


Abbildung 119: IR-Spektren von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Zersetzungszeit.

Wird nun die Zersetzungszeit erhöht, ist eine Abnahme der Signalintensität sichtbar. Bei einer Erhöhung von 20 min auf 30 min ist der Unterschied gering, allerdings fällt dieser bei einer Erhöhung auf 60 min drastisch aus, wo nahezu keine Polystyrol-Signale mehr auftreten. Das kann durch die zusätzliche Zersetzung des an der Partikeloberfläche gebundenen Lithierungsreagenz erklärt werden. Dieses ist zwar vergleichsweise stabiler als das freie *tert*-Butyllithium, kann aber mit der Zeit ebenfalls in Diethylether zersetzt werden, nachdem das freie Lithierungsreagenz aufgebraucht wurde. Somit ist eine zu große Zersetzungszeit zu vermeiden.

Um sicherzugehen, dass diese Ergebnisse nicht von freiem Polystyrol verursacht werden, wurden Vergleichsspektren nach verschiedenen Waschzyklen der Partikel aufgenommen, welche in Abbildung 120 dargestellt sind.

Als Vergleichsprobe dient dabei eine homogenisierte Mischung aus unfunktionalisierten ethoxyfreien Silica-Partikeln mit 9,5% Styrol. Diese Mischung zeigt zunächst ein relativ identisches Spektrum zu den hier untersuchten Partikeln, allerdings sind die charakteristischen Polystyrolsignale nach Zentrifugation und mehreren Waschschritten mit THF und Toluol nicht mehr erkennbar, was bedeutet dass das mit den Partikeln vermischte Polymer auf diese Weise abgetrennt werden kann, wenn keine kovalente Bindung besteht. Auf der anderen Seite zeigen die hier untersuchten Partikel ein unterschiedliches Verhalten. Selbst nach 6 Waschkvorgängen bleiben die Polystyrolsignale im Spektrum erhalten, was auf eine kovalente Bindung des Polymers und somit eine erfolgreiche *grafting-from*-Polymerisation hindeutet.

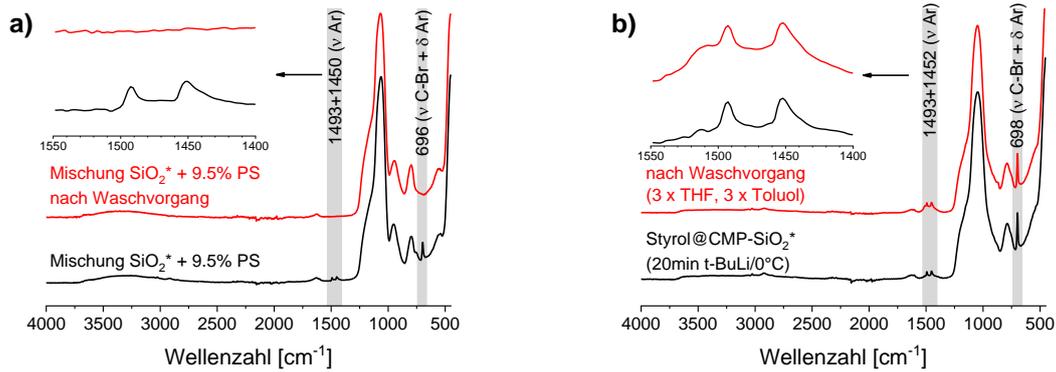


Abbildung 120: IR-Spektren einer Mischung von Partikeln und Polystyrol (a) im Vergleich zu Partikeln nach durchgeführter Polymerisation (b) vor und nach Waschvorgängen mit Vergrößerung des Bereichs der Aromatenschwingungen.

Ähnliche Ergebnisse wie in den FT-IR-Spektren zeigen sich auch in den aufgenommenen CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 121.

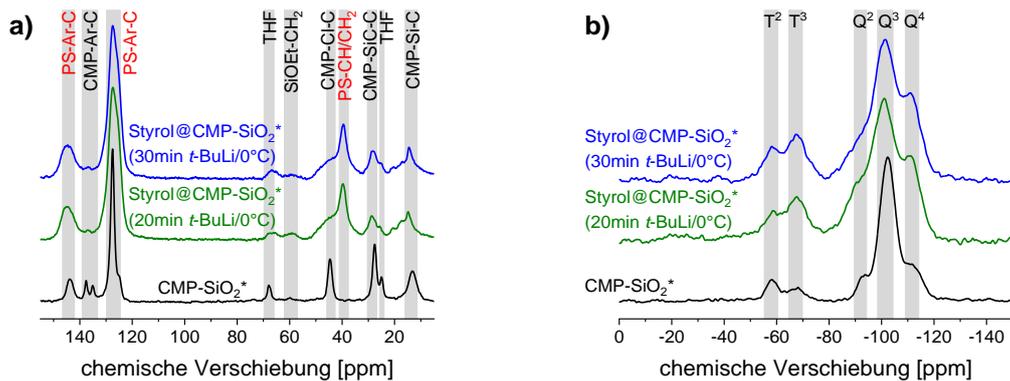
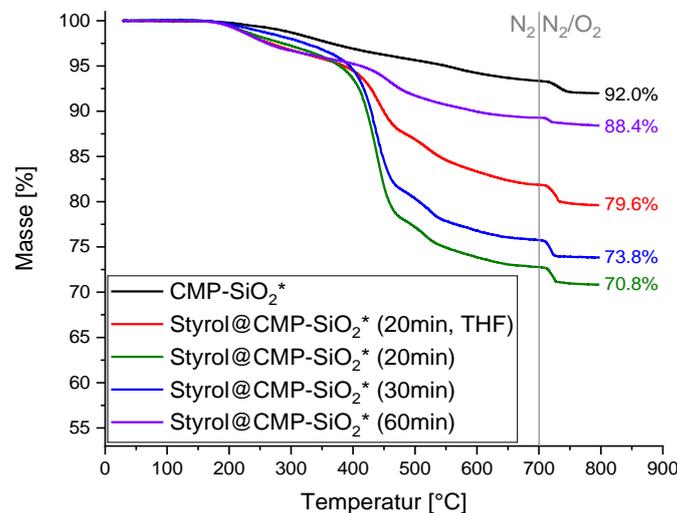


Abbildung 121:  $^{13}\text{C}$ - (a) und  $^{29}\text{Si}$ - (b) CP-MAS-NMR-Spektren von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Zersetzungszeit.

Im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt sich eine erfolgreiche Polymerisation vor Allem bei der Verschiebung des Signals der Chloromethylgruppe um 45 ppm zum Signal der Ethylgruppen in Polystyrol bei 40 ppm. Durch die Lithiierung wird die Chloromethylgruppe in das entsprechende Carbanion überführt, welches anschließend durch Angriff an die Vinylgruppe in Styrol die Polymerisation auslöst. Dies wird durch die Umwandlung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum deutlich. Andere Signale, die charakteristisch für das gebildete Polystyrol sind, überlappen mit den bereits vorhandenen Aromatensignalen der Ausgangspartikel. Allerdings ist hier eine starke Intensitätserhöhung im Vergleich zu den restlichen Signalen der Funktionalisierung ersichtlich, was erneut für eine erfolgreiche Anbindung des Polymers spricht.

Im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum ist eine Verringerung der  $\text{Q}^2$ - und  $\text{Q}^3$ -Signale im Vergleich zu den  $\text{Q}^4$ - und den T-Signalen ersichtlich. Dies kann durch die starke Deprotonierung der Partikeloberfläche durch die vorherigen Trocknungsmethoden und das zugesetzte *tert*-Butyllithium erklärt werden. Ferner kann eine leichte Erhöhung des  $\text{T}^3$ -Signals im Vergleich zum  $\text{T}^2$ -Signal festgestellt werden, welche durch eine zusätzliche Kondensation der bisher nur teilweise kondensierten Ankergruppe in CPTMS erklärt werden kann. Dies wird durch die deprotonierte Partikeloberfläche verursacht, da diese die unkondensierten Alkoxysilan-Gruppen angreifen und somit zu einer vollständigen Kondensation führen kann, was analog zu den diskutierten Prozessen der Lithiierungsexperimente stattfinden kann<sup>[105,160]</sup>.

Die entsprechenden Ergebnisse der TG-Analyse sind in Abbildung 122 dargestellt.



**Abbildung 122:** TGA-Massenverlustkurven von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Zersetzungszeit.

Analog zur Signalintensität im FT-IR-Spektrum zeigt sich hier ein ähnlicher Verlauf. Durch Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Diethylether wird eine drastische Erhöhung des Massenverlusts erreicht, welche anschließend durch Erhöhung der Zersetzungszeit wieder abnimmt, was im Einklang mit bisher erhaltenen Ergebnissen steht. Die Erhöhung der Zersetzungszeit von 20 min auf 30 min hat dabei einen nur geringen Einfluss, während bei einer Zersetzungszeit von 60 min lediglich ein kaum nennenswerter Massenverlust im Vergleich zu den Ausgangspartikeln erhalten wird.

Als Erklärung hierfür dienen die gleichen Argumente, wie sie bereits zuvor bei der Diskussion der FT-IR-Spektren aufgezeigt wurden.

Die zugehörigen Ergebnisse aus der CHN-Analyse sind zusammen mit den daraus ermittelten Oberflächenbelegungen und abgeschätzten Polymerisationsgrade in Tabelle 24 aufgelistet.

**Tabelle 24: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und daraus ermittelte Polymerisationsgrade von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Zersetzungszeit**

Partikel	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymerisationsgrad
CMP-SiO <sub>2</sub> *	7,17	81,4	84,3	1,04±0,22	-
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (20 min <i>t</i> -BuLi/0°C, THF)	13,56	73,9	79,6	2,28±0,37	2
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (20 min <i>t</i> -BuLi/0°C)	21,93	66,2	70,8	3,84±0,39	4
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (30 min <i>t</i> -BuLi/0°C)	20,03	70,1	73,8	3,28±0,31	3
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (60 min <i>t</i> -BuLi/0°C)	9,64	81,6	88,4	1,3±0,07	1

Die Kohlenstoffgehalte folgen dabei im Allgemeinen dem bisher diskutierten Verlauf und stimmen mit den TG-Ergebnissen überein. Zusammen mit den Massenverlusten ergeben sich im Vergleich zu den Ausgangspartikeln stark erhöhte Organikgehalte von bis zu 21,9% C beziehungsweise 3,84 mmol/g, was sich durch das an der Oberfläche gebundene Polymer erklären lassen. Werden diese in grob abgeschätzte Polymerisationsgrade umgerechnet, ergeben sich relativ geringe Werte von bis zu 6 Wiederholeinheiten, wobei nicht von einem Polymer, sondern eher von einem Oligomer gesprochen werden kann. Als Näherungen zur Angabe von Polymerisationsgraden wurde dabei wie auch in allen anderen Studien angewendet, dass eine Oberflächenbelegung von in diesem Fall rund 1 mmol/g CMPTMS an der Oberfläche vorliegt und 100% dieser Zentren auch lithiiert werden und als Polymerisationsinitiator dienen.

Aus diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, dass mithilfe dieser Lithiierungs- und Polymerisationsmethode eine reproduzierbare *grafting-from*-Polymerisation ausgelöst werden kann. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden auf diese Weise noch andere Vergleichsexperimente durchgeführt, welche im Folgenden näher erläutert sind.

#### 4.7.4.2 Variation der Menge an *tert*-Butyllithium

Nach Variation der Zersetzungszeit wurde als Nächstes die Menge an *tert*-Butyllithium variiert. Eine zu hohe Menge kann dabei zu einer verstärkten freien Lösungspolymerisation von Styrol führen, welche in Konkurrenz zur gewünschten *grafting-from*-Polymerisation steht. Eine zu geringe Menge kann dazu führen, dass keine erfolgreiche Lithiierung der Chloromethylgruppen stattfindet, da das Lithierungsreagenz zuvor durch das Lösemittel oder die Partikeloberfläche zersetzt wird.

Zur Untersuchung dieses Effekts wurde die Menge des zugesetzten *tert*-Butyllithiums von 0,95 mmol/g auf 5,7 mmol/g erhöht, wobei alle verwendeten Mengen über der Funktionalisierungsdichte von 0,67 mmol/g liegen, um in allen Fällen einen Überschuss zu gewährleisten. Die Erhöhung in genau diesen Verhältnissen ist dabei der Abmessung des zugesetzten *tert*-Butyllithiums als Volumen geschuldet.

Die so erhaltenen FT-IR-Spektren sind in Abbildung 123 dargestellt.

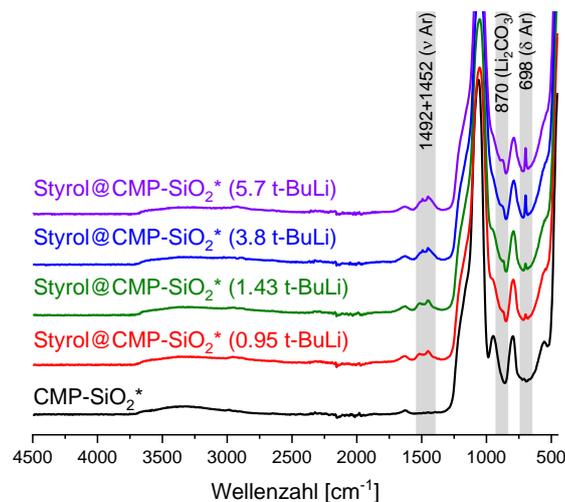


Abbildung 123: IR-Spektren von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an *tert*-Butyllithium (mmol/g).

Ähnlich wie bei der Variation der Zersetzungszeit ist auch hier ein Verlauf ersichtlich. So steigt mit zunehmender Menge an *tert*-Butyllithium auch die charakteristischen Schwingungssignale des gebundenen Polystyrols um 1473 cm<sup>-1</sup> und bei 698 cm<sup>-1</sup>. Dies kann durch einen effizienteren Lithium-Halogen austausch an der Partikeloberfläche erklärt werden, welcher zu einer höheren Anzahl an Initiatorzentren führt. Dies führt zu einer besseren Erreichbarkeit durch das später zugesetzte Styrol, was sich in einer größeren Anzahl an Ketten aber einer geringeren

Anzahl an Wiederholeinheiten pro Kette äußert, wie es auch bei freien Polymerisation der Fall ist. Die erhöhten Signale weisen dabei auf eine größere Menge an gebundenem Styrol bei erhöhter Initiatormenge hin, was darauf hindeutet, dass die Initiation der Polymerisation schnell erfolgt, aber die Kettenreaktion rasch abbricht<sup>[28,172]</sup>, was später näher erläutert wird.

Eine andere Erklärung liefert eine größere Menge an freiem *tert*-Butyllithium, das nach Zersetzungszeit in Lösung verbleibt, was eine zusätzliche freie Polymerisation auslösen kann und somit zu einer höheren Menge an freiem Polystyrol in der Partikelsuspension führen kann. Wird aber davon ausgegangen, dass dieses nach den verwendeten Waschvorgängen nicht mehr im erhaltenen Pulver vorliegt, kann die Erhöhung der Signale lediglich durch einen vermehrten Einbau von Styrol erklärt werden.

In Abbildung 124 sind die erhaltenen Daten der TG-Analyse gezeigt.

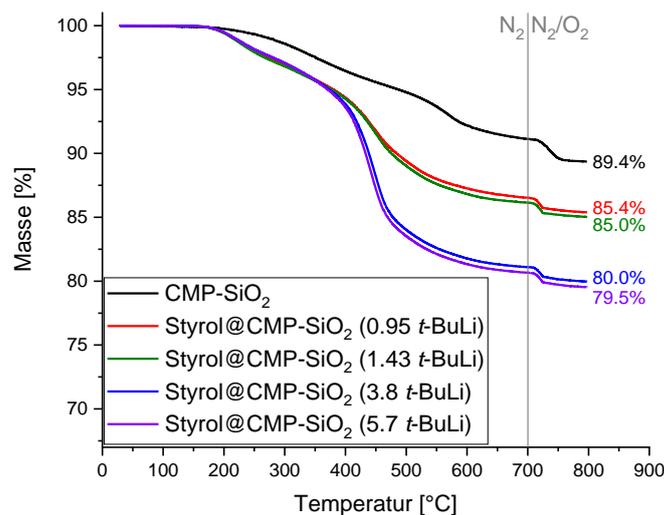


Abbildung 124: TGA-Massenverlustkurven von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an *tert*-Butyllithium (mmol/g).

In allen Fällen werden dabei geringere Restmassen als bei den Ausgangspartikeln erhalten. Analog zu den Ergebnissen der FT-IR-Analyse zeigt sich hier ein ähnlicher Verlauf, bei dem mit Erhöhung der Menge an *tert*-Butyllithium auch höhere Massenverluste erreicht werden. Auffällig ist hierbei, dass diese paarweise nah zusammen liegen, was durch den größeren Abstand der mittleren Proben zu erklären ist. Durch die geringe Differenz zwischen den zugesetzten Mengen an Lithierungsreagenz in den ersten beiden Fällen von 0,48 mmol/g ist der erhaltene Unterschied in den Restmassen vergleichsweise gering, während der Unterschied bei einer Erhöhung der *tert*-BuLi-Menge um 2,37 mmol/g stark anwächst und somit die hohe Differenz

widerspiegelt. Bei einer weiteren Erhöhung um 1,9 mmol/g fällt der Unterschied in den Restmassen allerdings wieder kleiner aus.

Dies steht im Einklang mit den erhaltenen Signalintensitäten in den FT-IR-Experimenten. Eine Erklärung hierfür kann darin liegen, dass nach Erreichen eines bestimmten Überschusses an *tert*-Butyllithium eine Maximalzahl an Chloromethylgruppen lithiiert werden und jegliche Erhöhung der Lithiumkonzentration keinen Einfluss auf die Anzahl an lithiierten Gruppen ausübt. Durch die drastische Erhöhung eines 2-fachen Überschusses auf den nahezu 6-fachen Überschuss in dieser Experimentreihe ist davon auszugehen, dass der optimale Überschuss zwischen diesen Werten liegt, was den bereits zuvor verwendeten Standard-Parametern von 2,4 mmol/g entspricht. Eine weitere Erhöhung oder Erniedrigung dieses Wertes ist also nicht sinnvoll.

Ähnliches zeigt sich auch in den Ergebnissen der CHN-Analyse in Tabelle 25.

**Tabelle 25: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und daraus ermittelte Polymerisationsgrade von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an *tert*-Butyllithium**

Partikel [mmol/g <i>t</i> -BuLi]	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymeri- sationsgrad
CMP-SiO <sub>2</sub> *	5,08	87,1	89,4	0,67±0,13	-
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (0,95 <i>t</i> -BuLi/0°C)	8,67	80,0	85,4	1,44±0,31	2
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (1,43 <i>t</i> -BuLi/0°C)	9,01	79,6	85,0	1,49±0,32	2
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (3,8 <i>t</i> -BuLi/0°C)	13,38	75,1	80,0	2,21±0,35	3
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (5,7 <i>t</i> -BuLi/0°C)	13,78	74,7	79,5	2,28±0,36	3

Hier zeigt sich in den Kohlenstoffgehalten der gleiche Zusammenhang wie bereits in der TG-Analyse, bei dem die Werte paarweise ähnlich vorliegen. Somit unterschieden sich auch die daraus abgeleiteten Oberflächenbelegungen und Polymerisationsgrade in einem ähnlichen Muster. Erneut werden nur geringe Polymerisationsgrade im Oligomer-Bereich erhalten. Diese

liegen bei der Verwendung von sehr hohen Überschüssen erneut unter denen der zuvor verwendeten *tert*-Butyllithiummenge.

Die starke Abhängigkeit der Anzahl an gebundenen Styrolmoleküle von der Anzahl der Carbanionen an der Partikeloberfläche kann wie eingangs erläutert damit erklärt werden, dass die Kettenreaktion hierbei den kritischen Schritt der Polymerisationsreaktion darstellt<sup>[28,172]</sup>. Durch eine größere Menge an Carbanionen wird eine größere Menge an Styrol anfänglich an die Oberfläche gebunden, als durch eine spätere Polymerisation angehängt werden, was den Anstieg des Organikgehalts verursacht. Bei einer optimal ablaufenden *grafting-from*-Polymerisation dagegen sollte die Menge an gebundenem Styrol analog zur freien Polymerisation unabhängig von der Menge an initiierenden Gruppen sein. Das dort gebildete Polymer würde sich lediglich in der Kettenlänge unterscheiden.

Durch die hier erhaltenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Initiation schneller und unproblematischer abläuft als die tatsächliche Kettenreaktion. Ferner kann eine optimale und maximale Menge an *tert*-Butyllithium bestimmt werden, welche bei rund 2,4 mmol/g liegt.

#### **4.7.4.3 Variation der Menge an Styrol**

Als nächstes wurde die zugesetzte Menge an Styrol variiert. Bei einer optimalen Polymerisation sollte einer Erhöhung der Menge an Monomer auch zu einer erhöhten Menge an gebundenem Polymer führen. Läuft die Polymerisation allerdings unregelmäßig oder nur langsam ab, können sich andere Zusammenhänge zeigen. Zu diesem Zweck wurde in diesen Experimenten die Menge an Styrol von 44 mmol/g auf 220 mmol/ erhöht.

Die erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 125 dargestellt.

Wie erwartet zeigt sich dabei eine Erhöhung der relevanten Signale mit Erhöhung der Menge an Styrol. Erneut ist ein sprunghafter Anstieg in der Mitte der untersuchten Parameter zu erkennen, was analog zu den vorherigen Experimenten zu erklären ist. Unter der bisherigen Annahme, dass die Initiation schneller verläuft als die Polymerisation, bedeutet ein Anstieg der Signale mit zunehmender Styrolmenge, dass die Erhöhung der Konzentration von Styrol in der Partikelsuspension trotz der hohen Abbruchwahrscheinlichkeit der Polymerisationsreaktion zu größeren Kettenlängen führt. Dieser Zusammenhang besteht analog zu einer freien Polymerisation und deutet hier darauf hin, dass die Verfügbarkeit und Erreichbarkeit der Monomermoleküle für eine erfolgreich ablaufende *grafting-from*-Polymerisation wichtig sind.

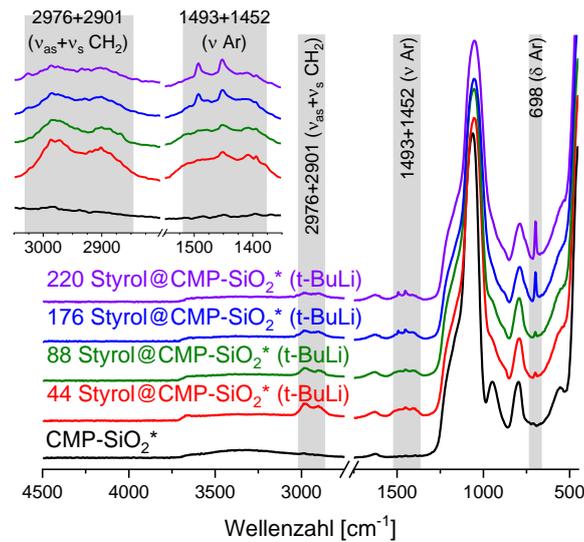


Abbildung 125: IR-Spektren von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an Styrol (mmol/g).

Die Ergebnisse der TG-Analyse sind in Abbildung 126 gezeigt.

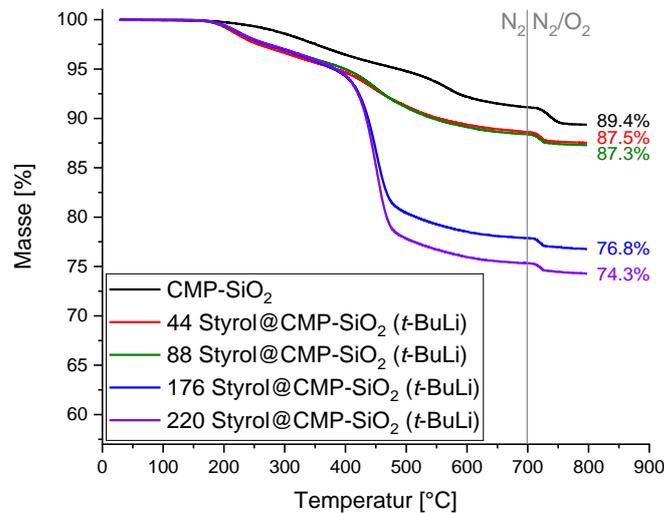


Abbildung 126: TGA-Massenverlustkurven von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an Styrol (mmol/g).

Ähnlich wie in den FT-IR-Spektren gezeigt, ist auch hier ein sprunghafter Anstieg des Massenverlustes in der Experimentreihe ersichtlich, der durch den großen Unterschied der verwendeten Styrolmenge erklärt werden kann. Wie auch bei der Variation der Menge an *tert*-Butyllithium zeigen sich hier paarweise ähnliche Werte der Restmassen, was darauf hindeutet, dass auch hier ein optimaler Gehalt an Styrol erreicht werden kann.

Bei niedrigen Styrolgehalten werden nahezu identische Restmassen von rund 87,4% erhalten, was nur gering unter der Restmasse der Ausgangspartikel liegt. Bei höheren Styrolanteilen zeigen sich dagegen Restmassen von bis zu 74,3%, was durch den starken Überschuss an Styrol im Vergleich zu der angenommenen Initiatormenge erklärt wird. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine starke Erhöhung des Styrolgehalts zu höheren Massenverlusten führt, allerdings besteht kein direkt proportionaler Zusammenhang.

Die Daten der CHN-Analysen sind zusammen mit den abgeleiteten Oberflächenbelegungen und Polymerisationsgraden in Tabelle 26 aufgelistet.

**Tabelle 26: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und daraus ermittelte Polymerisationsgrade von Styrol-Polymerisationsversuchen auf CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln unter Variation der Menge an Styrol**

Partikel [mmol/g Styrol]	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymerisa- tionsgrad
CMP-SiO <sub>2</sub> *	5,08	87,1	89,4	0,67±0,13	-
44 Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	6,86	81,2	87,5	1,18±0,3	2
88 Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	7,29	81,3	87,3	1,22±0,28	2
176 Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	16,63	71,7	76,8	2,76±0,35	4
220 Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * ( <i>t</i> -BuLi/0°C)	18,94	69,6	74,3	3,19±0,36	5

Die Kohlenstoffgehalte wie auch die Polymerisationsgrade zeigen dabei einen analogen Verlauf wie schon die TG-Ergebnisse. Erneut werden allerdings nur sehr geringe Polymerisationsgrade im Oligomerbereich erhalten, was auf die verlangsamte Polymerisation zurückzuführen ist. Dennoch ist ein Anstieg dieser im Vergleich zu den anderen Experimenten bei hohen Styrolgehalten ersichtlich, wo zum ersten Mal 5 Monomereinheiten pro Initiator an die Partikeloberfläche gebunden werden.

Zusammenfassend führt eine Erhöhung des Styrolanteils also reproduzierbar zu einer Erhöhung des Organikgehalts und der erhaltenen Polymerlänge, wobei allerdings eine überproportional

hohe Menge an Styrol eingesetzt werden muss, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Dies deutet erneut darauf hin, dass die Kettenreaktion nach erfolgreicher Initiation den kritischen Reaktionsschritt darstellt, der die erfolgreiche Ausbildung größerer Polymere verhindert.

#### 4.7.4.4 Variation der Partikelgröße

Zuletzt wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die nun erfolgreich ablaufende anionische *grafting-from*-Polymerisation untersucht. Dazu wurden größere ethoxyfreie Silica-Partikel mit einem Durchmesser von 150 nm mit CMP funktionalisiert und in der bisher verwendeten Polymerisationsmethode verwendet. Dabei wurde die Menge an *tert*-Butyllithium bei 2,4 mmol/g belassen und die Suspension nach erfolgter Lithiierung und nach 20 min Zersetzungszeit mit 100 mmol/g Styrol versetzt.

Die erhaltenen Spektren der FT-IR-Analyse sind in Abbildung 127 dargestellt.

