

Protonenleitung in imidazolhaltigen Materialien
als Modellsysteme für wasserfreie Brennstoffzellenmembranen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz

Martin F. H. Schuster
geboren in Uelzen

Mainz, 2002

Jahr der mündlichen Prüfung: 2002

*Meine Hilfe kommt von dem Herrn,
der Himmel und Erde gemacht hat.*

(Psalm 121, 2)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
November 1998 bis November 2001 am Max-Planck-
Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	9
1.1	Brennstoffzellen.....	9
1.2	Aufbau und Funktion von PEM-Brennstoffzellen	9
	Aktuelle Membranen und Alternativen	10
1.3	Selbstleitende Membranen.....	11
	Polymergebundene Protonensolventien	12
	Geeignete Protonensolventien.....	13
	Konsequenzen einer kovalenten Anbindung des Solvens.....	13
1.4	Konzept eines entsprechenden Polymers	14
1.5	Aufgabenstellung.....	15
	Probenpräparation.....	15
	Charakterisierung der Modellsysteme.....	16
	Auswertung	16
2	Synthese	17
2.1	Synthesevarianten	17
2.2	Synthesen nach Variante a)	17
2.3	Synthesen nach Variante b)	18
2.4	Reinigung und Dotierung der Modellverbindungen	21
3	Thermische Eigenschaften	22
3.1	Thermische Stabilität.....	22
3.2	Wärmeflußkalorimetrie	22
	3.2.1 Einführung	22
	3.2.2 Die reinen Modellsubstanzen	23
	3.2.3 Säuredotierte Materialien	25
4	Leitfähigkeit und molekulare Diffusion – Methoden.....	27
4.1	Leitfähigkeitsmessungen mittels dielektrischer Spektroskopie.....	27
	4.1.1 Ein einfaches Modell	27
	4.1.2 Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz.....	28
	4.1.3 Extrapolation der Gleichstromleitfähigkeit aus der Wechselstromleitfähigkeit....	30
	4.1.4 Auswertung der komplexen dielektrischen Konstante	30
	4.1.5 Meßzelle	32
4.2	Empirische Beschreibung und theoretische Betrachtung von Transportprozessen.....	33
	4.2.1 Das freie Volumen und der Bezug zum VTF-Verhalten	34
	4.2.2 Die mathematische und physikalische Bedeutung der Parameter A, B und T_0 ...	37
4.3	PFG-NMR-Spektroskopie	39

5	Leitfähigkeit und Diffusion der reinen Modellverbindungen	41
5.1	Leitfähigkeit	41
5.1.1	Leitfähigkeit als Funktion der reduzierten Temperatur	42
5.1.2	WLF-Verhalten	44
5.1.3	Zusammenhang zwischen Struktur und Leitfähigkeit	44
5.2	Molekulare Diffusion	45
5.2.1	Auftragung gegen die reduzierte Temperatur	47
5.2.2	Verschiebungsfaktoren der Diffusionskoeffizienten	48
5.2.3	Fitparameter und Ladungsträgerkonzentration	48
5.3	Zusammenfassung der Befunde für Diffusion und Ionenleitung	50
6	Leitfähigkeit und Diffusion der säuredotierten Modelle	51
6.1	Leitfähigkeit als Funktion des Dotierungsgrades	51
6.1.1	Auswertung bei festgelegtem T_0	51
6.1.2	Auswertung mit T_0 als freiem Parameter	53
6.2	Selbstdiffusion in der dotierten Modellverbindung	54
6.2.1	Selbstdiffusion und Leitmechanismus	58
6.2.2	Betrachtung der Diffusionskoeffizienten	63
6.2.3	Vergleich mit verwandten Systemen	65
7	Die Modellsysteme im Vergleich	69
7.1	Einfluß des Spacers auf die Leitfähigkeit	69
7.2	Einfluß des Spacers auf die Diffusion	74
7.3	Anteile der Leitmechanismen in den verschiedenen Modellverbindungen und bei verschiedenen Säuren	76
7.4	Einfluß der Säurestärke auf die Leitfähigkeit	78
8	Protonierungsgrad von Imidazol	81
8.1	Einführung	81
8.2	Bestimmung der Protonierungskonstanten	82
8.2.1	Imidazol und Trifluoressigsäure (TFA)	82
8.2.2	Imidazol und Essigsäure	84
8.2.3	Die übrigen Säuren	86
8.2.4	Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Säurestärke	87
9	Dielektrische Spektroskopie	89
9.1	Einführung	89
9.1.1	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion	89
9.1.2	Untersuchung leitfähiger Proben	90
9.1.3	Datenanalyse	91
9.2	Dielektrische Eigenschaften der Modellverbindungen	93
9.2.1	Relaxationsverhalten	93
9.2.2	Dielektrizitätskonstante	95

9.2.3	Einfluß der Dotierung auf das dielektrische Verhalten	96
10	Röntgenstrukturanalysen	99
10.1	Kristallzucht	99
	Die glasbildenden Dimere Imi-2 , Imi-3 und Imi-5	99
	Die übrigen Dimere	99
	Salze der Modellverbindungen	99
	Übersicht	100
10.2	Kristallstrukturen	100
11	Zusammenfassung und Ausblick	109
Experimenteller Teil		112
Geräte und Meßparameter		112
Chemikalien		113
	<i>Numerierung der Modellsubstanzen</i>	113
Synthesen		114
	1-Benzylimidazol (5)	114
	(1-Methylimidazol-2-yl)-methanol (7)	114
	(1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (2)	115
	1-Benzyl-2-chlormethylimidazol Hydrochlorid (3)	115
AAV-1:	Umwandlung von Hydroxy- in Tosylatgruppen	115
	<i>1,5-Bis-(toluol-4-sulfonyloxy)-pentan (8)</i>	116
	<i>1,8-Bis-(toluol-4-sulfonyloxy)-octan (9)</i>	116
AAV-2:	Kupplung der Imidazolbausteine an den Spacer, Variante a	116
	Oligoethylenoxid-Spacer:	116
	BnImi-2 — 1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan	116
	BnImi-3 — 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan	116
	BnImi-5 — 1,18-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan	117
	Alkylspacer:	117
	BnImi-C2 — 1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,8-dioxanonan	117
	BnImi-C3 — 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,11-dioxadodecan	117
AAV-3:	Kupplung der Imidazolbausteine an den Spacer, Variante b	117
	BnImi-0 — 1,3-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2-oxapropan	118
	BnImi-1 — 1,6-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5-dioxahexan	118
	BnImi-CF — 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-dodecafluor-2,11-dioxadodecan	118
	BnImi-5/2 — 1-Benzyl-2-(2,5,8-trioxanon-1-yl)-imidazol	118
AAV-4:	Abspaltung der Benzylschutzgruppe	119
	Imi-0 — 1,3-Di-(imidazol-2-yl)-2-oxapropan	119
	Imi-1 — 1,6-Di-(imidazol-2-yl)-2,5-dioxahexan	119
	Imi-2 — 1,9-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan	120
	Imi-3 — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan	120
	Imi-5 — 1,18-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan	121
	Imi-5/2 — 2-(2,5,8-Trioxanon-1-yl)-imidazol	121
	Imi-C2 — 1,9-Di-(imidazol-2-yl)-2,8-dioxanonan	121
	Imi-C3 — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-2,11-dioxadodecan	122
	Imi-CF — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-dodecafluor-2,11-dioxadodecan	122

Melmi-2 — 1,9-Di-(1-methylimidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan	123
Imidazoliumtrifluoracetat	123

Anhang

Verwendete Abkürzungen	124
Literaturverzeichnis	125

1 Einleitung

1.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente, die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln können,^[1] wobei die Reaktanden kontinuierlich von außen zu- und die Reaktionsprodukte nach außen abgeführt werden. Als Brennstoffe dienen dabei im einfachsten Fall Wasserstoff und (Luft-)Sauerstoff, die auf elektrochemischem Wege zu Wasser „verbrannt“ werden. Auch die Verwendung anderer Energieträger (beispielsweise Methanol oder Kohlenwasserstoffe) ist möglich.

Die denkbaren Einsatzgebiete von Brennstoffzellen sind vielfältig: Sie reichen von der Energieversorgung mobiler Kleingeräte (z. B. Laptop-Computer) über den Antrieb von Fahrzeugen bis zur Versorgung von Gebäuden mit elektrischer Energie und (Ab-)Wärme. Damit stellen Brennstoffzellen eine Alternative sowohl zu konventionellen Batterien als auch zu Verbrennungsmotoren oder gar konventionellen (Heiz-)Kraftwerken dar.

Ferner ist es möglich, Wasserstoff oder Methanol unter Verzicht auf nicht-regenerative Energieträger zu gewinnen. Damit bietet sich eine Alternative zur Verbrennung fossiler Energieträger, bei der nicht nur begrenzt vorhandene Rohstoffe einer breiten Palette industrieller Produkte unwiederbringlich vernichtet, sondern auch große Mengen Kohlendioxid freigesetzt werden, welches als ein Verursacher des Treibhauseffektes gilt.

Dem wirtschaftlichen Einsatz von Brennstoffzellen stehen zur Zeit noch ihr hoher Preis und, je nach Einsatzbereich, eine Reihe technischer Probleme entgegen. Um die vorliegende Arbeit in die aktuelle Forschung einzuordnen, seien im folgenden ein Überblick über die Funktionsweise von Brennstoffzellen gegeben und einige Materialien mit ihren wichtigsten Vorteilen und Schwächen vorgestellt.

1.2 Aufbau und Funktion von PEM-Brennstoffzellen

Die wesentlichen Funktionselemente einer Brennstoffzelle sind die zwei porösen Elektroden sowie der Elektrolyt, der die beiden Halbzellen räumlich und elektronisch gegeneinander isoliert, den Austausch von Ionen aber zulässt (Abb. 1.1). An den Grenzflächen zwischen Katalysator und Elektrolyt – genauer gesagt: am Dreiphasenkontakt zwischen Katalysator, Elektrolyt und Reaktand – laufen die elektrochemischen Reaktionen ab. Im einfachsten Fall der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle sind dies die Oxidation von Wasserstoff zu Protonen an der Anode und die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser an der Kathode.

Im Falle der Niedertemperatur-Brennstoffzellen, deren Arbeitstemperatur ungefähr zwischen 80 und 200°C liegt, kommt als Elektrolyt häufig eine sogenannte Protonenaustauschmembran (engl. Proton Exchange

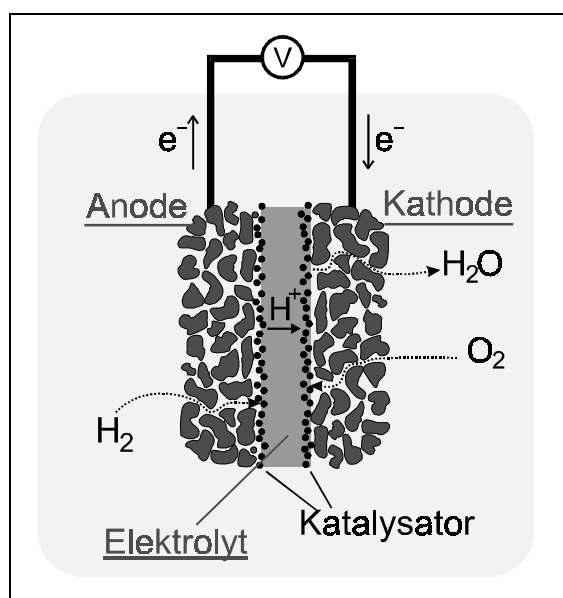


Abb. 1.1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle

Membrane, PEM) zum Einsatz. Dieses Material muß einer Reihe von Anforderungen gerecht werden, um einen zuverlässigen Betrieb der Zelle zu gewährleisten. Dazu gehören:

- ausreichende chemische, elektrochemische und mechanische Langzeitstabilität
- hohe Protonenleitfähigkeit
- geringe Permeationsrate des Brennstoffs durch die Membran
- niedriger Preis (< US\$ 35/m²)
- „ausreichend“ hohe Betriebstemperatur (s. u.)

Aktuelle Membranen und Alternativen

Die marktbeherrschenden Materialien sind derzeit das von DuPont vertriebene Nafion[®] (s. Abb. 1.2) und die ähnlich aufgebaute Dow-Membran^[2]. Es handelt sich dabei um perfluorierte Kammpolymere, die Sulfonsäuregruppen an den Enden ihrer Seitenketten tragen. Bereits im trockenen Zustand kommt es zu einer Phasenseparation zwischen dem extrem hydrophoben Polymerrückgrat und den hydrophilen Endgruppen^[3]. Im Betriebszustand sind diese Polymere mit Wasser gequollen, wodurch die sauren Endgruppen solvatisiert werden und dissoziieren. Es resultiert die in Abb. 1.2 skizzierte Morphologie^{nach[4]}, wobei die eigentliche Protonenleitung in der wäßrigen Phase stattfindet.

Der Verwendung dieser Materialien im großen Stil steht vor allem ihr hoher Preis (ca. US\$ 790/m² für Nafion und US\$ 1600/m² für Dow)^[2], aber auch die schwierige Entsorgung fluorierter Materialien entgegen. Als Alternative werden unter anderem eine Reihe sulfonierter aromatischer Polysulfone oder Polyetherketone intensiv erforscht^[2], die, mit Wasser gequollen, eine ähnliche, jedoch weniger stark ausgeprägte, Phasenseparation zeigen wie die oben beschriebenen Fluorpolymere^[5,6].

Alle diese Materialien weisen zwei weitere Nachteile auf: Um eine hohe Protonenleitfähigkeit aufrecht zu erhalten, ist die permanente Befeuchtung der Membran und damit zusätzliche Peripherie nötig. Außerdem liegt die maximale Betriebstemperatur bei Normaldruck aufgrund der unverzichtbaren wäßrigen Phase bei rund 100°C. Höhere Temperaturen sind jedoch aus einer Reihe von Gründen wünschenswert:

- Die Toleranz des Elektrokatalysators gegenüber Kohlenmonoxid nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Einsatz eines Reformers, der durch partielle Oxidation von Methanol ein Gemisch aus Wasserstoff, CO₂ und Spuren von CO erzeugt, wird dadurch die Aufbereitung des Reformats wesentlich vereinfacht.
- Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (*engl.* Direct methanol fuel cell, DMFC) müssen bei Temperaturen deutlich über 100°C (idealerweise bei etwa 130°C) betrieben werden, um

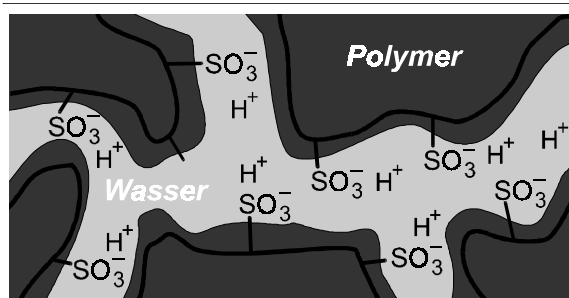
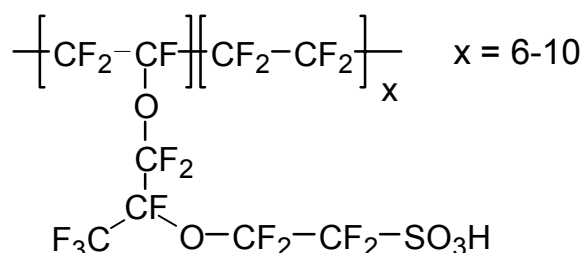


Abb. 1.2: Chemische Struktur von Nafion und schematische Darstellung der Mikrostruktur der gequollenen Membran.

eine ausreichende Aktivität des Elektrokatalysators sicherzustellen, der zugleich auch als Reformierungskatalysator wirkt.

