Chemie an starren Grenzflächen, 8. [1]

Kinetik der Heterogenumsetzung kovalent über Spacer an Aerosil gebundener Aminogruppen (Amino-aerosil) mit homogen gelösten Isothiocyanaten

Chemistry on Rigid Interfaces, 8. [1]

Kinetics of Suspensions of Amino-aerosil (Aerosil Covalently Linked with 3-Aminopropylgroups) with Isothiocyanates in Homogeneous Solution

L. Horner^a und W. Roth^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Postfach 3980, D-6500 Mainz

^b Dr. Karl Thomae GmbH, Abt. Biochemie, Postfach 1755, D-7950 Biberach/Riß

Herrn Dr. Herbert Bestian zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 1333–1342 (1987); eingegangen am 11. Juni 1987

Amino-aerosil, Amino and Silanol Groups, Thiourea Formation in the Interface, Reactivity of Amino Groups

In amino-aerosil, the products of the reaction of γ -aminopropyltriethoxysilane with aerosil, an intraparticular interaction of the basic amino groups with the acidic silanol groups is observed. This behaviour was established a) by adsorption experiments using *n*-butylamine on aerosil, resp. amino-aerosil of different support density, and b) by microcalorimetric determination of the adsorption energy of acetonitrile using aerosil and amino-aerosils of different support density as substrates.

Amino-aerosils react with isothiocyanates according to (1) with formation of covalently linked thiourea groups. Fig. 3 and Fig. 5 (with trimethylamino) show the time-turnover curves of amino-aerosils of different support density with phenylisothiocyanate. The influence of the temperature on the thiourea formation is demonstrated in Table III. Depending on the polarity and the size of the ligands R, the isothiocyanates react with different reaction rates with amino-aerosil (Fig. 6). Amino-aerosils with different coverage density, but with an equal molarity of amino groups and varying specific surfaces, react non-uniformly with phenylisothiocyanate (Table IV).

The comparison of the reaction of phenylisothiocyanates a) with heterogeneously by suspended amino-aerosil and b) with *n*-butylamine in homogeneous solution, both with equal molar amounts of NH_2 , shows characteristic differences (Fig. 8).

The amount of the covalently linked NH_2 -groups in amino-aerosils can be determined using Sanger's reagent.

Einleitung

In der 7. Mitteilung dieser Serie [1] haben wir am Beispiel des porenlosen Aerosils eine Reihe von Methoden vorgestellt, die repräsentativ für die Praxis der chemischen Grenzflächenmodifizierung von Silicagelen sein können. In der vorliegenden 8. Mitteilung wird über die Kinetik grenzflächengebundener funktioneller Gruppen im Vergleich zu homogen gelösten, chemoanalogen Verbindungen berichtet.

Für die chemische Modifizierung von Kieselgelen haben sich in der Praxis bifunktionelle Verbindungstypen bewährt, die auf der einen Seite reaktive X-Si-Gruppen tragen und auf der anderen Seite mit nukleophilen oder elektrophilen Gruppen ausgestattet sind.

X = Halogen, OR

Y = NH_2 , SH, Nukleophile

Y = $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{CHO}$, Elektrophile

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Kinetik von grenzflächenmodifizierten Aerosilen, die mit nukleophilen Endgruppen verknüpft sind.

In der 9. Mitteilung wird die Chemie und die Anwendung von Aerosilen behandelt, die kovalent gebundene elektrophile Endgruppen tragen.

Ergebnisse und Diskussion

Kinetik an Grenzflächen

Zur Topochemie von Amino-aerosil

Setzt man Aerosil 200 mit einer maximalen Oberflächensilanolgruppen-Belegung von 100–120 mmol

OH/100 g mit γ -Aminopropyltriethoxysilan um, dann erreicht man auch mit einem Überschuß an Reagenz keine quantitative Umsetzung aller Silanolgruppen. Die maximale Aminogruppen-Belegung liegt bei ca. 70 mmol/100 g.

Nimmt man einen mittleren Radius der Aerosilpartikel von 60 Å und eine Silanol-OH-Gruppendichte von 3,5 OH/100 Å² an, dann errechnen sich als Mittelwerte für die Aerosiloberfläche 116 mmol OH/100 g oder $1,58 \cdot 10^3$ OH-Gruppen pro Kugeloberfläche. Für den Platzbedarf einer Oberflächensilanolfunktion ergeben sich dann 28 Å². Bei einer durchschnittlichen Beladung an Amino-aerosil von 60 mmol/100 g Träger ergeben sich $8,16 \cdot 10^2$ Aminogruppen für die Oberfläche einer Aerosilkugel. Der Platzbedarf für eine Aminopropylgruppe liegt demnach bei ca. 55 Å². Bei dieser Beladungsdichte kommt auf 2 OH-Gruppen eine Aminopropylgruppe.