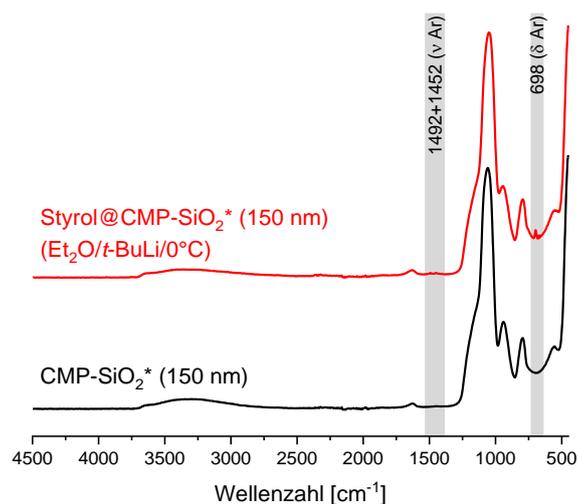


Abbildung 127: IR-Spektrum der Styrol-Polymerisation auf großen CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.

Hier zeigen sich im Vergleich zu den bisher durchgeführten Experimenten auf kleineren Partikeln wesentlich weniger intensive Signale der Polystyrolschwingungen. Dies kann auf das veränderte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Partikel zurückgeführt werden. Durch die vergleichsweise geringere Oberfläche der Partikel im Vergleich zu den bisher verwendeten kleineren Partikeln nehmen die Schwingungen der im Kern vorhandenen Silicium-Sauerstoff-Bindungen einen größeren Stellenwert ein und erreichen somit höhere Signalintensitäten im IR-Spektrum. Das führt dazu, dass sowohl die Signale der Funktionalisierung als auch die des an die Oberfläche gebundenen Polymers im Vergleich kleiner erscheinen, was bereits bei Funktionalisierungsexperimenten erwähnt wurde.

Im Vergleich dazu sind die aufgenommenen CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 128 aufgeführt.

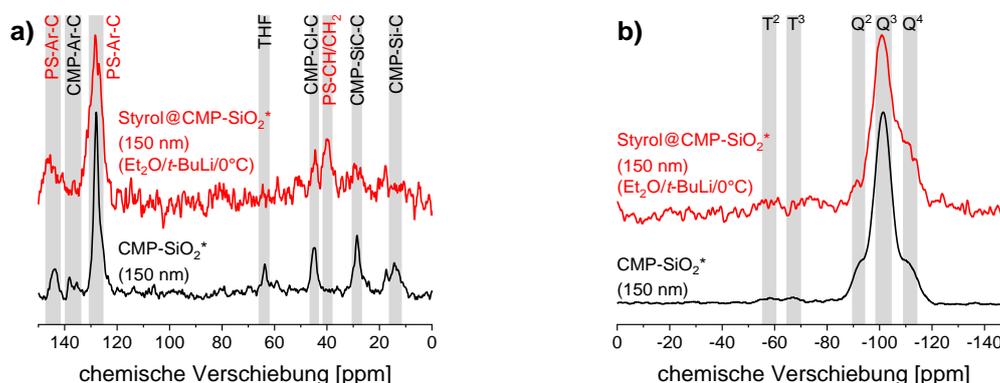


Abbildung 128:  $^{13}\text{C}$ - (a) und  $^{29}\text{Si}$ - (b) CP-MAS-NMR-Spektren der Styrol-Polymerisation auf großen CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.

Anders als bei der IR-Spektroskopie werden bei der CP-MAS-NMR-Spektroskopie wie eingangs erwähnt oberflächennahe Gruppen stärker im Spektrum dargestellt als weiter entfernte Gruppen im Kern der Partikel. Das führt zu einer deutlicheren Darstellung der entsprechenden Signale. So sind im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum die Signale der im Polymer vorkommenden Aromaten klar ersichtlich und auch die Verschiebung des Chloromethyl-Signals zu dem einer benzyliischen CH<sub>2</sub>-Gruppe taucht hier erneut auf, was eine erfolgreiche Lithiierung und Polymerisation bestätigt. Im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt sich dabei lediglich eine schwache Verringerung des Q<sup>2</sup>-Signals, was auf eine Deprotonierung der Oberfläche durch das eingesetzte *tert*-Butyllithium zurückzuführen ist. Die T-Signale bleiben in beiden Spektren vergleichsweise niedrig, sind allerdings aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses im Spektrum nach der Polymerisation schlechter zu erkennen.

Die entsprechenden Massenverluste der TG-Analyse sind in Abbildung 129 gezeigt.

Hier zeigt sich ein vergleichsweise geringer Massenverlust von rund 4%, welcher weit unter denen der vorherigen Experimente liegt. Dies ist erneut in der Partikelgröße begründet, da dadurch ein geringeres Verhältnis an Organik zu Anorganik erhalten wird, was sich schon in der Funktionalisierung (4.3.4.2) äußert. Durch die Kurvenform und den starken Massenabfall bei 450 °C bestätigt sich aber auch hier die erfolgreiche Polymerisation.

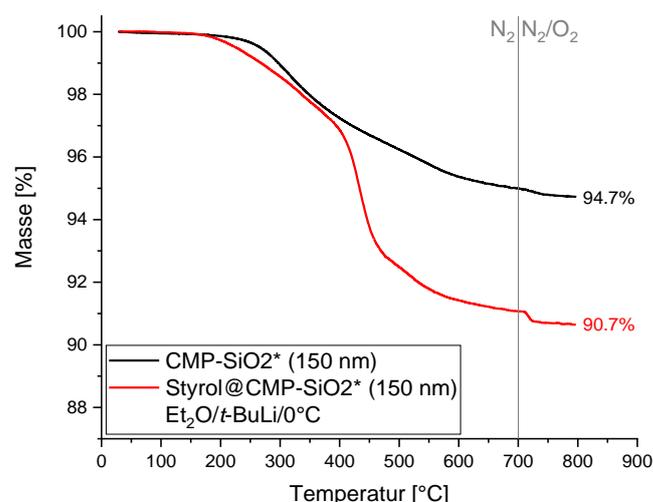


Abbildung 129: TGA-Massenverlustkurve der Styrol-Polymerisation auf großen CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.

Diese Werte sind mit den durch CHN-Analyse erhaltenen Kohlenstoffgehalten und dem daraus ermittelten Polymerisationsgrad in Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27: CHN-Daten, Oberflächenbelegungen und der daraus ermittelte Polymerisationsgrad der Styrol-Polymerisation auf großen CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln

Partikel [mmol/g Styrol]	C-Gehalt [%]	m <sub>R</sub> (TG) [%]	m <sub>R</sub> (TG), korrigiert [%]	ρ <sub>F</sub> [mmol/g]	Polymerisa- tionsgrad
CMP-SiO <sub>2</sub> * (150 nm)	0.62	89.2	94.7	0.23±0.16	-
Styrol@CMP-SiO <sub>2</sub> * (150 nm, <i>t</i> -BuLi/0°C)	4.49	85.1	90.7	0.8±0.25	3

Neben der geringen Oberflächenbelegung der Funktionalisierung und auch der Polymerisation ergibt sich dabei trotz starker Erhöhung des Kohlenstoffgehalts eine Anzahl von 3 Wiederholungen im Polymer, was dem Mittelwert der bisher erhaltenen Oligomere bei vorherigen Experimenten entspricht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verwendung derselben Parameter auch bei einer Erhöhung der Partikelgröße ähnliche Ergebnisse bei der anionischen *grafting-from*-Polymerisation erhalten werden.

Ein großer Unterschied zeigt sich jedoch in der Abbildbarkeit durch optische Methoden wie in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 130 illustriert ist.

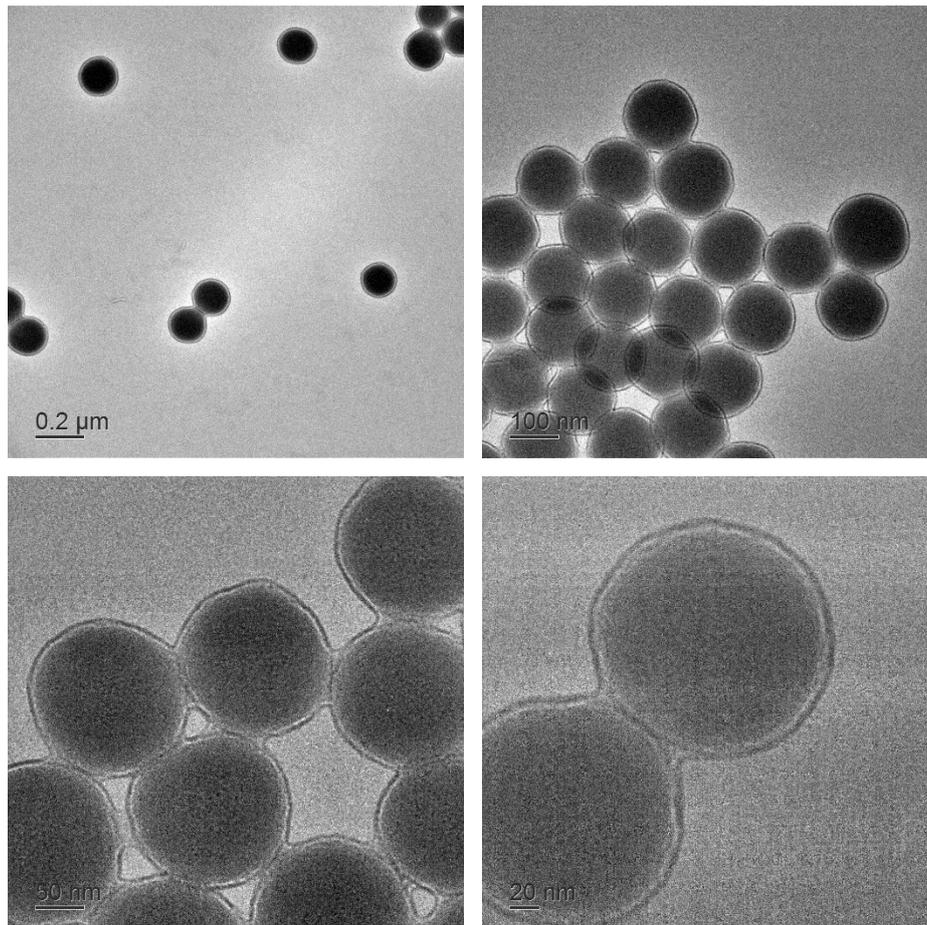


Abbildung 130: TEM-Aufnahmen von großen CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln nach erfolgreicher *grafting-from*-Polymerisation.

In diesen ist klar die gebildete Kern-Schale-Struktur ersichtlich, die charakteristisch für eine *grafting-from*-Polymerisation ist. Durch einen Vergleich mit TEM-Aufnahmen der funktionalisierten Partikel vor Polymerisation ergibt sich eine ungefähre Schichtdicke von  $7,7 \pm 1,4$  nm. Diese große Schichtdicke ist bei den abgeschätzten Polymerisationsgraden dadurch zu erklären, dass die Polymerisationsgrade sich auf die Annahme stützen, dass jede Initiatorgruppe lithiiert wird und eine Polymerisation initiiert. Tatsächlich kommt es dabei jedoch vor, dass nicht alle funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche gleichermaßen erreichbar und reaktiv sind, was dazu führt das nur ein Anteil an Initiatorgruppen tatsächlich eine Polymerisation auslösen kann<sup>[26,54]</sup>. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Polymerlänge bei der gleichen Menge an gebundenen Styrolmolekülen größer ist und auch eine größere sichtbare Schicht an der Partikeloberfläche ausbildet.

Abschließend ist damit festzuhalten, dass unter diesen Bedingungen eine reproduzierbare anionische *grafting-from*-Polymerisation von Styrol auf entsprechend funktionalisierten Silica-Partikeln möglich ist. Die Partikelgröße ist dabei irrelevant, allerdings führt eine Vergrößerung der Partikel zu geringeren Signalen in den hier verwendeten Messmethoden. Gleichmaßen wird die Verwendung von mikroskopischen Messmethoden allerdings vereinfacht, was die Sichtbarkeit der gebildeten Polymerschale um die Partikel in TEM-Aufnahmen verbessert.

## 5 Zusammenfassung & Ausblick

### 5.1 Silica-Nanopartikel

Es wurden Silica-Nanopartikel über einen Stöber-Prozess in zwei Durchmessern (20 nm und 150 nm) hergestellt. Dabei wurden jeweils reguläre und ethoxyfreie Varianten realisiert, bei der die zuvor unkondensierten Ethoxygruppen durch die Verwendung von Wasser bei der Aufarbeitung entfernt wurden. Die Synthese der Partikel lieferte im allgemeinen monomodale Partikelgrößenverteilungen sphärischer Silica-Nanopartikel, was durch DLS und TEM-Messungen bestätigt wurde. Die tatsächlichen Größen betragen dabei  $16,2 \pm 2,4$  nm beziehungsweise  $155,6 \pm 19,9$  nm. Die Partikel weisen eine sehr große Oberfläche von  $302 \text{ m}^2/\text{g}$  auf, welche mit BET-Messungen ermittelt wurde. Die Partikel lassen sich nach Trocknung durch Ultraschallbehandlung in verschiedenen Medien redispergieren. Ferner wurden die Partikel mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, TG-Messungen und CHN-Analyse charakterisiert, um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Oberflächenchemie zu gewinnen. Dadurch wurde das Vorhandensein der literaturbekannten verschiedenen Silanolgruppen (vicinal, geminal und isoliert) und adsorbiertem Wasser an der Partikeloberfläche bestätigt. Der Wassergehalt variiert dabei stark mit dem Alter der Partikel und der Art der Aufbereitung, so dass keine allgemeine quantitative Angabe möglich ist. Ferner konnten die bereits erwähnten unkondensierten Ethoxygruppen in den ethoxyhaltigen Partikeln identifiziert und quantifiziert werden ( $2,18 \pm 0,13 \text{ mmol/g}$  für kleine Partikel beziehungsweise  $3,12 \pm 0,46 \text{ mmol/g}$  für große Partikel).

### 5.2 Funktionalisierungsreagenzien

Durch organische Synthesemethoden konnten mehrere Silane zur Funktionalisierung der Partikeloberfläche hergestellt werden. Neben dem bisher nicht literaturbekannten sekundären Bromid Bromophenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS, 3 Stufen)) konnte auch das primäre Bromid Bromomethylphenethyltrimethoxysilan (BMPTMS, 1 Stufe) in moderaten Ausbeuten erhalten werden.

BPBTMS konnte dabei durch eine Grignard-Reaktion ausgehend von Allylbromid und Benzaldehyd, gefolgt von einer Bromierung mit Phosphortribromid und platinkatalysierten Hydro-silylierung mit Trimethoxysilan erhalten werden.

BMPTMS wurde dabei durch eine Bromierung des kommerziell erhältlichen Chlorderivats durch Bromierung mittels Lithiumbromid erhalten.

### 5.3 Funktionalisierungsreaktionen

Durch eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion konnten die zuvor erwähnten synthetisierten sowie kommerziell erhältliche Reagenzien an die Partikeloberfläche gebunden werden. Als Funktionalisierungsmethode wurde dabei eine Funktionalisierung in THF unter Einsatz von Ammoniak als Katalysator gewählt. Insgesamt wurden dabei Partikel mit Trimethylsilylgruppen ( $\text{CH}_3\text{-SiO}_2$ ), Bromopropylgruppen ( $\text{BP-SiO}_2$ ), Bromophenylbutylgruppen ( $\text{BPB-SiO}_2$ ), Bromomethylphenethylgruppen ( $\text{BMP-SiO}_2$ ) und Chloromethylphenethylgruppen ( $\text{CMP-SiO}_2$ ) hergestellt. Zusätzlich zu regulären Silica-Partikeln wurden dabei ethoxyfreie Partikel untersucht. Ebenso wurden Funktionalisierungen auf Partikeln verschiedener Größe durchgeführt. Die Analyse erfolgte analog zu den Silica-Partikeln, wodurch das Vorhandensein der Funktionalisierungsreagenz an der Oberfläche der Partikel bestätigt wurde. Dabei wurde im Mittel eine Funktionalisierungsdichte von 0,5 – 1 mmol/g erreicht, was vergleichbaren Funktionalisierungen in der Literatur entspricht. Die Oberflächenbelegung hängt dabei stark von der Art des eingesetzten Silans ab, wobei sich Trimethoxysilane am besten bewährt haben. Ferner führten Funktionalisierungsreagenzien mit größeren Resten zu geringeren Belegungen, ebenso wurden höhere Belegungsdichten bei der Verwendung von ethoxyfreien Silica-Partikeln festgestellt.

### 5.4 Lithiierungsexperimente

Der Effekt diverser Lithiierungsreagenzien auf die Oberfläche unfunktionalisierter und funktionalisierter Partikel wurde durch Zusatz dieser in eine Suspension der entsprechenden Partikel unter bestimmten Temperaturen untersucht. Als Lithiierungsreagenzien dienten dabei *n*-Butyllithium (0 °C), *tert*-Butyllithium (-75 °C), elementares Lithium (Raumtemperatur) und Lithiumnaphthalinid (Raumtemperatur). Dabei wurde mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie und Infrarotspektroskopie festgestellt, dass das auf den Partikeln vorhandene Wasser sowie die Silanolgruppen die Lithiierungsreagenzien protonieren und dadurch deaktivieren, wodurch eine vorherige Hochtemperaturtrocknung der Partikel notwendig ist. Mit getrockneten Partikeln wurde festgestellt, dass *n*-Butyllithium neben der teilweisen Deprotonierung verbliebener Silanolgruppen die Partikeloberfläche durch einen nukleophilen Angriff des Butylanions alkyliert, was bei allen untersuchten Partikelarten der Fall war. Elementares Lithium sowie Lithiumnaphthalinid zeigen nahezu keinen Einfluss auf die Partikeloberfläche, während *tert*-Butyllithium den gewünschten Halogen-Lithium-Austausch durchführen kann. Insgesamt zeigen dabei die

ethoxyfreien Partikel eine geringere Anzahl an Nebenreaktionen als die regulären Partikel, weshalb diese eine bessere Eignung zu der hier geplanten anionischen *grafting-from*-Polymerisation zeigten. Stabile an die Partikeloberfläche gebundenen Carbanionen konnten vor Allem bei den ethoxyfreien BMP- und CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln unter Einsatz von *tert*-Butyllithium als Lithierungsreagenz erhalten werden, was durch eine persistente Gelbfärbung der Suspension bewiesen wurde.

## 5.5 Spherosilikate

Parallel zu den Experimenten auf Partikeln wurden verschiedene Spherosilikate erzeugt, da diese als molekulare Modellverbindungen für die Silica-Partikeloberfläche dienen können. Diese wurden in einer templatgesteuerten Kondensationsreaktion aus Tetraethylorthosilikat hergestellt und anschließend mit den entsprechenden nachfolgend erwähnten funktionellen Gruppen umgesetzt. Insgesamt wurden dabei analog zu den Partikeln Spherosilikate mit Trimethylsilylgruppen (CH<sub>3</sub>-Q<sub>8</sub>), Bromophenylbutylgruppen (BPB-Q<sub>8</sub>), Bromomethylphenethylgruppen (BMP-Q<sub>8</sub>) und Chloromethylphenethylgruppen (CMP-Q<sub>8</sub>) hergestellt. Eine Analyse dieser erfolgte sowohl über IR- als auch NMR-Spektroskopie. Die hergestellten Spherosilikate wurden unter analogen Bedingungen mit den oben erwähnten Lithierungsreagenzien umgesetzt und dabei bestätigt, dass Lithierungsreagenzien schon bei kleinsten Mengen die Silica-Struktur durch nukleophilen Angriff an Siliciumzentren und damit einhergehender Si-O-Bindungsspaltung zerstören können. Eine teilweise Metallierung der Halogenzentren sowie die Ausbildung mesomeriestabilisierter Carbanionen bei Verwendung benzyliischer Halogenverbindungen konnte hier ebenso nachgewiesen werden, was die Ergebnisse der Lithierungsexperimente unterstützt.

## 5.6 Anionische *grafting-from*-Polymerisation

Bei den Polymerisationsexperimenten wurde zunächst Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>) als Monomer ausgewählt, was allerdings durch seine geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und die bei der Verwendung eines als Feststoff vorliegenden Monomers auftretenden Nebenreaktionen durch die Handhabung (Protonierung des anionischen Initiators durch verwendetes Lösemittel oder Lufteintrag) keine nachweisbare *grafting-from*-Polymerisation an der Partikeloberfläche einging. Deshalb wurden die Polymerisationsexperimente mit Styrol als Monomer fortgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die an der Partikeloberfläche vorliegenden Carbanionen nach Lithierung nur eine geringe Fähigkeit zur Initiierung einer Polymerisation besitzen. Stattdessen findet eine freie Lösungspolymerisation mit dem Überschuss des Lithierungsreagenzes statt.

Versuche, das überschüssige Alkylolithiumreagenz durch Zentrifugation zu entfernen, lieferten zunächst positive Ergebnisse, allerdings wurden die lithiierten Partikel durch die Zugabe von neuem Lösemittel schnell protoniert. Dennoch zeigte sich, dass die Verwendung stabilisierter primärer benzyliischer Carbanionen die beste Wahl darstellt. Um das überschüssige Alkylolithiumreagenz abzutrennen, wurde eine Methode angewendet, den Überschuss an verwendeten *tert*-Butyllithium nach erfolgter Lithiierung der Partikel durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von  $-75\text{ °C}$  auf  $0\text{ °C}$  zu entfernen, was zu einer erfolgreichen Polymerisation auf ethoxyfreien BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln führte. Diese Polymerisation erfolgte allerdings nur mit geringen Polymerisationsgraden von ungefähr 2 Wiederholeinheiten, was allerdings durch eine Verringerung des Initiators und einer Erhöhung der Monomermenge und der Reaktionszeit auf bis zu 6 Wiederholeinheiten verbessert werden konnte. Die Lithiierungs- und Polymerisationsreaktion konnte auf diese Weise reproduzierbar realisiert werden.

## 5.7 Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und die entwickelte Methode einer anionischen *grafting-from*-Polymerisation auf Silica-Partikeln können verwendet werden, um diese Methode weiter zu verbessern. Zunächst können die Polymerisationsgrade untersucht werden, indem Methoden wie die Gelpermeationschromatographie auf die entstandenen Polymere angewendet werden. Ferner ist eine Ausweitung auf andere Monomere denkbar. Auch eine Variation der Partikelart ist möglich und wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits untersucht, konnte aus zeitlichen Gründen aber nicht weitergehend untersucht werden. Dabei wurden Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Blei(II)oxid (PbO), Zinn(IV)oxid (SnO<sub>2</sub>) und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) untersucht, wobei Aluminiumoxid die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte und auch über Festkörper-NMR-Messungen untersucht werden kann.

Eine Anwendung der so erhaltenen Ergebnisse kann der vereinfachte Einbau der synthetisierten Komposite in Polymermatrices darstellen, womit zum Beispiel stabilisierte Verkapselungsmaterialien mit hohem Brechungsindex für Leuchtdioden erhalten werden könnten, was insbesondere bei der Verwendung von Polysiloxanen relevant ist.

Alles in Allem konnte gezeigt werden, dass eine anionische *grafting-from*-Polymerisation auch auf oxidischen Nanopartikeln und Silica möglich ist. Allerdings gestalten sich die genauen Reaktionsführungen komplex und es bedarf wegen der großen Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation großer Sorgfalt und Optimierung, um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten.

## 6 Experimentalteil

### 6.1 Verwendete Chemikalien

Standardlösungsmittel technischer Reinheit (Methanol, Ethanol, Pentan, Hexan, Toluol Diethylether, THF, Ethylacetat, Dichlormethan und Chloroform) sowie Standardchemikalien (Ammoniak (32%), Schwefelsäure (konz.), Natriumhydroxid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchlorid) wurden über das Zentrale Chemikalienlager der Universität des Saarlandes bezogen. Absolutierte oder getrocknete Varianten der Lösungsmittel wurden entweder durch Zusatz von Molekularsieb (4Å) oder im Fall von Diethylether, THF und Toluol durch eine Absolutierungsanlage mit Trocknungssäulen (MBraun solvent purification system) erzeugt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert. Alle anderen Chemikalien sind in Tabelle 28 aufgelistet und wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung benutzt.

Tabelle 28: Verwendete Chemikalien mit Herstellern

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
<b>3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS)</b>	abcr	Stoffgemisch ( <i>meta/para</i> )
<b>Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)</b>	Merck	>98%
<b>Benzaldehyd</b>	Sigma-Aldrich	>99%
<b>Bromopropyltrichlorsilan (BPTCS)</b>	abcr	97%
<b>Calciumfluorid</b>	Alfa Aesar	99%
<b>Dimethylchlorsilan (DMCS)</b>	abcr	99,5%
<b>Diphenylelessigsäure (DPAC)</b>	Acros Organics	>99%
<b>Diphenylethylen (DPE)</b>	Sigma-Aldrich	97%
<b>Hexamethyldisilazan (HMDS)</b>	abcr	98,5%
<b>Isobutylmethylketon (IBMK)</b>	Sigma-Aldrich	>98,5%
<b>Lithiumbromid</b>	Merck	>99%
<b>Magnesium</b>	Sigma-Aldrich	98%, Späne
<b>Naphthalin</b>	abcr	99%
<b><i>n</i>-Butyllithium</b>	Acros Organics	Lösung (1,6M in Hexan)

<b>Paraffinöl</b>	Sigma-Aldrich	>99%
<b>para-Vinylbenzylchlorid (PVBC)</b>	Sigma-Aldrich	90%
<b>Platin-1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator)</b>	abcr	Lösung (2,1-2,4% in Xylol)
<b>tert-Butyllithium</b>	Acros Organics	Lösung (1,9M in Pentan)
<b>Tetraethylorthosilikat (TEOS)</b>	abcr	99%
<b>Tetramethylammoniumhydroxid (TMA-OH)</b>	Sigma-Aldrich	Lösung (25% in Methanol)
<b>Triethoxysilan</b>	Alfa Aesar	96%
<b>Trimethoxysilan</b>	Acros Organics	95%
<b>Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl)</b>	abcr	99%

Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>) wurde von abcr erworben, durch Sublimation (55 °C, 75 mbar<sup>[174]</sup>) aufgereinigt und anschließend unter Argonatmosphäre gelagert. Elementares Lithium wurden von Sigma-Aldrich bezogen und unter Argonatmosphäre in Paraffinöl gelagert. Allylbromid wurde von abcr geliefert, durch Destillation bei 65 °C aufgereinigt und unter Argonatmosphäre gelagert. Styrol wurde vom zentralen Chemikalienlager der Universität des Saarlandes geliefert, mit Natronlauge (25%) und Wasser extrahiert, durch Destillation (57 °C, 56 mbar) aufgereinigt und schließlich unter Argonatmosphäre gelagert.

## 6.2 Messmethoden

### 6.2.1 CP-MAS-NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-Spektren wurden mittels *cross polarization magic angle spinning* (CP-MAS) bei 25 °C mit einem *Bruker Ascend 400WB* Spektrometer (<sup>13</sup>C: 100,62 MHz, <sup>29</sup>Si: 79,50 MHz) aufgenommen. Es wurden Probengefäße (180 mm, 4 mm Durchmesser) aus Zirkoniumoxid (ZrO<sub>2</sub>) mit Polypropylen-Verschlusskappen verwendet. Die Messungen wurden bei einer Rotationsfrequenz von 13 kHz, einer Kontaktzeit von 2 ms und einer Verzögerungszeit von 3-6 ms durchgeführt. Als externe Standards dienten dabei Adamantan (<sup>13</sup>C) und Octakis-(trimethylsilyloxy)silsesquioxan (<sup>29</sup>Si). Die Spektren wurden zur Auswertung normalisiert und zur Dekonvolutionierung der <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren wurden Sets aus mehreren Gauss-Funktionen verwendet. Als Auswerteprogramm diente dazu *Origin Pro 2018G* (Version b9.5.1.195).