- Je größer die Temperaturdifferenz zwischen Zelle und Umgebung ist, desto kleiner kann der zur Abwärmeabfuhr nötige Kühler gehalten werden, was eine Kosten-, Gewichts- und Platzersparnis und eine Zunahme des Gesamtwirkungsgrades mit sich bringt.

Mit den bisher vorgestellten wassergequollenen Membranen lassen sich Betriebstemperaturen oberhalb etwa 100°C wie schon erwähnt nur unter Druck realisieren, was den Einsatz aufwendiger Gebläse- oder gar Kompressorsysteme bedingen würde. Ideal wäre ein Material, das ohne die beschriebene wäßrige Phase auskäme.

Ein interessantes System stellt ein Blend aus Polybenzimidazol (PBI, Abb. 1.3) und Phosphorsäure dar^[7]. PBI ist ein kommerziell erhältliches, relativ preisgünstiges Polymer (US\$ 150–220/kg) von hoher Oxidations- und thermischer Stabilität. Im Testbetrieb in einer DMFC wurden mit dieser Membran Leitfähigkeiten von 0.01–0.04 S/cm bei 130–200°C und anodenseitiger Befeuchtung erreicht. Versuche zur Langzeitstabilität stehen jedoch noch aus, und auch der Methanol-Durchbruch durch die Membran bereitet noch Probleme. Außerdem ist eine anodenseitige Befeuchtung offenbar nötig (möglicherweise, um die Kondensation der Phosphorsäure zu vermeiden), und auch wenn der elektroosmotische Transportkoeffizient des Wassers in der Membran mit „nahezu 0“ angegeben wird, ist doch ein allmähliches Herausdiffundieren der Phosphorsäure prinzipiell möglich.

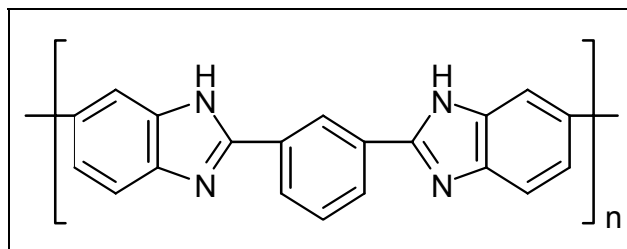


Abb. 1.3: Chemische Struktur von Polybenzimidazol

1.3 Selbstleitende Membranen

Die bisher beschriebenen Materialien bestehen aus einem sauren oder basischen Polymer, das mit einer Flüssigkeit (Wasser oder Phosphorsäure) gequollen wird, die als „Protonensolvens“ wirkt, so daß die Protonenleitung in der flüssigen Phase stattfinden kann. Um die sich daraus ergebenden Nachteile zu vermeiden, stellt sich die Frage nach Materialien, die eine ausreichende Eigenleitfähigkeit besitzen und deshalb ohne eine flüssige Phase auskommen.

Einen solchen Ansatz stellt Poly-(4-vinylimidazol-co-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) (Abb. 1.4) dar, das in verschiedenen Comonomerenverhältnissen hergestellt und untersucht wurde^[8]. Dabei wurde versucht, durch Copolymerisation einer Säure mit einer Base bewegliche Protonen in der Membran zu erzeugen. Die erzielten Leitfähigkeiten waren jedoch sehr niedrig (bis etwa 10^{-6} S/cm bei 230°C), was unter anderem auf die hohen Glastemperaturen (109–210°C) dieser Polymere zurückgeführt wurde.

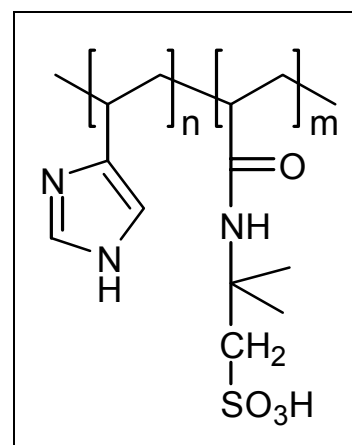


Abb. 1.4: Chemische Struktur von 4-VI-co-AMPS

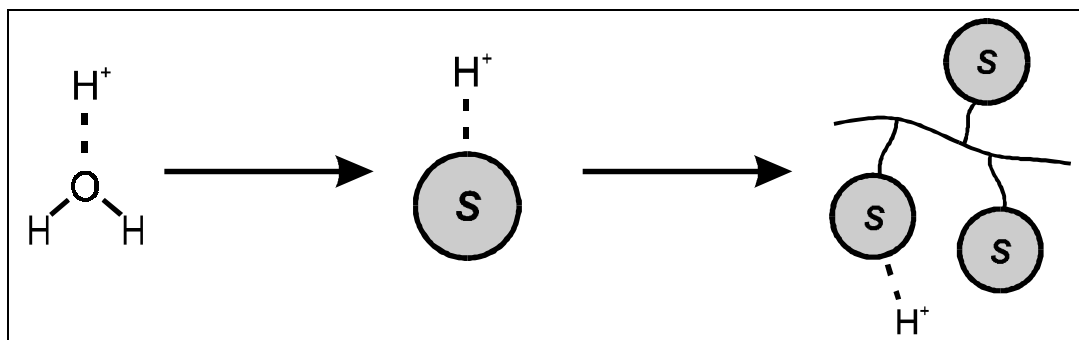


Abb. 1.5: Von Wasser zum polymergebundenen Protonensolvens (S)

Polymergebundene Protonensolventien

Ein anderer Ansatz sind die „polymergebundenen Protonensolventien“^[9]. Dabei wird versucht, ein Polymer zu entwickeln, in dem die Protonen eine Umgebung vorfinden, die der flüssigen Phase in den konventionellen Membranen nahekommt. Diese Umgebung soll jedoch nicht durch eine zweite Phase geschaffen werden, sondern eine intrinsische Eigenschaft des Polymers sein.

Gedanklich läßt sich diese Entwicklung, ausgehend von einer wäßrigen Phase, in zwei Schritte unterteilen (Abb. 1.5): Zunächst wird das Wasser durch ein anderes geeignetes

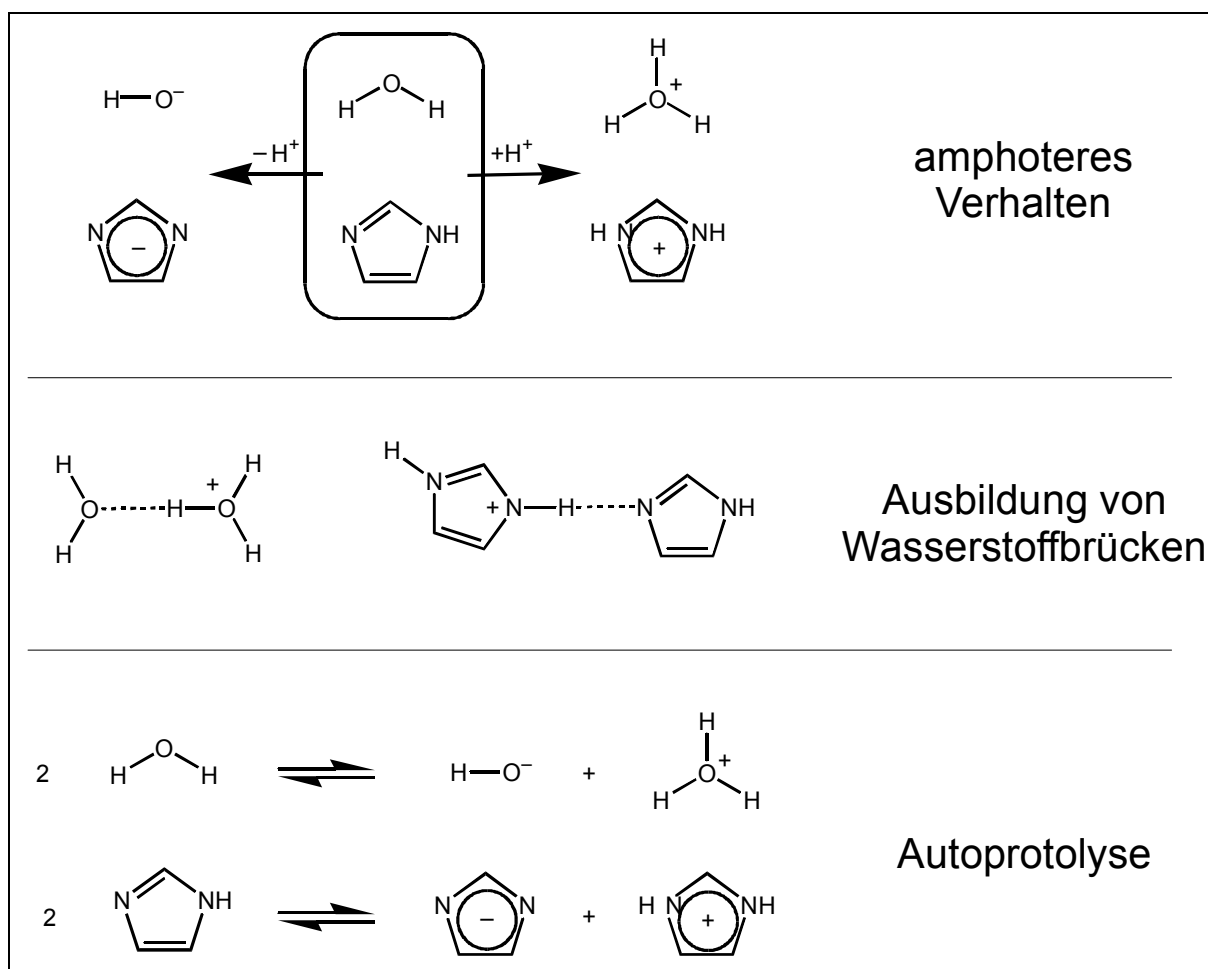


Abb. 1.6: Imidazol zeigt gegenüber Protonen ein ähnliches Verhalten wie Wasser.

Protonensolvens ersetzt. In einem zweiten Schritt wird dieses Protonensolvens kovalent an ein Polymer gebunden, wobei zumindest lokal eine möglichst hohe Beweglichkeit erhalten bleiben soll.

Geeignete Protonensolventien

Aromatische Diazole wie Imidazol, Benzimidazol oder Pyrazol zeigen gegenüber Protonen ein ähnliches Verhalten wie Wasser (Abb. 1.6): Sie gehen Wasserstoffbrückenbindungen ein und können über sie Protonen austauschen. Sie sind amphotere Moleküle, d. h. sie können als Protonendonator oder -akzeptor reagieren, und schließlich unterliegen sie zu einem gewissen Grad der Autoprotolyse. Weiterhin können sie kovalent an ein Polymer gebunden werden, und insbesondere die Imidazole zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus^[10,11].

Daß Wasser prinzipiell gegen andere Lösungsmittel austauschbar ist, wurde bereits 1998 an einer sulfonierten Polyetherketon-Membran gezeigt^[12]. Das Material wurde sowohl mit Wasser als auch mit Imidazol gequollen und seine Leitfähigkeit gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit der mit Imidazol gequollenen Membran liegt zwar bei 60°C rund eine Größenordnung unter dem Wert des mit Wasser gequollenen Materials, die bei erhöhter Temperatur und höchstem Quellungsgrad erreichten Werte (11.4 mS/cm bei 132°C und $[\text{Imidazol}]/[-\text{SO}_3\text{H}] = 6.7$) liegen aber sogar noch etwas höher als die, die für die wassergequollene Membran gefunden wurden (8.4 mS/cm bei 60°C und $[\text{Imidazol}]/[\text{H}_2\text{O}] = 10$).

Konsequenzen einer kovalenten Anbindung des Solvens

Nachdem die Eignung von Imidazol als Protonensolvens dargelegt ist, stellt sich die Frage nach den Konsequenzen einer kovalenten Anbindung an ein Polymer. Hier sind zwei Faktoren zu bedenken: Erstens wird die Beweglichkeit des Imidazols stark eingeschränkt, so daß es nur noch auf einer lokalen Skala diffundieren kann. Zweitens wird das Solvens durch die Polymerarchitektur stark verdünnt. Beide Faktoren laufen den Voraussetzungen für eine hohe Leitfähigkeit zuwider.

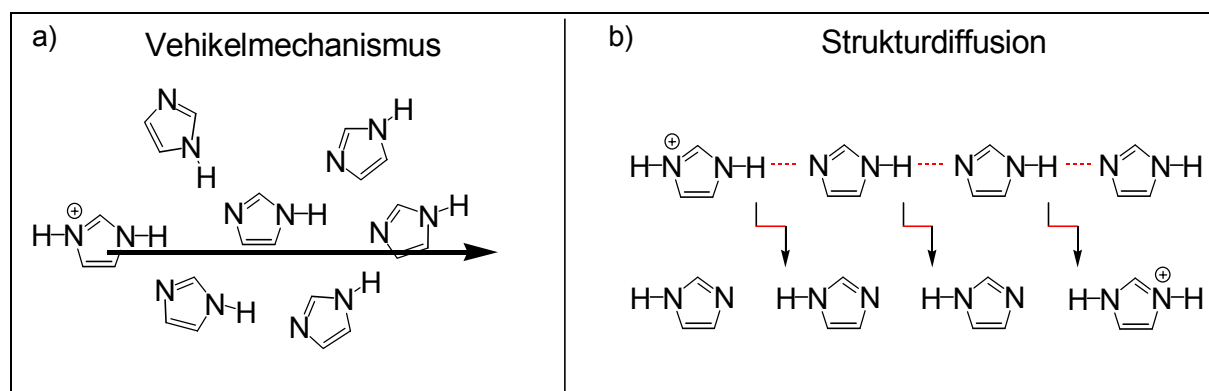


Abb. 1.7: Schematische Darstellung von Vehikel- und Strukturdiffusion

Die Einschränkung der Beweglichkeit hat noch eine weitere Konsequenz, die den Transportmechanismus betrifft: Ein Proton kann nicht mehr wie in Abb. 1.7a skizziert an ein Trägermolekül gebunden durch das Solvens diffundieren (sog. Vehikel-Mechanismus), sondern muß zwangsläufig von einem Solvensmolekül zum nächsten „weitergereicht“ werden – ein Prozeß, der als „Strukturdiffusion“ bezeichnet wird. Die scheinbare Mobilität der Protonen ist dabei deutlich größer als die tatsächlich zurückgelegte Strecke. Ein ähnlicher Mechanismus ist für Wasser seit langem als „Grotthus-Mechanismus“ bekannt^[13]. Abb. 1.7b beschreibt diesen

Mechanismus ebenfalls stark vereinfacht, allerdings besteht eine wesentliche Übereinstimmung mit für Wasser durchgeführten quantenmechanischen Simulationen^[14] darin, daß die Ladung über eine relativ lange Strecke transportiert wird, während die tatsächlichen Teilchenbewegungen nur über sehr geringe Distanzen erfolgen.

MD-Simulationen (Abb. 1.8) haben außerdem gezeigt, daß die Übertragung eines Überschussprotons von einem Imidazolmolekül zum nächsten, ähnlich wie in Wasser, ein hochgradig kooperativer Prozeß ist, während dessen sich die gesamte Umgebung der beteiligten Moleküle umordnet.