Bei Beladungen mit weniger als 60 mmol NH₂/100 g nimmt das Platzangebot für eine Aminogruppe zu. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dem Spacer aufgrund seiner Molekülgeometrie bei freier Rotation um die Ankerbindung am Aerosilteilchen nur ein mehr oder weniger eingegrenzter und beladungsabhängiger Platz zur Verfügung steht.

Die Aminogruppe nebst Spacer beschreibt im Idealfall durch Rotation einen Kegel, dessen Spitze der Ankerpunkt am Aerosilteilchen ist. Dabei wird die Kegelgrundfläche im Mittel um so kleiner sein, je kürzer der Abstand zum nächsten Nachbarn auf der Oberfläche ist (Abb. 1a).

Abb. 1a.

Abb. 1b.

Intrapartikuläre Wechselwirkungen

Für das Verständnis der Kinetik von Reaktionen, die an chemisch modifizierten Grenzflächen von pyrogenen Kieselsäuren ablaufen, ist die Wechselwirkung endständiger funktioneller Gruppen mit den sauren Silanolgruppen zu berücksichtigen. So ist bekannt, daß Amine durch Salzbildung bedingt verstärkt an Kieselgelen adsorbiert werden.

Man darf annehmen, daß die γ -ständige Aminogruppe im „Amino-aerosil“ ebenfalls mit den noch freien SiOH-Gruppen in eine intrapartikuläre polare Wechselbeziehung eintritt (Abb. 1b).

Um dieses Phänomen näher kennenzulernen, haben wir Adsorptionsversuche mit *n*-Butylamin a) an Aerosil und b) an Amino-aerosil durchgeführt. Auch aus unterschiedlichen Benetzungswärmen z. B. von Acetonitril an Aerosil und modifizierten Aerosilen können Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen des polaren Substrats mit Silanolgruppen gezogen werden.

Adsorptionsversuche

Jeweils 1 g Aerosil 200 (getrocknet bei 0,01 Torr, 150 °C) wird in 100 ml *n*-Heptan mit unterschiedlichen Konzentrationen von *n*-Butylamin (BuNH₂) versetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts, 45 min bei 25 °C, wird abzentrifugiert und aus dem Überstand jeweils 10 ml Lösung zur Titration der freien Aminogruppen von nicht adsorbierten *n*-Butylamin entnommen. Das Ergebnis zeigt Tab. I.

Tab. I. Adsorption unterschiedlicher Mengen von *n*-Butylamin an 1 g Aerosil 200, suspendiert in 100 ml *n*-Heptan bei 25 °C^a.

Eingesetzt mmol ($\cdot 10^{-5}$) <i>n</i> -Butylamin in 100 ml <i>n</i> -Heptan	Im Gleichgewicht vorhandene mmol BuNH ₂ $\cdot 10^{-5}$ in 100 ml <i>n</i> -Heptan- Lösung	mmol BuNH ₂ $\cdot 10^{-5}$ an 1 g Aerosil adsorbiert
18,54	11,3 (-2,84) ^b	7,24 (-3,14) ^b
9,27	3,24 (-3,49)	6,03 (-3,22)
6,49	0,76 (-4,12)	5,73 (-3,24)
4,64	0,19 (-4,73)	4,41 (-3,36)

^a Mittelwerte aus jeweils 4 Versuchen; ^b Logarithmen der Konzentrationswerte.

Abb. 2. Adsorptionsisotherme von *n*-Butylamin an Aerosil nach Freundlich.

Die gefundenen Werte gehorchen der Adsorptionsisotherme nach Freundlich, wie Abb. 2 zeigt.

Läßt man in analoger Weise Lösungen gleicher Konzentration ($9,27 \cdot 10^{-5}$ mol *n*-Butylamin/100 ml *n*-Heptan) auf Amino-aerosil unterschiedlicher Aminogruppendichte (x mmol $\text{NH}_2/100$ g) einwirken, dann erhält man für das nicht adsorbierte Butylamin (in mol/100 ml) die in Klammern stehenden Werte:

$$\begin{aligned} X &= 71 (8,1 \cdot 10^{-5}); X = 53 (7,72 \cdot 10^{-5}); \\ X &= 20 (7,08 \cdot 10^{-5}); X = 8 (0,36 \cdot 10^{-5}). \end{aligned}$$

An hochbeladenem Amino-aerosil wird nur wenig, an schwach beladenem Amino-aerosil aber relativ viel *n*-Butylamin adsorbiert. Bei hochbeladenem Amino-aerosil dürfte quantitativ die intrapartikuläre Eigenwechselwirkung im Sinne der Abb. 1b noch am stärksten ausgeprägt sein.

Mikrokalorimetrische Untersuchungen an Aerosilen*

Adsorptionsvorgänge und Umsetzungen an Grenzflächen können am genauesten mikrokalorimetrisch studiert werden. Bei dieser Arbeitsweise ist man unabhängig von der Art des Reaktionsmediums. Wärmeeffekte in Suspension können genau so exakt bestimmt werden wie solche in Lösungen.

* Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. Kern, Institut für Physikalische Chemie, Bochum, für die Durchführung der mikrokalorimetrischen Messungen nach dem Batsch-Verfahren. Verwendet wurde ein LKB-Mikrokalorimeter.

Vor den Messungen werden die Proben 15 h bei 10^{-5} Torr entgast. Für die Benetzungswärmen von Acetonitril wurden die in Klammern stehenden Benetzungswärmen in J/g gefunden:

Aerosil 200 (27,3); Amino-aerosil, 70 mmol/ $\text{NH}_2/100$ g (15,49); Amino-aerosil, 53 mmol $\text{NH}_2/100$ g (18,17). Die relativ hohe Benetzungswärme für Aerosil zeigt eindrucksvoll den Einfluß der Zahl der Silanolgruppen, die beim Aerosil groß, bei den Amino-aerosilen aber kleiner ist.

Kinetik der Umsetzung grenzflächengebundener Aminogruppen mit gelösten elektrophilen Reaktionspartnern

Als unlösliche Reaktionspartner werden Proben von Amino-aerosil, als gelöstes Elektrophil werden Isothiocyanate (bzw. Isocyanate) eingesetzt. Man erhält nach (1) Aerosile mit grenzflächenfixierten Thioharnstoff- (bzw. Harnstoff-)gruppierungen.

Zur Methodik

Das Reaktionsgefäß von 120 ml Inhalt ist thermostatisierbar und enthält ein Innenthermometer und einen Magnetkern. Amino-aerosil unterschiedlicher Belegungsdichte wird zur Zeit $t = 0$ in die Lösung des Isothiocyanats eingetragen und die Suspension bei konstanter Rührfrequenz durchmischt. Nach unterschiedlichen Zeiten werden mit einer Pipette Proben entnommen und die Reaktion durch schnelles Abzentrifugieren der Matrix gestoppt. Aus dem Überstand wird eine Probe entnommen und die Abnahme des Isothiocyanats UV-spektroskopisch verfolgt.

Folgende Isothiocyanate werden in Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt (λ_{max} -Werte in nm in Klammern):

In Tab. II sind die Einwaagen unterschiedlich beladener Amino-aerosile so abgestimmt, daß die Gesamtmenge der Aminogruppen $6,65 \cdot 10^{-5}$ mol beträgt.

Tab. II. Abhängigkeit der Einwaagen, der Oberfläche der Aminoerosile pro Einwaage und der „Oberflächenkonzentration“ der NH_2 -Gruppen C_0 ($\text{mol/l} \cdot \text{m}^2$) von der Beladungsdichte bezogen auf $6,65 \cdot 10^{-5}$ mol für die Gesamtmengen der Aminogruppen.

Beladungsdichte $\text{mmol NH}_2/100 \text{ g}$	Einwaage (mg)	Oberfläche $\text{m}^2/\text{Einwaage}$	$C_0 \cdot 10^4$
71 (1)	93,6	18,7	0,355
50 (2)	135,7	27,0	0,246
40 (3)	168,0	34,0	0,196
25 (4)	268,0	54,0	0,123

Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Kurven 1 bis 4 der Abb. 3.

Meßergebnisse

Abb. 3 zeigt die Zeit-Umsatzkurven unterschiedlich beladener Aminoerosile mit Phenylisothiocyanat.

Abb. 3 zeigt, daß trotz gleicher molarer Verhältnisse der Reaktanden aber unterschiedlicher NH_2 -Oberflächen-Gruppendichte unterschiedliche Zeit-Umsatz-Kurven erhalten werden. Hieraus darf man den Schluß ziehen, daß die Reaktivitäten der oberflächenfixierten Aminogruppen bei jeweils unterschiedlicher Aminogruppendichte an der Grenzfläche unterschiedlich groß ist. Bei Annahme einer statistischen Verteilung der Aminogruppen an der Oberfläche errechnet sich für Aminoerosil von 71 $\text{mmol NH}_2/100 \text{ g}$ die „Oberflächenkonzentration“ C_0 zu $0,355 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{m}^2$; bei Aminoerosil 25 $\text{mmol NH}_2/100 \text{ g}$ sinkt die Oberflächenkonzentra-

Abb. 3. Zeit-Umsatzkurven unterschiedlich oberflächenbeladener Aminoerosile (Tab. II) mit $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ Phenylisothiocyanat in Acetonitril bei konstanten mol. Konzentrationen $\text{NH}_2:\text{RNCS}$ ($6,65 \cdot 10^{-5}:5,9 \cdot 10^{-6}$).

Abb. 4. Abhängigkeit der mittleren Oberflächenkonzentration C_0 (mmol/m^2) von der Beladung an kovalent gebundenen Aminogruppen.

tion C_0 auf $0,123 \cdot 10^{-4}$ ab. Bei gleichen Aerosilsorten besteht zwischen der Aminogruppenbeladung und der mittleren Oberflächenkonzentration C_0 ($\text{mol/l} \cdot \text{m}^2$) eine lineare Proportionalität.