### 6.2.2 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem *Bruker Avance III HD 400 MHz*, in seltenen Fällen auch an einem *Bruker Avance III HD 300 MHz* aufgenommen. Die Spektren sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildung A1 - Abbildung A15). Die Messungen fanden bei Raumtemperatur und folgenden Frequenzen statt: 300,13 MHz / 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR), 75,48 MHz / 100,62 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) und 59,63 MHz / 79,49 MHz ( $^{29}\text{Si}$ -NMR). Die Auswertung erfolgte nach Referenzierung auf das jeweils verwendete deuterierte Lösemittel ( $\text{CDCl}_3$ , Toluol- $d_8$ ) mit der Software *MestreNova* (Version 6.0.2-5475).

### 6.2.3 ATR-FT-IR-Spektroskopie

Fourier-transformierte Infrarotspektren (FT-IR) wurden bei Raumtemperatur an Luft auf einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer aufgenommen. Dazu wurde eine diamantbasierte *attenuated total reflexion* (ATR) Geometrie benutzt. Es wurden insgesamt 16 Messungen im Bereich von  $4500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  und einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemittelt. Zur Auswertung wurde die *OPUS 6.5* Software von *Bruker Optic GmbH* genutzt.

### 6.2.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) erfolgte auf einem *ALV/CGS-3 compact goniometer system* mit einem *ALV/LSE-5003 correlator* in einer nichtinvasiven Rückstreuungsmethode. Eine Wellenlänge von 632,8 nm (HeNe-Laser) und ein Goniometerwinkel von  $90^\circ$  wurden verwendet. Die Proben wurden entweder direkt aus der Reaktionslösung genommen oder es wurden getrocknete Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel durch Ultraschallbehandlung (10 min) suspendiert. Die zu untersuchenden Proben wurden anschließend verdünnt und vor der Messung 10 min equilibriert. Zur Analyse wurde die  $g_2(t)$ -Methode benutzt und die Partikelgrößen-Verteilungsfunktion in logarithmischer Form als Zahlengewicht dargestellt.

### 6.2.5 ICP-MS-Messungen

Für eine massenspektroskopische Analyse mit vorgeschaltetem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) des Bromgehalts funktionalisierter Partikel wurden diese in wässriger Natriumhydroxidlösung (4%) nach Literaturangaben aufgelöst<sup>[150]</sup>. Der Bromgehalt wurde mit einem *Agilent 7500 cx* Spektrometer nach Verdünnung der erhaltenen Lösung in konzentrierter Salpetersäure bestimmt. Die Messungen wurden im Fachbereich für Speziations- und Elementanalytik der Universität des Saarlandes durchgeführt.

### **6.2.6 Thermogravimetrie (TGA)**

Thermogravimetrie-Messungen (TG) wurden mit einem *Netzsch TG 209 F1 Iris ASC* in Korundtiegel durchgeföhrt. Es wurde eine Heizrate von 20 K/min angewendet. Die Messungen fanden für SiO<sub>2</sub> unter Stickstoff für 20 °C – 700 °C und einer Mischung von Stickstoff und Sauerstoff (16 ml/min; 4,4 ml/min) für 700 °C – 800 °C statt. Zum vorherigen Ausheizen der Partikel im Gerät wurden diese bei 110 °C für 10 Minuten unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Analyse der Ergebnisse erfolgte mit der *Netzsch Proteus Thermal Analysis 5.2.0* Software.

### **6.2.7 CHN-Analyse**

CHN-Analysen wurden mit einem *Elementar Vario Micro Cube* durchgeföhrt. Die Ergebnisse wurden als Mittelwert von 3 Messungen erhalten. Die Messungen erfolgten an der Servicestelle für Analytik im Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes.

### **6.2.8 BET-Analyse**

Die Bestimmung der Oberfläche der Partikel wurde an einem *Quantachrome Autosorb-6B*-Gerät durchgeföhrt. Zur Entgasung der Partikel wurde eine vorgeschaltete *Autosorb Degasser unit* benutzt. Die Partikel wurden für 24 h bei 130 °C im Vakuum entgast und danach die Oberfläche über eine 5-Punkt-BET-Messung (*Brunauer-Emmet-Teller*) mit Stickstoff durchgeföhrt. Die Ergebnisse wurden als Mittelwerte von Triplikatmessungen erhalten. Die Messungen erfolgten am Leibniz-Institut für neue Materialien (INM) an der Universität des Saarlandes.

### **6.2.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Aufnahme von Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) erfolgte an einem *JEOL JEM-2010* Mikroskop. Dazu wurden 30 µl Proben einer Partikelsuspension in Ethanol auf graphitbeschichtete Kupfernetze (*Plano S160-3*) aufgebracht und nach Verdampfen des Lösungsmittels gemessen. Die daraus abgeleiteten Partikelgrößenverteilungen wurden nach manuellem Auslesen von ~100 Partikeln mittels *ImageJ* (Version 1.52a) erhalten.

### **6.2.10 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)**

Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen (XRD) wurden an einem *Bruker D8-A25-Advance* Diffraktometer mit einer Bragg-Brentano- $\theta$ - $\theta$ -Geometrie (Goniometer-Radius 280 mm) durchgeföhrt. Es wurde eine Scanzeit von 4 h und ein  $2\theta$ -Bereich von 7° bis 120° (Schrittweite 0,013°) verwendet. Als Röntgenquelle wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154$  pm) mit einem Ni-K $\beta$ -Filter und einem *LYNXEYE-ID*-Detektor benutzt. Der Hintergrund wurde mittels Detektordiskriminierung korrigiert. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit der *Bruker AXS Topas*

Version 5 Software analysiert. Eine Quantitative Analyse von Lithiumcarbonat-Gehalten erfolgte mit ~33% Calciumfluorid als internem Standard.

### 6.3 Synthese von Siliciumdioxid-Nanopartikeln

Die verwendeten Silica-Nanopartikel ( $\text{SiO}_2$ ) wurden über einen Stöber-Prozess hergestellt<sup>[65]</sup>. Dazu wurde in einem Standardansatz für Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm eine Mischung von 900 ml Ethanol, 22 ml Wasser und 13 ml Ammoniaklösung (32%) in einem Rundkolben vorgelegt und mit 50 ml Tetraethylorthosilikat (TEOS) versetzt. Die Lösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entnahme eines Teils der nun opaleszenten Lösung für DLS-Messungen wurden die entstandenen Partikel durch Zugabe von ~1 l Hexan gefällt, zentrifugiert (13000 rpm, 10 min) und dreimal mit Ethanol gewaschen. Nach Trocknen des entstandenen Feststoffs für 18 h bei 80 °C unter Vakuum und Homogenisierung im Achatmörser wurden der Partikel als farbloses Pulver (~10 g,  $r_H = \sim 16$  nm) erhalten. Die Herstellung von ethoxyfreien Silica-Nanopartikeln ( $\text{SiO}_2^*$ ) erfolgte analog, mit dem Unterschied, dass zum Waschen Wasser statt Ethanol verwendet wurde<sup>[76]</sup>. Dieser Standardansatz konnte skaliert werden, um kleinere Mengen von Partikel zu erhalten.

Um eine stabile Suspension ungetrockneter Partikel zur weiteren Verwendung in Funktionalisierungen zu erhalten, wurde das Lösungsmittel der Reaktionsmischung direkt nach der DLS-Messung gegen Isobutylmethylketon (IBMK) ausgetauscht. Dazu wurde nach Literaturangaben<sup>[84]</sup> ein Teil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt und durch Zugabe von IBMK aufgefüllt. Nach mehreren Wiederholungen dieses Vorgangs konnte eine Suspension (50 g/l) der Silica-Partikel in IBMK erhalten werden.

Die Herstellung größerer Partikel (~150 nm) erfolgte durch die Variation der Mengen an Base, Lösungsmittel und TEOS nach Literaturangaben<sup>[175]</sup>. In einem skalierbaren Standardansatz wurden dabei 21 ml Ammoniaklösung (25%) und 12 ml TEOS in 300 ml Ethanol gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog wie oben beschrieben. Auch hier konnten ethoxyfreie Partikel erhalten werden (~3 g,  $r_H = \sim 150$  nm). Eine Übersicht über die verwendeten Parameter ist in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Verwendete Parameter zur Herstellung verschiedener SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Ethanol

Partikel	c(H <sub>2</sub> O) [mol/l]	c(NH <sub>3</sub> ) [mol/l]	c(TEOS) [mol/l]	Wasch-Lösungsmittel
SiO <sub>2</sub> (20 nm)	1,76	0,24	0,26	EtOH
SiO <sub>2</sub> (100 nm)	2,49	0,87	0,15	EtOH
SiO <sub>2</sub> * (20 nm)	1,76	0,24	0,26	H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub> * (100 nm)	2,49	0,87	0,15	H <sub>2</sub> O

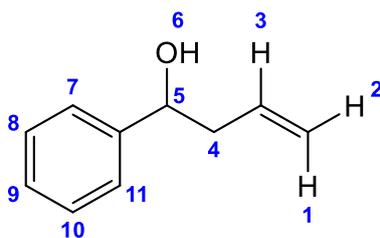
## 6.4 Synthese von Kupplungsreagenzien

### 6.4.1 Darstellung von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS)

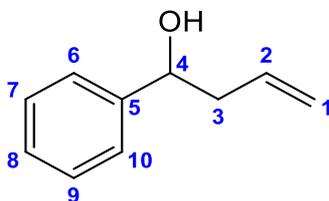
#### 6.4.1.1 Synthese von 4-Phenyl-1-buten-4-ol (1)

Die Synthese des sekundären Alkohols erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[176]</sup>. Hierbei wurden zunächst 4,86 g Magnesiumspäne (200 mmol, 2 eq) in 200 ml trockenem Diethylether vorgelegt und tropfenweise mit 8,64 ml Allylbromid (100 mmol, 1 eq) in 40 ml Diethylether versetzt. Die Suspension wurde während der Zugabe unter Rückfluss erhitzt und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 0 °C gekühlt und 10,1 ml Benzaldehyd (100 mmol, 1 eq) hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 1 h bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch langsame Zugabe von 60 ml Schwefelsäurelösung (10%) beendet. Die Suspension wurde bis zum Auflösen des überschüssigen Magnesiums gerührt, extrahiert und anschließend die organische Phase dreimal gewaschen (NaHCO<sub>3</sub>, NaCl). Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde danach durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt (4 mbar, 75 °C - 85 °C). Es wurden 7,1 g (76,3 mmol, 76,3%) des Alkohols (**1**) als farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch erhalten.

## NMR-Analyse:



**<sup>1</sup>H-NMR** (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,2-7,4 (m, 5H, Ar-CH, **H7-H11**), 5,77-5,91 (m, 1H, DB-CH, **H3**), 5,18-5,23 (ddt, J<sub>1</sub>=10,8 Hz, J<sub>2</sub>=2,1 Hz, J<sub>3</sub>=1,1 Hz, 1H, DB-CH<sub>2</sub>, **H1**), 5,14-5,17 (dtd, J<sub>1</sub>=3 Hz, J<sub>2</sub>=2 Hz, J<sub>3</sub>=1,3 Hz, 1H, DB-CH<sub>2</sub>, **H2**), 4,77 (t, J=5,9 Hz, 1H, Ph-CH, **H5**), 2,46-2,62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, **H4**), 2,06 (s, 1H, OH, **H6**).



**<sup>13</sup>C-NMR** (75,48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 143,85 (Ar-ipso-C, **C5**), 134,43 (DB-CH, **C2**), 128,41 (Ar-meta-C, **C7+C9**), 127,54 (Ar-para-C, **C8**), 125,80 (Ar-ortho-C, **C6+C10**), 118,42 (DB-CH<sub>2</sub>, **C1**), 73,28 (C-OH, **C4**), 43,83 (CH<sub>2</sub>, **C3**).

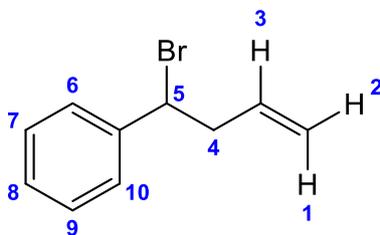
### 6.4.1.2 Synthese von 4-Bromo-4-phenyl-1-buten (2)

Das sekundäre Bromid wurde mittels einer Bromierungsreaktion ähnlich der Appel-Reaktion hergestellt<sup>[176]</sup>. Dazu wurden 10 g (68 mmol) des Eduktes **1** in 110 ml absolutiertem Diethylether vorgelegt, die Lösung auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 2,14 ml (22,5 mmol, 0,3 eq) Phosphortribromid versetzt. Die Lösung wurde für 45 min bei 0 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend erfolgte der Reaktionsabbruch durch die Zugabe von 60 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung unter Bildung eines weißen Feststoffs. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase dreimal gewaschen (NaHCO<sub>3</sub>, NaCl). Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Schnellfiltration über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt (**2**) wurde als gelbliches Öl (1,39 g, 6,56 mmol, 32,8%) erhalten.

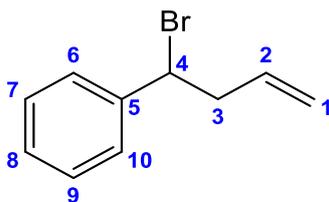
Die geringen Ausbeuten dieser Umwandlung sind durch die Bildung eines Nebenprodukts begründet. Dabei wird die entstandene Bromverbindung **2** in die mittels einer Eliminierungsreaktion in eine doppelt ungesättigte Verbindung überführt. Die Triebkraft dieser Reaktion liegt in

der Ausbildung eines mesomeriestabilisierten konjugierten Diens begründet, weshalb diese Reaktion auch bei milden wasserfreien Bedingungen oder auch bei längerer Lagerung bei tiefen Temperaturen auftritt.

#### NMR-Analyse:



$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7,27-7,44 (m, 5H, Ar-CH, **H6-H10**), 5,70-5,83 (dtd,  $J_1=17$  Hz,  $J_2=10,2$  Hz,  $J_3=6,8$  Hz, 1H, DB-CH, **H3**), 5,10-5,19 (m, 2H, DB- $\text{CH}_2$ , **H1+H2**), 4,98 (m, 1H, Br-CH, **H5**), 2,95-3,10 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , **H4**).

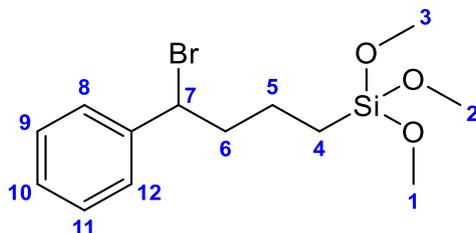


$^{13}\text{C-NMR}$  (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 141,59 (Ar-*ipso*-C, **C5**), 134,70 (DB-CH, **C2**), 128,66 (Ar-*meta*-C, **C7+C9**), 128,39 (Ar-*para*-C, **C8**), 127,34 (Ar-*ortho*-C, **C6+C10**), 118,11 (DB- $\text{CH}_2$ , **C1**), 54,05 (Br-C, **C4**), 44,03 ( $\text{CH}_2$ , **C3**).

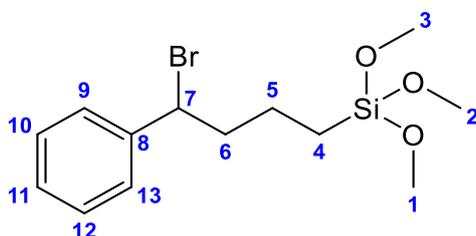
#### 6.4.1.3 Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (3)

Die Zielverbindung, das Kupplungsreagenz 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS, **3**), wurde mittels einer Hydrosilylierungsreaktion<sup>[165,177]</sup> hergestellt. Katalysiert wurde diese durch einen Karstedt-Katalysator (Platin-1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylsiloxan-Komplex). Dazu wurden 6 g (28,44 mmol) des Edukts **2** vorgelegt und mit 12 ml (90 mmol, 3 eq) Trimethoxysilan und 60  $\mu\text{l}$  des Karstedt-Katalysators (2,1-2,4% in Xylol, 2,1  $\mu\text{l}/\text{mmol}$ ) versetzt. Die Mischung wurde bei 60 °C unter Argon gerührt und die Reaktion mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nach starker Verringerung der Intensität der Bande der Doppelbindungsschwingung bei 1641  $\text{cm}^{-1}$  wurde die Reaktion beendet<sup>[178]</sup>. Nach Entfernen des überschüssigen Silans unter Vakuum und Reinigen des Produkts mittels Schnellfiltration über Kieselgel wurde das Produkt **3** (4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan, BPBTMS) als orangefarbenes Öl erhalten (4,53 g, 13,6 mmol, 44,9%).

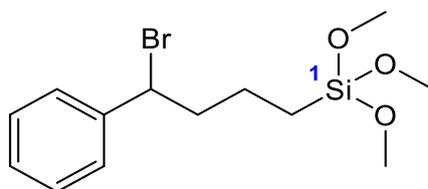
## NMR-Analyse:



**<sup>1</sup>H-NMR** (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,41-7,27 (m, 5H, Ar-CH, **H8-H12**), 5,00-4,94 (m, 1H, Br-CH, **H7**), 3,62-3,47 (m, 9H, O-CH<sub>3</sub>, **H1-H3**), 2,40-2,11 (m, 2H, BrCH-CH<sub>2</sub>, **H6**), 1,72-1,39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, **H5**), 0,77-0,61 (m, 2H, Si-CH<sub>2</sub>, **H4**).



**<sup>13</sup>C-NMR** (75,48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 142,11 (Ar-ipso-C, **C8**), 128,59 (Ar-meta-C, **C10+C12**), 128,20 (Ar-para-C, **C11**), 127,20 (Ar-ortho-C, **C9+C13**), 55,07 (Br-CH, **C7**), 50,45 (O-CH<sub>3</sub>, **C1-C3**), 42,71 (BrCH-CH<sub>2</sub>, **C6**), 21,35 (CH<sub>2</sub>, **C5**), 8,35 (Si-CH<sub>2</sub>, **C4**).



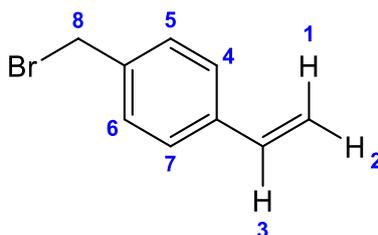
**<sup>29</sup>Si-NMR** (59,63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -42,44 (RSi(OR)<sub>3</sub>, **Si1**)

## 6.4.2 Darstellung von 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen

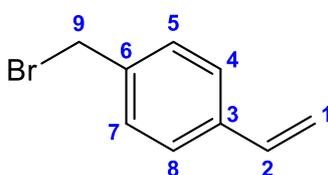
### 6.4.2.1 Synthese von *para*-Vinylbenzylbromid (**4**)

Zur Herstellung von *para*-Vinylbenzylbromid (PVBB, **4**) wurden 2 ml (14,2 mmol) *para*-Vinylbenzylchlorid (PVBC) zusammen mit einem Überschuss von Lithiumbromid (13,5 g, 155 mmol, 10,9 eq) in 30 ml THF gelöst und die Lösung für 18 h bei 40 °C gerührt<sup>[179]</sup>. Nach Extraktion mit Wasser und Diethylether, Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnte das bromierte Produkt **4** als gelbes Öl (2,673 g, 13,56 mmol, 95,5%) erhalten werden (Verhältnis Cl:Br 1:13).

## NMR-Analyse:



**$^1\text{H-NMR}$**  (400,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7,41-7,35 (q,  $J=8,3$  Hz, 4H, Ar-H, H4-H7), 6,75-6,68 (dd,  $J_1=17,6$  Hz,  $J_2=10,9$  Hz, 1H, DB-H, H3), 5,80-5,76 (d,  $J=17,6$  Hz, 1H, DB- $\text{CH}_2$ , H1), 5,30-5,28 (d,  $J=10,9$  Hz, 1H, DB- $\text{CH}_2$ , H2), 4,50 (s, 2H, Br- $\text{CH}_2$ , H8).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 137,89 (Ar-ipso-C, C3), 137,35 (Ar-para-C, C6), 136,30 (DB-CH, C2), 129,41 (Ar-ortho-C, C4+C8), 126,73 (Ar-meta-C, C5+C7), 114,77 (DB- $\text{CH}_2$ , C1), 33,54 (Br- $\text{CH}_2$ , C9).

### 6.4.2.2 Syntheseveruche von 4-(Bromomethyl)phenethyltrialkoxysilanen (5)

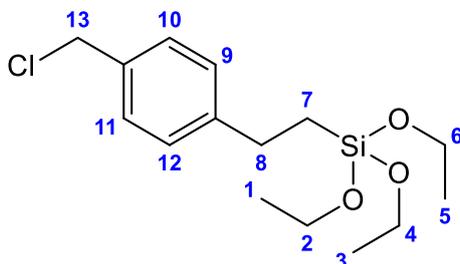
Die Hydrosilylierung von **4** erfolgte ähnlich zu der zuvor beschriebenen Hydrosilylierung in 6.4.1.3. Dazu wurde die Verbindung **4** mit 3 Äquivalenten Trimethoxysilan beziehungsweise Triethoxysilan und jeweils 7  $\mu\text{l}/\text{mmol}$  Karstedtkatalysator (2,1-2,4% in Xylol) versetzt. Die Mischung wurde bei 45 °C gerührt. Allerdings konnte das Produkt **5** auf diese Weise nicht erhalten werden. Eine Variation der Temperatur und der eingesetzten Menge an Platinkatalysator verlief ebenfalls erfolglos, weshalb auf das unbromierte Edukt zurückgegriffen wurde.

### 6.4.2.3 Synthese von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (6)

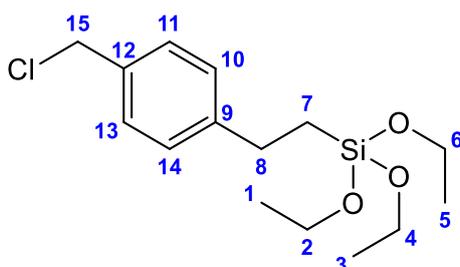
Ähnlich zu Literaturangaben<sup>[175]</sup> wurden 2 ml (14,2 mmol) *para*-Vinylbenzylchlorid (PVBC) mit 7,9 ml (42,6 mmol, 3eq) Triethoxysilan versetzt. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{l}$  Karstedt-Katalysator-Lösung (2,1-2,4% in Xylol, 2,3  $\mu\text{l}/\text{mmol}$ ) wurde die Mischung für 20 h bei 45 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach der eintretenden Entfärbung der anfangs gelben Lösung wurde das überschüssige Silan am Rotationsverdampfer abdestilliert und die ausfallenden Platinkolloide mittels Zentrifugation entfernt. Nach Trocknen am Hochvakuum wurden 1,6 g (5 mmol, 35%) des Produkts **6** (4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan, CMPTES) als farbloses Öl erhalten. Eine NMR-Analyse des erhaltenen Produkts ergibt, dass sowohl das gewünschte Anti-

Markownikow-Produkt **6** als auch das Markownikow-Nebenprodukt gebildet wurde. Das aus dem Protonen-NMR abgeschätzte Verhältnis dieser beträgt 3:1.

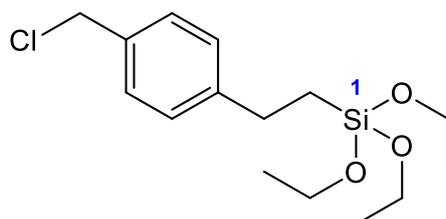
#### NMR-Analyse:



**<sup>1</sup>H-NMR** (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,33-7,12 (m, 4H, ArCH, **H9-H12**), 4,56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl, **H13**), 3,85-3,79 (q, J=7,0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>, **H2+H4+H6**), 2,80-2,68 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>, **H8**), 1,23 (t, J=7,0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>, **H1+H3+H5**), 1,03-0,92 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>, **H7**).



**<sup>13</sup>C-NMR** (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 145,18 (Ar-ipso-C, **C9**), 134,95 (Ar-para-C, **C12**), 128,78 (Ar-meta-C, **C11+C13**), 128,34 (Ar-ortho-C, **C10+C14**), 58,55 (OCH<sub>2</sub>, **C2+C4+C6**), 46,40 (CH<sub>2</sub>Cl, **C15**), 28,77 (ArCH<sub>2</sub>, **C8**), 18,43 (CH<sub>3</sub>, **C1+C3+C5**), 12,56 (SiCH<sub>2</sub>, **C7**).



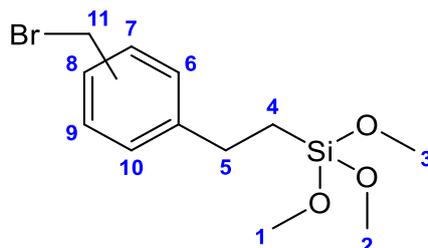
**<sup>29</sup>Si-NMR** (79,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -46,21 (RSi(OR)<sub>3</sub>, **Si1**).

#### 6.4.2.4 Synthese von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (7)

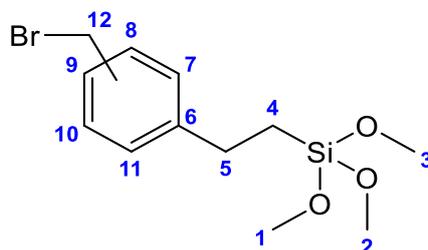
Zur Herstellung von BMPTMS wurde eine Bromierung<sup>[179]</sup> von kommerziell erhältlichem 3/4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS) durchgeführt. Dabei handelte es sich um ein Isomerengemisch der entsprechenden *meta*- und *para*-substituierten Verbindung. Eine Lösung von 4,5 g (51,8 mmol, exc.) Lithiumbromid in 10 ml wasserfreiem THF wurde mit

1,22 ml (5 mmol) von CMPTMS versetzt und für 18 h bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether wurde die Lösung dreimal mit 20 ml Wasser extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **7** (3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan, BMPTMS) wurde schließlich als farbloses Öl (1,46 g, 4,55 mmol, 91%) erhalten und bei -25 °C gelagert.

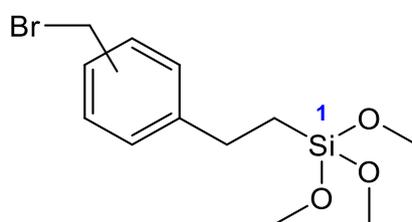
#### NMR-Analyse:



**<sup>1</sup>H-NMR** (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,54-7,28 (m, 4H, ArCH, **H6-H10**), 4,65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br, **H11**), 3,82-3,70 (m, 9H, OCH<sub>3</sub>, **H1-H3**), 3,00-2,83 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>, **H5**), 1,26-1,10 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>, **H4**).



**<sup>13</sup>C-NMR** (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 144,82 (Ar-ipso-C, **C6**), 135,22 (Ar-para-C, **C9**), 128,80 (Ar-ortho-C, **C7+C11**), 128,52 (Ar-meta-C, **C8+C10**), 50,56 (CH<sub>3</sub>, **C1-C3**), 33,69 (CH<sub>2</sub>Br, **C12**), 28,44 (ArCH<sub>2</sub>, **C5**), 11,17 (SiCH<sub>2</sub>, **C4**).



**<sup>29</sup>Si-NMR** (79,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -42,98 (RSi(OR)<sub>3</sub>, **Si1**).

## **6.5 Oberflächenfunktionalisierungen von Silica-Nanopartikeln**

### **6.5.1 Standardverfahren zur Aufarbeitung von Partikelsuspensionen**

Zum Erhalt getrockneter Partikel aus Suspensionen wurde, wenn nicht anders erwähnt, ein Standardverfahren angewandt. Dazu wurde die Partikelsuspension zunächst bei 13000 rpm für 10 min zentrifugiert und der Rückstand nach Abdekantieren des Lösungsmittels erhalten. Dieser wurde zum Waschen weitere drei Mal in dem entsprechenden Lösungsmittel durch Schütteln und Ultraschallbehandlung redispergiert und erneut zentrifugiert, um molekulare Bestandteile der Suspension zu entfernen. Schließlich wurde der Rückstand für 18 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet, mithilfe eines Achatmörser homogenisiert und so die Partikel als getrocknete feine Pulver erhalten (~75 Massenprozent). Eine Lagerung der Partikel erfolgte, soweit nicht anders erwähnt, ebenso in dieser Form.