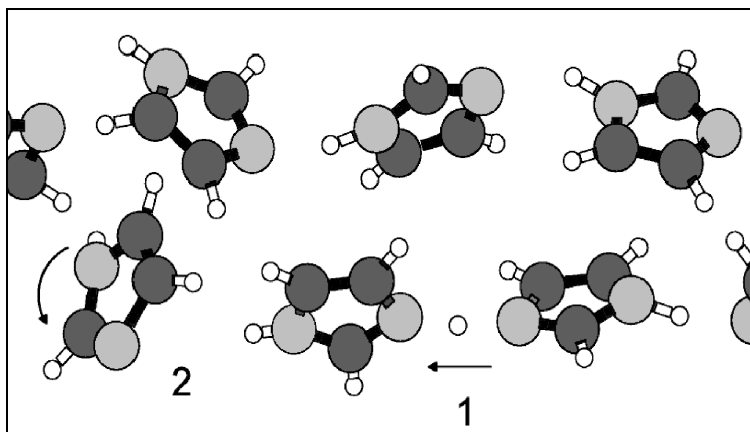


Abb. 1.8: MD-Simulation des Protonenaustausches in Imidazol. Der Protonentransfer (1) geht mit einer Umordnung der Umgebung (2) einher.^[15]

1.4 Konzept eines entsprechenden Polymers

Die eben dargestellten Überlegungen und Ergebnisse lassen eine Kammstruktur sinnvoll erscheinen, in der das Protonensolvens über einen flexiblen Spacer an die Polymerhauptkette gebunden ist (Abb. 1.9). So dürfte eine gewisse Beweglichkeit der Imidazoleinheiten zumindest auf einer lokalen Skala erhalten bleiben, und auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Heterocyclen wäre möglich. Durch Separation eines unpolaren Polymerrückgrats und der polaren, wasserstoffbrückenbildenden Imidazoleinheiten könnten sich, wie in der Zeichnung idealisiert dargestellt, Domänen ausbilden, in denen die Protonen eine lösungsmittelähnliche Umgebung vorfinden.

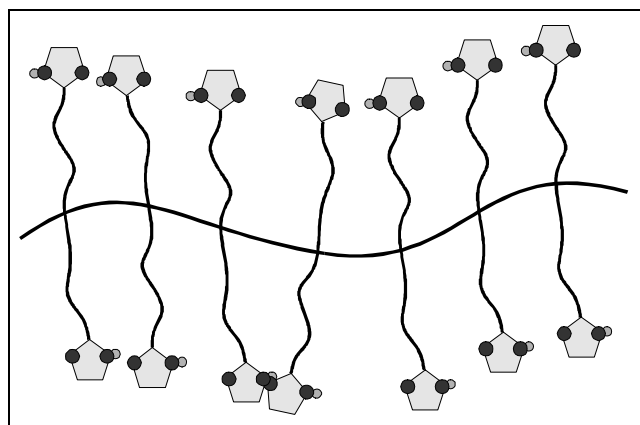


Abb. 1.9: Mögliche Architektur eines polymergebundenen Protonensolvens

Durch Dotierung mit geringen Mengen einer Säure sollten sich außerdem leichtbewegliche Protonen in diesem System erzeugen lassen. Diese *Dotierung* unterscheidet sich grundlegend vom *Quellen* der eingangs beschriebenen Polymere: Das Quellen erfolgt mit einem mehrfachen molaren Überschuß an Wasser bzw. Mineralsäure und hat die Ausbildung einer zweiten, flüssigen Phase zur Folge, in der schließlich die Protonenleitung stattfindet. Im Falle einer Dotierung liegt der Säurezusatz dagegen im Prozentbereich, und die Protonenleitung findet im Polymer selbst statt.

Was Halbleiter, keramische Ionenleiter und amphotere Lösungsmittel gemeinsam haben:

Der Begriff „Dotierung“ stammt ursprünglich aus der Halbleitertechnik, wird aber häufig auch im Zusammenhang mit keramischen Ionenleitern verwendet. Zur Beschreibung ihrer

Eigenschaften dient dabei häufig das sogenannte Bändermodell, in dem die einzelnen Bänder die erlaubten Energieniveaus der Ladungsträger darstellen. Während in unbesetzten oder vollständig besetzten Bändern keine elektronische bzw. ionische Leitfähigkeit stattfinden kann (entweder sind keine Ladungsträger vorhanden oder alle „Plätze“ bzw. Zustände sind besetzt, so daß kein Platzwechsel möglich ist), ist dies in teilweise besetzten Bändern möglich. Diesen Zustand erreicht man beispielsweise durch Zufuhr thermischer Energie, so daß einzelne Ladungsträger vom vollständig besetzten Valenzband in das zuvor unbesetzte Leitungsband übergehen, oder eben durch Dotierung, das heißt durch Einbringen von Verbindungen, die einen Überschuß oder einen Mangel an Ladungsträgern verursachen. In beiden Fällen entstehen strukturelle Defekte, die den perfekten Zustand – volles Valenz- und leeres Leitungsband – stören.

Von den genannten Bereichen abgesehen, ist das Bändermodell in der Chemie eher ungebräuchlich – insbesondere für die Beschreibung von flüssigen und/oder ungeordneten Systemen. Dennoch besteht eine Verwandtschaft zwischen den Verhältnissen in Halbleitern oder keramischen Ionenleitern und der Protonenleitung wie sie beispielsweise in Wasser oder Imidazol stattfindet^[16,17]: Liegen alle Solvensmoleküle undissoziiert vor, ist keine Ionenleitung möglich, da jeder Ladungsträger (jedes Proton) auf „seinem“ Platz sitzt und kein alternativer Aufenthaltsort zur Verfügung steht, der ohne beträchtlichen Energieaufwand erreicht werden könnte. Im Bändermodell entspricht dieser Zustand einem vollständig besetzten Valenz- und einem leeren Leitungsband. Der zuvor beschriebene Übergang von Ladungsträgern vom Valenz- in das Leitungsband entspricht der Autoprotolyse einzelner Moleküle. Nun sind freie Protonen (Ladungsträger im Leitungsband) vorhanden, die von einer basischen Stelle zur nächsten wandern können. Desgleichen können die Protonenlöcher (sie entsprechen den Ladungsträgern im Valenzband) wandern, indem sie das Proton eines benachbarten, neutralen Moleküls aufnehmen. Schließlich ist auch in diesen Systemen das Einbringen von Ladungsträgern „von außen“, d. h. durch Dotierung, möglich. Dabei kann durch Zusatz von Säure bzw. Base wahlweise ein Protonenüberschuß oder ein Protonenmangel (entsprechend Ladungsträgern im Leitungs- oder im Valenzband, d. h. einer *n*- bzw. *p*-Dotierung) erzeugt werden.

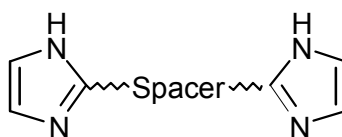
1.5 Aufgabenstellung

Da bisher nicht versucht wurde, einen Protonenleiter nach diesem Konzept zu realisieren, gibt es keine genauen Informationen über die Parameter, die die Protonenleitfähigkeit, ihren Mechanismus sowie andere Eigenschaften solcher Polymere bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Herstellung von Modellsystemen definierter Struktur und hoher Reinheit, anhand derer untersucht werden soll, welche Parameter die Protonenleitfähigkeit in imidazolhaltigen Systemen beeinflussen und nach welchem Mechanismus die Protonenleitung erfolgt. Damit gliedert sich die Arbeit wie folgt:

Probenpräparation

- Synthese eines Satzes von Modellverbindungen folgender allgemeiner Struktur:



Durch Variation des Spacers lassen sich Konzentration und lokale Mobilität der Imidazoleinheiten steuern.

- Dotierung der verschiedenen Modellverbindungen mit Säuren zur Einbringung von Überschußprotonen.

Charakterisierung der Modellsysteme

- Charakterisierung der Systeme und Sicherstellung ihrer Reinheit (insbesondere der Abwesenheit von Wasser und anderen Lösungsmitteln)
- Bestimmung der thermischen Eigenschaften mittels Wärmeflußkalorimetrie (DSC)
- Leitfähigkeitsmessungen und Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften mittels dielektrischer Spektroskopie
- Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Modellverbindungen und, soweit möglich, der Säuren bzw. Säurereste mittels PFG-NMR-Spektroskopie
- Bestimmung der Protonierungsgleichgewichte in den dotierten Systemen
- Strukturbestimmung der Modellverbindungen mittels Röntgenbeugung

Auswertung

- Einfluß von Struktur und Länge des Spacers sowie von Säurestärke und Dotierungsgrad auf die Leitfähigkeit, den Leitmechanismus und sonstige Eigenschaften
- Interpretation der Ergebnisse in Hinblick auf mögliche Polymerstrukturen

2 Synthese

2.1 Synthesevarianten

Alle untersuchten Modellverbindungen haben die allgemeine Struktur **1** und lassen sich durch Williamson-Veretherung von zwei Imidazolbausteinen mit einer Spacereinheit herstellen (Abb. 2.1). Dabei kann entweder ein entsprechendes Hydroxymethylimidazol den mit Fluchtgruppen versehenen Spacer nucleophil angreifen (Variante a), oder das Imidazolderivat trägt die Fluchtgruppe, und ein α,ω -„Spacer-Diol“ greift dort nucleophil an (Variante b).

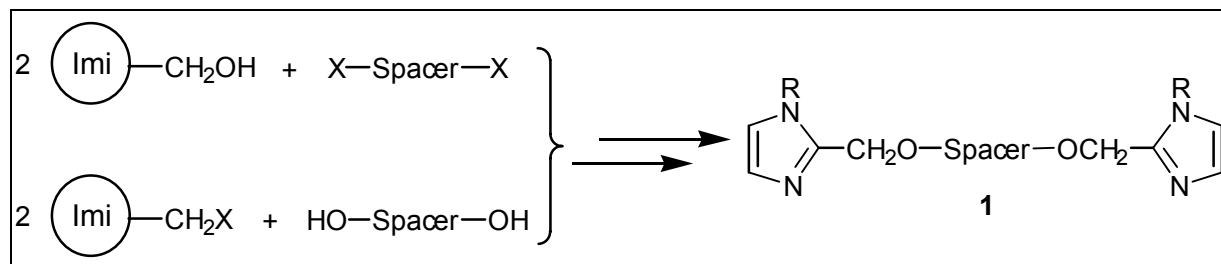
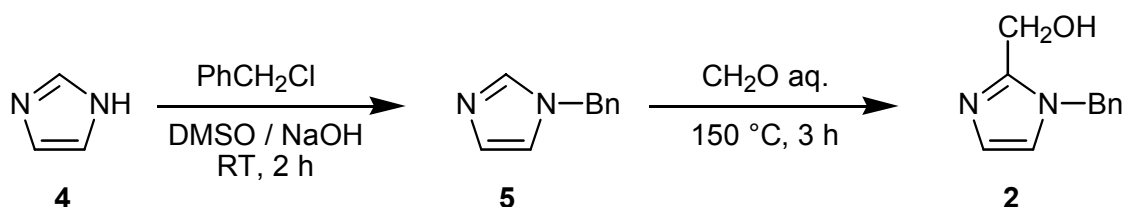


Abb. 2.1: Synthesevarianten der Modellverbindungen (X = Fluchtgruppe)

Mit (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**) bzw. 1-Benzyl-2-(chloromethyl)-imidazol-Hydrochlorid (**3**) als Imidazolbausteine und den entsprechenden α,ω -Ditosylaten bzw. α,ω -Diolen als Spacerkomponente sind die Edukte für beide Varianten kommerziell erhältlich oder synthetisch zugänglich.^{a)}

2.2 Synthesen nach Variante a)

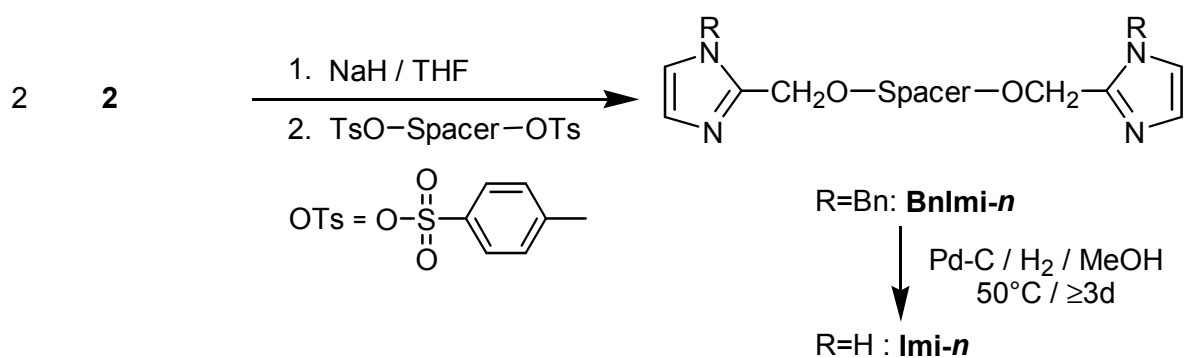
Die Modelle **Imi-*n***^{b)} ($n = 2, 3, 5, C2, C3, CF$) wurden nach Variante a) hergestellt. Dazu wurde Imidazol (**4**) zunächst durch Umsetzung mit Benzylchlorid geschützt. Erhitzen des resultierenden 1-Benzylimidazols (**5**) mit wässriger Formaldehydlösung führte zu Baustein **2**.



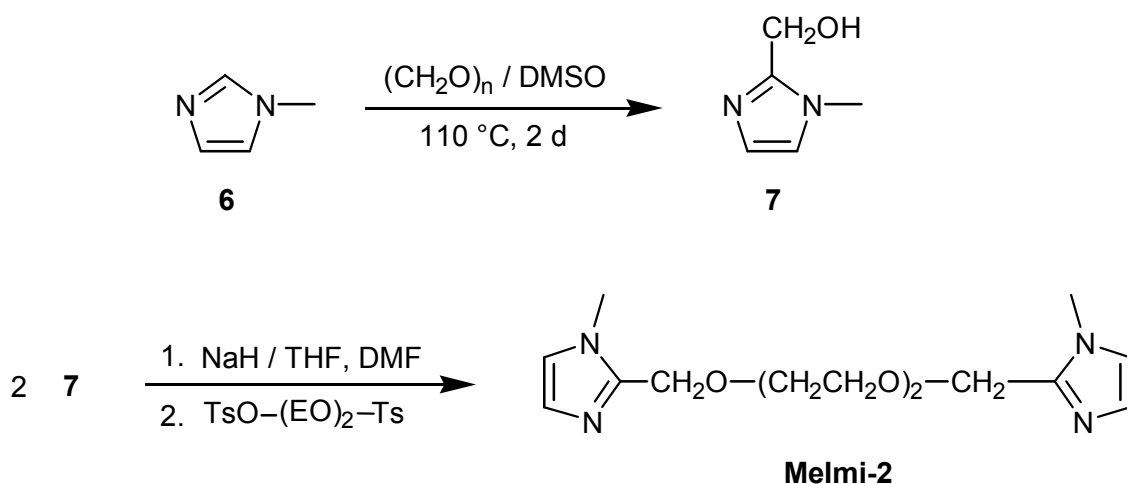
Durch Veretherung von **2** mit einer Reihe von α,ω -Ditosylaten wurden die oben genannten Modelle zunächst in geschützter Form (**BnImi-*n***) erhalten, aus denen schließlich durch hydrogenolytische Debenzylierung die eigentlichen Modellverbindungen **Imi-*n*** freigesetzt wurden.

^{a)} Die zur Synthese verwendete Literatur ist im experimentellen Teil angegeben.

^{b)} Eine tabellarische Übersicht über alle Modellverbindungen befindet sich am Ende dieses Kapitels.