Eine Deutung für die beschleunigte Umsetzung an Aminoerosilen höherer Beladungsdichte wird in den folgenden zwei Kapiteln gegeben.

Temperaturabhängigkeit der Umsetzung unterschiedlich beladener Aminoerosile mit Phenylisothiocyanat

Drei Aminoerosile unterschiedlicher Beladungsdichte aber gleichmolarer Menge werden bei 25 °C und 35 °C mit jeweils 100 ml einer $6 \cdot 10^{-5}$ molaren Phenylisothiocyanatlösung in Acetonitril umgesetzt. Das Verhältnis der Umsatzzeiten $t_{25}:t_{35}$ ist genormt und bezieht sich auf den Umsatz von $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol PhN=C=S}$ bei 25 °C.

Tab. III zeigt, daß das Verhältnis der Umsatzzeiten unterschiedlich beladener Aminoerosile bei Er-

Tabl. III. Vergleich der Umsatzgeschwindigkeiten von Aminoerosilen unterschiedlicher Beladungsdichte aber gleicher absol. Menge ($6,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) mit 100 ml einer $6 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Phenylisothiocyanat in Acetonitril bei 25 °C und 35 °C.

Aminoerosil Beladungsdichte $\text{mmol NH}_2/100 \text{ g}$	Einwaage mg	Umsatzzeiten min		$t_{25}:t_{35}$
		25 °C	35 °C	
71	93,6	56	30	1,87
49	135,7	102	40	2,55
32	207	244	75	3,25

höhung der Temperatur um 10 °C mit abnehmender Beladung ansteigt. Aus diesem Ergebnis darf der Schluß gezogen werden, daß die Reaktivität der grenzflächegebundenen Aminogruppen stark durch Wechselwirkungen mit der Umgebung beeinflusst wird. Wir nehmen an, daß die bei niedriger Beladung im Aminoaerosil bevorzugte H-Brückenbeziehung zwischen NH_2 und Silanolgruppen bei 35 °C häufiger aufgebrochen wird als bei den höher beladenen Aminoaerosil-Sorten. Für diese Deutung sprechen auch Messungen der Umsetzungsgeschwindigkeit von Aminoaerosil unterschiedlicher NH_2 -Gruppendichte mit PhNCS in Gegenwart von Triethylamin.

Einfluß von Trimethylamin auf die Umsetzung von Aminoaerosil mit PhNCS

Aminoaerosil-Proben unterschiedlicher Beladung (jeweils 292,5 mg von Aminoaerosil 52,40 und 4,5 mmol $\text{NH}_2/100$ g) werden mit jeweils $6 \cdot 10^{-5}$ mol/l Phenylisothiocyanat unter Mitwirkung von überschüssigem Trimethylamin in jeweils 100 ml *n*-Heptan unter Ausschluß von Feuchtigkeit umgesetzt. Zum Vergleich dienen analoge Versuche ohne Trimethylamin.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt Abb. 5.

Diese Versuche lehren, daß Trimethylamin die Umsetzungsgeschwindigkeit von Aminoaerosilen niedriger Beladungsdichte stärker erhöht als von Aminoaerosilen höherer Beladung. Auch dieses Ergebnis spricht dafür, daß die Wechselwirkung kova-

Abb. 5. Veränderung der Geschwindigkeit der Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Aminoaerosil unterschiedlicher Beladungsdichte durch Trimethylamin 1: 4,5 mmol $\text{NH}_2/100$ g; 2: 40 mmol $\text{NH}_2/100$ g; 3: 52 mmol $\text{NH}_2/100$ g, 1', 2', 3' jeweils mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; 4: 40 mmol $\text{NH}_2/100$ g mit 0,1 ml Wasser.

lent gebundener Aminogruppen mit den Silanolgruppen bei niedriger Beladung stärker ist als bei Aminoaerosilen höherer Beladungsdichte. Die schwach sauren Silanolgruppen reagieren dann unter Verdrängung von NH_2 bevorzugt mit Trimethylamin.

Setzt man dem Ansatz 2: Umsetzung von 292,5 mg Aminoaerosil der Beladungsdichte 40 mmol $\text{NH}_2/100$ g mit $5,9 \cdot 10^{-6}$ mol Phenylisocyanat in 100 ml *n*-Heptan 0,1 ml Wasser zu, dann erhält man die Kurve 4. Wasser vermindert die Umsatzgeschwindigkeit vielleicht durch Solvatation der primären Aminogruppen oder durch Verstärkung der H-Brückenbeziehung durch Einschub von Wasser in die Silanol- NH_2 -H-Brückenbeziehung.

Kinetik der Umsetzung von Alkyl- und Arylisothiocyanaten mit Aminoaerosil

Jeweils 79,6 mg Aminoaerosil (71 mmol $\text{NH}_2/100$ g) werden mit 100 ml einer $4 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Methyloisothiocyanat (a), Phenylisothiocyanat (b), 4-Chlorphenylisothiocyanat (c) und 2-Naphthylisothiocyanat (d) umgesetzt und der Verbrauch an Isothiocyanat spektroskopisch verfolgt. Das Ergebnis zeigt Abb. 6.