### **6.5.2 Methylierung mit Hexamethyldisilazan**

Zur Passivierung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Hexamethyldisilazan (HMDS) wurde eine Suspension der Partikel (0,05 g/ml) in IBMK mit einem Überschuss (160 mmol/g) von HMDS versetzt und für 18 h bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Fällung der Partikel durch Zugabe von geringen Mengen Wasser wurden diese nach dem Standardverfahren aufgearbeitet und als farbloses Pulver erhalten. Durch die gute Redispergierbarkeit der methylierten Partikel werden dabei im Mittel 50% der eingesetzten Masse an Partikeln zurückerhalten.

### **6.5.3 Funktionalisierung mit Bromopropylsilanen**

Für eine Funktionalisierung mit Bromopropyltrichlorosilan (BPTCS) wurde ein Teil der in 6.3 hergestellten Suspension der Silica-Partikel in IBMK benutzt<sup>[90]</sup>. Zu 20 ml dieser Suspension (50 g/l, 1 g Partikel) wurden 0,8 ml (5 mmol) BPTCS gegeben und die Mischung für 72 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen und Abtrennen der Partikel bei Standardbedingungen (Waschen mit Ethanol) konnten im Mittel 1 g der funktionalisierten Partikel (BP-SiO<sub>2</sub>) als farbloses Pulver erhalten werden (~75 Massenprozent). Die Funktionalisierung mit Bromopropyltrimethoxysilan (BPTMS) erfolgte auf analoge Weise unter Einsatz von 0,47 ml (2,5 mmol) BPTMS.

### **6.5.4 Funktionalisierung mit 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan**

Die Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit in 6.4.1 hergestelltem 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS) erfolgte unter geänderten Reaktionsbedingungen. Dazu wurde zunächst eine Optimierung des verwendeten Reaktionsmediums durchgeführt. Es wurden jeweils eine durch ultraschallunterstützte Redispergierung hergestellte Suspension von SiO<sub>2</sub>-Partikeln (50 g/l) mit 2,5 mmol/g BPBTMS versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur

gerührt. Anschließend wurden die Partikel (BPB-SiO<sub>2</sub>) mittels Standardverfahren aufgearbeitet und konnten zu 50%-80% im Vergleich zu den Ausgangspartikeln als farblose Pulver erhalten werden. Variiert wurden dabei das Lösungsmittel und die Menge an zugegebenem Ammoniak als Katalysator für die Kondensationsreaktion mit der Oberfläche der Partikel. Eine Übersicht der verwendeten Parameter ist in Tabelle 30 dargestellt. Eine Funktionalisierung von regulären sowie ethoxyfreien Silica-Partikeln (BPB-SiO<sub>2</sub>\*) erfolgte anschließend mit Parametern gemäß Ansatz D.

Tabelle 30: Variierte Parameter der Optimierung der BPBTMS-Funktionalisierung

Ansatz	Lösungsmittel	V (NH <sub>3</sub> , 32%) [ml/g Partikel]	c(NH <sub>3</sub> ) [mmol/g Partikel]
A	Ethanol	0,2	3,3
B	Ethanol	0,1	1,65
C	Ethanol	-	-
D	THF	0,2	3,3
E	THF	-	-

### 6.5.5 Funktionalisierung mit 4-(Halomethyl)phenethyltrialkoxysilanen

Eine Funktionalisierung von Silica-Partikeln mit 4-(Chloromethyl)phenethyltrimethoxysilan (CMPTMS), 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (CMPTES) und 4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (BMPTMS) wurde jeweils unter ähnlichen Bedingungen wie zuvor erwähnt durchgeführt. Dazu wurde eine Suspension von Silica-Partikeln in THF (50 g/l) mit dem entsprechenden Silan versetzt (2,5 mmol/g) und nach Zugabe von einer Ammoniaklösung als Katalysator (1,65 mmol/g) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel (CMP-SiO<sub>2</sub>, BMP-SiO<sub>2</sub>) konnten nach Aufarbeitung als farbloses Pulver in guten Ausbeuten (50% - 80%, in Bezug zum Ausgangspartikel) erhalten werden. Die Modifizierung von ethoxyfreien Partikeln (CMP-SiO<sub>2</sub>\*) fand unter gleichen Bedingungen statt, wobei eine Suspension mit 25 g/l eingesetzt wurde. Im Fall großer ethoxyfreier Partikel wurde zusätzlich die Menge an zugegebenem Kupplungsreagenz auf 5 mmol/g erhöht und die Menge an Ammoniak auf 3,3 mmol/g, um die Vergrößerung der Oberfläche zu berücksichtigen.

## 6.6 Lithiierungsexperimente

### 6.6.1 Überprüfung der *n*-Butyllithiumkonzentration

Die Konzentration des kommerziell erhältlichen *n*-Butyllithiums wurde regelmäßig überprüft da diese sich durch den Zerfall der Lithiumbase bei langer Lagerung stetig verringert. Dazu wurde eine literaturbekannte Methode angewendet<sup>[180]</sup>. Es wurden 100 mg (0,47 mmol) Diphenyllessigsäure (DPAC) in 4 ml absolutiertem THF gelöst und unter Argonatmosphäre mit 1 ml der zu untersuchenden *n*-Butyllithium-Lösung titriert. Der Endpunkt der Titration wird durch eine persistente Gelbfärbung der Lösung angezeigt, bei dem ein molares Verhältnis von 1:1 vorliegt, wodurch die tatsächliche Konzentration bestimmt werden kann.

### 6.6.2 Bestimmung des Alkylolithiumverbrauchs

Um den maximalen Verbrauch an Lithiumbase durch die Partikeloberfläche zu bestimmen, wurden Partikelsuspensionen mit 1,1-Diphenylhexyllithium (DPH-Li) titriert<sup>[59]</sup>. Dazu wurde eine Lösung von 0,22 ml (1,25 mmol) 1,1-Diphenylethen in 2,5 ml absolutiertem THF bei 0 °C mit 1,25 mmol *n*-Butyllithium versetzt, was eine starke rote Färbung hervorruft. Die Lösung wurde anschließend für 10 min bei 0 °C gerührt und direkt zur Titration verwendet. Zur Herstellung der Suspension der zu untersuchenden Partikel wurden 0,015 g der Partikel in 6 ml THF mithilfe von Ultraschall suspendiert. Diese wurden anschließend mit der zuvor hergestellten DPH-Li-Lösung titriert. Der Endpunkt wird dabei durch eine persistente Rotfärbung signalisiert. Durch die 1:1 Stöchiometrie der Reaktion kann dann der maximale Alkylolithiumverbrauch bestimmt werden.

### 6.6.3 Lithiierung mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium

Für Lithiierungsexperimente mit Alkylolithiumreagenzien wurden jeweils 0,5 g der zu untersuchenden Partikel in 20 ml absolutiertem THF redispersiert und für 10 min mit Ultraschall behandelt, um eine optimale Suspension zu erhalten. Anschließend wurde die Suspension auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Dabei wurde für *n*-Butyllithium eine Temperatur von 0 °C mithilfe eines Eis-Kochsalz-Bades eingestellt. Für *tert*-Butyllithium wurde eine Temperatur von -75 °C mittels eines Ethylacetat-Stickstoff-Bades verwendet. Nach Zugabe von 1,5 mmol der entsprechenden Alkylolithiumverbindung (3 mmol/g Partikel) wurde die Mischung für eine Stunde bei der entsprechenden Temperatur gerührt, wobei diese Zeit in einigen Experimenten auch variiert wurde. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von Ethanol abgebrochen. Nach Aufarbeitung nach dem Standardverfahren wurden die Partikel als farbloses Pulver erhalten.

#### **6.6.4 Lithiierung mit elementarem Lithium**

Die Lithiierungsexperimente mit elementarem Lithium wurden in ähnlicher Weise zu denen mit Alkyllithiumverbindungen durchgeführt. Statt einer Alkyllithiumlösung wurde hier allerdings die entsprechende Menge an elementarem Lithium (3 mmol/g Partikel) zugesetzt. Dieses wurde in Form von kleinen Spänen verwendet, welche mithilfe eines Skalpell von einem Lithiumstab unter Paraffinöl abgetrennt wurden. Anschließend wurden die Lithiumstücke mit absolutiertem THF gewaschen, um Verunreinigungen durch Paraffinöl zu entfernen, bevor diese zur Partikelsuspension gegeben wurden. Die Suspension wurde sehr stark gerührt, um eine komplette Immersion der Lithiumspäne im Reaktionsmedium zu gewährleisten. Die Mischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion anschließend durch die Zugabe geringer Mengen Ethanol beendet. Nach Auflösen aller Lithiumreste wurde die Suspension nach Standardbedingungen aufgearbeitet und die Partikel als farbloses Pulver erhalten.

#### **6.6.5 Lithiierung mit Lithiumnaphthalinid**

Die Herstellung von Lithiumnaphthalinid (LiNaph) erfolgte nach Literaturangaben<sup>[181]</sup>. Hierzu wurde eine Lösung von Naphthalin in absolutiertem THF (0,25 mol/l) mit 1,1 eq elementarem Lithium versetzt. Die Lithiumstücke wurden durch feines Zerschneiden eines Lithiumstabes unter Paraffinöl erhalten. Die erhaltene Suspension wurde unter Auflösung des Lithiums für 3 h mithilfe eines gläsernen Magnetrührstäbchens bei Raumtemperatur durchmischt. Die so erhaltene dunkelgrüne Suspension wurde direkt zur Lithiierung der Partikel benutzt. Die Lithiierungsexperimente erfolgten dabei analog zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise. Es wurden 3 mmol/g Partikel der Lithiumnaphthalinidlösung zur Partikelsuspension hinzugegeben und die Mischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch die Zugabe geringer Mengen Ethanol wurden die Partikel nach Aufarbeitung unter Standardbedingungen als farbloses Pulver erhalten.

### **6.7 Herstellung und Lithiierung von Spherosilikaten**

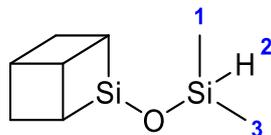
#### **6.7.1 Synthese des Spherosilikat-Grundkörpers (TMA-Q<sub>8</sub>, **8**)**

Die Synthese des Spherosilikat-Anions erfolgte gemäß Literaturangaben<sup>[121]</sup>. Dazu wurde eine Mischung von 8 ml Methanol und 6 ml destilliertem Wasser mit 16,5 ml einer Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMA-OH) in Methanol (25%, 40 mmol) versetzt. Die Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt und 8,8 ml Tetraethoxysilan (39 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine Lösung des Octaanions **8** als Trimethylammoniumsalz erhalten, welche direkt zu weiteren Synthesen verwendet wurde.

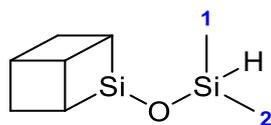
## 6.7.2 Synthese von Octakis(hydriddimethylsiloxy)octasilsesquioxan (DMS-Q<sub>8</sub>, **9**) und Octakis(trimethylsiloxy)octasilsesquioxan (TMS-Q<sub>8</sub>, **10**)

Die Silylierung des Octaanions TMA-Q<sub>8</sub> (**8**) wurde wie in der Literatur beschrieben durchgeführt<sup>[123]</sup>. Dazu wurden 160 mmol des entsprechenden Silans (Dimethylchlorsilan (17,81 ml) oder Trimethylchlorsilan (20,31 ml)) in 100 ml Pentan gelöst und bei 0 °C die in 6.7.1 hergestellte Lösung von **8** langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde nach Aufwärmen auf Raumtemperatur für 3 h gerührt und anschließend mit Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Aufreinigung wurde der erhaltene farblose Feststoff dreimal mit jeweils 25 ml Methanol versetzt, suspendiert und nach Zentrifugation (13000 rpm, 10 min) abdekantiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 80 °C für 18 h und Homogenisierung konnten die modifizierten Spherosilikate Octakis(hydriddimethylsiloxy)octasilsesquioxan (DMS-Q<sub>8</sub>, **9**) und Octakis(trimethylsiloxy)octasilsesquioxan (TMS-Q<sub>8</sub>, **10**) als farbloser körniger Feststoff erhalten werden. Die Ausbeuten betragen dabei 54,9% (80,7% d. Th.) für DMS-Q<sub>8</sub> und 64,9% (95,4% d. Th.) für TMS-Q<sub>8</sub>.

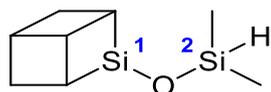
### NMR-Analyse (DMS-Q<sub>8</sub>, **9**):



<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 4,75-4,71 (m, 8H, Si-H, **H2**), 0,26-0,25 (m, 48H, CH<sub>3</sub>, **H1+H3**).

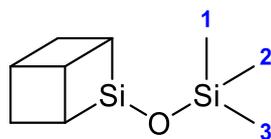


<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 0,52 (CH<sub>3</sub>, **C1+C2**).

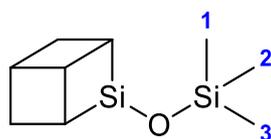


<sup>29</sup>Si-NMR (79,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -1,39 (Si-H, **Si2**), -108,68 (SiO<sub>4</sub>, **Si1**).

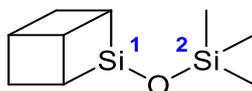
### NMR-Analyse (TMS-Q<sub>8</sub>, **10**):



<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 0,15 (s, 72H, CH<sub>3</sub>, H1+H2+H3).



<sup>13</sup>C-NMR (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 1,38 (CH<sub>3</sub>, C1+C2+C3).

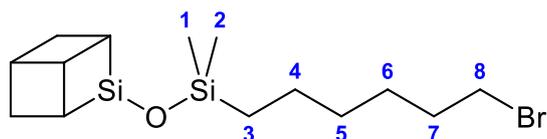


<sup>29</sup>Si-NMR (79,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 12,48 (Si-CH<sub>3</sub>, Si2), -108,95 (SiO<sub>4</sub>, Si1).

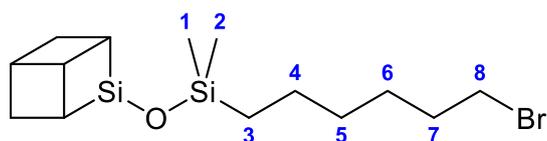
### 6.7.3 Synthese von funktionellen Q<sub>8</sub>-Derivaten (**11**, **12**, **13**)

Die Funktionalisierung von Spherosilikaten wurde ausgehend von zuvor synthetisiertem Octakis(hydridodimethylsiloxy)octasilsesquioxan (DMS-Q<sub>8</sub>, **8**) durch eine Hydrosilylierung nach Literaturangaben durchgeführt<sup>[123]</sup>. Im Allgemeinen wurden dabei 3 g (2,95 mmol) DMS-Q<sub>8</sub> (**8**) in 30 ml Toluol gelöst und mit 8 eq (23,6 mmol) des entsprechenden Alkens versetzt. Die Lösung wurde nach Zugabe von 350 µl Karstedt-Katalysator (2,1-2,4% in Xylol, 119 µl/mmol) auf 80 °C erhitzt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Hergestellt wurde Octakis(bromohexyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan (BH-Q<sub>8</sub>, **11**) durch Zugabe von 6-Bromo-1-hexen, Octakis(4-bromo-4-phenylbutyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan (BPB-Q<sub>8</sub>, **12**) durch Zugabe von in 6.4.1.2 synthetisiertem 4-Bromo-4-phenyl-1-buten (**2**) und Octakis(4-[Chloromethyl]phenethyldimethylsiloxy)octasilsesquioxan (CMP-Q<sub>8</sub>, **13**) durch Zugabe von *para*-Vinylbenzylchlorid (PVBC). Nach Filtration über aktiviertem Aluminiumoxid und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnte BPB-Q<sub>8</sub> (**12**) als dunkelrotes Öl und CMP-Q<sub>8</sub> (**13**) als braunes Öl erhalten werden. Das Produkt BH-Q<sub>8</sub> (**11**) wurde zur Verfügung gestellt von Sandra Schäfer und nicht selbst synthetisiert. CMP-Q<sub>8</sub> konnte dabei wie schon in 6.4.2.3 beschrieben nur im Gemisch mit dem Markownikow-Produkt erhalten werden, welches im Verhältnis von 1:2 mit dem Hauptprodukt vorliegt.

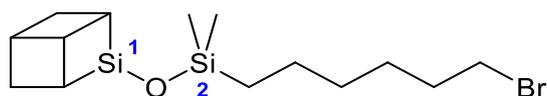
**NMR-Analyse (BH-Q8, 11):**



**<sup>1</sup>H-NMR** (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 3,40 (t, J=6,8 Hz, 16H, Br-CH<sub>2</sub>, **H8**), 1,88-1,81 (m, 16H, BrCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, **H7**), 1,47-1,34 (m, 48H, CH<sub>2</sub>, **H4+H5+H6**), 0,62-0,58 (m, 16H, Si-CH<sub>2</sub>, **H3**), 0,13 (s, 48H, Si-CH<sub>3</sub>, **H1+H2**).

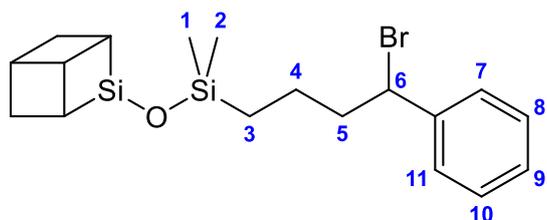


**<sup>13</sup>C-NMR** (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 34,07 (Br-CH<sub>2</sub>, **C8**), 32,90 (BrCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, **C7**), 32,56 (BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, **C6**), 28,01 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, **C5**), 22,92 (SiCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, **C4**), 17,71 (Si-CH<sub>2</sub>, **C3**), 0,16 (Si-CH<sub>3</sub>, **C1+C2**).

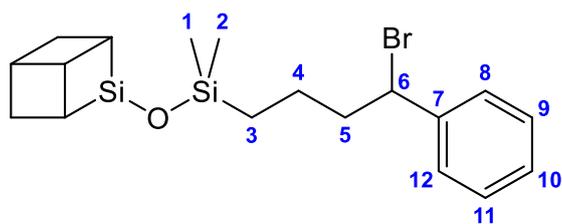


**<sup>29</sup>Si-NMR** (79,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 12,67 (Si-CH<sub>3</sub>, **Si2**), -108,91 (SiO<sub>4</sub>, **Si1**).

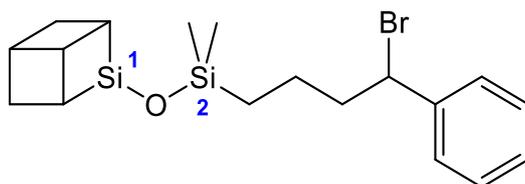
**NMR-Analyse (BPB-Q8, 12):**



**<sup>1</sup>H-NMR** (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,36-7,16 (m, 40H, Ar-CH, **H7-H11**), 4,94 (m, 8H, Br-CH, **H6**), 2,32-2,08 (m, 16H, BrCH-CH<sub>2</sub>, **H5**), 1,55-1,39 (m, 16H, CH<sub>2</sub>, **H4**), 0,63 (m, 16H, Si-CH<sub>2</sub>, **H3**), 0,18-0,08 (m, 48H, Si-CH<sub>3</sub>, **H1+H2**).

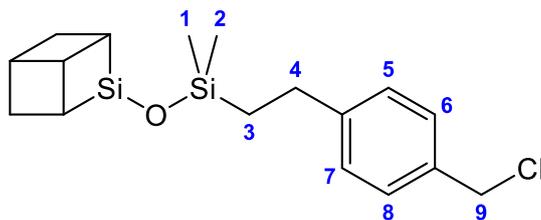


$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 142,45 (Ar-ipso-C, **C7**), 128,83 (Ar-meta-C, **C9+C11**), 128,41 (Ar-ortho-C, **C8+C12**), 127,39 (Ar-para-C, **C10**), 55,48 (Br-CH, **C6**), 43,29 (BrCH-CH<sub>2</sub>, **C5**), 21,87 (CH<sub>2</sub>, **C4**), 16,39 (Si-CH<sub>2</sub>, **C3**), -0,13 (Si-CH<sub>3</sub>, **C1+C2**).

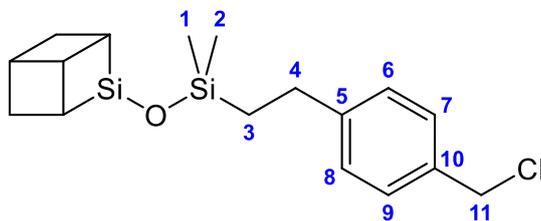


$^{29}\text{Si-NMR}$  (79,49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 12,71 (Si-CH<sub>3</sub>, **Si2**), -108,96 (SiO<sub>4</sub>, **Si1**).

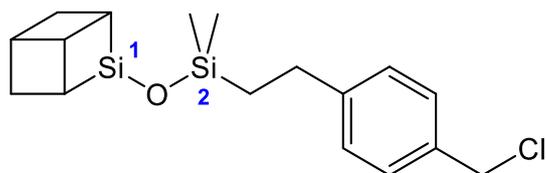
#### NMR-Analyse (CMP-Q<sub>8</sub>, 13):



$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7,26-7,02 (m, 32H, Ar-CH, **H5-H8**), 4,51-4,49 (d,  $J=8$  Hz, 16H, Cl-CH<sub>2</sub>, **H9**), 2,28-2,16 (m, 16H, Ar-CH<sub>2</sub>, **H4**), 0,96-0,85 (m, 16H, Si-CH<sub>2</sub>, **H3**), 0,14-0,00 (m, 48H, Si-CH<sub>3</sub>, **H1+H2**).



$^{13}\text{C-NMR}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 145,22 (Ar-ipso-C, **C5**), 133,86 (Ar-para-C, **C10**), 128,79 (Ar-meta-C, **C7+C9**), 128,27 (Ar-ortho-C, **C6+C8**), 46,39 (Cl-CH<sub>2</sub>, **C11**), 28,90 (Ar-CH<sub>2</sub>, **C4**), 19,76 (Si-CH<sub>2</sub>, **C3**), 0,16 (Si-CH<sub>3</sub>, **C1+C2**).



$^{29}\text{Si-NMR}$  (79,49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 12,67 (Si-CH<sub>3</sub>, Si2), -108,90 (SiO<sub>4</sub>, Si1).

#### 6.7.4 Lithiierungsexperimente an Spherosilikaten

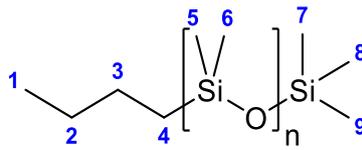
Die Lithiierung von Spherosilikaten wurde unter ähnlichen Bedingungen wie bei Silica-Partikeln durchgeführt. Dazu wurde 1 mmol des entsprechenden Spherosilikats in 20 ml absolutiertem THF gelöst und bei 0 °C mit 8 eq (8 mmol, 5 ml) *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) versetzt. Die Reaktion wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und schließlich durch Zugabe von Ethanol gestoppt. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert die entsprechenden Produkte als Feststoffe. Variationen an Temperatur (0 °C und -75 °C) sowie Variationen der Menge an *n*-Butyllithium (8 eq und 1 eq) wurden ebenfalls durchgeführt.

### 6.8 Grafting-from-Polymerisationen

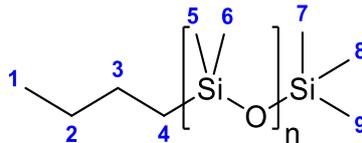
#### 6.8.1 Synthese von Polydimethylsiloxan (14)

Polydimethylsiloxan (PDMS) wurde zu Vergleichszwecken unter analogen Bedingungen wie unter der später geplanten *grafting-from*-Polymerisation hergestellt. Dazu wurde in einem Standardansatz eine Lösung von 1,33 g (6 mmol) sublimiertes Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>) in 4 ml (1,6M) absolutiertem THF mit 1,11 ml (2 mmol, 0,3 eq) *n*-Butyllithiumlösung (1,8M) versetzt. Die Reaktion wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und die Polymerisation anschließend durch Zugabe von 0,5 ml (4 mmol) Trimethylsilylchlorid abgebrochen. Nach Zugabe von 15 ml Toluol und 15 ml destilliertem Wasser wurde die Lösung dreimal mit jeweils 15 ml Wasser extrahiert und das Lösungsmittel der organischen Phase nach Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene PDMS (**14**) wurde als farbloses Öl erhalten. Durch Variation der Monomer- beziehungsweise der Initiatormenge konnten verschiedene Kettenlängen erhalten werden.

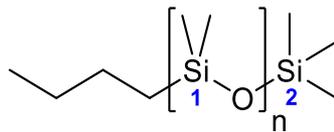
## NMR-Analyse:



**$^1\text{H-NMR}$**  (300,13 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $\delta$  in ppm): 1,45-1,35 (m, 4H, Bu- $\text{CH}_2$ , H3+H4), 0,97-0,93 (m, 3H, Bu- $\text{CH}_3$ , H1), 0,65-0,60 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2$ , H4), 0,45-0,10 (m, 50H, Si- $\text{CH}_3$ , H5-H9).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75,48 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $\delta$  in ppm): 26,82 (Bu- $\text{CH}_2$ , C3), 25,95 ( $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , C2), 18,37 (Si- $\text{CH}_2$ , C4), 14,05 ( $\text{CH}_3$ , C1), 1,35 (PDMS-Si- $\text{CH}_3$ , C5+C6), 0,39 (TMS-Si- $\text{CH}_3$ , C7-C9).



**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (59,63 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $\delta$  in ppm): 7,99 (TMS-Si, Si2), -21,91 (PDMS-Si, Si1).

### 6.8.2 Polymerisationen von $\text{D}_3$ auf $\text{SiO}_2$ -Partikeloberflächen

*Grafting-from*-Experimente von  $\text{D}_3$  wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Generell wurden dabei die zu untersuchenden funktionalisierten Partikel bei 110 °C für 10 min unter Argonatmosphäre ausgeheizt, in absolutiertem THF unter Ultraschall redispersiert und bei einer geeigneten Temperatur mit dem entsprechenden Lithierungsreagenz versetzt. Nach erfolgter Lithierung und eventuellem Entfernen des überschüssigen Lithierungsreagenzes wurden 20 mmol/g (~120 Wiederholeinheiten)  $\text{D}_3$  hinzugegeben und die Suspension am Ende der Polymerisation (18 h/RT) mit Ethanol versetzt. Die Partikel wurden nach dem Standardverfahren aufgearbeitet und als farblose Pulver erhalten. Alle Schritte erfolgten, soweit nicht anders erwähnt unter Argonatmosphäre. Variiert wurden dabei jeweils die Partikelkonzentration in der Suspension, die Art und Konzentration des Lithierungsreagenzes und die Lithierungszeit und -temperatur.

#### 6.8.2.1 Polymerisationsexperimente mit BP- $\text{SiO}_2$ -Partikeln

Mit Bromopropyl-funktionalisierten Partikeln wurden diverse Lithierungsreagenzien und Konzentrationen variiert. Aufgrund negativer Resultate werden exemplarisch nur zwei Ansätze

erwähnt. Im Fall einer Lithiierung mit elementarem Lithium wurde die Partikelsuspension mit einem Überschuss an Lithium in Form von geschnittenen Spänen versetzt. Die Suspension wurde für drei Stunden bei 50 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit der entsprechenden Menge D<sub>3</sub> versetzt. Im Fall einer Lithiierung mit *n*-Butyllithium wurde die Suspension mit 1 mmol/g *n*-Butyllithiumlösung versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, gefolgt von der Zugabe des Monomers. Die Partikelkonzentration betrug dabei jeweils 0,025 g/ml.