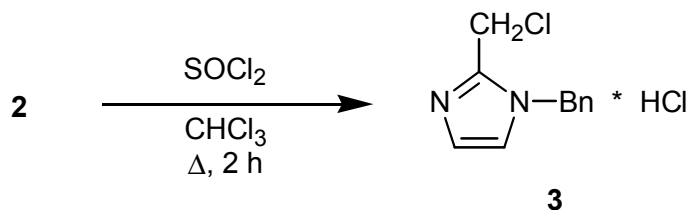


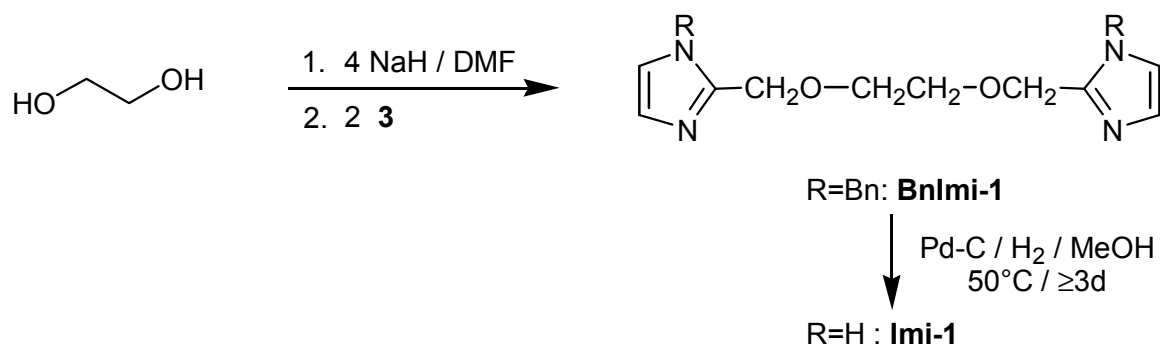
Zu Vergleichszwecken wurde ferner eine methylierte Verbindung **MeImi-2** hergestellt. Dabei wurde von 1-Methylimidazol (**6**) ausgegangen, das ähnlich wie **5** hydroxymethyliert (**7**) und verethert wurde:



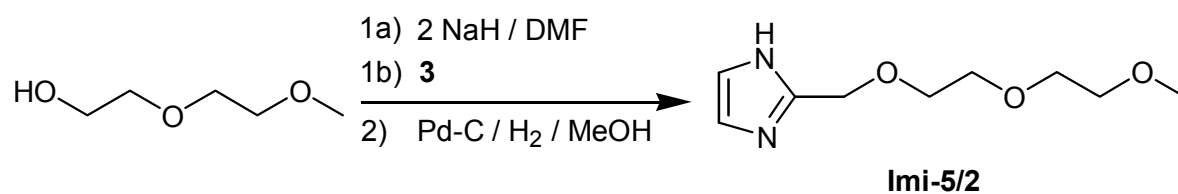
2.3 Synthesen nach Variante b)

Eine analoge Umsetzung von **2** mit Ethylenglycoldi-*p*-tosylat zu **Imi-1** schlug fehl, jedoch gelang die Synthese nach Variante b). Dazu wurde **2** durch Erhitzen mit Thionylchlorid in das korrespondierende Chlorid in Form des Hydrochlorides **3** umgewandelt (das freie Chlorid erwies sich als nicht stabil), das mit Ethylenglycol verethert und anschließend debenzyliert wurde:

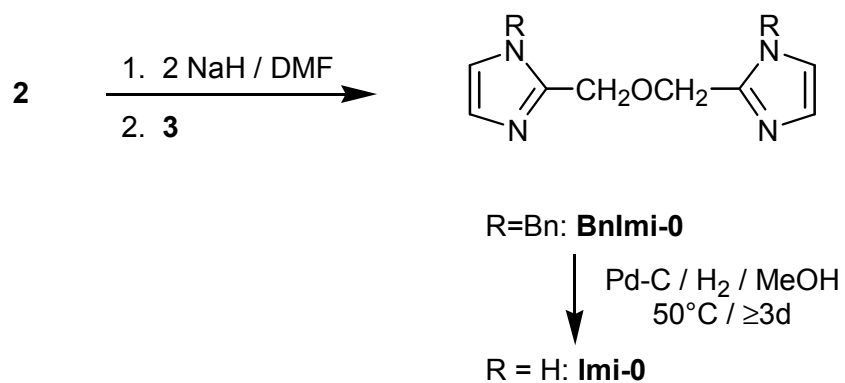




Auf die gleiche Weise ließ sich **Imi-5/2** aus **3** und dem entsprechenden Alkoholat erhalten:



Die Imidazolkomponenten **2** und **3** wurden auch miteinander umgesetzt, was zu einem weiteren Vertreter dieser Modellfamilie (**Imi-0**) führte:



Bezeichnungen aller synthetisierten Modellverbindungen

n	R = Bn	R = H	
0	<i>Bnlmi-0</i>	<i>lmi-0</i>	
1	<i>Bnlmi-1</i>	<i>lmi-1</i>	
2	<i>Bnlmi-2</i>	<i>lmi-2</i>	
3	<i>Bnlmi-3</i>	<i>lmi-3</i>	
5	<i>Bnlmi-5</i>	<i>lmi-5</i>	
5	<i>Bnlmi-C2</i>^{*)}	<i>lmi-C2</i>^{*)}	
8	<i>Bnlmi-C3</i>^{*)}	<i>lmi-C3</i>^{*)}	
–	<i>Bnlmi-CF</i>	<i>lmi-CF</i>	
–	<i>Bnlmi-5/2</i>	<i>lmi-5/2</i>	
–	<u>R=Me:</u> <i>Melmi-2</i>		

^{*)} Diese Verbindungen sind zur besseren Vergleichbarkeit nicht nach der Anzahl der Methylengruppen benannt, sondern nach der Anzahl der Ethylenoxideinheiten des gleich langen Oligoethylenoxidspacers (**lmi-C2** entspricht **lmi-2**; **lmi-C3** entspricht **lmi-3**)

2.4 Reinigung und Dotierung der Modellverbindungen

Die Verbindungen **Imi-2**, **-3**, **-5**, **-5/2** und **MeImi-2** wurden chromatographisch gereinigt und an Aluminiumoxid getrocknet. Die übrigen Verbindungen wurden durch mehrfache Kristallisation aus Acetonitril oder Methanol gereinigt. Die Reinheit der hergestellten Verbindungen wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse sichergestellt. Die Handhabung aller Modellverbindungen erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox.

Die Definition des im folgenden verwendeten Dotierungsgrades DG ist durch *Gl. 2.1* gegeben. *Imi* bezeichnet dabei die einzelnen Imidazolengruppen und nicht etwa die dimeren Moleküle (für einen Dotierungsgrad von 10 % werden also beispielsweise 1 mmol des Imidazoldimeren mit 0.2 mmol Säure versetzt). Im Falle einer vollständigen Dissoziation der Säure (siehe hierzu auch Kapitel 8) entspricht dieses Verhältnis dem Molenbruch der protonierten Imidazoleinheiten.

$$DG = \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{Imi}}} \cdot 100\% \approx \frac{[\text{ImiH}^+]}{[\text{ImiH}^+] + [\text{Imi}]} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die reine Modellverbindung wurde in einem Probengläschen vorgelegt und mit der berechneten Menge Säure versetzt. Das verschlossene Gläschen wurde im Kugelrohrföfen auf 70 bis 80°C (im Fall von **Imi-C2** auf 100 bis 120°C) erhitzt und die erhaltene klare Schmelze einige Stunden durchmischt.

3 Thermische Eigenschaften

3.1 Thermische Stabilität

Die thermogravimetrische Analyse (Abb. 3.1) von **Imi-3** zeigt einen Gewichtsverlust ab etwa 190°C (unter Stickstoff, 10°C/min). Tatsächlich ist die Verbindung jedoch nur bis etwa 120°C über mehrere Stunden stabil. Bei höheren Temperaturen setzt eine langsame Zersetzung ein, die im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.2) nachgewiesen werden kann: Es treten Signale auf, die nur von Zersetzungsprodukten der Modellverbindung stammen können. Ursache für die recht niedrige Zersetzungstemperatur muß die allylether-ähnliche Struktur Imidazol-CH₂-O sein, denn sowohl längerkettige 2-Alkylimidazole als auch die verschiedenen Spacer sind auch bei deutlich höheren Temperaturen stabil.

Da alle Modelle eine solche Allylether-Einheit besitzen, wurden sämtliche Messungen nur bis 120°C durchgeführt. Ausnahmen waren einige DSC-Messungen, während derer die Proben kurzzeitig (wenige Minuten) höheren Temperaturen ausgesetzt waren. Die Stabilität der säure-dotierten Materialien unter den angewandten Meßbedingungen wurde ebenfalls mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sichergestellt.

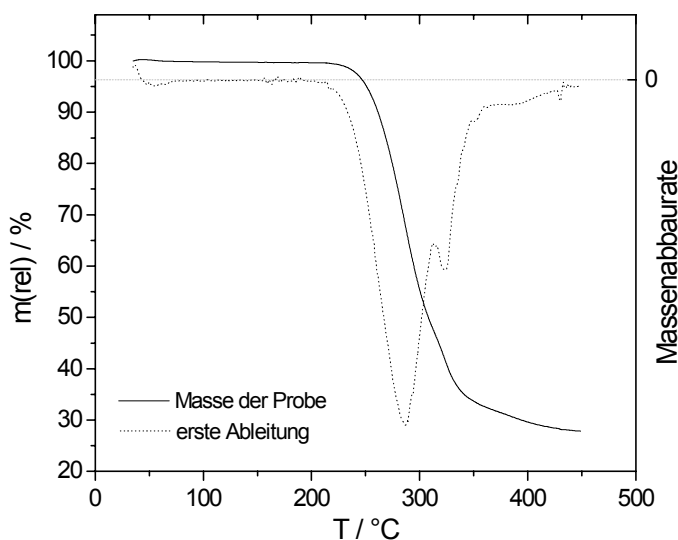


Abb. 3.1: Thermogravimetrische Analyse von **Imi-3**

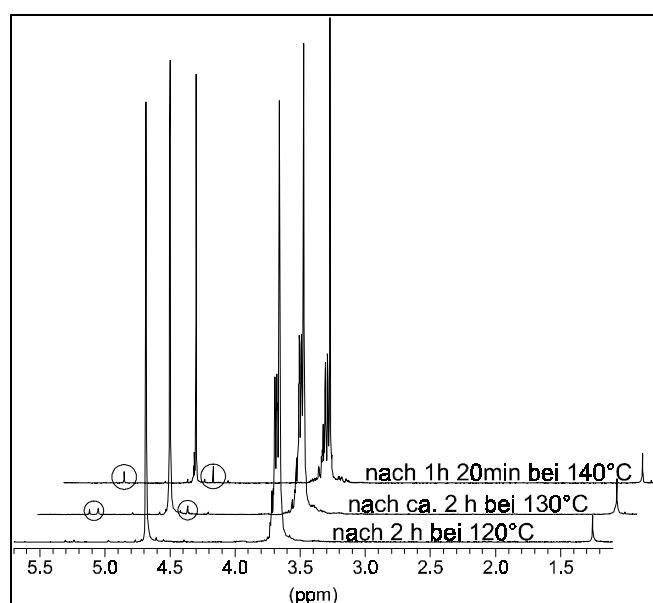


Abb. 3.2: NMR-spektroskopische Detektion der beginnenden Zersetzung von **Imi-3**

3.2 Wärmeflußkalorimetrie

3.2.1 Einführung

Die Wärmeflußkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) erlaubt die Detektion von Vorgängen, die mit einer Änderung des Phasenzustandes und damit der Wärmekapazität verknüpft sind. Dazu gehören insbesondere Phasenübergänge erster und höherer Ordnung, aber auch chemische Prozesse wie Zersetzungsreaktionen. Ferner ist bei entsprechender Eichung die absolute Messung von Wärmekapazitäten möglich. Die Temperatur der zu vermessenden Probe sowie einer Referenz wird bei dieser Methode nach einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm erhöht oder erniedrigt, wobei die Referenz im untersuchten Temperaturbereich keinem der genannten Prozesse unterliegen darf. Dabei wird

die Differenz der Wärmeströme in die Probe und in die Referenz gemessen. Solange sich die thermischen Eigenschaften der Probe nicht ändern, weist dieser Wert lediglich eine gewisse temperaturabhängige Drift auf. Das Auftreten der genannten Prozesse führt dagegen zu einer zusätzlichen Wärmeaufnahme oder -abgabe, woraus sich die entsprechenden Übergangstemperaturen und Umwandlungswärmen ermitteln lassen.^[18]

Auf diese Weise wurden die Schmelztemperatur T_m , die Schmelzenthalpie ΔH_m sowie die Glasübergangstemperatur T_g und die mit dem Glasübergang verbundene Änderung der Wärmekapazität Δc_p ermittelt. In der graphischen Darstellung (Abb. 3.3) wird der Wärmefluss üblicherweise gegen die Referenztemperatur aufgetragen, die bei konstanter Heizrate im Gegensatz zur Proben­temperatur eine zur Meßzeit proportionale Größe ist. In dieser Darstellung ist die Fläche unter einem Signal proportional zur Umwandlungswärme, allerdings stimmen die Abszissen der Extrempunkte nicht exakt mit den jeweiligen Umwandlungstemperaturen der Proben (Tabelle 3.1) überein. Diese Werte werden anhand von Geräte- und Eichkonstanten aus der beschriebenen Wärmeflusskurve ermittelt.

3.2.2 Die reinen Modellsubstanzen

Abhängig von Länge und Struktur des Spacers lassen sich die Modelle in zwei Gruppen einteilen: Modelle mit einem Ethylenoxid-Spacer, der zwei oder mehr EO-Einheiten besitzt, kristallisieren langsam (innerhalb von Stunden oder Tagen) oder gar nicht. Sie lassen sich gut unterkühlen und zeigen dann einen Glasübergang. Die übrigen Verbindungen kristallisieren spontan beim Einengen oder Abkühlen ihrer Lösungen und lassen sich nur schlecht unterkühlen.

Die Verbindungen **Imi-2**, **-3** und **-5** besitzen nahezu identische Schmelzpunkte von etwa 70°C. Werden sie unterkühlt, zeigen sie einen Glasübergang, der mit zunehmender Spacerlänge zu tieferen Temperaturen verschoben wird und sich dem Wert für reines Polyethylenoxid (−65°C)^[19] annähert. Bei den in Abb. 3.3 gezeigten Kurven handelt es sich um die erste Heizkurve (10°C/min) der in Substanz kristallisierten Verbindungen. Die anschließende Kühlkurve (ebenfalls 10°C/min) ist nicht dargestellt. Kurve 2 ist die zweite Heizkurve der unterkühlten Verbindung.

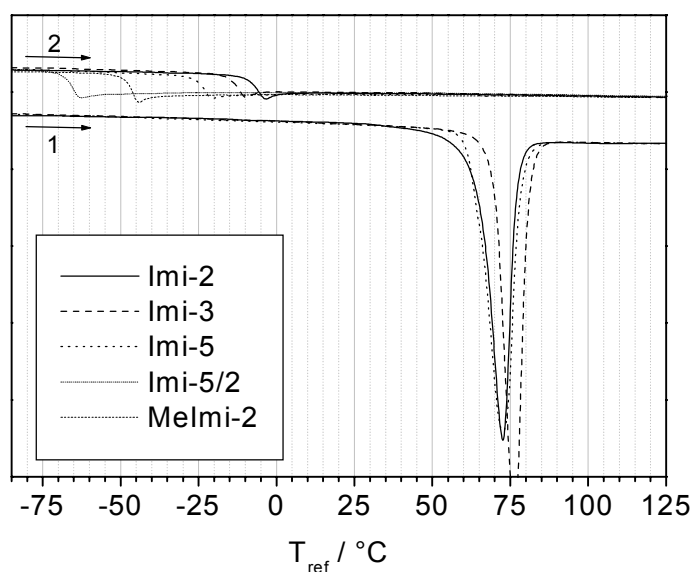


Abb. 3.3: DSC-Kurven der glasbildenden Modelle

Der jeweilige Glasübergang läßt sich den Segmentbewegungen der EO-Kette zuordnen, die durch die polaren Endgruppen gehemmt werden. Die Abnahme von T_g bei zunehmender Kettenlänge erklärt sich durch den abnehmenden Einfluß dieser Endgruppen auf die Bewegung der Kette bzw. einzelner Segmente.