Die Isothiocyanate reagieren in Abhängigkeit von ihrer Polarität und der Größe der Liganden mit ab-

Abb. 6. Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeit von 100 ml einer $4 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung der Isothiocyanate (a)–(d) in Acetonitril mit jeweils 79,6 mg Aminoaerosil (71 mmol $\text{NH}_2/100$ g) bei 25 °C. a: CH_3NCS ; b: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$; c: $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NCS}$; d: $\beta\text{-Naphthyl-NCS}$.

gestuften Geschwindigkeiten mit Amino-aerosil. Methylisothiocyanat reagiert unter den Reaktionsbedingungen nicht. Bestimmt man die Zeit, in der jeweils $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l der Isothiocyanate (b), (c) und (d) verbraucht sind, dann findet man folgende Reihenfolge: (c) 40 min; (b) 65 min; (d) 110 min.

Daß außer den elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten R und der N=C=S-Gruppe die Raumerfüllung der Reste R eine maßgebende Rolle spielt, geht aus den nach langen Zeiten ermittelten Endumsatzgrößen in Abhängigkeit von der Belegungsdichte des Amino-aerosils hervor.

Wird der theoretische Umsatz aller Aminogruppen an der Grenzfläche gleich 100 gesetzt, so findet man bei der Reaktion von jeweils $8 \cdot 10^{-5}$ mol/100 ml Acetonitril der Isothiocyanate (b), (c) und (d) mit Amino-aerosil der Beladungsdichte 73,8 (bzw. 53) mmol NH_2 /100 g bis zum Reaktionsstillstand folgende Werte (in Prozent): (b) 38,4 (40,2), (c) 38,5 (41,7) und (d) 20,4 (31,3).

Wir führen die deutlichen Unterschiede zwischen den Isothiocyanaten (b) und (c) einerseits und (d) andererseits auf die unterschiedlich große Abschirmung der Reste R in den kovalent gebundenen Thioharnstoff-Gruppen zurück. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung steigt die Umsatzgröße bei Amino-aerosil geringerer Beladungsdichte (53 mmol NH_2 /100 g) an. Auch bei diesen Langzeitversuchen wird mit Methylisothiocyanat kein Umsatz beobachtet. Es sei vorweggenommen, daß ein 100-proz. Umsatz dann eintritt, wenn man *n*-Butylamin in homogener Lösung mit den Isothiocyanaten (b), (c) und (d) umgesetzt.

Abhängigkeit der Reaktivität grenzflächenfixierter Aminogruppen von der Teilchengröße und dem Lösungsmittel

Aerosile unterschiedlicher Oberflächengröße ($130\text{--}380 \text{ m}^2/\text{g}$) der Fa. Degussa werden mit der jeweils 5-fachen Menge an γ -Aminopropyltriethoxy-

silan (bezogen auf die Silanolgruppen) umgesetzt und nach Extraktion und Trocknung unter Standardbedingungen die Aminogruppenbeladung titrimetrisch bestimmt. Die Aminogruppen in den Amino-aerosilen liegen bezogen auf das in *n*-Heptan angebotene Phenylisothiocyanat in 12-fachem Überschuß vor. Es wird die Zeit bestimmt, in der 50% an Phenylisothiocyanat verbraucht sind durch Reaktion mit Amino-aerosilen unterschiedlicher Oberfläche aber gleichen kovalent gebundenen NH_2 -Mengen. Angeboten werden $5,9 \cdot 10^{-6}$ mol Phenylisothiocyanat in 100 ml *n*-Heptan (Tab. IV).

Tab. IV zeigt, daß bei Aerosilen mit großer spezifischer Oberfläche der Wert für die maximale Beladung zunimmt. Die für einen 50-proz. Umsatz gefundenen Z_E 50-Werte lassen jedoch keinen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche erkennen. Führt man die analogen Umsetzungen nicht in Hexan, sondern in Acetonitril durch, dann findet man eine Geschwindigkeitsabnahme um 17%.

Reaktivitätsvergleich von Amino-aerosil (A) mit N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropylsilyloxy-aerosil (B)

Das grenzflächenmodifizierte Aerosil B erhält man analog zum Amino-aerosil, wenn man Aerosil 200 mit N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltriethoxysilan umsetzt. Die Beladungen von B und A sind unter diesen Bedingungen vergleichbar groß.

Für die Kinetik ist wichtig, daß im modifizierten Aerosil B nur die primäre Aminogruppe, nicht aber die sekundäre Aminogruppe reagiert. Wie Abb. 7 zeigt, setzt sich das modifizierte Aerosil B (Kurve II) ungleich schneller mit Phenylsenföls als das Amino-aerosil A (Kurve I).