#### **6.8.2.2 Polymerisationsexperimente mit BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln**

Die Partikelkonzentration betrug in allen Fällen 0,025 g/ml und die Lithiierungszeit 10 min. Bei einer Lithiierung mit *tert*-Butyllithium wurde eine Temperatur von -75 °C gewählt, bei *n*-Butyllithium eine Temperatur von 0 °C. Der Effekt der Zugabe von katalytischen Mengen Kronenether (12-Krone-4) auf die Polymerisation wurde ebenfalls untersucht.

#### **6.8.2.3 Polymerisationsexperimente mit CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln**

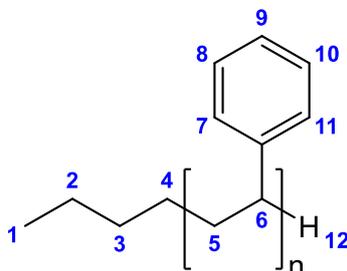
Für eine Polymerisation auf CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde ein entwickeltes Verfahren basierend auf *tert*-Butyllithium und angelehnt an Literaturangaben angewandt<sup>[61]</sup>. Dazu wurden 100 mg der ausgeheizten Partikel (110 °C/Ar, 10 min) in 10 ml absolutiertem Diethylether unter Ultraschall (10 min) dispergiert, die Suspension mithilfe eines Ethylacetat-Stickstoffbades auf -75 °C abgekühlt und mit 0,125 ml *tert*-Butyllithium (1,9M in Pentan, 2,5 mmol/g) versetzt. Nach Rühren bei dieser Temperatur für eine Stunde wurde die Temperatur graduell auf 0 °C erhöht und für weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt, um überschüssiges *tert*-Butyllithium durch Zersetzung aus der Lösung zu Entfernen. Anschließend wurde das Monomer zugegeben, wobei die Art der Zugabe variiert wurde. Es wurde entweder direkt oder in Form einer Lösung in absolutiertem Diethylether zugegeben. Die Zugabe der Lösung und Polymerisation erfolgte bei 0 °C gefolgt von graduellem Erwärmen auf Raumtemperatur. Die direkte Zugabe erfolgte wahlweise bei denselben Bedingungen, bei Raumtemperatur oder bei 30 °C.

### **6.8.3 Synthese von Polystyrol (15)**

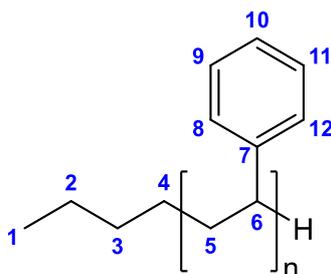
Die Herstellung von Polystyrol (PS) erfolgte unter analogen Bedingungen wie bei der *grafting-from*-Polymerisation. Es wurden 1,14 ml (10 mmol) gereinigtes stabilisatorfreies Styrol in 5 ml absolutiertem THF gelöst und bei 0 °C mit 0,04 ml *n*-Butyllithiumlösung (1,6M, 0,05 mmol, 0,005 eq) versetzt. Die nun orange Lösung wurde für eine halbe Stunde bei 0 °C stark gerührt, um eine Gelierung durch das entstehende Polymer zu verhindern. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von Ethanol beendet und das Polymer durch weitere Zugabe von Ethanol

unter Rühren ausgefällt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und nach Trocknen als weißes Pulver erhalten.

#### NMR-Analyse:



**<sup>1</sup>H-NMR** (400,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7,10-6,40 (m, 569H, PS-ArH, **H7-H11**), 2,23-1,87 (m, 120H, PS-CH, **H6**), 1,51-1,45 (m, 232H, PS-CH<sub>2</sub>, **H5**), 1,16 (m, 4H, Bu-CH<sub>2</sub>, **H2+H3**); 0,8 (s, 3H, Bu-CH<sub>3</sub>, **H1**).



**<sup>13</sup>C-NMR** (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 145,25 (PS-ipso-C, **C7**); 128,40-127,45 (PS-Ar-C, **C8+C9+C11+C12**); 126,03-125,63 (PS-para-C, **C10**); 40,49 (PS-CH, **C5+C6**).

#### 6.8.4 Polymerisationen von Styrol auf SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen

In *grafting-from*-Experimenten wurden, soweit nicht anders erwähnt, jeweils eine Suspension (0,02 g/ml) der ausgeheizten entsprechenden Partikel in absolutiertem THF mit dem entsprechenden Lithierungsreagenz versetzt. Nach erfolgter Lithierung und eventueller Abtrennung des überschüssigen Lithierungsreagenzes erfolgte die Zugabe von 100 mmol/g (~200 Wiederholeinheiten) aufgereinigtem Styrol bei 0 °C. Die Polymerisation erfolgte für 30 min bei 0 °C, bevor die Reaktion durch die Zugabe von Ethanol abgebrochen wurde. Nach Aufarbeitung bei Standardbedingungen wurden die Partikel als farbloses Pulver erhalten. Variierte Parameter werden im Folgenden erläutert.

#### 6.8.4.1 Polymerisationsexperimente mit BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln

In Standardexperimenten ohne Abtrennung des überschüssigen Initiators wurde die Suspension der Partikel mit verschiedenen Mengen (0,15 mmol/g, 0,5 mmol/g und 0,6 mmol/g) *n*-Butyllithium versetzt und für 10 min bei 0 °C gerührt. Die anschließende Zugabe von Styrol und Aufarbeitung erfolgte nach zuvor erwähnten Standardbedingungen.

Im Fall einer Abtrennung des Lithierungsreagenzes durch Zentrifugation wurden die Partikel nach Lithierung für 10 min bei 13000 rpm unter Argonatmosphäre zentrifugiert und der Überstand mittels einer Spritze entfernt. Nach Zugabe von neuem Lösungsmittel wurde Styrol zugegeben und unter Standardbedingungen polymerisiert und aufgearbeitet. Variiert wurden dabei die Art der Lösungsmittel vor und nach der Zentrifugation und ob das Monomer separat oder zusammen mit dem Lösungsmittel nach der Zentrifugation hinzugegeben wurde. Die variierten Bedingungen sind in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 31: Variierte Reaktionsbedingungen bei Polymerisationsexperimenten von Styrol auf BPB-SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Zentrifugationsschritt

Menge <i>n</i> -BuLi	Lösungsmittel vorher	Lösungsmittel nachher	Zugabe von Styrol
<b>0,5 mmol/g</b>	THF	THF	separat
	THF	THF	zusammen
	Hexan	Hexan	zusammen
<b>Überschuss</b>	THF	Hexan	zusammen

#### 6.8.4.2 Polymerisationsexperimente mit BMP/CMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Polymerisationen auf BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln erfolgten analog zu denen auf BPB-SiO<sub>2</sub> mit *n*-Butyllithium mit und ohne Zentrifugationsschritt. Die variierten Lithierungsbedingungen sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Variierte Reaktionsbedingungen bei Polymerisationsexperimenten von Styrol auf BMP-SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit und ohne Zentrifugationsschritt

Menge <i>n</i> -BuLi	Lösungsmittel vorher	Lösungsmittel nachher	Zugabe von Styrol
<b>0,5 mmol/g</b>	Kein Zentrifugationsschritt		
<b>Überschuss</b>	THF	THF	zusammen
	THF	-	direkt

Eine Lithiierung mit *tert*-Butyllithium analog zu 6.8.2.3 wurde mit BMP und CMP-Partikel durchgeführt. Dabei wurden analoge Bedingungen eingehalten, wobei 2 mmol/g *tert*-Butyllithium verwendet wurden.

#### 6.8.4.3 Polymerisationsexperimente mit CMP-SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln

Für Polymerisationsexperimente mit ethoxyfreien Partikeln wurde das zuvor (6.8.2.3) beschriebene *tert*-Butyllithium-Verfahren angewandt. Hierbei wurden die Lithiierungszeit, das Lösungsmittel der Lithiierung, die Menge an Lithiierungsreagenz sowie die Menge an Styrol variiert, wobei die anderen Parameter nicht verändert wurden. Eine Auflistung ist in Tabelle 33 gegeben.

Tabelle 33: Variierte Reaktionsbedingungen bei Polymerisationsexperimenten von Styrol auf ethoxyfreien SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit *tert*-Butyllithiumverfahren

Parameter	Variationen
<b>Lösungsmittel</b>	THF, Diethylether
<b>Lithiierungszeit</b>	20 min, 30 min, 60 min
<b>Menge <i>tert</i>-BuLi</b>	0,95 mmol/g, 1,43 mmol/g, 3,8 mmol/g, 5,7 mmol/g
<b>Menge Styrol</b>	44 mmol/g, 88 mmol/g, 176 mmol/g, 220 mmol/g

## 7 Literatur

- [1] Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*; 2007.
- [2] Staudinger, H. Über Polymerisation. *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1920**, *53*, 1073–1085.
- [3] Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49* (15), 3187–3204.
- [4] Chakrabarty, S.; Zhang, X.; Bharti, P.; Chujo, Y.; Miyake, J.; Wynne, K. J.; Yadavalli, V. K. Processing Dependence of Surface Morphology in Condensation Cured PDMS Nanocomposites. *Polymer* **2010**, *51* (24), 5756–5763.
- [5] Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G. Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1999**, *37* (22), 3172–3187.
- [6] Brito-Silva, A. M.; Sobral-Filho, R. G.; Barbosa-Silva, R.; De Araújo, C. B.; Galembeck, A.; Brolo, A. G. Improved Synthesis of Gold and Silver Nanoshells. *Langmuir* **2013**, *29* (13), 4366–4372.
- [7] Marchyk, N.; Maximilien, J.; Beyazit, S.; Haupt, K.; Tse Sum Bui, B. One-Pot Synthesis of Iniferter-Bound Polystyrene Core Nanoparticles for the Controlled Grafting of Multilayer Shells. *Nanoscale* **2014**, *6* (5), 2872–2878.
- [8] Joubert, M.; Delaite, C.; Bourgeat-Lami, E.; Dumas, P. Synthesis of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)–Silica Nanocomposites: From Hairy Colloids to Core–Shell Nanoparticles. *New J. Chem.* **2005**, *29* (12), 1601–1609.
- [9] Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Wu, C.-W.; Lin, V. S. Mesoporous Silica Nanoparticles as Controlled Release Drug Delivery and Gene Transfection Carriers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1278–1288.
- [10] Textor, T.; Mahltig, B. A Sol – Gel Based Surface Treatment for Preparation of Water Repellent Antistatic Textiles. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 1668–1674.
- [11] Floryancic, B. R.; Brickweg, L. J.; Fernando, R. H. Effects of Alumina and Silica Nanoparticles on Automotive Clear-Coat Properties. *ACS Symp. Ser.* **2009**, *1002*, 220–235.
- [12] Bosq, N.; Guigo, N.; Persello, J.; Sbirrazzuoli, N. Melt and Glass Crystallization of PDMS and PDMS Silica Nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (17), 7830–7840.
- [13] Horn, J.; Hoene, R.; Hamann, K. Polyreaktionen an Pigmentoberflächen. *Makromolekul.*

- Chem.* **1975**, *1*, 329–357.
- [14] Sobani, M.; Haddadi-Asl, V.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H.; Mirshafiei-Langari, S.-A.; Khezri, K. “Grafting through” Approach for Synthesis of Polystyrene / Silica Aerogel Nanocomposites by in Situ Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *66*, 337–344.
- [15] Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* **2006**, *314*, 1107–1110.
- [16] Advincula, R. Surface Initiated Polymerization from Nanoparticle Surfaces. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2003**, *24*, 343–361.
- [17] Hübner, E.; Allgaier, J.; Meyer, M.; Stellbrink, J.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D. Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Nanoparticles Using Anionic Polymerization Techniques. *Macromolecules* **2010**, *43* (2), 856–867.
- [18] Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. Polymer Brushes via Surface-Initiated Polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–22.
- [19] Puretskiy, N.; Ionov, L. Synthesis of Robust Raspberry-like Particles Using Polymer Brushes. *Langmuir* **2011**, *27*, 3006–3011.
- [20] Advincula, R. Polymer Brushes by Anionic and Cationic Surface-Initiated Polymerization (SIP). *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197* (1), 107–136.
- [21] Elbert, J.; Didzoleit, H.; Fasel, C.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Stühn, B.; Gallei, M. Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Siliferrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre-ceramic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (7), 597–603.
- [22] Senkovskyy, V.; Senkovska, I.; Kiriy, A. Surface-Initiated Synthesis of Conjugated Microporous Polymers: Chain-Growth Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation at Work. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 494–498.
- [23] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Controlled /“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [24] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(Triphenylphosphine)Ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [25] Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclován, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. Polymers at

- Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716–8724.
- [26] Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. Synthesis and Characterization of Organic / Inorganic Hybrid Nanoparticles : Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5094–5104.
- [27] Zhang, G.; Lin, S.; Wyman, I.; Zou, H.; Hu, J.; Liu, G.; Wang, J.; Li, F.; Liu, F.; Hu, M. Robust Superamphiphobic Coatings Based on Silica Particles Bearing Bifunctional Random Copolymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13466–13477.
- [28] Hsieh, H. L.; Glaze, W. H. Kinetics of Alkylolithium Initiated Polymerizations. *Rubber Chem. Technol.* **1970**, *43* (1), 22–73.
- [29] Hong, K.; Uhrig, D.; Mays, J. W. Living Anionic Polymerization. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 531–538.
- [30] Nishioka, A.; Watanabe, H.; Abe, K.; Sono, Y. Grignard Reagent-Catalyzed Polymerization of Methyl Methacrylate. *J. Polym. Sci.* **1960**, *48*, 241–272.
- [31] Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. Synthesis of Highly Isotactic Poly (N,N-Diethylacrylamide ) by Anionic Polymerization with Grignard Reagents and Diethylzinc. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, *38*, 4677–4685.
- [32] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3747–3792.
- [33] Sigwalt, P. Ring-Opening Polymerizations of Heterocycles with Organometallic Catalysts. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94* (1444), 161–180.
- [34] Brocas, A.-L.; Mantzaridis, C.; Tunc, D.; Carlotti, S. Polyether Synthesis : From Activated or Metal-Free Anionic Ring-Opening Polymerization of Epoxides to Functionalization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (6), 845–873.
- [35] Ageyeva, T.; Sibikin, I.; Karger-Kocsis, J. Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (4), 357.
- [36] Sanda, F.; Jirakanjana, D.; Hitomi, M.; Endo, T. Anionic Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Thionocaprolactone. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8010–8014.
- [37] Malinová, L.; Brožek, J. Ethyl Magnesium Bromide as an Efficient Anionic Initiator for Controlled Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Polym. Bull.* **2014**, *71*, 111–123.
- [38] Penczek, S.; Cypriak, M.; Duda, A.; Kubisa, P.; Słomkowski, S. Living Ring-Opening

- Polymerizations of Heterocyclic Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (2), 247–282.
- [39] Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [40] Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L. The Mechanism of the Base-Catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 249–252.
- [41] Frye, C. L.; Salinger, R. M.; Fearon, F. W. G.; Klosowski, J. M.; Deyoung, T. Reactions of Organolithium Reagents with Siloxane Substrates. *J. Org. Chem.* **1970**, *35* (5), 1308–1314.
- [42] Cypryk, M.; Delczyk-Olejniczak, B. Copolymerization of Functional Cyclotrisiloxanes — a Reactivity Comparison. *Polimery* **2010**, *55* (7), 503–511.
- [43] Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Fortuniak, W.; Ro, K. Controlled Synthesis of Vinylmethylsiloxane-Dimethylsiloxane Gradient, Block and Alternate Copolymers by Anionic ROP of Cyclotrisiloxanes. *Polymer* **2002**, *43*, 1993–2001.
- [44] Bauer, J.; Hüsing, N.; Kickelbick, G. Preparation of Functionalized Block Copolymers Based on a Polysiloxane Backbone by Anionic Ring-Opening Polymerization. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, *40*, 1539–1551.
- [45] Chojnowski, J. Kinetically Controlled Siloxane Ring-Opening Polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1* (3), 299–323.
- [46] Wilczek, L.; Kennedy, J. P. Aggregation in the Anionic Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane with Lithium Counterion. *Polym. J.* **1987**, *19* (5), 531–538.
- [47] Tsubokawa, N.; Funaki, A.; Hada, Y.; Sone, Y. Grafting Polyesters onto Carbon Black. I. Polymerization of  $\beta$ -Propiolactone Initiated by Alkali Metal Carboxylate Group on the Surface of Carbon Black. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20* (12), 3297–3304.
- [48] Braun, D.; Kamprath, A. Versuche Zur Pfropfung von Polystyrol Auf Rußoberflächen. *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *120* (1940), 1–41.
- [49] Schomaker, E.; Zwartveen, A.-J.; Challa, G.; Capka, M. Synthesis of Isotactic Poly(Methylmethacrylate) Covalently Bound to Microparticulate Silica. *Polym. Commun.* **1988**, *29*, 158–160.
- [50] Oosterling, M. L. C. M.; Sein, A.; Schouten, A. J. Anionic Grafting of Polystyrene and Poly(Styrene-Block-Isoprene) onto Microparticulate Silica and Glass Slides. *Polymer* **1992**, *33* (20), 4394–4400.
- [51] Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016–1022.

- [52] Quirk, R. P.; Mathers, R. T. Surface-Initiated Living Anionic Polymerization of Isoprene Using a 1,1-Diphenylethylene Derivative and Functionalization with Ethylene Oxide. *Polym. Bull.* **2001**, *45*, 471–477.
- [53] Zhou, Q.; Fan, X.; Xia, C.; Mays, J.; Advincula, R. Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2465–2467.
- [54] Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R.; Mays, J. W. Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, *18* (8), 3324–3331.
- [55] Fan, X.; Zhou, Q.; Xia, C.; Cristofoli, W.; Mays, J. W.; Advincula, R. Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of Styrene from Clay Nanoparticles Using Surface Bound 1,1-Diphenylethylene (DPE) Initiators. *Langmuir* **2002**, *18* (11), 4511–4518.
- [56] Advincula, R.; Zhou, Q.; Park, M.; Wang, S.; Mays, J. W.; Sakellariou, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiO<sub>x</sub>) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers. *Langmuir* **2002**, *18* (22), 8672–8684.
- [57] Bruzaud, S.; Levesque, G. Polysiloxane-g-TiNbO<sub>5</sub> Nanocomposites: Synthesis via in Situ Intercalative Polymerization and Preliminary Characterization. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2421–2426.
- [58] Khan, M.; Huck, W. T. S. Hyperbranched Polyglycidol on Si/SiO<sub>2</sub> Surfaces via Surface-Initiated Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36* (14), 5088–5093.
- [59] Kim, C. J.; Sondergeld, K.; Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Spehr, T.; Frielinghaus, H.; Stühn, B. Synthesis and Characterization of Polystyrene Chains on the Surface of Silica Nanoparticles: Comparison of SANS, SAXS, and DLS Results: Polystyrene Chains on Silica Nanoparticle. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (9), 2087–2099.
- [60] Kir, O.; Binder, W. H. Living Anionic Surface Initiated Polymerization (LASIP) of Isoprene from Silica Nano- and Glass Particles. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (10), 3078–3088.
- [61] Min, J.; Lin, Y.; Zheng, J.; Tang, T. A Novel Strategy to Synthesize Well-Defined PS Brushes on Silica Particles by Combination of Lithium–Iodine Exchange (LIE) and Surface-Initiated Living Anionic Polymerization (SI-LAP). *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5921–5924.

- [62] Ručigaj, A.; Krajnc, M.; Šebenik, U. Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane between Montmorillonite Nanoplatelets Initiated by Surface Anions. *Polym. Bull.* **2015**.
- [63] Utrata-Wesolek, A.; Walach, W.; Bochenek, M.; Trzebicka, B.; Aniol, J.; Sieron, A. L.; Kubacki, J.; Dworak, A. Branched Polyglycidol and Its Derivatives Grafted-from Poly(Ethylene Terephthalate) and Silica as Surfaces That Reduce Protein Fouling. *Eur. Polym. J.* **2018**, *105*, 313–322.
- [64] Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. Surface Initiated Polymerizations from Silica Nanoparticles. *Soft Matter* **2006**, *2* (5), 386–396.
- [65] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.
- [66] Lindberg, R.; Sjöblom, J.; Sundholm, G. Preparation of Silica Particles Utilizing the Sol-Gel and the Emulsion-Gel Processes. *Colloid Surface A* **1995**, *99* (1), 79–88.
- [67] van Blaaderen, A.; van Geest, J.; Vrij, A. Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154* (2), 481–501.
- [68] Baccile, N.; Babonneau, F. Organo-Modified Mesoporous Silicas for Organic Pollutant Removal in Water: Solid-State NMR Study of the Organic/Silica Interactions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110* (2–3), 534–542.
- [69] Boehm, H.-P.; Schneider, M. Über Die Hydroxylgruppen an Der Oberfläche Des Amorphen Siliciumdioxids “Aerosil” Und Ihre Reaktionen. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1959**, *301*, 326–335.
- [70] Peri, J. B.; Hensley, A. L. The Surface Structure of Silica Gel. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (8), 2962–2933.
- [71] Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Millar, G. J.; Zhu, H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525–6531.
- [72] Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloid Surface A* **2000**, *173*, 1–38.
- [73] Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2003**, *19*, 160–165.
- [74] Hair, M. L. Hydroxyl Groups on Silica Surface. *J. Non. Cryst. Solids* **1975**, *19*, 299–309.
- [75] Han, M.; Yang, W. Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model. *Langmuir* **2017**, *33*, 5879–5890.
- [76] Li, S.; Wan, Q.; Qin, Z.; Fu, Y.; Gu, Y. Unraveling the Mystery of Stöber Silica’s

- Microporosity. *Langmuir* **2016**, *32*, 9180–9187.
- [77] Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; DeBello, M. T. The Nature of Organosilane to Silica-Surface Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5303–5307.
- [78] Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta* **2004**, *62*, 1005–1028.
- [79] Bayer, E.; Albert, K.; Reiners, J.; Michael, N. Characterization of Chemically Modified Silica Gels by <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C Cross-Polarization and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. *J. Chromatogr.* **1983**, *264*, 197–213.
- [80] Hair, M. L.; Tripp, C. P. Alkylchlorosilane Reactions at the Silica Surface. *Colloid Surface A* **1995**, *105*, 95–103.
- [81] Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J. Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers. *Langmuir* **1991**, *7* (8), 1647–1651.
- [82] Ducéré, J.; Estève, A.; Landa, G.; Rouhani, M. D.; Estève, D. Tail Effect on Trihydroxysilanes Dimerization: A Dispersion-Corrected Density Functional Theory Study. *Surf. Sci.* **2012**, *606* (1–2), 7–11.
- [83] Feichtenschlager, B.; Lomoschitz, C. J.; Kickelbick, G. Tuning the Self-Assembled Monolayer Formation on Nanoparticle Surfaces with Different Curvatures: Investigations on Spherical Silica Particles and Plane-Crystal-Shaped Zirconia Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360* (1), 15–25.
- [84] Engel, T.; Kickelbick, G. Thermoreversible Reactions on Inorganic Nanoparticle Surfaces: Diels-Alder Reactions on Sterically Crowded Surfaces. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (2), 149–157.
- [85] Applequist, D. E.; O'Brien, D. F. Equilibria in Halogen-Lithium Interconversions. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *85* (6), 743–748.
- [86] Bailey, W. F.; Punzalan, E. R. Convenient General Method for the Preparation of Primary Alkylolithiums by Lithium-Iodine Exchange. *J. Org. Chem.* **1990**, No. 55, 5404–5406.
- [87] Bailey, W. F.; Patricia, J. J. The Mechanism of the Lithium - Halogen Interchange Reaction: A Review of the Literature. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352* (1–2), 1–46.
- [88] Gilman, H.; Moore, F. W.; Baine, O. Secondary and Tertiary Alkylolithium Compounds and Some Interconversion Reactions with Them. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2479–2482.
- [89] Hughes, M. A.; Nielsen, D.; Rosenberg, E.; Gobetto, R.; Viale, A.; Burton, S. D.; Ferel,

- J. Structural Investigations of Silica Polyamine Composites: Surface Coverage, Metal Ion Coordination, and Ligand Modification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (19), 6538–6547.
- [90] Ranjan, R.; Brittain, W. J. Synthesis of High Density Polymer Brushes on Nanoparticles by Combined RAFT Polymerization and Click Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (12–13), 1104–1110.
- [91] Sutra, P.; Fajula, F.; Brunel, D.; Lentz, P.; Daelen, G.; Nagy, J. B. <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C MAS-NMR Characterization of Surface Modification of Micelle- Templated Silicas during the Grafting of Organic Moieties and End-Capping. *Colloid Surface A* **1999**, *158*, 21–27.
- [92] Soliman, E. M. Synthesis and Metal Collecting Properties of Mono , Di , Tri and Tetramine Based on Silica Gel Matrix. *Anal. Lett.* **1997**, *30* (9), 1739–1751.
- [93] Yang, H.; Zhang, G. Silylation of Mesoporous Silica MCM-41 with the Mixture of Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>: Combination of Adjustable Grafting Density and Improved Hydrothermal Stability. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 119–125.
- [94] Amarasekara, A. S.; Owereh, O. S. Synthesis of a Sulfonic Acid Functionalized Acidic Ionic Liquid Modified Silica Catalyst and Applications in the Hydrolysis of Cellulose. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (13), 1072–1075.
- [95] Zhang, S.; Maidenberg, Y.; Luo, K.; Koberstein, T. Adjusting the Surface Areal Density of Click-Reactive Azide Groups by Kinetic Control of the Azide Substitution Reaction on Bromine- Functional SAMs. *Langmuir* **2014**, *30*, 6071–6078.
- [96] Linehan, J. C.; Stiff, C. M.; Fryxell, G. E. A Simple Determination of Alkylsilane Monolayer Population Density. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 239–241.
- [97] von Werne, T.; Patten, T. E. Preparation of Structurally Well-Defined Polymer - Nanoparticle Hybrids with Controlled / Living Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, No. 33, 7409–7410.
- [98] Kang, S.; Ono, R. J.; Bielawski, C. W. Controlled Catalyst Transfer Polycondensation and Surface-Initiated Polymerization of a P-Phenyleneethynylene-Based Monomer. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4984–4987.
- [99] Brandriss, S.; Margel, S. Synthesis and Characterization of Self-Assembled Hydrophobic Monolayer Coatings on Silica Colloids. *Langmuir* **1993**, *9* (5), 1232–1240.
- [100] Chi, F.; Guan, B.; Yang, B.; Liu, Y.; Huo, Q. Terminating Effects of Organosilane in the Formation of Silica Cross-Linked Micellar Core-Shell Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 11421–11426.
- [101] Helmy, R.; Fadeev, A. Y. Self-Assembled Monolayers Supported on TiO<sub>2</sub>: Comparison

- of C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SiX<sub>3</sub> (X = H , Cl , OCH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl , and C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> PO(OH)<sub>2</sub>. *Langmuir* **2002**, *3* (18), 8924–8928.
- [102] Sunseri, J. D.; Gedris, T. E.; Stiegman, A. E.; Dorsey, J. G. Complete Methylation of Silica Surfaces : Next Generation of Reversed-Phase Liquid Chromatography Stationary Phases. *Langmuir* **2003**, *19*, 8608–8610.
- [103] Tsubokawa, N.; Ishida, H. Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from Silica Initiated by Peroxide Groups Introduced onto the Surface. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1992**, *30*, 2241–2246.
- [104] Kamitori, Y.; Hojo, M.; Masuda, R.; Kimura, T.; Yoshida, T. Selective Protection of Carbonyl Compounds. Silica Gel Treated with Thionyl Chloride as an Effective Catalyst for Thioacetalization. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1427–1431.
- [105] Suratwala, T. I.; Hanna, M. L.; Miller, E. L.; Whitman, P. K.; Thomas, I. M.; Ehrmann, P. R.; Maxwell, R. S.; Burnham, A. K. Surface Chemistry and Trimethylsilyl Functionalization of Stöber Silica Sols. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *316*, 349–363.
- [106] Yokogawa, H.; Yokoyama, M. Hydrophobic Silica Aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *186*, 23–29.
- [107] Gilman, H.; Benedict, H. N.; Hartzfeld, H. The Preparation and Cleavage of Some Hexasubstituted Disiloxanes. *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 419–427.
- [108] Kazoura, S. A.; Weber, W. P. Selectivity in the Reactions of Alkylolithium Reagents with  $\alpha$ - $\omega$ -Dichloropermethyloxanes. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 149–156.
- [109] Maercker, A.; Stötzel, R. Ringöffnung Und Metallierung von 1,1-Dimethyl-2-Phenyl-Silacyclopentan Unter Dem Einfluss von Methylolithium in Tetrahydrofuran. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 40–46.
- [110] Derouet, D.; Forgeard, S.; Brosse, J. Synthesis of Alkoxysilyl-Terminated Polyisoprenes by Means of “Living” Anionic Polymerization, 1 Modeling of the Termination Step by Studying the Reaction of Butyllithium with Various Alkoxysilane Reagents. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1835–1842.
- [111] Tao, T.; Maciel, G. E. Reactivities of Silicas with Organometallic Methylating Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3118–3126.
- [112] Guthrie, R. D. Direct Reaction of Silica Gel with Butyllithium. *J. Chem. Res.* **2007**, *9*, 538–540.
- [113] Schmidt, A.; Köstler, P.; Tambornino, F.; Bein, T. Efficient Functionalization of Mesoporous MCM-41 with Aromatic Organo-Lithium Reagents. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *223*, 219–224.