Wird die NH-Funktion methyliert, sinkt T_g deutlich von −8°C für **Imi-2** auf −48°C für **Melmi-2** ab. Die methylierten Imidazoleinheiten bewirken aber aufgrund ihrer Polarität immer noch eine gewisse Hemmung der Kettenbeweglichkeit. Dies zeigt deutlich die

bewegungshemmende Wirkung der Imidazolendgruppen, die über Wasserstoffbrücken koordiniert vorliegen, bzw. die Aufhebung dieser Wirkung durch Methylierung.

Imi-5/2 unterscheidet sich deutlich von seinem Dimer **Imi-5**: Die Substanz ließ sich nicht kontrolliert kristallisieren (auch nicht durch langsames Erwärmen von -50°C auf Raumtemperatur bei $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Allerdings kam es während der dielektrischen Messungen während der Heizphase wiederholt zu einem Einbruch der Leitfähigkeit, der auf die Kristallisation der unterkühlten Schmelze zurückzuführen sein dürfte (Abb. 3.4). Der Schmelzpunkt läßt sich damit zu -10 bis -20°C abschätzen. Die Glastemperatur liegt bei -67°C und entspricht damit dem Wert von Polyethylenglycol. Die zur Kettensegmentbewegung nötige thermische Energie wird also im Vergleich zu PEO weder durch den „Ballast“ an *einem* ihrer Enden noch durch intermolekulare Wechselwirkungen mit anderen Imidazoleinheiten erhöht.

Verkürzt man den Spacer auf eine EO-Einheit (**Imi-1**), ändern sich die Eigenschaften gegenüber der Serie **Imi-2**, **-3** und **-5** drastisch: Der Schmelzpunkt steigt sprunghaft auf 153°C an und liegt damit deutlich über der Zersetzungstemperatur, so daß eine aussagekräftige Untersuchung der Schmelze nicht möglich ist. Ein Glasübergang beim Abkühlen ist nicht beobachtbar. **Imi-0** schmilzt erst oberhalb von etwa 180 – 190°C unter sichtbarer Verfärbung.

Reduziert man die Anzahl der Sauerstoffatome im Spacer bei gleichbleibender Länge, so zieht das eine drastische Erhöhung des Schmelzpunktes nach sich, wie der Vergleich von **Imi-2** mit **Imi-C2** sowie **Imi-3** mit **Imi-C3** zeigt:

Der Schmelzpunkt steigt um rund 40 bzw. 50°C an. **Imi-C2** konnte unterkühlt werden, wobei allerdings eine teilweise Kristallisation auftrat. T_g lag in diesem Fall bei -5°C .

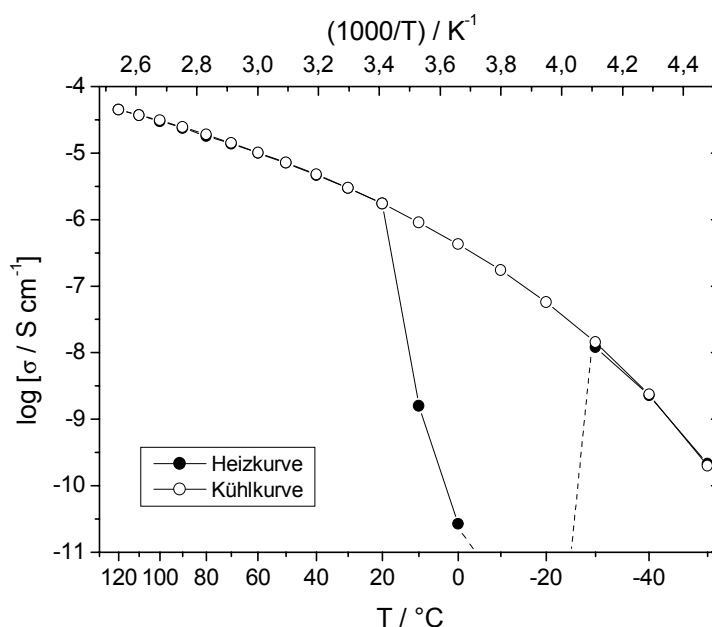


Abb. 3.4: Kristallisation des unterkühlten Imi-5/2 während der Leitfähigkeitsmessungen

	$T_g / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
Imi-0	–	–	$>180^{\text{a}}$	–	–
Imi-1	–	–	153^{a}	–	–
Imi-2	-8	$0,73$	70	96	26
Imi-3	-14	$0,76$	72	103	32
Imi-5	-24	$0,77$	68	112	45
Imi-5/2	-67	$0,96$	$-10/-20^{\text{b}}$	–	–
Imi-C2	-5^{b}	$0,55$	111	145	38
Imi-C3	–	–	120	145	44
Imi-CF	-1	$0,26$	134	(54)	–
Me-Imi-2	-48	$0,91$	–	–	–

a) Zersetzung b) s. Text

Tabelle 3.1: Kalorimetrische Daten der reinen Modellverbindungen

3.2.3 Säuredotierte Materialien

Dotierung mit Trifluormethansulfonsäure:

Zur Durchführung der Dotierung und Definition des Dotierungsgrades siehe Kapitel 2.4. Die Änderung der Glasstemperaturen bei einer Dotierung mit bis zu 16 % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ pro Imidazol-einheit ist für **Imi-2** und **-3** sehr niedrig ($\leq 1.5^\circ\text{C}$) und liegt im Bereich des Meßfehlers (Abb. 3.5). Der Einfluß der Endgruppen auf die Kette ändert sich also durch zusätzliche ionische Wechselwirkungen zwischen Imidazoliumkation und Triflatanion offenbar nur in sehr geringem Maße.

Bei **Imi-5** und **Imi-5/2** steigt T_g mit zunehmendem Dotierungsgrad kontinuierlich an (abgesehen von einer leichten anfänglichen Abnahme bei **Imi-5**). Die Hemmung der Segmentbewegungen durch zusätzliche ionische Wechselwirkungen ist also in den Systemen mit niedrigerer Imidazolkonzentration ausgeprägter.

Bei **Imi-C2** sinkt die Glasstemperatur durch die Dotierung deutlich. Die Ursachen hierfür können allerdings experimenteller Natur sein: Bei der verwendeten Kühlrate von $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ trat im reinen und zu 5% dotierten Material eine partielle Kristallisation auf, so daß die ermittelten Glasstemperaturen mit Vorsicht zu interpretieren sind.

Eine *Kristallisation* der Proben mit EO-Spacer wird durch die Dotierung unterdrückt. Dotiertes **Imi-C2** kristallisiert uneinheitlich: Der Schmelzpeak spaltet auf und verschiebt sich mit zunehmendem Säurezusatz zu tieferen Temperaturen. Dotierte Proben der übrigen Verbindungen wurden aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte nicht systematisch untersucht.

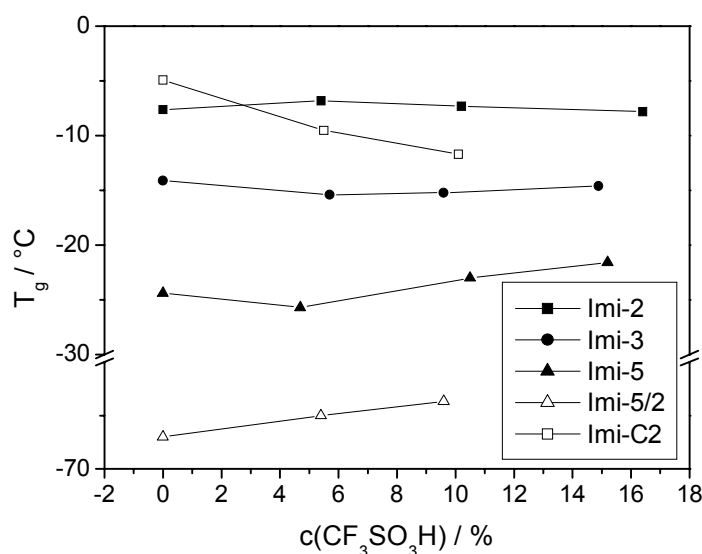


Abb. 3.5: Änderung der Glasstemperaturen bei Dotierung für Trifluormethansulfonsäure

Dotierung mit den übrigen Säuren:

Die übrigen starken, einprotonigen Säuren (Methansulfon- und Trifluoressigsäure) unterscheiden sich in ihrer Wirkung auf die Glasstemperatur nicht nennenswert von Trifluormethansulfonsäure (vgl. Tabelle 3.2). Dotierung mit Phosphorsäure hingegen führt zu einem deutlichen Anstieg von T_g .

Modell	Dotierungsgrad	T_g / °C	Modell	Dotierungsgrad	T_g / °C
Imi-2	5,4 % TfOH	-7	Imi-5	4,7 % TfOH	-26
	10,2 % TfOH	-7		10,5 % TfOH	-23
	16,4 % TfOH	-8		15,2 % TfOH	-22
	5,0 % PS	-2		5,3 % PS	-23
	10,5 % PS	2		10,5 % PS	-18
	16,6 % PS	3		14,9 % PS	-17
Imi-3	5,7 % TfOH	-15		5,3 % MesOH	-25
	9,6 % TfOH	-15		11,2 % MesOH	-25
	14,9 % TfOH	-15		4,8 % TFA	-26
	5,9 % PS	-11		9,9 % TFA	-26
	9,0 % PS	-12		5,0 % AcOH	-27
	19,6 % PS	-5	10,1 % AcOH	-28	
Imi-C2	5,5 % TfOH	-10	Imi-5/2	5,4 % TfOH	-65
	10,1 % TfOH	-12		9,6 % TfOH	-64

Tabelle 3.2: Glastemperaturen der dotierten Modelle (Abkürzungen siehe Anhang, zur Definition des Dotierungsgrades siehe Kapitel 2.4)

4 Leitfähigkeit und molekulare Diffusion – Methoden

Ionische Leitfähigkeit und Diffusion sind eng miteinander verwandt: Die Leitfähigkeit bezieht sich auf den Ladungstransport innerhalb eines Materials, der Diffusionskoeffizient auf den Stofftransport. Anders als bei der elektronischen Leitfähigkeit ist der Ladungstransport in Ionenleitern mit der Wanderung von Atomen oder Molekülen verknüpft. Mit entsprechenden Methoden ist es möglich, Ladungs- und Stofftransport separat zu beobachten. Da insbesondere der Vergleich dieser beiden Datensätze wichtige Informationen über den Mechanismus des Ladungstransports liefert, werden diese parallel dargestellt und diskutiert. Die verwendeten Methoden, dielektrische Spektroskopie und Gradienten-Kernresonanzspektroskopie (*engl.* Pulsed field gradient nuclear magnetic resonance, PFG-NMR), sollen zunächst beschrieben werden.

4.1 Leitfähigkeitsmessungen mittels dielektrischer Spektroskopie^[20]

4.1.1 Ein einfaches Modell

Bei dieser Methode wird die Probe zwischen zwei inerten Elektroden platziert, so daß man einen Plattenkondensator erhält, in dem das zu untersuchende Material als Dielektrikum dient. Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt nun zum einen eine Wanderung eventuell vorhandener Ionen in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode (dieser Prozeß ist mit einem ohmschen Widerstand R verknüpft), zum anderen bewirkt es eine (sehr schnelle) Deformation der Elektronenwolke der Atome und eine (vergleichsweise langsame) Ausrichtung der Moleküle bzw. Molekülsegmente entsprechend ihrer Polarität. Die beiden letztgenannten Prozesse bezeichnet man als Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation. Sie führen zu einer Abschwächung des elektrischen Feldes E im Kondensator und damit im Vergleich zu einem „leeren“ Kondensator zu einer Kapazitätssteigerung um einen Faktor ϵ_r , der als (relative) dielektrische Konstante bezeichnet wird. Diese molekulare Reorientierung ist außerdem mit einer Energiedissipation verbunden, die ebenfalls einen ohmschen Widerstandsbeitrag liefert.

Auf dieser Vorstellung beruht das einfachste Ersatzschaltbild für eine Probe: die Kombination eines ohmschen Widerstandes R mit einem Kondensator (Abb. 4.1). Da nach dieser Vorstellung beide Prozesse (Ionenwanderung und Polarisierung) unabhängig voneinander als Reaktion auf ein äußeres Feld auftreten, sind Widerstand und Kondensator parallelgeschaltet.

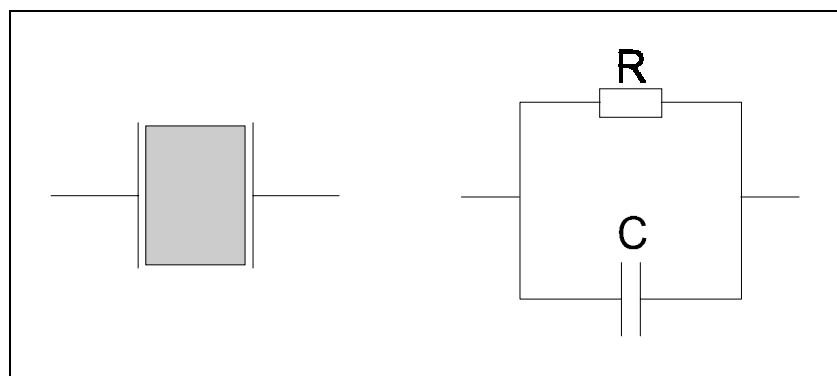


Abb. 4.1: Probengeometrie im Plattenkondensator (links) und ein einfaches Ersatzschaltbild (rechts)

Das Grundprinzip der dielektrischen Spektroskopie ist recht einfach: An die Probe wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t)=U_0 \cdot \sin(\omega t)$ angelegt und die Amplitude I_0 sowie die Phasenverschiebung θ des resultierenden Stroms $I(t)=I_0 \cdot \sin(\omega t + \theta)$ gemessen. Da sowohl Widerstand als auch Kondensator durch jeweils eine Gerätekonstante, nämlich R bzw. C , vollständig beschrieben sind, genügen die beiden Meßgrößen I_0 bzw. U_0/I_0 und θ für eine vollständige Beschreibung des elektrischen Verhaltens der Probe (sofern ihr Verhalten diesem Ersatzschaltbild entspricht).

4.1.2 Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz

Für die mathematische Behandlung von Wechselstromschaltungen werden die betreffenden Größen üblicherweise komplex formuliert. Die allgemeinen Ausdrücke für Spannung und Strom lauten dann

$$U(t) = U_0 \exp(i(\omega t + \varphi_U)) \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$I(t) = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi_I)) \quad \text{Gl. 4.2}$$

und die komplexe Impedanz ergibt sich bei linearem Verhalten der Probe zu

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} e^{i\theta} \quad \text{mit } \theta = \varphi_U - \varphi_I \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die Impedanz ist damit zeitlich invariant, jedoch sind sowohl Real- als auch Imaginärteil Funktionen der Frequenz, wie sich im Folgenden zeigen wird.

Die Impedanz des Ersatzschaltbildes (Abb. 4.1) läßt sich wie folgt berechnen: Für parallelgeschaltete Impedanzen gilt:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{Gl. 4.4}$$

so daß man für die beschriebene Schaltung nach Einsetzen von

$$Z_R = R \quad \text{und} \quad Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gl. 4.5 und Gl. 4.6}$$

folgenden Ausdruck erhält:

$$Z = \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Real- und Imaginärteil ergeben sich also zu:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{und} \quad Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}, \quad \text{Gl. 4.8 und Gl. 4.9}$$

weshalb bei der graphischen Darstellung der komplexen Impedanz (sog. Cole-Cole-Plot) üblicherweise $-Z''$ als Ordinate aufgetragen wird.