Aerosil [m ² /g]	Teilchen- durchmesser [Å]	Max. Beladung [mmol NH_2 /100 g]	Einwaage ^a [mg]	Z_E 50 ^b [min]
130	160	45	155,5	57,5
200	120	70	100	90
300	70	80	87,5	61,5
380	70	105	66,6	90

Tab. IV. Umsatzzeiten für einen 50-proz. Umsatz (Z_E 50) von Amino-aerosilen unterschiedlicher spezifischer Oberflächen (m^2/g) aber gleicher NH_2 -Menge ($7 \cdot 10^{-5}$ mol NH_2) mit $5,9 \cdot 10^{-5}$ mol Phenylisothiocyanat in 100 ml *n*-Heptan.

^a Entspricht $7 \cdot 10^{-5}$ NH_2 ; ^b Z_E 50 = Zeit nach 50-proz. Umsatz von PhNCS.

Abb. 7. Zeit-Umsatzkurven von Suspensionen von jeweils 100 mg A und B mit jeweils 70 mmol/100 g in 100 ml einer $5,9 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Phenylisothiocyanat in *n*-Heptan bei 25 °C.

Reaktivitätsvergleich von suspendierten Amino-aerosilen mit homogen gelöstem n-Butylamin

In Aminoaerosil A ist die auf die Grenzfläche aufgepfropfte Kette homomorph mit Butylamin C.

Man erkennt, daß im homogenen System zwischen Phenylisothiocyanat und β -Naphthylisothiocyanat kaum ein Unterschied besteht. Bei der Umsetzung der gleichen Isothiocyanate mit Amino-aerosil ist der Unterschied ungleich größer, da die gebildeten, grenzflächegebundenen Thioharnstoffe in unterschiedlicher Weise die im Amino-aerosil nachbarständigen Aminogruppen abschirmen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß *n*-Butylamin in homogener Lösung mit den Isothiocyanaten bezogen auf das Amin streng nach erster Ordnung abreagiert. Für das Heterogensystem kann keine Reaktionsordnung festgelegt werden. Wahrscheinlich ändert sich die Geschwindigkeitskonstante jeweils in Abhängigkeit von dem Grad der Umsetzung an der Grenzfläche. Die Abb. 8 zeigt den typischen Verlauf einer Zeit-Umsatz-Kurve von Amino-aerosil (b) und *n*-Butylamin (a) mit Phenylisothiocyanat.

Die beiden Kurven sind charakteristisch verschieden. Die Heterogenreaktion läuft im ersten Viertel deutlich schneller als die Homogenreaktion ab. Sie wird dann immer langsamer, ohne daß – sterisch

bedingt – die Aminogruppen im Amino-aerosil vollständig abreagieren. Demgegenüber ist unter den in Abb. 8 gegebenen Reaktionsbedingungen die Homogenreaktion praktisch beendet. Der zu Anfang beim Heterosystem beobachtete steile Abfall kann durch eine intrapartikuläre Basenkatalyse erklärt werden [3], die um so geringer wird, je weiter die Umsetzung an der Grenzfläche fortgeschritten ist. Für diese Erklärung spricht auch die Beobachtung, daß bei niedriger beladenen Amino-aerosilen die Kurve im ersten Drittel weniger steil verläuft.

Wie stark Aerosil mit seinen sauren Silanolgruppen die Kinetik der Umsetzung von *n*-Butylamin mit Phenylisothiocyanat beeinflussen kann, zeigt Abb. 9. Bei Anwesenheit von 100 mg Aerosil wird die Umsetzung stark verlangsamt, offenbar deshalb, weil das Amin salztartig an die Grenzfläche des Aerosils gebunden ist und nur langsam über das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht mit Phenylisothiocyanat abreagiert.

Abb. 9. Zeit-Umsatz-Kurven von $2,34 \cdot 10^{-6}$ mol *n*-Butylamin mit $8,07 \cdot 10^{-6}$ mol Phenylisocyanat in jeweils 100 ml Acetonitril bei 25 °C a) ohne Aerosil, b) mit 100 mg Aerosil.

Analyse von Amino-aerosil mit Hilfe von Sanger's Reagenz

Läßt man auf Amino-aerosil Sanger's Reagenz einwirken (Reaktion 2), dann wird in Abhängigkeit von der Belegungsdichte durch Aminogruppen an der Oberfläche von Amino-aerosil eine Gelbfärbung

sichtbar, die durch Extraktion nicht entfernt werden kann.

Unterschiedlich beladene Amino-aerosile, deren Aminogruppen durch acidimetrische Titration bestimmt worden waren, werden mit überschüssigem Sanger's Reagenz umgesetzt und nach zweitägiger Extraktion alkalisch hydrolysiert. Das gebildete 2,4-Dinitrophenolat wird durch UV-Messung quantitativ bestimmt. An den gleichen Proben wurde die Beladungsdichte durch Reflexionsspektroskopie im UV unter Verwendung geeigneter Standards ermittelt (Tab. V).