- [114] Conley, M. P.; Rossini, A. J.; Comas-Vives, A.; Valla, M.; Casano, G.; Ouari, O.; Tordo, P.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C. Silica-Surface Reorganization during Organotin Grafting Evidenced by (119)Sn DNP SENS: A Tandem Reaction of Gem-Silanols and Strained Siloxane Bridges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (33), 17822.
- [115] Feher, F. J.; Newman, D. A.; Walzer, J. F. Silsesquioxanes as Models for Silica Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (5), 1741–1748.
- [116] Chang, S.; Matsumoto, T.; Matsumoto, H.; Unno, M. Synthesis and Characterization of Heptacyclic Laddersiloxanes and Ladder Polysilsesquioxane. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 241–246.
- [117] Loy, D. A.; Baugher, B. M.; Baugher, C. R.; Schneider, D. A.; Rahimian, K. Substituent Effects on the Sol - Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3624–3632.
- [118] Dittmar, U.; Hendan, B. J.; Flörke, U.; Marsmann, H. C. Funktionalisierte Octa-(Propylsilsesquioxane)(3- $\text{XC}_3\text{H}_6$ ) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$  Modellverbindungen Für Oberflächenmodifizierte Kieselgele. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 185–194.
- [119] Kinrade, S. D.; Knight, C. T. G.; Pole, D. L.; Syvitski, R. T. Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solutions . 1 . Equilibria,  $^{29}\text{Si}$  Chemical Shifts , and  $^{29}\text{Si}$  Relaxation. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4272–4277.
- [120] Handke, M.; Kowalewska, A. Siloxane and Silsesquioxane Molecules - Precursors for Silicate Materials. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79* (4), 749–757.
- [121] Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Marciniak, B.; Karasiewicz, J. New Fluorocarbofunctional Spherosilicates : Synthesis and Characterization. *Organometallics* **2011**, *30*, 2149–2153.
- [122] Smet, S.; Verlooy, P.; Duerinckx, K.; Breynaert, E.; Taulelle, F.; Martens, J. A. Double-Four-Ring  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$  Cyclosilicate and Functionalized Spherosilicate Synthesis from  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{H}_7[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 5.33\text{H}_2\text{O}$  Cyclosilicate Hydrate Crystals. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5063–5069.
- [123] Schäfer, S.; Kickelbick, G. Simple and High Yield Access to Octafunctional Azido, Amine and Urea Group Bearing Cubic Spherosilicates. *Dalton T.* **2017**, *46*, 221–226.
- [124] Mondal, T.; Bhowmick, A. K.; Krishnamoorti, R. Butyl Lithium Assisted Direct Grafting of Polyoligomeric Silsesquioxane onto Graphene. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8649–8656.
- [125] Liao, M.; Zhang, X.; Fan, C.; Wang, L.; Jin, M. Preparation and Characterization of

- Polybutadiene / Allylisobutyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites by Anionic Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2800–2808.
- [126] Hanssen, R. W. J. M.; Meetsma, A.; Van Santen, R. A.; Abbenhuis, H. C. L. Synthesis, Structural Characterization, and Transmetalation Reactions of a Tetranuclear Magnesium Silsesquioxane Complex. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (16), 4049–4052.
- [127] Sindorf, D. W.; Maciel, G. E. <sup>29</sup>Si NMR Study of Dehydrated/Rehydrated Silica Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, No. 6, 1487–1493.
- [128] Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Kennedy, G. J. Quantitatively Reliable Si-<sup>29</sup> Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic-Resonance Spectra of Surfaces and Surface-Immobilized Species At High-Field Using a Conventional High-Resolution Spectrometer. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (2), 277–281.
- [129] Babonneau, F.; Baccile, N.; Laurent, G.; Maquet, J.; Azais, T.; Gervais, C.; Bonhomme, C. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: A Valuable Tool to Explore Organic-Inorganic Interfaces in Silica-Based Hybrid Materials. *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13* (1–2), 58–68.
- [130] Maciel, G. E.; Sindorf, D. W. Silicon-<sup>29</sup> Nuclear Magnetic Resonance Study of the Surface of Silica Gel by Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7606–7607.
- [131] Sindorf, D. W.; Maciel, G. E. Cross-Polarization/Magic-Angle-Spinning Silicon-<sup>29</sup> Nuclear Magnetic Resonance Study of Silica Gel Using Trimethylsilane Bonding as a Probe of Surface Geometry and Reactivity. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5208–5219.
- [132] Brinker, C. J.; Kirkpatrick, R. J.; Tallant, D. R.; Bunker, B. C.; Montez, B. NMR Confirmation of Strained “Defects” in Amorphous Silica. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *99*, 418–428.
- [133] Chuang, I.; Kinney, D. R.; Maciel, G. E.; Collins, F. Interior Hydroxyls of the Silica Gel System as Studied by <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (56), 8695–8705.
- [134] Huang, C.; Tassone, T.; Woodberry, K.; Sunday, D.; Green, D. L. Impact of ATRP Initiator Spacer Length on Grafting Poly(Methyl Methacrylate) from Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2009**, *25* (23), 13351–13360.
- [135] Pedroso, M. A. S.; Dias, M. L.; Azuma, C.; Mothe, C. G. Hydrocarbon Dispersion of Nanospherical Silica by a Sol-Gel Process 1. Tetraethoxysilane Homopolymerization. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 1180–1186.

- [136] Ghosh, S. K.; Deguchi, S.; Mukai, S. A.; Tsujii, K. Supercritical Ethanol - A Fascinating Dispersion Medium for Silica Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (28), 8169–8174.
- [137] Riccò, R.; Nizzero, S.; Penna, E.; Meneghello, A.; Cretaio, E.; Enrichi, F. Ultra-Small Dye-Doped Silica Nanoparticles via Modified Sol-Gel Technique. *J. Nanoparticle Res.* **2018**, *20* (5), 1–9.
- [138] Jiang, J.; Oberdörster, G.; Biswas, P. Characterization of Size, Surface Charge, and Agglomeration State of Nanoparticle Dispersions for Toxicological Studies. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 77–89.
- [139] Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Size Dependence of Stöber Silica Nanoparticle Microchemistry. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *36* (107), 4747–4755.
- [140] Bazuła, P. A.; Arnal, P. M.; Galeano, C.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Highly Microporous Monodisperse Silica Spheres Synthesized by the Stöber Process. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *200*, 317–325.
- [141] Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*, 77–110.
- [142] Nam, N. S.; Khang, D. N.; Tuan, L. Q.; Son, L. T. Surface Modification of Silica Nanoparticles by Hexamethyldisilazane and N-Butanol. *Int. J. Env. Tech. Sci.* **2016**, *2*, 31–37.
- [143] Innocenzi, P. Infrared Spectroscopy of Sol – Gel Derived Silica-Based Films : A Spectra-Microstructure Overview. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309–319.
- [144] Parida, K. M.; Pradhan, A. C.; Das, J.; Sahu, N. Synthesis and Characterization of Nano-Sized Porous Gamma-Alumina by Control Precipitation Method. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 244–248.
- [145] Salama, I. E.; Paul, A. Emulsions of Fluorinated Oils Stabilised by Fluorinated Silica Nanoparticles. *Colloid Surface A* **2016**, *494*, 125–138.
- [146] Awada, H.; Bousquet, A.; Dagrón-Lartigau, C.; Billon, L. Surface-Initiated Polymerization of A-A/B-B Type Conjugated Monomers by Palladium-Catalyzed Stille Polycondensation: Towards Low Band Gap Polymer Brushes. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 78436–78440.
- [147] Jiang, C.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Wang, T. Superhydrophobic Polyurethane and Silica Nanoparticles Coating with High Transparency and Fluorescence. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129* (5), 2959–2965.
- [148] Peyrat, J.; Figadère, B.; Cavé, A. Halide Exchange: Preparation of Alkyl Chlorides.

- Synth. Commun.* **1996**, 26 (24), 4563–4567.
- [149] Rye, R. R.; Nelson, G. C.; Dugger, M. T. Mechanistic Aspects of Alkylchlorosilane Coupling Reactions. *Langmuir* **1997**, 13 (11), 2965–2972.
- [150] Fertani-Gmati, M.; Jemal, M. Thermochemistry and Kinetics of Silica Dissolution in NaOH Aqueous Solution. *Thermochim. Acta* **2011**, 513 (1–2), 43–48.
- [151] Blitz, J. P.; Shreedhara Murthy, R. S.; Leyden, D. E. Ammonia-Catalyzed Silylation Reactions of Cab-O-Sil with Methoxymethylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (23), 7141–7145.
- [152] Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y.; Gao, H.; Yuan, H.; Deng, F. A New Study on the Kinetics of Stöber Synthesis by In-Situ Liquid <sup>29</sup>Si NMR. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, 42, 13–20.
- [153] Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A. Functionalized Silica Synthesized by Sol-Gel Process. *J. Non. Cryst. Solids* **1999**, 247, 124–128.
- [154] Takei, T.; Houshito, O.; Yonesaki, Y.; Kumada, N.; Kinomura, N. Porous Properties of Silylated Mesoporous Silica and Its Hydrogen Adsorption. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1180–1187.
- [155] Seyferth, D.; Suzuki, R.; Murphy, C. J.; Sabet, C. R. The Preparation of Organolithium Compounds by the Transmetalation Reaction. VII. Cis- and Trans-Propenyllithium: The Stereochemistry of the Transmetalation Reaction. Isopropenyllithium. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2 (5), 431–433.
- [156] Markowitz, M. M.; Boryta, D. A. Lithium Metal-Gas Reactions Interaction of Lithium Metal with Air and Its Component Gases. *J. Chem. Eng. Data* **1962**, 7 (4), 586–591.
- [157] Sharaby, Z.; Jagur-Grodzinski, J.; Martan, M.; Vofsi, D. Kinetics and Mechanism of the Anionic Polymerization of Cyclohexadienes Initiated by Naphthalene Radical Anions and Dianions. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1982**, 20, 901–915.
- [158] Sunseri, J. D.; Cooper, W. T.; Dorsey, J. G. Reducing Residual Silanol Interactions in Reversed-Phase Liquid Chromatography Thermal Treatment of Silica before Derivatization. *J. Chromatogr. A* **2003**, 1011, 23–29.
- [159] Galven, C.; Fourquet, J.-L.; Suard, E.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F. Mechanism of a Reversible CO<sub>2</sub> Capture Monitored by the Layered Perovskite Li<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Dalton T.* **2010**, 39, 4191–4197.
- [160] Dubois, L. H.; Zegarski, B. R. Bonding of Alkoxysilanes to Dehydroxylated Silica Surfaces: A New Adhesion Mechanism. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (8), 1665–1670.
- [161] Brook, A. G. Some Molecular Rearrangements of Organosilicon Compounds. *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7 (3), 77–84.

- [162] Bauer, W.; Winchester, W. R.; Schleyer, P. V. R. Monomeric Organolithium Compounds in Tetrahydrofuran: Tert-Butyllithium, Sec-Butyllithium, “Supermesityllithium”, Mesityllithium, and Phenyllithium. Carbon-Lithium Coupling Constants and the Nature of Carbon-Lithium Bonding. *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [163] Gilman, H.; Gorsich, R. D. The Direct Preparation of Benzyllithium. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3134–3135.
- [164] Gilman, H.; Schwabke, G. L. Improved Method for the Preparation of Benzyllithium. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4259–4261.
- [165] Karstedt, B. D. Platinum Complexes Of Unsaturated Siloxanes And Platinum Containing Organopolysiloxanes, 1973.
- [166] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
- [167] Feher, F. J.; Schwab, J. J.; Tellers, D. M.; Burstein, A. A General Strategy for Synthesizing Cubeoctameric Silsesquioxanes Containing Polymerizable Functional Groups. *Main Gr. Chem.* **1998**, *2* (3), 169–181.
- [168] Feher, F. J.; Soulivong, D.; Lewis, G. T. Facile Framework Cleavage Reactions of a Completely Condensed Silsesquioxane Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *7863* (39), 11323–11324.
- [169] Zhao, L.; Zhu, W.; Papadaki, M. I.; Mannan, M. S.; Akbulut, M. Probing into Styrene Polymerization Runaway Hazards: Effects of the Monomer Mass Fraction. *ACS Omega* **2019**, *4*, 8136–8145.
- [170] Liang, C. Y.; Krimm, S. Infrared Spectra of High Polymers . VI . Polystyrene. *J. Polym. Sci.* **1958**, *27*, 241–254.
- [171] Sieburth, S. M.; Mu, W. Silanol Synthesis: Reaction of Hexaphenylcyclotrisiloxane with Organometallic Reagents. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7584–7586.
- [172] Welch, F. J. Polymerization of Styrene by N-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6000–6005.
- [173] Capriati, V.; Perna, F. M.; Salomone, A. “The Great Beauty” of Organolithium Chemistry : A Land Still Worth Exploring. *Dalton T.* **2014**, *43*, 14204–14210.
- [174] Denmark, S. E.; Butler, C. R. Hexamethylcyclotrisiloxane. *Encycl. Reagents Org. Synth.* **2007**.
- [175] Tian, C.; Bao, C.; Binder, A.; Zhu, Z.; Hu, B.; Guo, Y.; Zhao, B.; Dai, S. An Efficient and Reusable “Hairy” Particle Acid Catalyst for the Synthesis of 5-

- Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose in Water. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (77), 8668–8670.
- [176] Gu, X.; Cowell, S.; Ying, J.; Tang, X.; Hruby, V. J. Synthesis of  $\beta$ -Phenyl- $\delta,\epsilon$ -Unsaturated Amino Acids and Stereoselective Introduction of Side Chain Groups into [4,3,0]-Bicyclic  $\beta$ -Turn Dipeptides. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5863–5866.
- [177] Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. Siloxane-Terminated Solubilizing Side Chains: Bringing Conjugated Polymer Backbones Closer and Boosting Hole Mobilities in Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20130–20133.
- [178] Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Pyun, J.; Kickelbick, G. Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid Inorganic / Organic Multifunctional Initiators. *Macromolecules* **1999**, 32, 6526–6535.
- [179] Hackethal, K.; Döhler, D.; Tanner, S.; Binder, W. H. Introducing Polar Monomers into Polyisobutylene by Living Cationic Polymerization: Structural and Kinetic Effects. *Macromolecules* **2010**, 43, 1761–1770.
- [180] Kofron, W. G.; Baclawski, L. M. A Convenient Method for Estimation of Alkylolithium Concentrations. *J. Org. Chem.* **1976**, 41 (10), 1879–1880.
- [181] Liu, H.; Yip, J. Reductive Cleavage of Benzyl Ethers with Lithium Naphthalenide. A Convenient Method for Debenzylation. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38 (13), 2253–2256.

# 8 Anhang

## 8.1 NMR-Spektren

### 8.1.1 Synthese von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (BPBTMS)

#### 8.1.1.1 4-Phenyl-1-buten-4-ol (1)

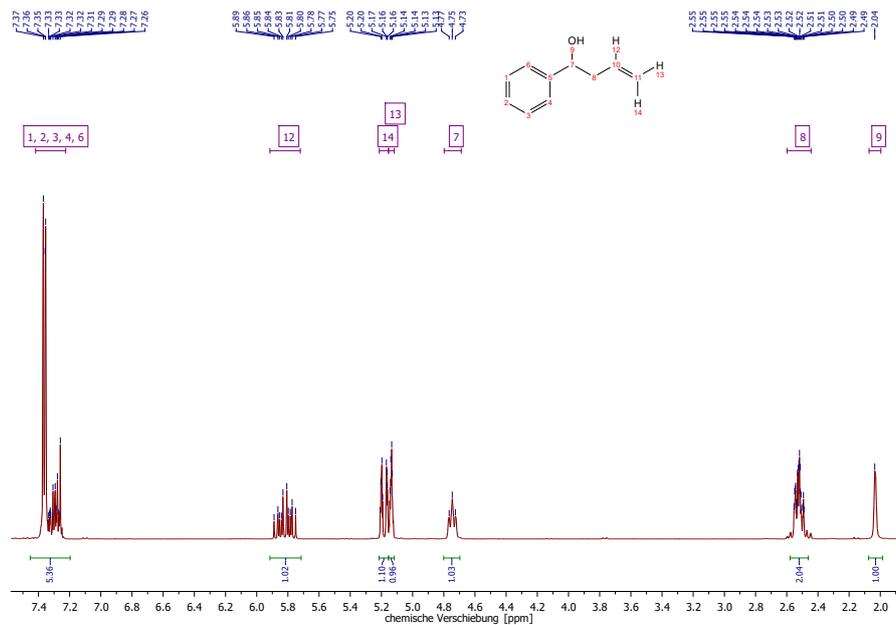


Abbildung A1:  $^1\text{H-NMR}$  von 4-Phenyl-1-buten-4-ol.

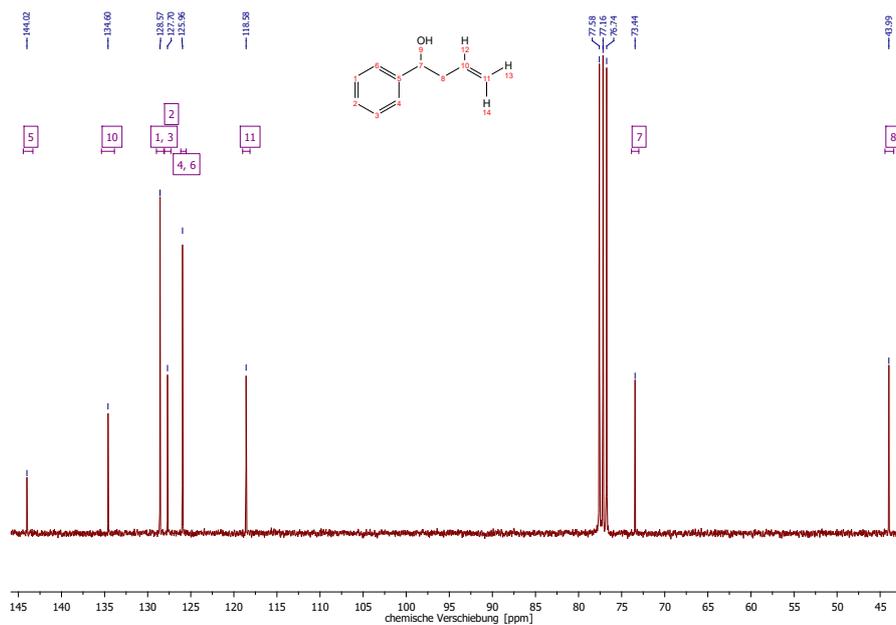


Abbildung A2:  $^{13}\text{C-NMR}$  von 4-Phenyl-1-buten-4-ol.

### 8.1.1.2 4-Bromo-4-phenyl-1-buten (2)

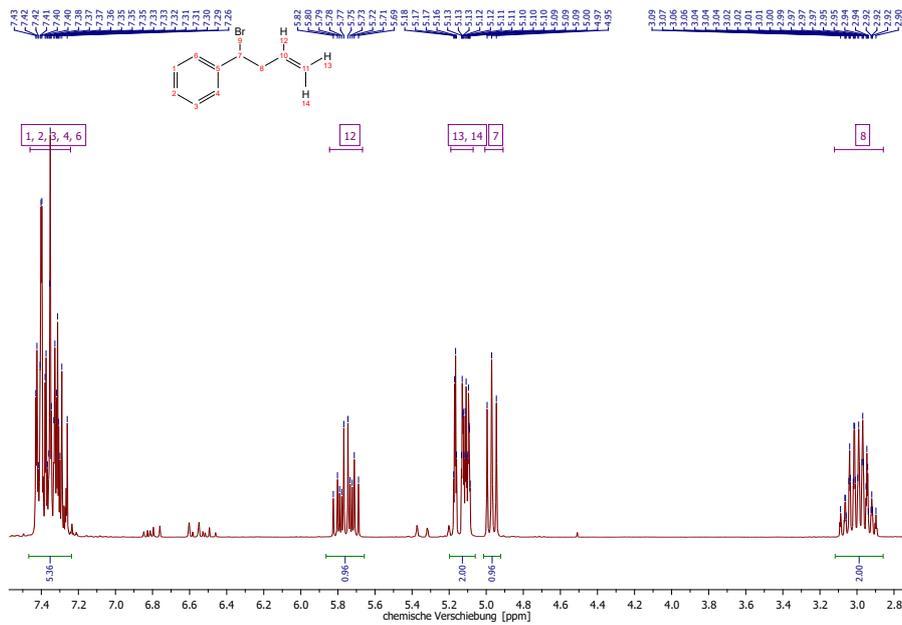


Abbildung A3: <sup>1</sup>H-NMR von 4-Bromo-4-phenyl-1-buten.

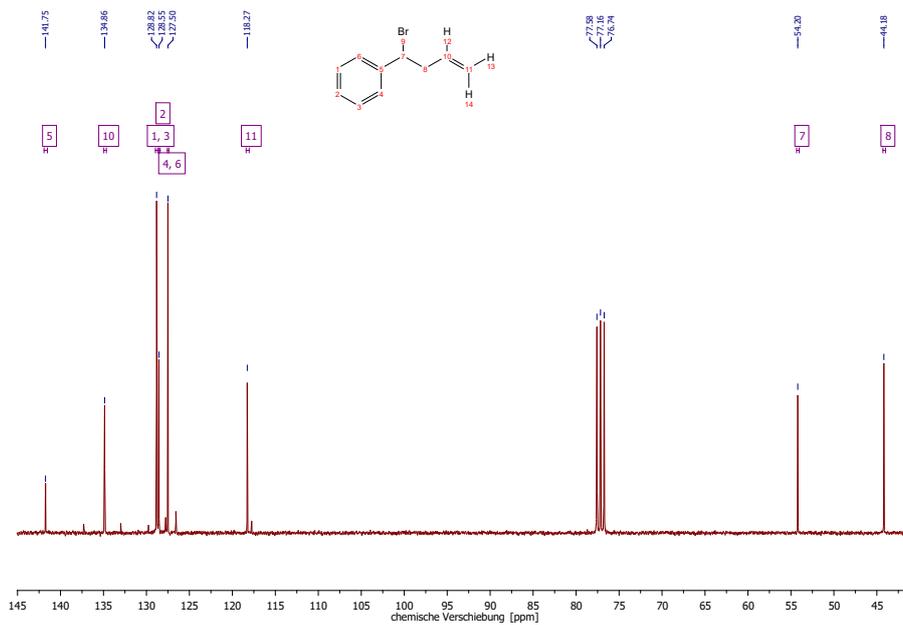


Abbildung A4: <sup>13</sup>C-NMR von 4-Bromo-4-phenyl-1-buten.

### 8.1.1.3 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan (3)

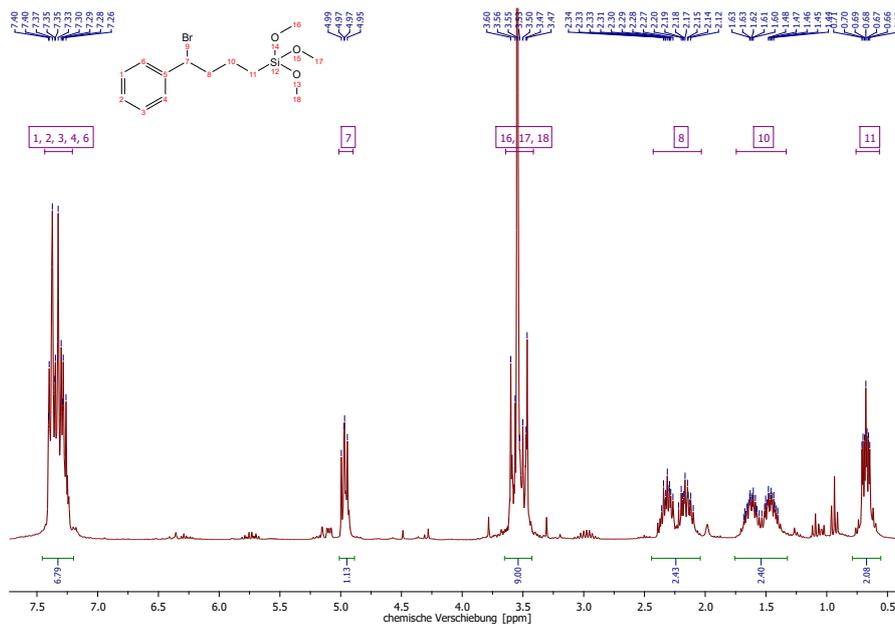


Abbildung A5:  $^1\text{H-NMR}$  von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan.

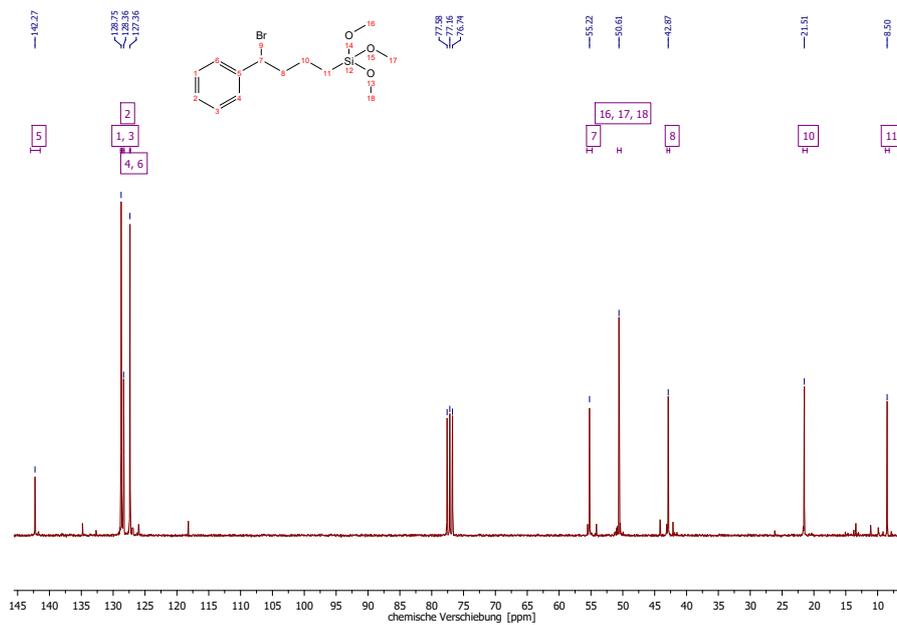


Abbildung A6:  $^{13}\text{C-NMR}$  von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan.