In Abb. 4.3 ist ein solcher Graph skizziert. Um dieses Verhalten zu verstehen, ist es nützlich, die Grenzfälle für $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ zu betrachten: Z' strebt gegen 0 (für $\omega \rightarrow \infty$) bzw. R (für $\omega \rightarrow 0$), Z'' wird in beiden Fällen 0. Damit ergeben sich die Nullstellen des halbkreisförmigen Graphen zu $(0|0)$ und $(R|0)$. Für diesen idealisierten Fall ließe sich aus der zweiten Nullstelle die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} ermitteln, wobei dieser Meßpunkt einer direkten Gleichstrommessung entspräche.

In einer Meßzelle mit zwei blockierenden Elektroden liefert jedoch die Elektrodenpolarisation einen weiteren Beitrag zur Impedanz: Es kommt zum periodischen Auf- und Abbau einer Doppelschicht. Im Ersatzschaltbild läßt sich dieser Effekt durch zwei zusätzliche Kapazitäten darstellen, die mit der Probe in Reihe geschaltet sind (Abb. 4.2).

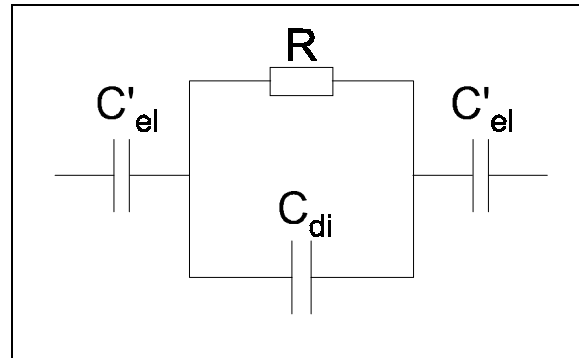


Abb. 4.2: Ersatzschaltbild unter Einbeziehung der Elektrodenkapazitäten

In Serie geschaltete Impedanzen verhalten sich additiv, es gilt also:

$$Z_{total} = Z_{Probe} + 2Z_{Elektrode} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Faßt man die beiden Elektrodenkapazitäten C'_{el} zu C_{el} zusammen,

$$2Z_{Elektrode} = \frac{1}{i\omega C_{el}} \quad \text{Gl. 4.11}$$

und setzt (Gl. 4.7) und (Gl. 4.11) in (Gl. 4.10) ein, erhält man für die Kapazität des gesamten Aufbaus (C_{di} = Kapazität des Kondensators mit der Probe als Dielektrikum):

$$Z_{total} = \frac{R}{1 + (\omega RC_{di})^2} - i \left[\frac{\omega R^2 C_{di}}{1 + (\omega RC_{di})^2} + \frac{1}{\omega C_{el}} \right] \quad \text{Gl. 4.12}$$

Da $C_{Elektrode} \gg C_{Probe}$, ist die Elektrodenkapazität bei höheren Frequenzen vernachlässigbar, so daß der Halbkreis praktisch unverändert bleibt. Bei niedrigeren Frequenzen fällt dieser Beitrag jedoch immer stärker ins Gewicht, während die Probe sich zunehmend wie ein ohmscher Widerstand verhält. Bei noch geringeren Frequenzen wird das Verhalten einzig von der Elektrodenkapazität bestimmt. Folglich kommt es zur Ausbildung einer Geraden, die bei idealem Verhalten von Elektroden und Elektrolyt parallel zur Z'' -Achse liegt (Abb. 4.3). In der Realität kommt es jedoch zu mehr oder minder starken Abweichungen aufgrund nicht-idealer Elektroden und anderer Faktoren. Auch die zweite Nullstelle ($0|R$) wird oft nicht erreicht (Abb. 4.4). Der Gleichstromwiderstand läßt sich in diesem Fall durch Extrapolation

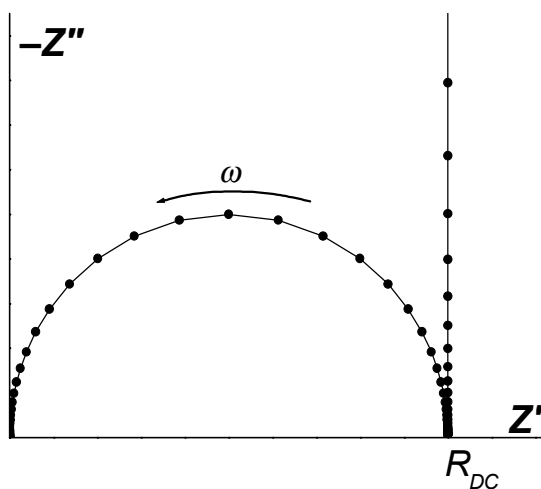


Abb. 4.3: Cole-Cole-Plot einer idealen Probe, entsprechend Abb. 4.2

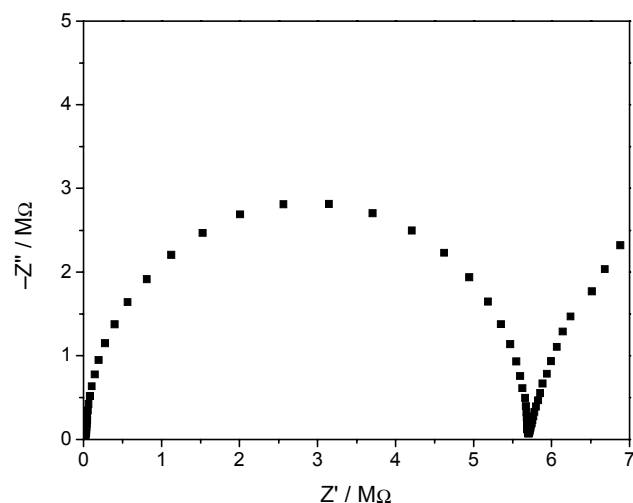


Abb. 4.4: Cole-Cole-Plot der komplexen Impedanz von **Imi-5/2** bei 0°C

auf die Grundlinie ermitteln. Durch Bildung des Kehrwertes und Berücksichtigung der Probengeometrie erhält man schließlich die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} .

4.1.3 Extrapolation der Gleichstromleitfähigkeit aus der Wechselstromleitfähigkeit

Ein bequemerer Weg zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit führt über die Wechselstromleitfähigkeit σ' , die in Abb. 4.5 exemplarisch für eine Reihe von Temperaturen dargestellt ist. Qualitativ läßt sich jede Kurve in drei Bereiche unterteilen: Das Plateau im mittleren Frequenzbereich entspricht der Gleichstromleitfähigkeit, d. h. der Plateauwert kann auf $\omega = 0$ extrapoliert werden, so daß man σ_{DC} erhält. Der Abfall von σ' zu niedrigeren Frequenzen ist auf die zunehmende Elektrodenpolarisation zurückzuführen. Der Anstieg zu höheren Frequenzen kommt durch Relaxationen zustande, die einen zunehmenden Beitrag zu σ' leisten.

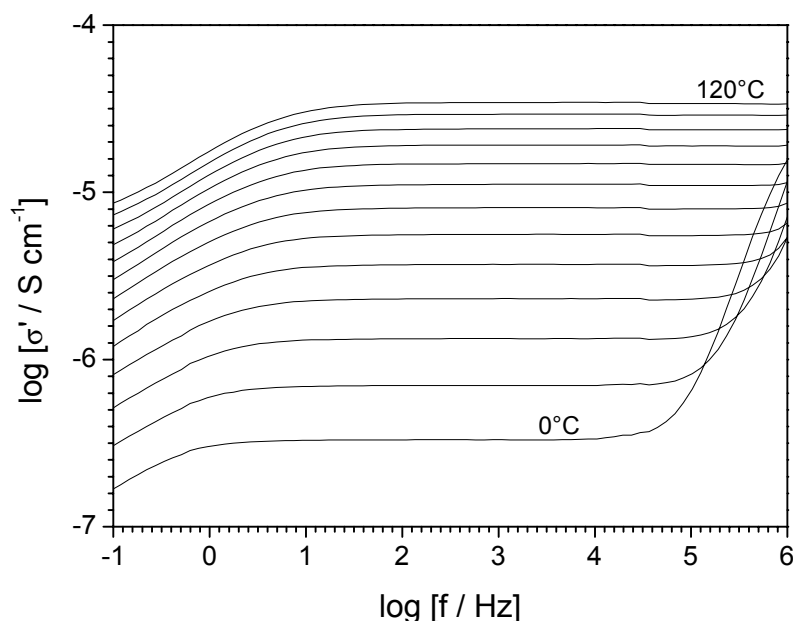


Abb. 4.5: Wechselstromleitfähigkeit von **Imi-5/2** zwischen 120 und 0°C bei Temperaturschritten von -10°C

Diese Darstellung sagt noch nichts über die Herkunft von σ' oder über die Zulässigkeit der Extrapolation aus. Dieser Nachweis und einige grundlegende physikalische Zusammenhänge sind Inhalt des folgenden Abschnitts.

4.1.4 Auswertung der komplexen dielektrischen Konstante^[21]

Im Abschnitt 4.1.2 wurde die komplexe Impedanz eingeführt. Die kapazitiven Eigenschaften der Probe gehen in den Imaginärteil dieser Größe ein. Alternativ kann die Probe zunächst als idealer Kondensator betrachtet werden, dessen charakteristische Größe die (reale) Dielektrizitätskonstante ϵ_r ist. Die dissipativen Prozesse, nämlich die einleitend genannte Ionenwanderung und die Relaxationsverluste, bilden nun deren Imaginärteil. Entsprechend wird die Dielektrizitätskonstante als komplexe Größe gemäß

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{Gl. 4.13}$$

formuliert, wobei ϵ' mit ϵ_r identisch ist und ϵ'' den dielektrischen Verlust widerspiegelt. Der Realteil der dielektrischen Konstante steht also mit dem Imaginärteil der Impedanz in

Beziehung und umgekehrt, wie auch das Auftreten von i in der Beziehung zwischen Z und ε^* (Gl. 4.14) verdeutlicht:

$$Z = i\omega C_0 \varepsilon^* \quad \text{Gl. 4.14}$$

Die Kapazität C_0 eines leeren Plattenkondensators ist definitionsgemäß

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad \text{Gl. 4.15}$$

wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums, A die Elektrodenfläche und d der -abstand ist. Für die gefüllte Meßzelle ergibt sich die komplexe Kapazität zu

$$C^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* \frac{A}{d} = \varepsilon^* C_0 \quad \text{Gl. 4.16}$$

Als Reaktion auf eine angelegte, sinusförmige Spannung $U(t) = U_0 \cdot \exp(i\omega t)$ fließt ein Strom $I(t)$ mit

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d[C^* U(t)]}{dt}, \quad \text{Gl. 4.17}$$

der sich durch Einsetzen von (Gl. 4.13) und (Gl. 4.16) zu folgendem Ausdruck ergibt:

$$I(t) = (i\omega \varepsilon' + \omega \varepsilon'') C_0 U(t) \quad \text{Gl. 4.18}$$

Im vorigen Abschnitt wurde die Impedanz dieses Kondensators hergeleitet (Gl. 4.7), so daß sich für $I(t)$ ein weiterer Ausdruck ergibt:

$$I(t) = \frac{U(t)}{Z} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) U(t) \quad \text{Gl. 4.19}$$

Durch Gleichsetzen von (Gl. 4.18) und (Gl. 4.19) erhält man schließlich Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{\omega R C_0} \quad \text{Gl. 4.20} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Der Imaginärteil enthält wie erwähnt zwei Anteile, die der Leitfähigkeit bzw. Relaxationsprozessen zuzuordnen sind. Diese Anteile lassen sich durch zwei parallele Widerstände (R_0 bzw. R_{rel}) darstellen, von denen nur R_{rel} frequenzabhängig ist. ε'' läßt sich damit aufspalten zu:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_0 + \varepsilon''_{rel} = \frac{1}{R_0 \omega C_0} + \frac{1}{R_{rel} \omega C_0}. \quad \text{Gl. 4.22}$$

Der Kehrwert von R_0 ist nun die absolute Gleichstromleitfähigkeit, und durch Einsetzen von (Gl. 4.15) für C_0 erhält man schließlich die schon erwähnte spezifische Leitfähigkeit σ' :

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_0 + \varepsilon''_{rel} = \frac{\sigma'}{\omega \varepsilon_0} + \frac{1}{R_{rel} \omega C_0} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Auflösen nach σ' ergibt:

$$\sigma' = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0}{R_{rel} C_0} \quad \text{Gl. 4.24}$$

Für Frequenzen weit unterhalb des Relaxationsmaximums ist der zweite Summand vernachlässigbar, und der erste Summand ist eine Konstante, da ϵ'' in diesem Frequenzbereich proportional zu ω^{-1} ist. σ' nimmt dann also einen konstanten Wert an, der auf dem Gleichstromwiderstand der Probe beruht und der eben dem im letzten Abschnitt vorgestellten Plateau entspricht (vgl. Abb. 4.5). Die Extrapolation dieses Plateaus über die Flanke der Elektrodenpolarisation hinaus auf $\omega \rightarrow 0$ und die Interpretation des Ordinatenabschnitts als σ_{DC} sind also zulässig.

Trägt auch ϵ''_{rel} wesentlich zur Leitfähigkeit bei, steigt σ' steigt mit zunehmender Frequenz an, wie es im vorigen Abschnitt bereits qualitativ erklärt wurde.

4.1.5 Meßzelle

Die Messungen wurden in einer selbst konstruierten Meßzelle (Abb. 4.6) durchgeführt. Dazu wurde ein U-Profil aus Teflon angefertigt, in dessen Enden zwei Aussparungen zur Aufnahme und Positionierung der Elektroden eingefräst waren. Diese Einheit wurde durch eine handelsübliche UV-Küvette zusammengehalten. Das Probenvolumen betrug $4.5 \times 4.8 \times 5.0 \text{ mm}^3$.

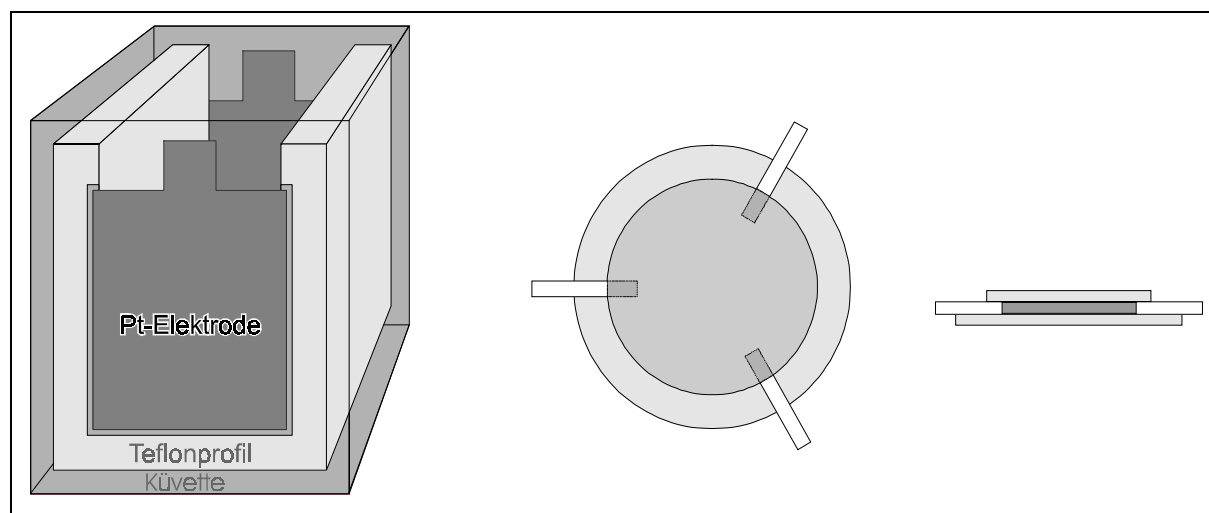


Abb. 4.6: Alternative Probengeometrien: Meßzelle (links) und Spacer-Variante in Drauf- und Seitenansicht (mitte bzw. rechts)

Eine gängige Alternative wäre gewesen, das Material zwischen zwei Elektroden von typischerweise 5 mm Durchmesser aufzutragen, die von Teflonspacern auf einem Abstand von 0.1 mm gehalten werden.