Tab. V. Beladungswerte unterschiedlich stark modifizierter Amino-aerosile nach der Umsetzung mit überschüssigem 2,4-Dinitrofluorbenzol in Benzol.

Amino-aerosile beladen mit mmol $\text{NH}_2/100$ g	Beladungsdichten in mmol/100 g	
	Alkalische Hydrolyse	Reflexionsspektroskopisch
1. 5–9	10,6	9
2. 40	32,5	29
3. 53	42,7	41
4. 70	54,5	50,6

Tab. V zeigt, daß bei niedrig beladenen Amino-aerosilen alle Aminogruppen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol reagiert haben. Bei höher beladenen Amino-aerosilen wird aus sterischen Gründen kein vollständiger Umsatz erreicht.

Experimenteller Teil

Der zeitabhängige Verbrauch der Isothiocyanate wird mit Hilfe der Beckmann-Geräte: ACTA M-XVI und DB-GT bestimmt.

Zur Anfertigung der IR-Spektren werden die modifizierten Aerosilproben fein zermörsert, zwischen NaCl-Platten gebracht und mit einem Beckmann Acculab-4 gemessen.

Die Oberflächenbeladung von modifizierten Aerosilen wird in mmol/100 g Substanz angegeben. Alle zur Reaktion eingesetzten Aerosile werden bei 120–150 °C und 0,1 Torr getrocknet.

Die Herstellung von Amino-aerosil durch Einwirkung von 3-Aminopropyltriethoxysilan haben wir bereits früher beschrieben [4].

N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropylsilyloxy-aerosil (B)

Eine Suspension von 20 g Aerosil in 500 ml Benzol wird mit 10 g (0,015 mol) N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltriethoxysilan (MG: 222,37) umgesetzt. Die Titration mit HCl/NaOH ergibt einen Verbrauch von 140 mval, d. h. die Grenzfläche ist mit 70 mmol prim. NH_2 -Gruppen/100 g Substanz belegt.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Amino-aerosil mit Isothiocyanaten, erläutert am Beispiel des β -Naphthylisothiocyanats

Eine Suspension von 3 g (61 mmol NH_2 /100 g) Amino-aerosil und 1,7 g (0,01 mol) β -Naphthylisothiocyanat in 80 ml trockenem Benzol wird 4 h bei 60 °C gerührt. Das modifizierte Aerosil ist stark hydrophob.

Analyse

Gef. C 9,58 H 1,04 N 1,62.

IR: Thioamid: 1550 (s), CH-arom.: 3080 (m), $-\text{CH}_2$: 2980 (w).

Umsetzung mit p-Chlorphenylisothiocyanat

5 g Amino-aerosil (60 mmol NH_2 /100 g) in 100 ml Toluol werden mit 1,68 g (0,01 mol) p-Chlorphenylisothiocyanat nach Vorschrift umgesetzt. Nach Extraktion mit Toluol werden folgende Analysenwerte gefunden:

Gef. C 5,33 H 0,93 N 0,9.

Umsetzung mit Methylisothiocyanat

Eine Suspension von 5 g Amino-aerosil (60 mmol NH_2 /100 g) und 0,8 g (10 mmol) Methylisothiocyanat in 150 ml THF wird nach Vorschrift umgesetzt.

Analyse

Gef. C 4,93 H 1,02 N 1,47.

In analoger Weise läßt man Phenylisocyanat, p-Methoxyphenylisocyanat und p-Ethoxyphenylisocyanat mit Amino-aerosil reagieren.

Silylierung von Amino-aerosil mit N-Trimethylsilylimidazol

Eine Suspension von 2 g Amino-aerosil (50 mmol NH_2 /100 g) in 50 ml abs. Acetonitril wird mit der 10-fachen Menge an Trimethylsilylimidazol umgesetzt

und 5 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird mit Wasser gewaschen und mit Chloroform extrahiert.

Beladung mit Aminogruppen: 43 mmol NH_2 /100 g. Die Substanz ist leicht hydrophob.

Einwirkung von 3-Aminopropyltriethoxysilan auf primär mit Trimethylchlorsilan hydrophobiertes Aerosil

Eine Suspension von 20 g Aerosil wird mit 1,1 g (10 mmol) Trimethylchlorsilan in 300 ml Benzol 6 h unter Rühren umgesetzt. Anschließend wird abzentrifugiert, mit Benzol gewaschen und 20 g (0,1 mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Nach 20-stündiger Reaktion wird zentrifugiert und zwei Tage mit Benzol extrahiert.

Titration der Aminogruppen: 35 mmol NH_2 /100 g. Das so modifizierte Aerosil ist trotz der basischen Aminozentren extrem hydrophob.