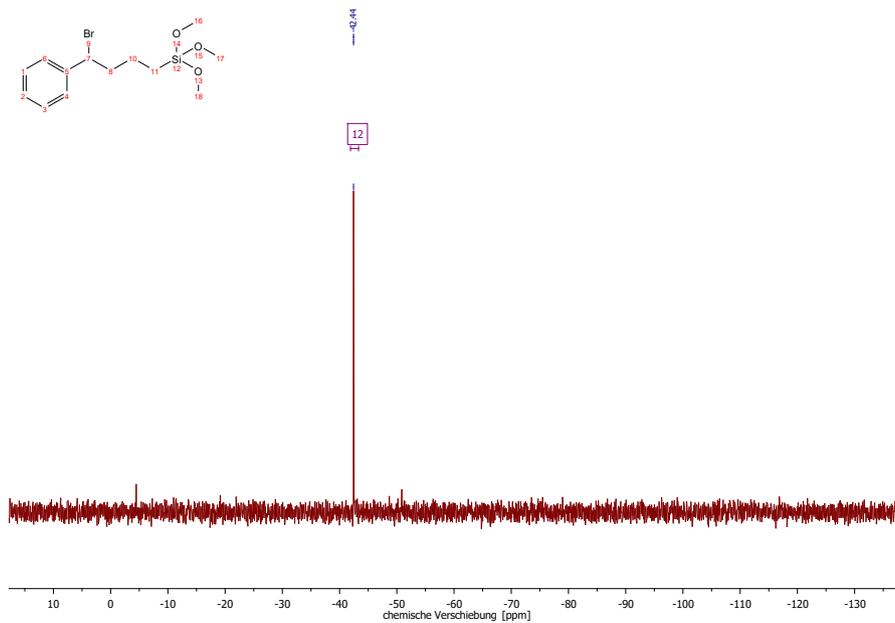


Abbildung A7:  $^{29}\text{Si}$ -NMR von 4-Bromo-4-phenylbutyltrimethoxysilan.

### 8.1.2 Synthese von *para*-Vinylbenzylbromid (4)

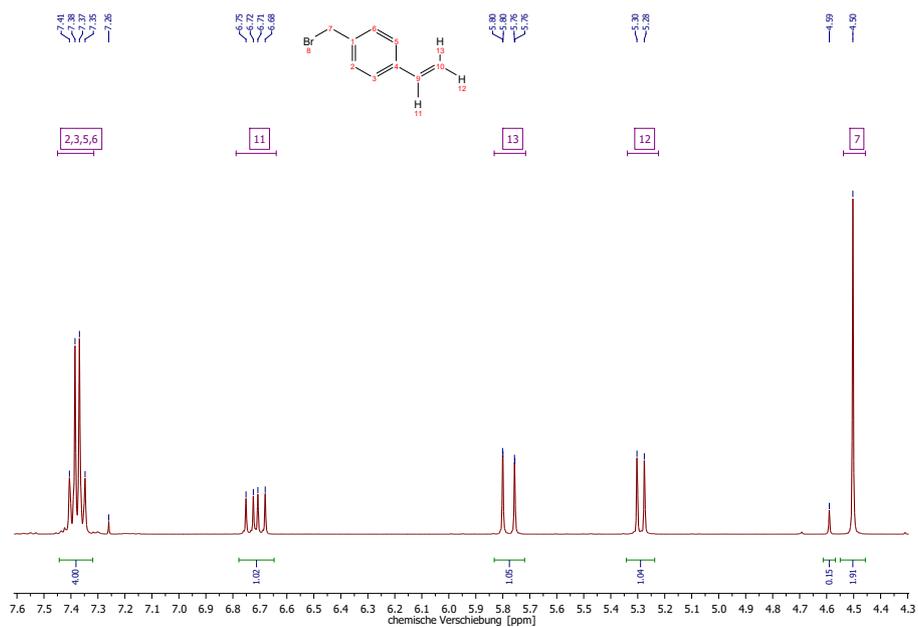


Abbildung A8:  $^1\text{H}$ -NMR von *para*-Vinylbenzylbromid.

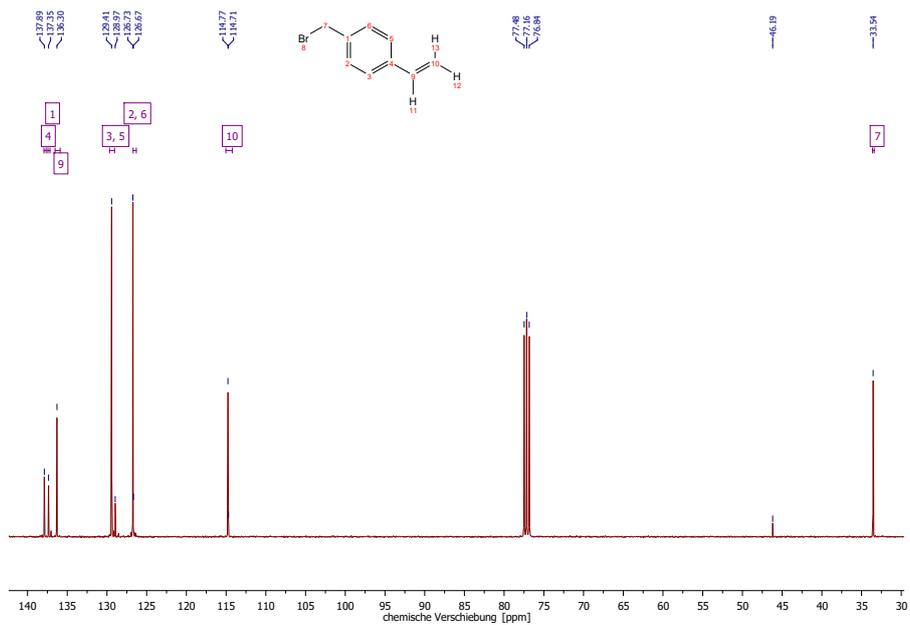


Abbildung A9:  $^{13}\text{C}$ -NMR von *para*-Vinylbenzylbromid.

### 8.1.3 Synthese von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan (6)

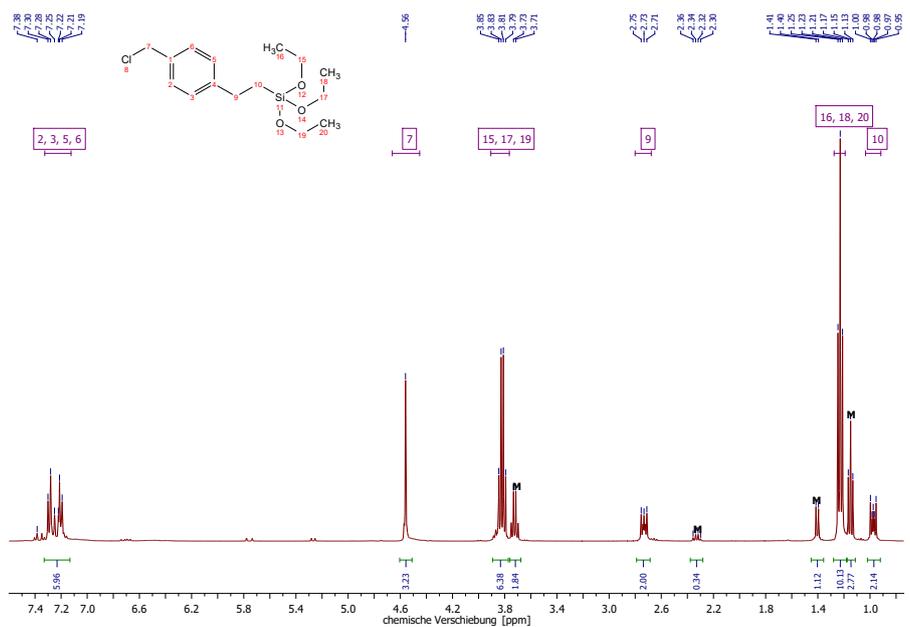


Abbildung A10:  $^1\text{H}$ -NMR von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan.

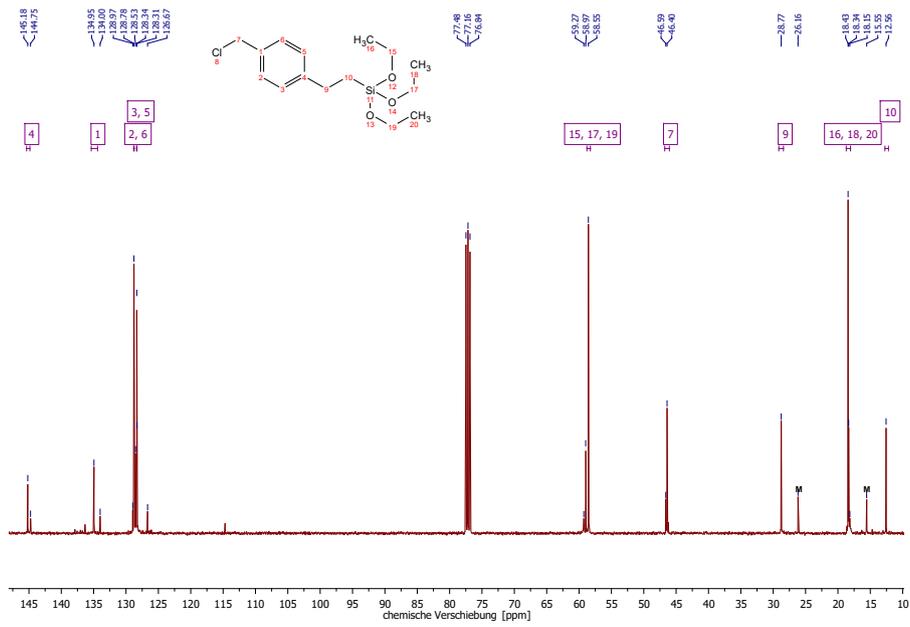


Abbildung A11: <sup>13</sup>C-NMR von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan.

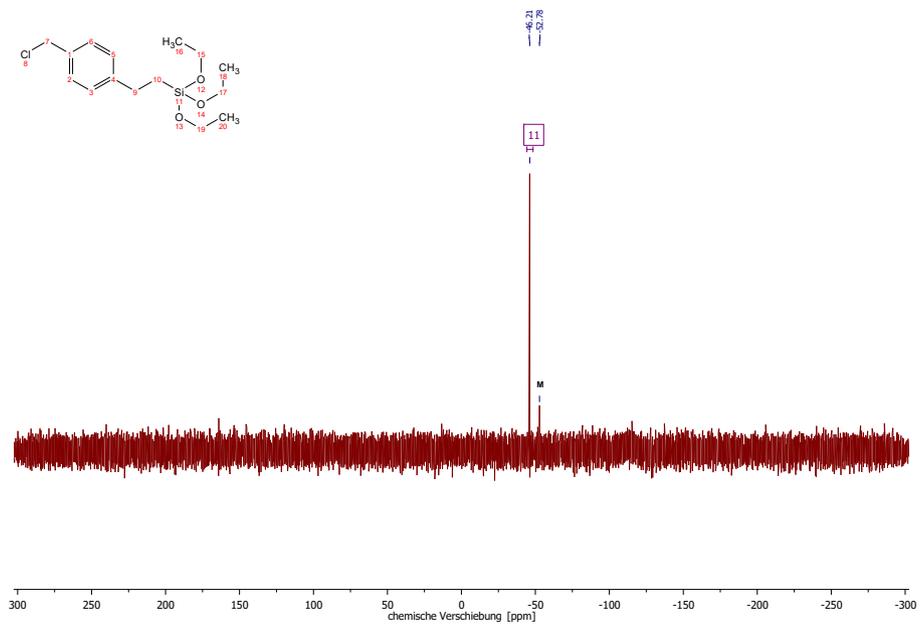


Abbildung A12: <sup>29</sup>Si-NMR von 4-(Chloromethyl)phenethyltriethoxysilan.

## 8.1.4 Synthese von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan (7)

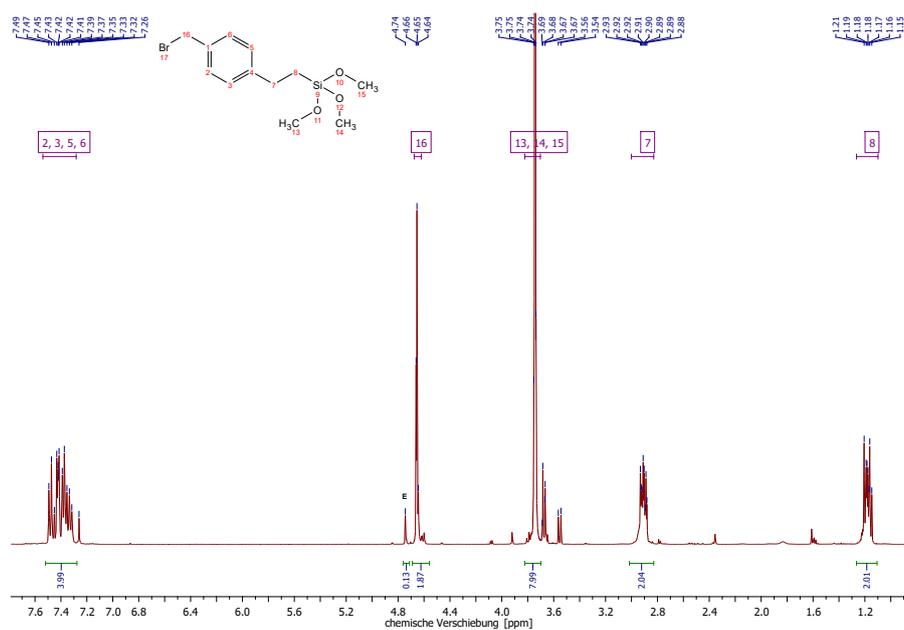


Abbildung A13: <sup>1</sup>H-NMR von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan.

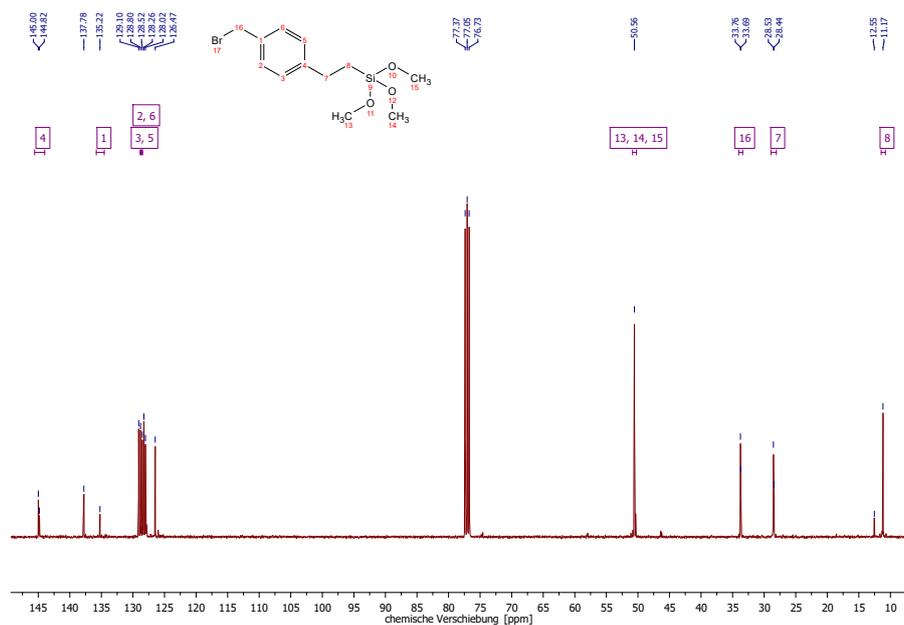


Abbildung A14: <sup>13</sup>C-NMR von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan.

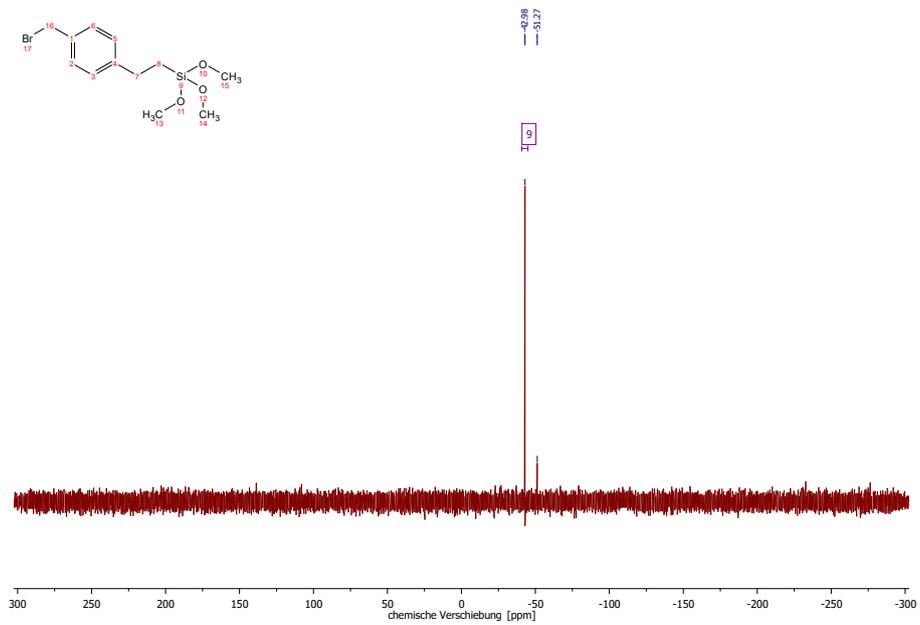


Abbildung A15:  $^{29}\text{Si}$ -NMR von 3/4-(Bromomethyl)phenethyltrimethoxysilan.

## 8.2 Dekonvolutierte $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Spektren

### 8.2.1 Reguläre und ethoxyfreie Silica-Nanopartikel

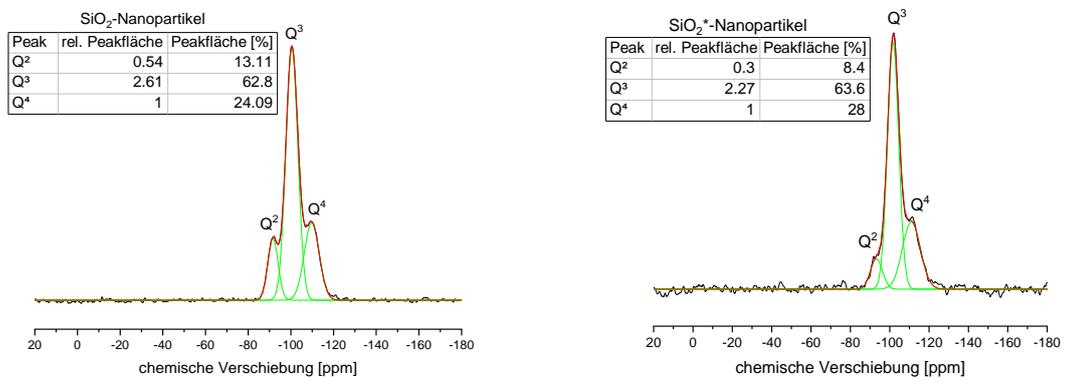


Abbildung A16: Dekonvolutierte  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2^*$ -Nanopartikeln.

## 8.2.2 Funktionalisierte SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>\*-Nanopartikel

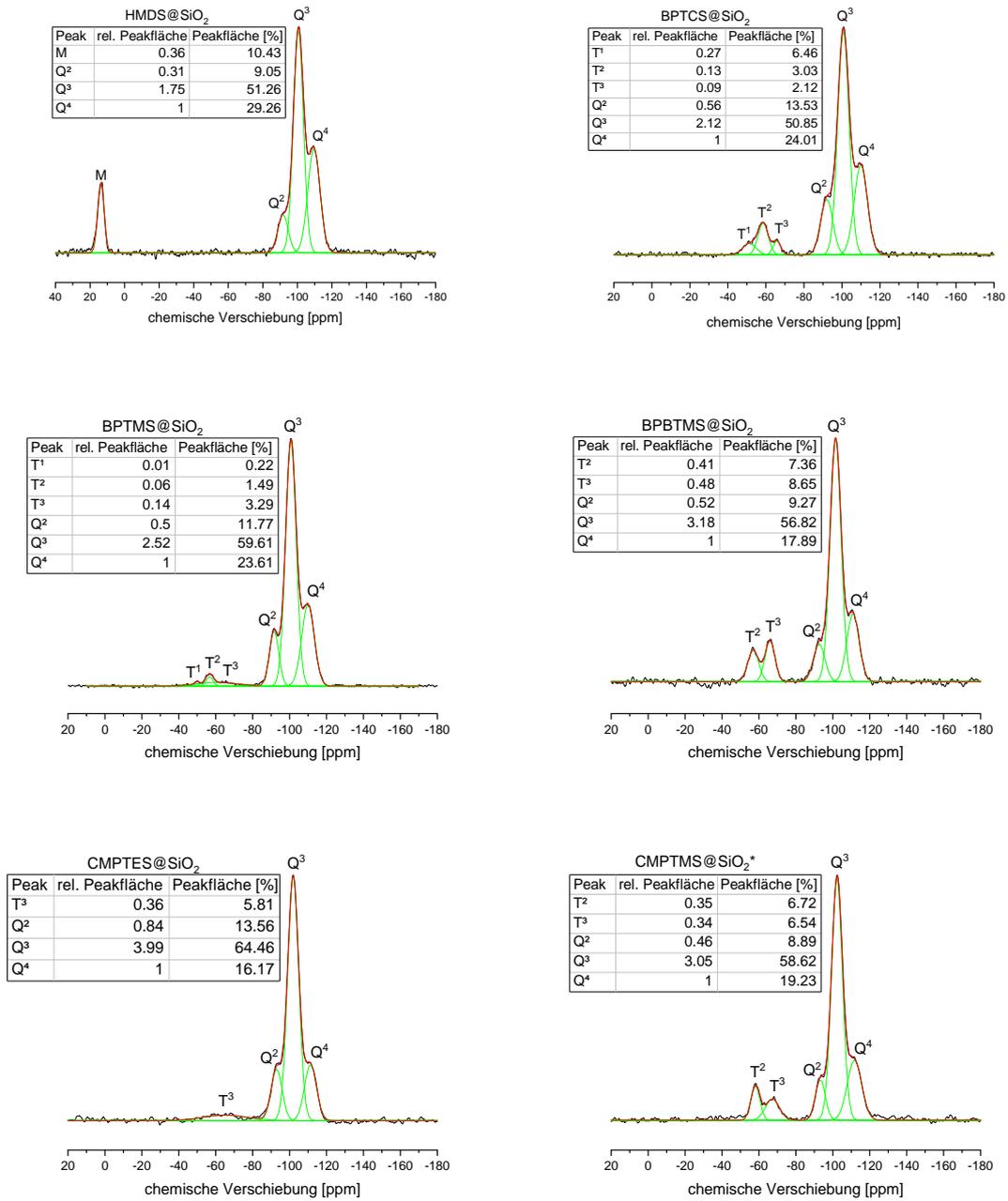


Abbildung A17: Dekonvolvierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von verschiedenen funktionalisierten SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>\*-Partikeln.

## 8.2.3 Lithiierungsexperimente

### 8.2.3.1 $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel

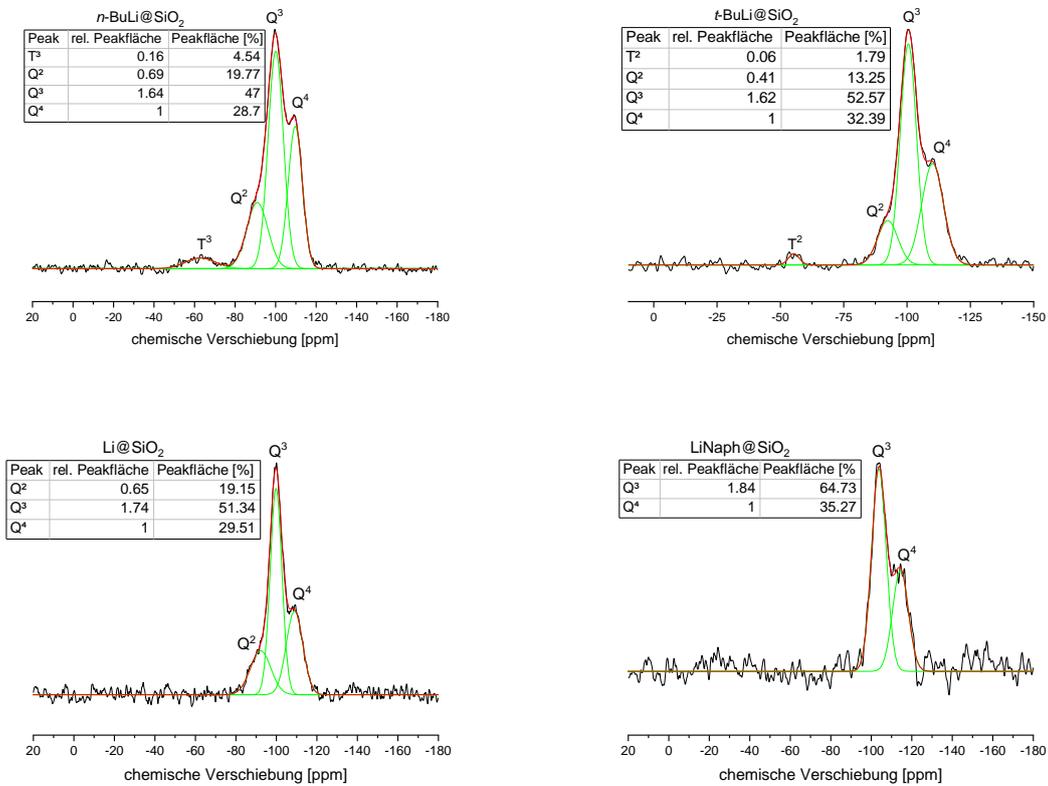


Abbildung A18: Dekonvolutierte  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.2.3.2 $\text{SiO}_2^*$ -Nanopartikel

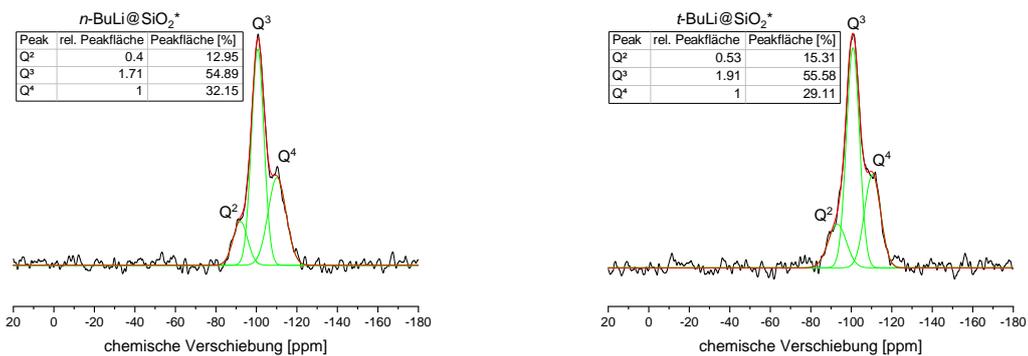


Abbildung A19: Dekonvolutierte  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von  $\text{SiO}_2^*$ -Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.2.3.3 Methylierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