Gegen die Spacer-Variante sprachen folgende Gründe:

- Mit dieser Geometrie gelang es nicht, für eine bestimmte Temperatur reproduzierbare Leitfähigkeiten zu erhalten. Als Ursache wurde ein instabiler Aufbau des Kondensators angenommen. Die Schwankungen könnten aber auch durch Kristallisation der Probe verursacht worden sein.
- Der Elektrodenabstand ist in der Meßzelle 50 mal größer als im Spacer-Aufbau. Eine Vergrößerung des Elektrodenabstand erhöht den (absoluten) ohmschen Widerstand der Probe und verringert ihre Kapazität, wodurch der Strom, der durch den Meßaufbau fließt, um eben diesen Faktor verringert wird. Auf diese Weise läßt sich der mit den verwendeten Geräten zugängliche Meßbereich erweitern.

- Der Elektrodenabstand kann nicht durch Schwankungen im Anpreßdruck verfälscht werden, wie es im Spacer-Aufbau der Fall ist, wo noch dazu kleine absolute Fehler im Abstand einen großen relativen Fehler nach sich ziehen.
- Die Randeffekte werden vermindert: Es entsteht kein Wulst aus Probenmaterial um die Kondensatorplatten herum; die Probe besitzt – von der Wölbung der Oberseite abgesehen – eine definierte, quaderförmige Geometrie.
- Die Präparation von Proben mit niedriger Viskosität vereinfacht sich.

4.2 Empirische Beschreibung und theoretische Betrachtung von Transportprozessen^[22]

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen wie der Ionenleitung läßt sich häufig eine der folgenden Gleichungen heranziehen:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 4.25} \quad \text{„Arrhenius-Gleichung“}$$

$$\sigma = A_T \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{Gl. 4.26} \quad \text{„Vogel-Tamman-Fulcher-Gleichung“}$$

In der **Arrhenius-Gleichung** stellt σ_0 die Grenzleitfähigkeit für $T \rightarrow \infty$ dar, und E_a ist die Aktivierungsbarriere, an deren Überwindung der betreffende Prozeß geknüpft ist. Ein Arrhenius-Verhalten deutet also auf einen thermisch aktivierten Prozeß hin. Eine Teilchenwanderung (wie Diffusion oder Ionenleitung) kann dabei als Hüpfprozeß veranschaulicht werden, bei dem das wandernde Teilchen von einem Energieminimum über eine Barriere der Höhe E_a zum nächsten Minimum springt.

Ein **VTF-Verhalten** deutet darauf hin, daß der betreffende Prozeß an die kooperative Bewegung von molekularen Kettensegmenten gebunden ist. Gl. 4.26 ist eine empirisch gefundene Beziehung, und entsprechend sind die anzupassenden Parameter (A_T , B und T_0) vorerst ohne Bezug zu einer theoretischen Betrachtung. Daß dennoch ein Zusammenhang mit einer Modellvorstellung besteht, soll später noch gezeigt werden, und auch auf die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors A_T wird noch eingegangen werden.

Zunächst sei noch erwähnt, daß es ursprünglich die Viskosität war, die mit einer VTF-Gleichung (Gl. 4.27) beschrieben wurde.

$$\eta = A'_T \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{Gl. 4.27}$$

Obwohl ein solches Verhalten oft als VTF-Verhalten bezeichnet wird^[22, 23a-c], verwenden lediglich Tamman^[24] und Fulcher^[25] diese Gleichung, nicht jedoch Vogel^[26]. Alle Gleichungen haben allerdings einen Exponentialterm und eine Temperatur, für die η gegen ∞ strebt, gemeinsam.

Über die Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. 4.28) und die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 4.29) läßt sich ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Leitfähigkeit herstellen.

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta} \quad \text{und} \quad \sigma_i = \frac{c_i q_i^2}{kT} D_i \quad \text{Gl. 4.28} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 4.29}$$

D_i ist dabei der Diffusionskoeffizient einer Spezies i , r_i ist ihr hydrodynamischer Radius, c_i ihre Konzentration und q_i ihre Ladung. Die gesamte auf Diffusion zurückzuführende Leitfähigkeit σ einer Lösung setzt sich für eine ideale Lösung additiv aus den Beiträgen der einzelnen Spezies zusammen.

Obwohl Gl. 4.28 streng genommen nur für die Diffusion ungeladener Kugeln in einem idealen Medium gültig ist, folgen häufig auch die Diffusion geladener Teilchen und die Leitfähigkeit einer VTF-Gleichung. Zu beachten ist, daß sich aus dem beschriebenen Zusammenhang keine Auszeichnung einer der Funktionen (η , σ oder D) ergibt, von der aus die übrigen „hergeleitet“ würden, sondern daß es sich bei den entsprechenden VTF-Funktionen um gleichwertige empirische Befunde handelt.

Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors

Für die Vorfaktoren in Gl. 4.26 bzw. Gl. 4.27 wird oft eine Temperaturabhängigkeit von $A_T \sim T^{-1/2}$ bzw. $A'_T \sim T^{1/2}$ angegeben^[22, 23a-c]. Aus experimentellen Daten läßt sich ein solcher Zusammenhang kaum belegen, denn die durch eine typische Leitfähigkeitsmessung erhaltenen Werte lassen sich durch eine allgemeine Gleichung

$$\sigma = AT^{-n} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad \text{Gl. 4.30}$$

für jeden willkürlich gewählten Exponenten n mit $0 \leq n \leq 1$ praktisch gleich gut beschreiben. Damit gleichbedeutend ist, daß sich eine Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors nicht, wie in [23b] dargestellt, dadurch nachweisen läßt, daß die Auftragung von $\ln(\sigma T^{1/2})$ gegen $1/(T-T_0)$ eine Gerade ergibt. Die Annahme einer solchen Abhängigkeit folgt vielmehr aus theoretischen Ansätzen, die das beobachtete Temperaturverhalten ausgehend von einem geeigneten Modell herleiten.

4.2.1 Das freie Volumen und der Bezug zum VTF-Verhalten

Ein amorphes Material, sei es als Schmelze oder Glas, kann man sich als Anhäufung nicht periodisch gepackter Moleküle, oder, im Fall von Polymeren: verknäulter Ketten, vorstellen^[27]. Das spezifische Volumen V dieses Materials läßt sich in das van der Waals-Volumen V_0 der einzelnen Moleküle und das sogenannte freie Volumen V_f unterteilen, das den aufgrund der schlechten Packung vorhandenen unbesetzten Stellen entspricht. Es gilt also:

$$V = V_0 + V_f \quad \text{Gl. 4.31}$$

V_0 ist dabei eine Funktion der Temperatur und nimmt aufgrund thermisch angeregter Molekülschwingungen mit steigender Temperatur zu, egal ob die Probe als Glas oder geschmolzen vorliegt. Oberhalb einer gewissen Temperatur, der Glastemperatur T_g , ist die thermische Energie groß genug, daß sich einzelne Kettensegmente von ihrer aktuellen Position auf unbesetzte Plätze verlagern können: Das Material geht vom Glas in den viskoelastischen Zustand oder in eine Schmelze über. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung wird die molekulare Beweglichkeit immer heftiger, und entsprechend nimmt nun auch das freie Volumen mit steigender Temperatur zu. Mit diesem Modell deckt sich die Beobachtung, daß die Geschwindigkeit sämtlicher Transportprozesse stark abnimmt, wenn die Probe von der Schmelze in den Glaszustand übergeht – vorausgesetzt, der jeweilige Prozeß steht überhaupt mit der Bewegung von Teilchen mit endlichem Volumen in Zusammenhang.

In der Praxis wird der Zustand, daß V_f Null wird, nicht erreicht, weil sich die molekulare Bewegung bereits beim Erreichen der Glasemperatur soweit verlangsamt, daß es im experimentell zugänglichen Zeitfenster zu keiner weiteren Kontraktion des freien Volumens mehr kommt (ein alternatives Bild besagt, daß beim Erreichen von T_g ein bestimmtes kritisches freies Volumen unterschritten wird und die molekulare Dynamik einfriert). Somit wird im Glaszustand ein gewisses freies Volumen konserviert, und entsprechend stellt Abb. 4.7 für $T < T_g$ einen Nichtgleichgewichtszustand dar. Bei Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann jedoch durch Extrapolation eine Temperatur T_0 ermittelt werden, bei der das freie Volumen bei kontinuierlicher Kontraktion Null würde. Für viele glasbildende Systeme gilt $T_g - T_0 \approx 50$ K.

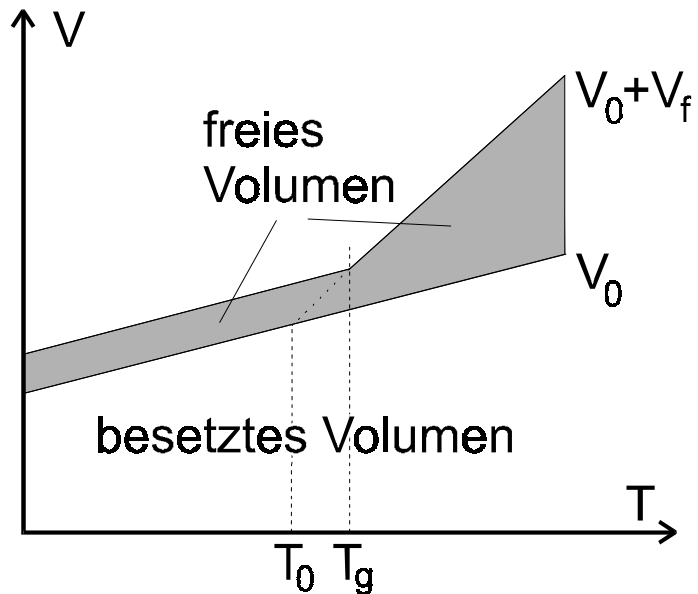


Abb. 4.7: Freies und besetztes Volumen in amorphen Materialien

Nach diesem Bild besitzen also unterschiedliche Materialien bei gleicher reduzierter Temperatur ($T - T_0$) das gleiche freie Volumen (vergleichbare thermische Ausdehnungskoeffizienten vorausgesetzt). Damit besitzen auch eventuell in diesen Systemen gelöste Teilchen näherungsweise die gleiche Beweglichkeit. Durch Auftragung von experimentellen Daten gegen die reduzierte Temperatur ($T - T_0$) läßt sich also der Einfluß des freien Volumens auf diese Daten eliminieren.

Arbeiten hierzu:

Doolittle^[28] fand für „ausreichend hohe Temperaturen“ empirisch einen Zusammenhang zwischen der Viskosität flüssiger Kohlenwasserstoffe und dem freien Volumen:

$$\eta = A \exp\left(B \frac{V_0}{V_f}\right), \quad \text{Gl. 4.32}$$

wobei B eine dimensionslose Konstante ist und ungefähr 1 beträgt. Die Viskosität ist also mit dem Verhältnis zwischen freiem und besetzten Volumen über eine Exponentialfunktion verknüpft.

Cohen und Turnbull^[29] leiteten eine ähnliche Gesetzmäßigkeit (Gl. 4.33) für den Diffusionskoeffizienten her,

$$D = g a^* u \exp\left(-\gamma \frac{V^*}{V_f}\right) \quad \text{Gl. 4.33}$$

wobei sie die Diffusion als Folge der ständigen Umverteilung des freien Volumens betrachteten. Der Vorfaktor setzt sich aus einem geometrischen Faktor g , dem ungefähren molekularen Durchmesser a^* und der thermischen Energie u zusammen, wobei für letztere $u \sim T^{1/2}$ gilt, was die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors der VTF-Gleichungen für σ , D , und η (Gl. 4.26 und Gl. 4.27) begründet. γ ist ein Korrekturfaktor, der die Überlappung der

freien Volumina der einzelnen Moleküle beschreibt, und V^* ist das kritische freie Volumen, das ein Molekül(segment) für einen Diffusionsprozeß benötigt. Um Gl. 4.33 in eine Funktion der Temperatur zu überführen, bestimmten Cohen und Turnbull das freie Volumen gemäß Gl. 4.34,

$$V_f = V_0 \left(\exp \left(\int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right) - 1 \right) \quad \text{Gl. 4.34}$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient ist^{a)}, und T_0 die Temperatur darstellt, bei der V_f Null wird. Ersetzt man $\alpha(T)$ und V_0 durch die für das Intervall $[T_0, T]$ gültigen Mittelwerte α und V_m , vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$V_f = \alpha V_m (T - T_0), \quad \text{Gl. 4.35}$$

und durch Einsetzen in Gl. 4.33 erhält man den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten gemäß

$$D = ga^* u \exp \left(-\gamma \frac{V^*}{\alpha V_m (T - T_0)} \right). \quad \text{Gl. 4.36}$$

Cohen und Turnbull können also über die Betrachtung der molekularen Fluktuationen den von Doolittle beobachteten Zusammenhang zwischen Viskosität (bzw. Diffusion) und freiem Volumen (Gl. 4.32) erklären und die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors ableiten (Gl. 4.33). Der entscheidende Einfluß der Temperatur (im Exponentialterm von Gl. 4.36) folgt hingegen nicht aus der theoretischen Behandlung, sondern ist eine inhärente Eigenschaft des freie-Volumen-Modells (Gl. 4.35).

Durch Einsetzen in die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 4.29) erhält man für die Leitfähigkeit die Anfangs beschriebene VTF-Form (Gl. 4.26) mit

$$A_T = cq^2 ga^* \frac{u}{kT} \quad (A_T \sim T^{-1/2}) \quad \text{Gl. 4.37}$$

$$B = \gamma \frac{V^*}{\alpha V_m} \quad \text{Gl. 4.38}$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von A_T werden zur Datenanalyse die folgenden Gleichungen mit temperaturkonstanten Parametern A verwendet.

$$\sigma = \frac{A_\sigma}{\sqrt{T}} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right) \quad \text{Gl. 4.39} \quad \text{mit } A_\sigma = \frac{cq^2}{k} ga^* \cdot \frac{u}{\sqrt{T}}$$

$$D = A_D \sqrt{T} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right) \quad \text{Gl. 4.40} \quad \text{mit } A_D = ga^* \cdot \frac{u}{\sqrt{T}}$$

Thermische Aktivierung vs. viskoses Fließen

Während ein Arrhenius-Verhalten meist für starre Systeme beobachtet wird, in denen die Überwindung einer Energiebarriere durch ein (nahezu) ortskonstantes Potentialfeld und eine

^{a)} Cohen und Turnbull gehen davon aus, daß V_0 temperaturkonstant ist. Für ein temperaturabhängiges V_0 , wie es Abb. 4.7 entspricht, wäre die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des gesamten und des besetzten Volumens, $\Delta\alpha$, einzusetzen.

Energieverteilung der sich bewegenden Teilchen bestimmt ist, betrachten Ansätze wie der von Cohen und Turnbull Prozesse wie Fließen, Diffusion oder Ionenleitung als Folge der kontinuierlichen Umordnung des freien Volumens, wobei die Bewegung eines Teilchens in einen sich auftuenden Hohlraum nicht mit der Überwindung einer Energiebarriere verknüpft ist.