Analytischer Teil

Bestimmung grenzflächenfixierter Aminogruppen

Zur Bestimmung der Oberflächenbeladung von Amino-aerosil werden Proben von 200–350 mg in 50-ml-Kölbchen mit einem konstanten Volumen einer HCl-Lösung bekannten Gehalts im Überschuß versetzt. Nach einstündigem Rühren mit einem Magnetrührer wird mit 0,1 N NaOH (Methylrot) zurücktitriert. Aus dem Verbrauch ohne Amino-aerosil und dem Verbrauch mit Amino-aerosil erhält man die Oberflächenbeladung in mmol NH_2 /100 g. Die Oberflächenbeladung kann je nach Reaktionsbedingungen von 0–70 mmol/100 g variiert werden.

Adsorptionsversuche von n-Butylamin an Aerosil 200 und Amino-aerosil

n-Butylaminlösungen von 10^{-4} – $6 \cdot 10^{-5}$ mol in 100 ml n-Heptan werden mit jeweils 1 g Aerosil bzw. Amino-aerosil versetzt und bei 25 °C 45 min in einem 150 ml Erlenmeyerkolben bei konstanter Frequenz von 130/min geschüttelt. Nach beendeter Adsorption (Gleichgewichtseinstellung) wird abzentrifugiert und aus der überstehenden Lösung 10 ml zur Titration des noch vorhandenen n-Butylamins entnommen.

Nachweis und Bestimmung von kovalent gebundenem Thioharnstoff über Isothiuroniumsalze

1 g Aerosil mit grenzflächenmodifiziertem Thioharnstoff wird in 10 ml Ethanol/Wasser (15:3) suspendiert und mit 2 ml Methyljodid einen Tag unter Rückfluß gekocht. Man zentrifugiert ab und extrahiert das Zentrifugat mit Ethanol. Anschließend werden etwa 100 mg dieser Substanz mit 10 ml einer

1 N NaOH versetzt und erwärmt, wobei der Geruch nach Merkaptan auftritt. Das Merkaptan wird quantitativ mit Ellmans-Reagenz bestimmt. Die untersuchte Probe enthält z.B. 45 mmol Thioharnstoffgruppen/100 g.

Versetzt man den mit Methyljodid behandelten Aerosil-Thioharnstoff mit 5 ml einer 5-proz. wäßrigen, warmen Pikrinsäurelösung, dann bildet sich das gelbe Pikrat. Die gelbe Farbe kann durch Extraktion nicht entfernt werden.

Umsetzung von Amino-aerosil mit Sanger's Reagenz

Eine Suspension von 10 g Amino-aerosil (55 mmol NH_2 /100 g) in 150 ml Benzol wird mit 4,7 g (25 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol in 20 ml Benzol in Anwesenheit äquimolarer Mengen Triethylamin 8 h umgesetzt. Nach Zentrifugieren, zweitägiger Extraktion mit Chloroform erhält man ein leuchtend gelbes Material.

Analyse

Gef. C 10,2 H 3,19 N 1,55.

Die Titration der restlichen Aminogruppen lehrt, daß 45 mmol NH_2 pro 100 g Substanz mit 2,4-Dinitrofluorbenzol reagiert haben.

IR: CH-Aromat: 3050 (m), C- NO_2 : 1560 (s).

Angaben zur Kinetik der Umsetzung von n-Butylamin mit Isothiocyanaten

Als Lösungsmittel diene über P_2O_5 getrocknetes Acetonitril. Das Reaktionsgefäß, die Pipetten und Meßkölbchen müssen mit trockenem Stickstoff gespült werden. Bei allen Versuchen war die Ausgangskonzentration von n-Butylamin $2,34 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Die Konzentrationen von Phenyl-, p-Chlorphenyl- und β -Naphthylisothiocyanaten betrugen: $2,02 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $8,07 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Durchführung der kinetischen Versuche

15 Meßkölbchen (Vol. 5 ml), die mit trockenem Stickstoff durchspült waren, werden mit jeweils 1 ml einer Lösung von 2,4-Dinitrofluorbenzol (Sanger's Reagenz) ($0,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l) beschickt. Aus den Ansätzen mit den oben angegebenen Konzentrationen werden nach den Zeiten t jeweils 2 ml des Reaktionsgemisches entnommen, in eines der 15 Meßkölbchen mit Sanger's Reagenz gegeben, aufgefüllt und auf diese Weise die Menge an noch vorhandenem Butylamin spektroskopisch (360 nm) bestimmt. Die kinetischen Daten können der Dissertation W. Roth [5] entnommen werden.

Der Fraunhofer-Gesellschaft und der Firma Degussa danken wir für die gewährte Hilfe.

- [1] 7. Mitteilung L. Horner und Hans Ziegler, Z. Naturforsch. **42b**, 643 (1987).
- [2] M. J. Page and W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8818 (1972); M. J. Page und W. P. Jencks, Proc. Nat. Acad. US **68**, 1678 (1971).

- [3] D. Kerner und W. Leiner, Colloid Polymer Sci. **253**, 960 (1975).
- [4] Vgl. [1] und L. Horner und F. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 633.
- [5] Dissertation, W. Roth, Universität Mainz (1977).