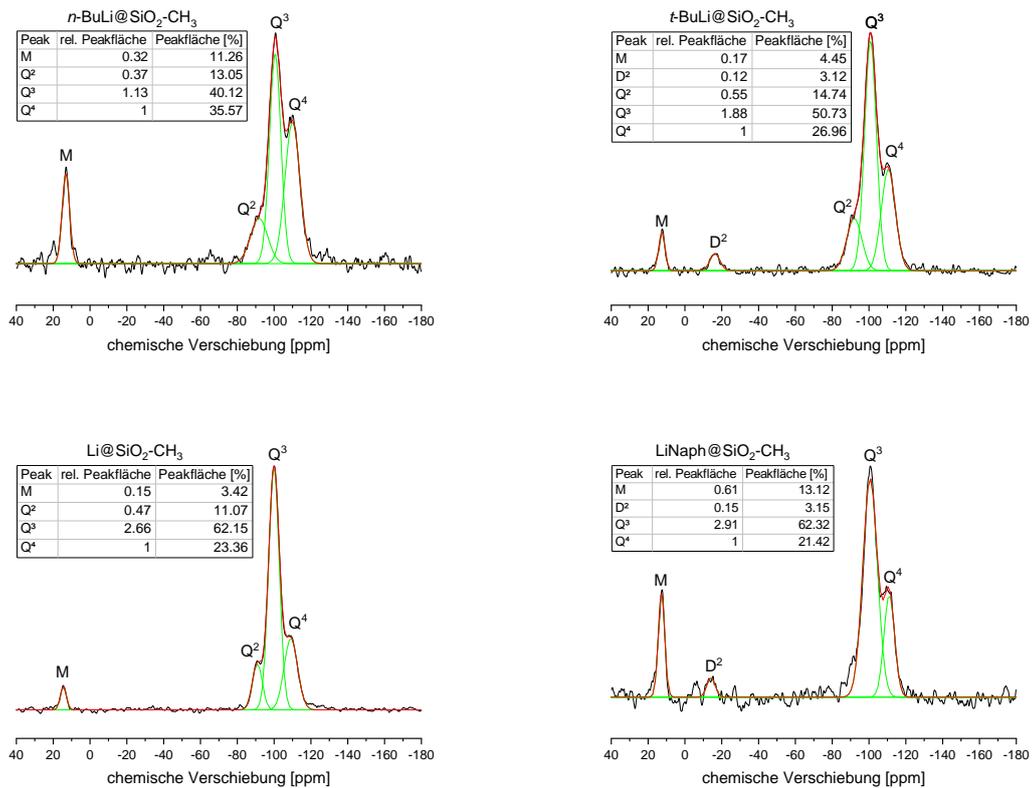


Abbildung A20: Dekonvolutierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von methylierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.2.3.4 Bromopropyl-funktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

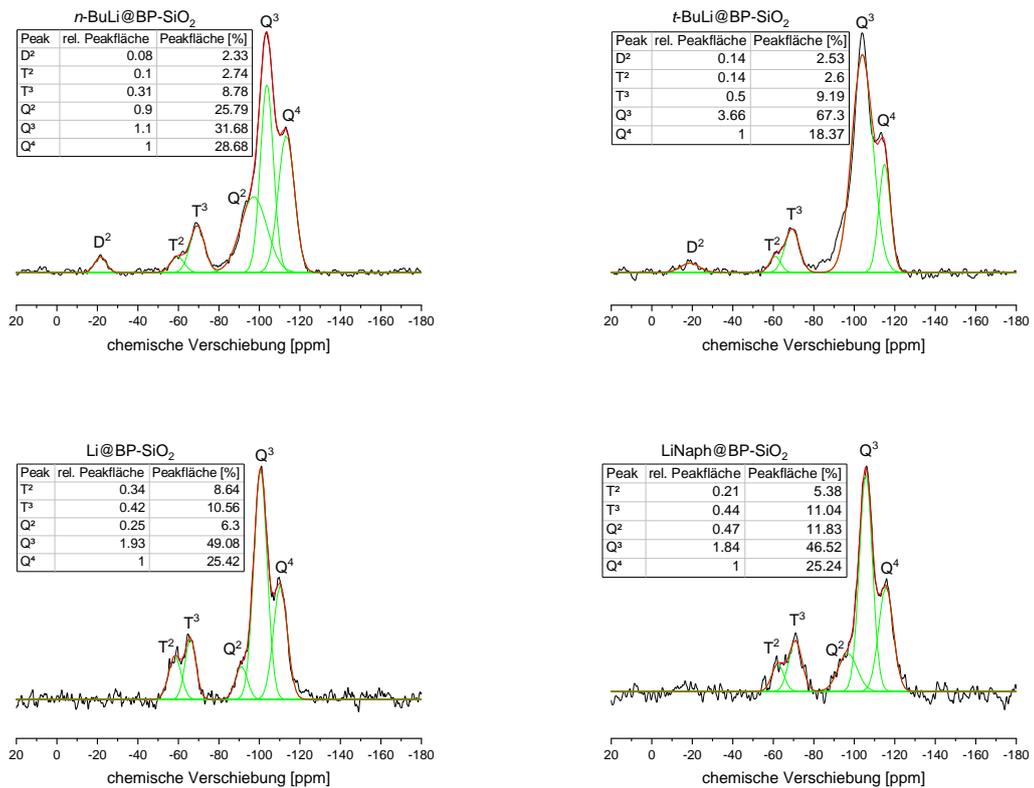


Abbildung A21: Dekonvolutierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von Bromopropyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.2.3.5 Bromophenylbutyl-funktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

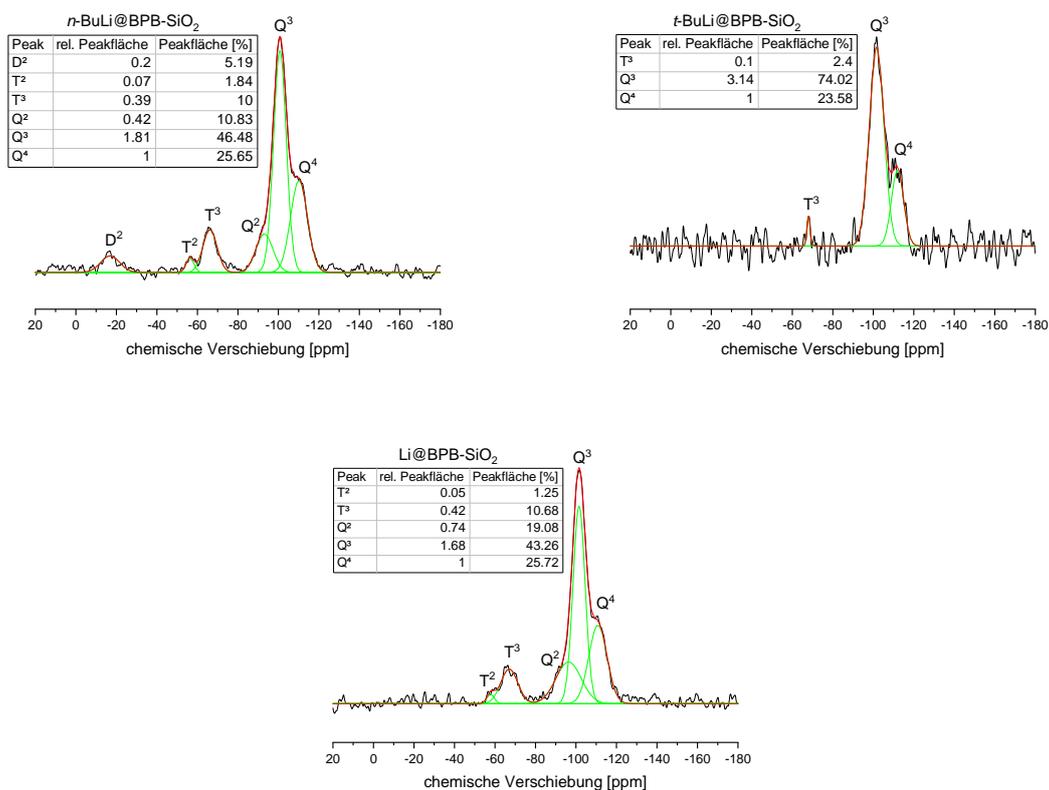


Abbildung A22: Dekonvolutierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von Bromophenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.2.3.6 Chloromethylphenethyl-funktionalisierte SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>\*-Nanopartikel

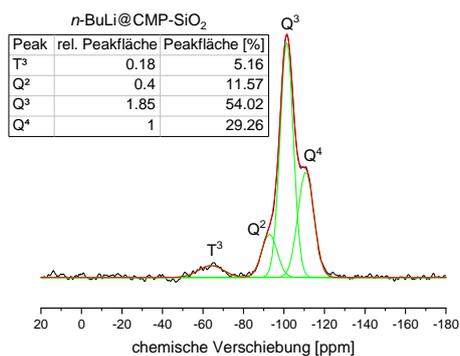


Abbildung A23: Dekonvolutierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach Reaktion mit *n*-Butyllithium.

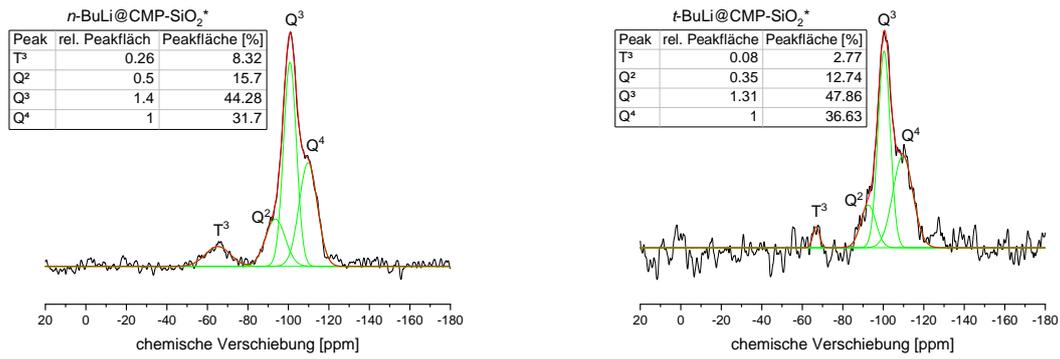


Abbildung A24: Dekonvolutierte <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.3 XRD-Beugungsbilder

#### 8.3.1 Lithierungsexperimente

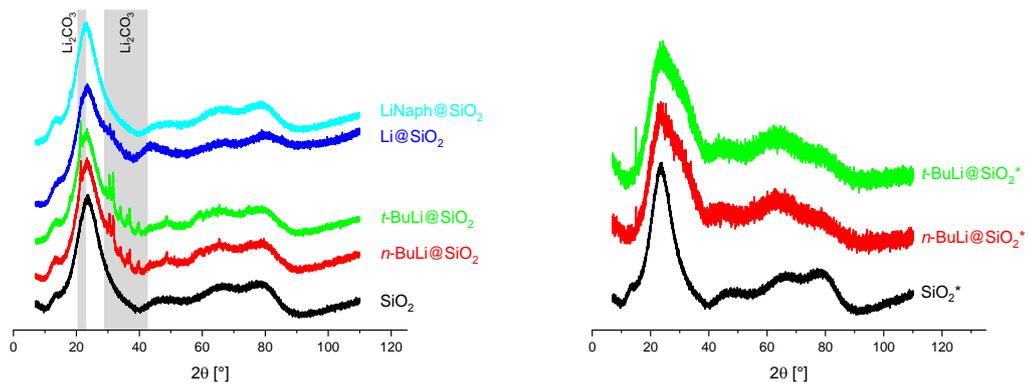


Abbildung A25: XRD-Beugungsbilder von SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>\*-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

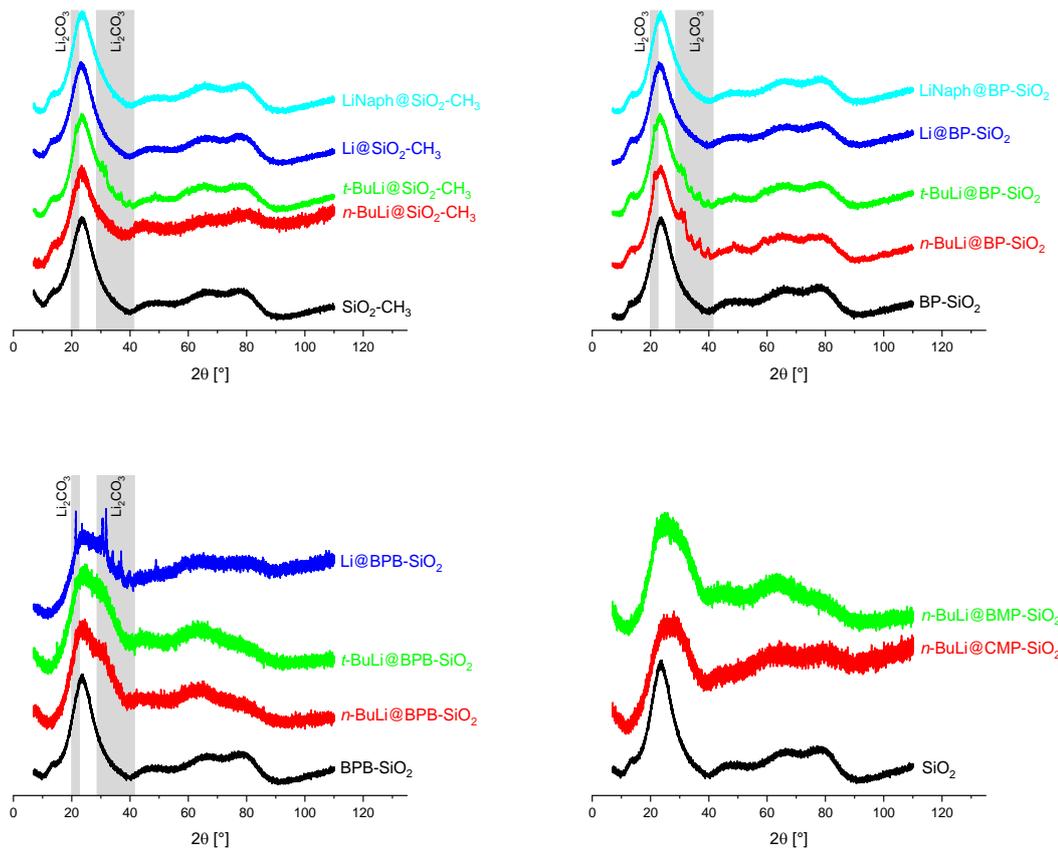


Abbildung A26: XRD-Beugungsbilder von verschiedenen funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

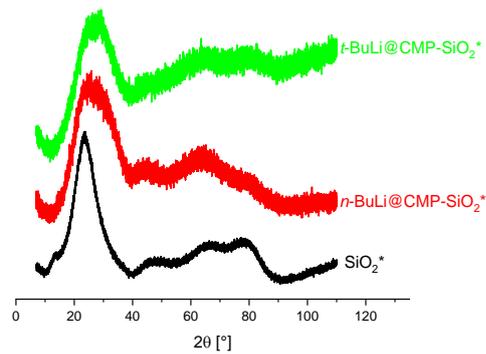


Abbildung A27 XRD-Beugungsbild von Chloromethylphenethyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>\*-Nanopartikeln nach Reaktion mit verschiedenen Lithierungsreagenzien.

### 8.3.2 Quantitative Bestimmung von Lithiumcarbonat

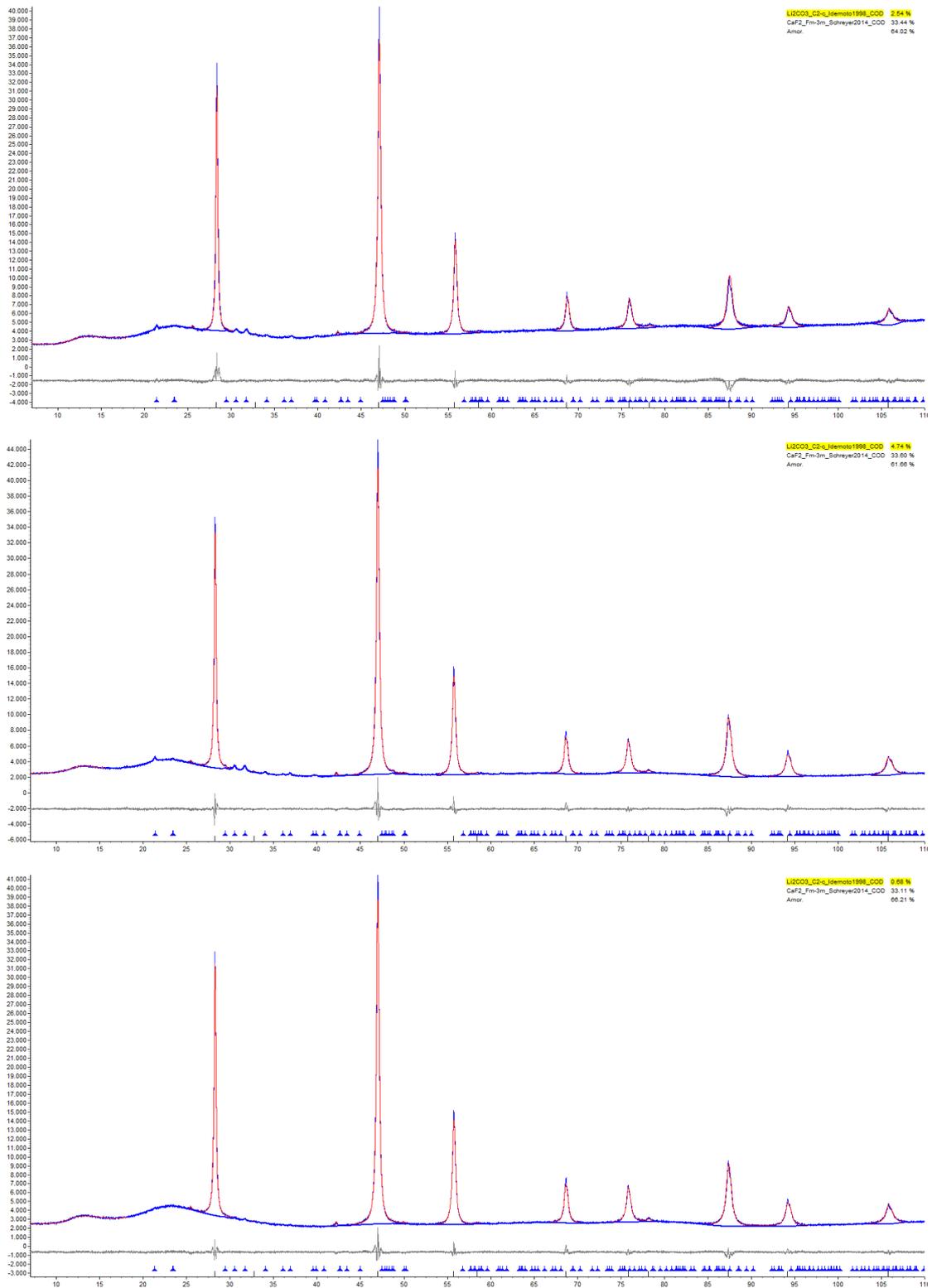


Abbildung A28: Lithiumcarbonatgehalte von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Lithiierung mit *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium und elementarem Lithium.

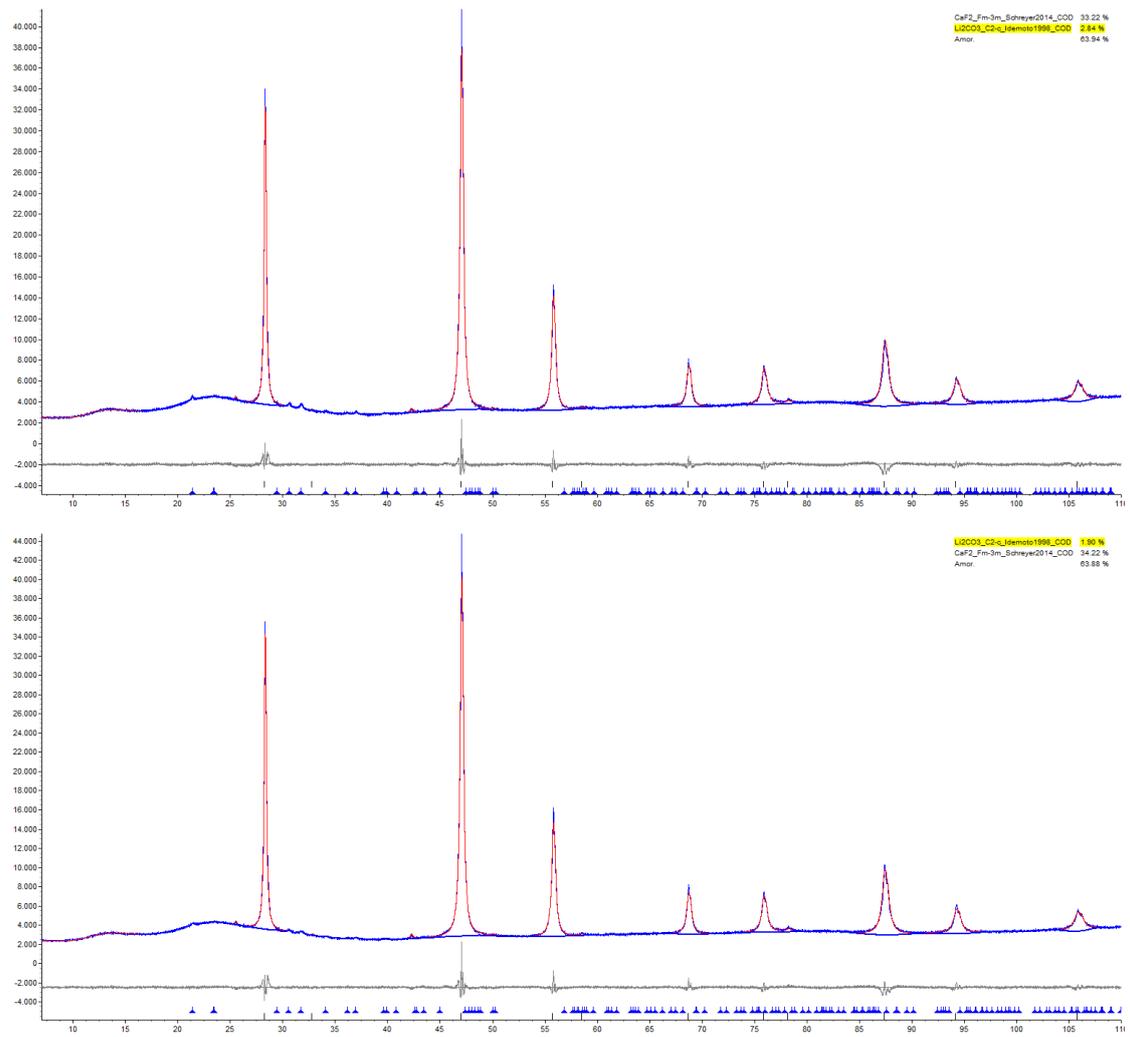


Abbildung A29: Lithiumcarbonatgehalte von methylierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Lithierung mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium.

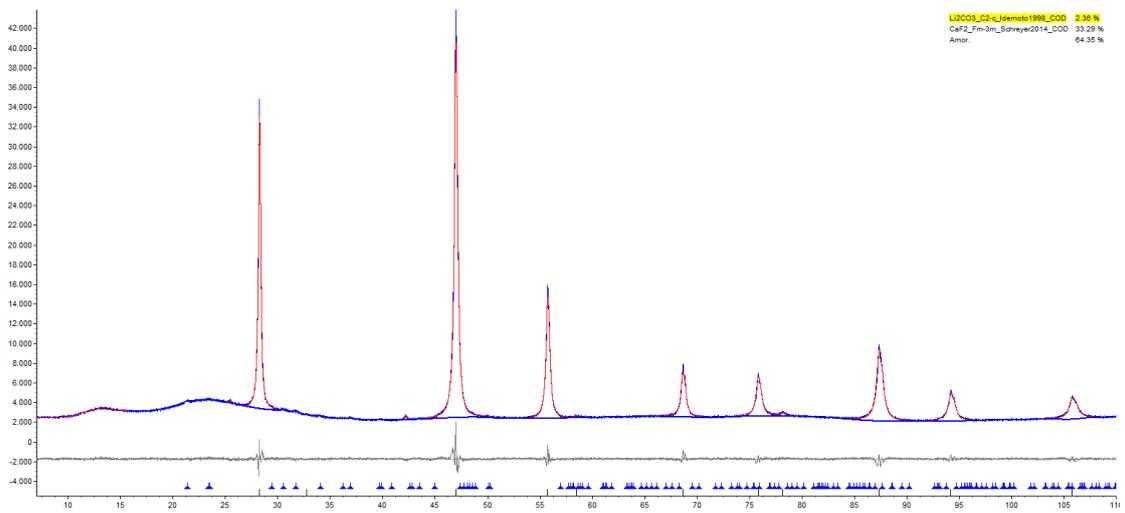
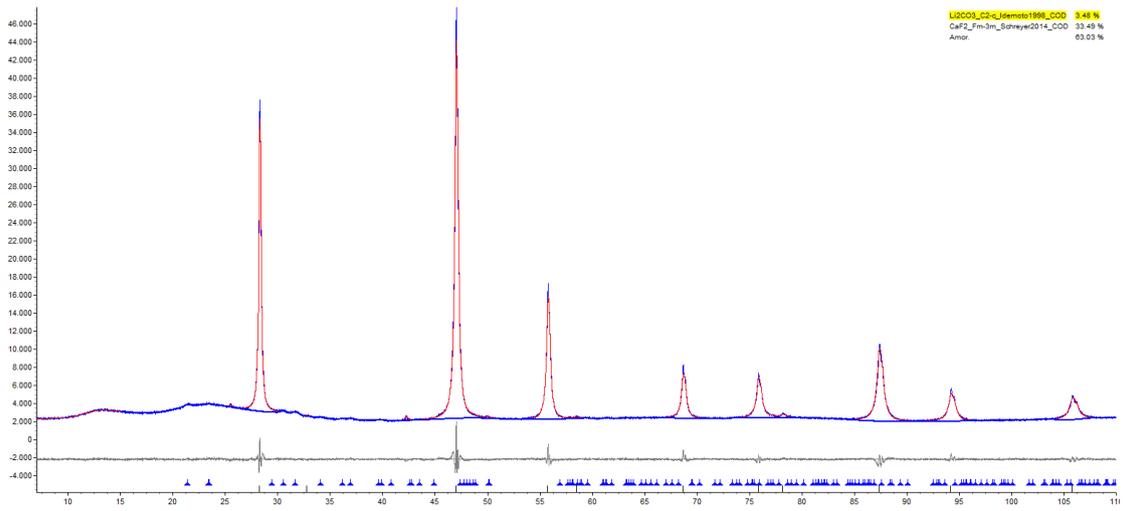


Abbildung A30: Lithiumcarbonatgehalte von Bromopropyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Lithierung mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium.

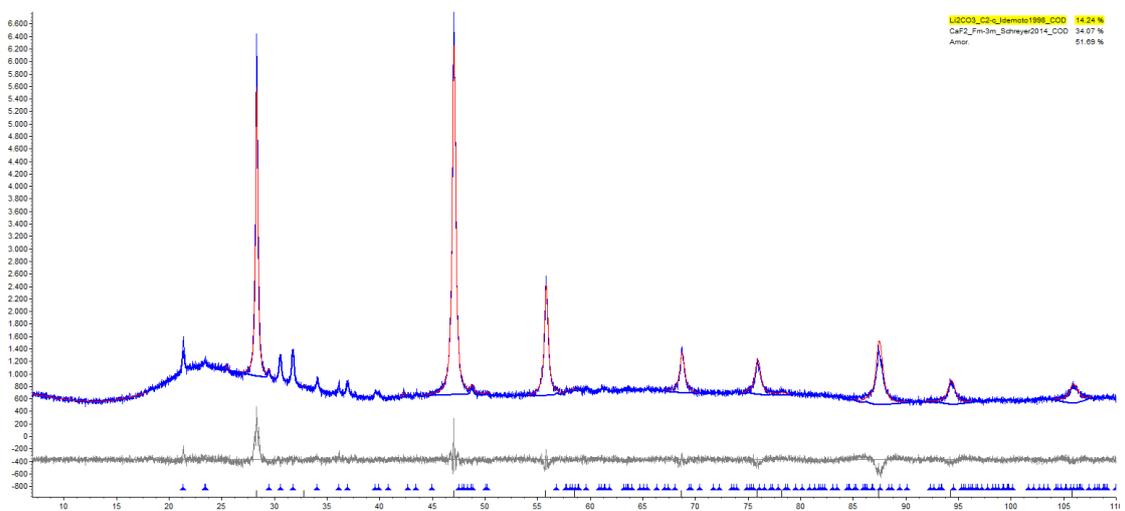


Abbildung A31: Lithiumcarbonatgehalt von Bromophenylbutyl-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Lithierung mit elementarem Lithium.