4.2.2 Mathematische und physikalische Bedeutung der Parameter A , B und T_0

Der Vorfaktor A ist mathematisch betrachtet ein Skalierungsfaktor in Richtung der Ordinate. In der logarithmischen Darstellung bewirkt dieser Parameter eine Verschiebung, wie sich aus der VTF-Gleichung $\log \sigma = \log A - \frac{1}{2} \log T - 0.43 B / (T - T_0)$ leicht entnehmen läßt. Physikalisch beschreibt A den Einfluß der geometrischen Verhältnisse und der thermischen Molekularbewegung auf die Diffusion. Im Falle der Leitfähigkeit beinhaltet er außerdem die Ladungsträgerdichte c bei idealer (oder zumindest konzentrationsunabhängiger) Beweglichkeit (ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration führt folglich zu einer Nichtlinearität zwischen von A und c) und ihre Ladung q .

T_0 ist die Temperatur, für die das freie Volumen Null wird. Entsprechend streben dann σ und D gegen 0 und η gegen ∞ . In der Praxis wird dieser Zustand nicht erreicht, da V_f beim Abkühlen irgendwann den kritischen Wert V^* unterschreitet und die molekulare Dynamik einfriert, wodurch ein gewisser Anteil an freiem Volumen konserviert wird (vgl. Abb. 4.7).

Der Kurvenverlauf wird in der Nähe von T_0 vom Exponentialterm dominiert, und in der logarithmischen Darstellung ist T_0 der Wert, für den $\log \sigma$ bzw. $\log D$ gegen $-\infty$ divergiert. Bei höheren Temperaturen sind genau genommen sowohl der Exponentialterm als auch der temperaturabhängige Vorfaktor zu berücksichtigen. Nur für einen temperaturkonstanten Vorfaktor entspräche eine Änderung von T_0 einer einfachen Verschiebung der Kurve entlang der Temperatur-Achse. Für einen typischen Datensatz ist der Einfluß eines temperaturabhängigen Vorfaktors jedoch auch bei höheren Temperaturen marginal, wie Abb. 4.8 zeigt. Es sind zwei Funktionen σ_1 und σ_2 mit $A = 1$, $B = 1000$ und $T_0 = 200$ bzw. 400 dargestellt, wobei die T -Achsen um 200 gegeneinander verschoben sind, so daß beide T_0 zur Deckung kommen. Außerdem wurde σ_2 um den Faktor $(400/200)^{1/2}$ korrigiert, was in der logarithmischen Darstellung zu einer Verschiebung entlang der Ordinate führt, so daß σ_1 und σ_2 für $T \rightarrow T_0$ zusammenfallen. Man erkennt, daß beide Kurven für $T_0 \leq T \leq T_0 + 200$, also $T_1 \leq 400$ und $T_2 \leq 600$, praktisch identisch sind und selbst bei noch höheren Temperaturen die Abweichungen sehr gering sind.

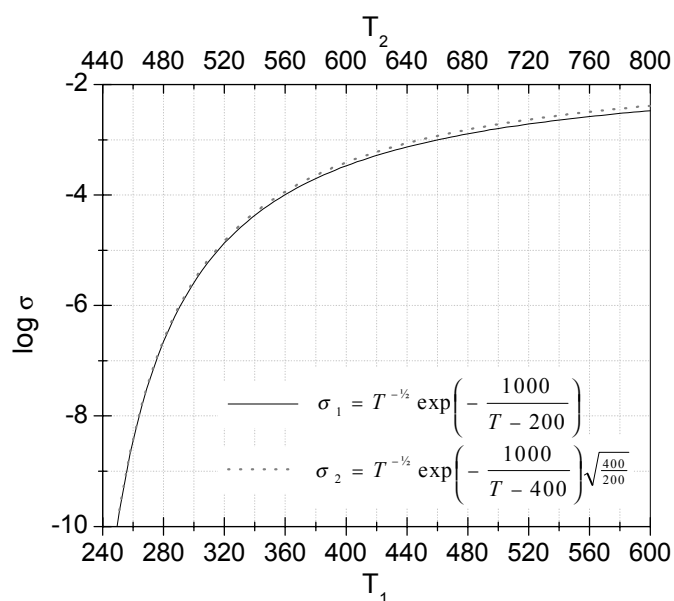


Abb. 4.8: Beeinflussung des Kurvenverlauf durch den temperaturabhängigen Vorfaktor bei unterschiedlichen Werten für T_0 .

Der Einfluß von T_0 entspricht also auch bei temperaturabhängigem Vorfaktor praktisch einer Verschiebung entlang der Temperaturachse. Für eine Gleichung wie Gl. 4.36 bedeutet das,

daß D (und analog η und σ) in diesem Temperaturbereich praktisch ausschließlich vom (temperaturabhängigen) freien Volumen bestimmt werden, während eine Zu- oder Abnahme der thermischen Bewegung u nahezu ohne Auswirkung bleibt.

Der Parameter B ist durch Gl. 4.38 gegeben und beinhaltet das kritische Volumen V^* , das durchschnittliche Volumen V_m und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens α . Aus Abb. 4.9 läßt sich entnehmen, daß dieser Parameter bestimmt, wie schnell die Leitfähigkeit bzw. die Diffusion nach dem Einsetzen dieses Prozesses oberhalb von T_0 bei weiterer Erwärmung ansteigt und sich ihrem Grenzwert $A \cdot T^{-3/2}$ annähert. Das geschieht um so schneller, je kleiner B ist, d. h. je kleiner das kritische Volumen V^* und je größer die Zunahme des freien Volumens (bestimmt durch $\alpha \cdot V_m$) mit der Temperatur ist.

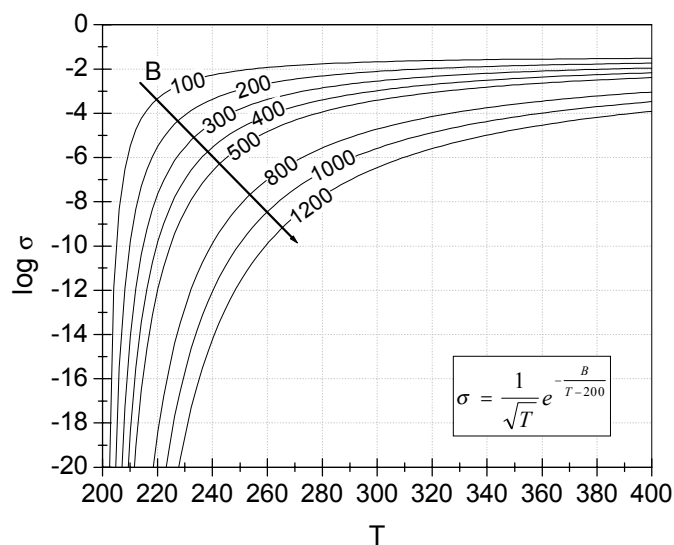


Abb. 4.9: Einfluß des Parameters B auf die Gestalt eines typischen VTF-Plots.

Die Williams-Landel-Ferry-Gleichung

Gl. 4.27 läßt sich in die sogenannte WLF-Gleichung überführen, die ihrerseits der VTF-Gleichung (Gl. 4.26) entspricht. $a(T)$ wird dabei als Verschiebungsfaktor bezeichnet, der das Verhältnis zwischen den Relaxationszeiten τ bei der Temperatur T und einer Referenztemperatur T_{ref} angibt. Analoge Gleichungen lassen sich für die Viskosität η , den Diffusionskoeffizienten D oder die Leitfähigkeit σ aufstellen.

$$\lg a(T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad \text{mit} \quad a(T) = \frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})} \quad \text{Gl. 4.41}$$

Die Theorie des freien Volumens und die empirisch gefundene WLF- bzw. VTF-Gleichung (Gl. 4.26 bzw. Gl. 4.41) beschreiben also unabhängig von einander den gleichen Sachverhalt.

Für eine geeignete Referenztemperatur erhält man für nahezu alle Polymere oder organische, glasbildende Systeme die gleichen temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren $a(T)$, wobei als Referenztemperatur oft $T_g - 50 \text{ K}$ oder T_g selbst gewählt wird.

Trägt man die Verschiebungsfaktoren einer Meßgröße (η , σ , D ...) gegen die reduzierte Temperatur auf, ist ein Zusammenfallen von an verschiedenen Proben gemessenen Kurven ein Indiz für einen Zusammenhang zwischen dem untersuchten Prozeß und der Segmentbewegung in diesen Materialien.

4.3 PFG-NMR-Spektroskopie^{a)},^[30,31]

Zur Beschreibung dieser Methode eignet sich das Vektormodell, in dem die Kernspins durch Vektoren repräsentiert werden, die Betrag und Richtung ihrer magnetischen Momente wiedergeben. Das Prinzip wird hier anhand der PFG-Spinecho-Sequenz^[32] beschrieben. Für die Messungen wurde neben dieser Sequenz alternativ die *stimulated echo*-Sequenz^[33] verwendet.

Wie die Bezeichnung schon sagt, entspricht die Sequenz der elektromagnetischen Frequenzpulse dem bekannten Spinecho-Experiment: In einem magnetischen Feld B_0 , das konventionell in z-Richtung liegt, richten sich die magnetischen Momente der Protonen so aus, daß eine Gesamtmagnetisierung ebenfalls in z-Richtung vorliegt (vgl. Abb. 4.10a – nur der Populationsüberschuß ist dargestellt). Diese Magnetisierung wird durch einen 90° -Puls in die (x,y)-Ebene ausgelenkt, in der sie mit ihrer Larmorfrequenz präzediert. Während der Präzession unterliegen die Spins internen wie auch externen Wechselwirkungen, die zunächst dergestalt auf die Larmorfrequenz Einfluß haben, daß die Spins geringfügige Unterschiede aufweisen und ihre Phasenkohärenz allmählich verlieren. Dieser Vorgang wird als Dephasierung bezeichnet (Abb. 4.10b). Interne Wechselwirkungen sind chemische Verschiebung, J -Kopplungen oder dipolare Kopplungen, externe Wechselwirkungen sind Magnetfeldinhomogenitäten. Infolge dieser Dephasierung klingt das in der Empfängerspule registrierte Signal allmählich ab. Sofern die verantwortlichen Wechselwirkungen statischer Natur sind und nur einzelne Spins betreffen (beispielsweise nicht-perfektes Shimmen oder

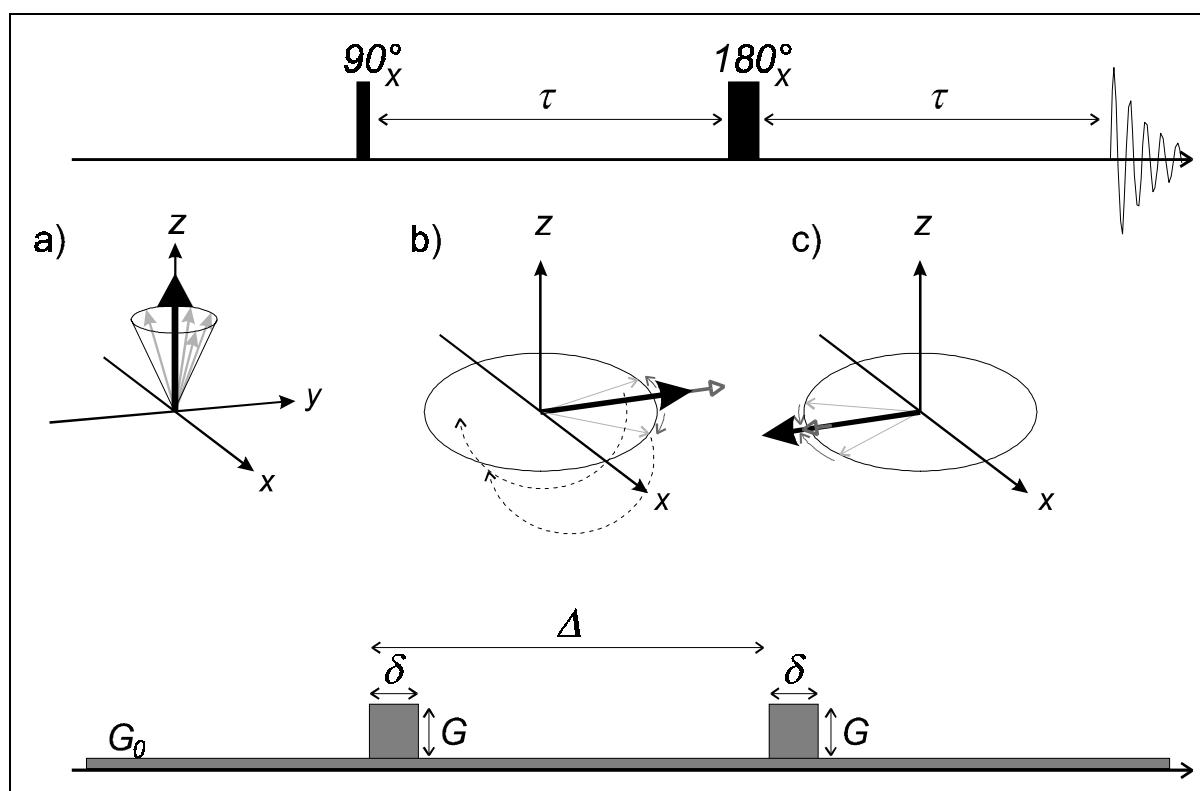


Abb. 4.10: Pulssequenz des PFG-Spinecho-Experiments

^{a)} Alle PFG-NMR-Messungen wurden von Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

Frequenzoffsets), kann das Auffächern durch einen 180° -Puls in x- oder y-Richtung umgekehrt werden: Erfolgt dieser Puls nach einer Zeit τ , werden die Spins an der (x,z)- bzw. (y,z)-Ebene gespiegelt und bewegen sich nun wieder aufeinander zu, so daß die Signalintensität wieder zunimmt. Nach einer weiteren Zeit τ fallen die Spins schließlich wieder zusammen, und das detektierte Signal erreicht sein Maximum: das Echo (Abb. 4.10c). Der Anteil des Intensitätsverlustes, der auf zeitlich fluktuierenden Wechselwirkungen beruht, wird im Spinecho-Experiment nicht wiederhergestellt (sog. „echte“ oder „natürliche“ T_2 -Relaxation).

In der PFG-Spinecho-Sequenz wird nun unmittelbar nach dem 90° -Puls für eine gewisse Zeit zusätzlich ein magnetischer Feldgradient G (üblicherweise in z-Richtung) angelegt. Auf diese Weise wird die z-Koordinate jedes Spins in seiner Larmorfrequenz kodiert. Nach dem 180° -Puls wird erneut ein magnetischer Feldgradient der gleichen Stärke und Dauer angelegt. Befindet sich ein Spin in diesem Augenblick an der selben z-Koordinate wie zu dem Zeitpunkt des ersten Pulses, kompensieren sich die Wirkungen beider Gradientenpulse, und nach einer weiteren Zeit τ kommt es zu einem maximalen Spinecho, das die gleiche Intensität besitzt wie im einfachen Spinecho-Experiment. Diffundiert der Spin jedoch in der Zeit zwischen den beiden Gradientenpulsen in eine andere Position entlang der z-Achse, ist die Kompensation unvollständig, und das Spinecho wird um so stärker abgeschwächt, je größer die Strecke ist, die das Teilchen zwischen den beiden Pulsen entlang der z-Achse zurückgelegt hat. Aus dem Abfall der Echointensität I in Abhängigkeit von der Intensität G des Pulses, seiner Dauer δ , und den Zeiten zwischen den beiden Hochfrequenz- bzw. Gradientenpulsen τ bzw. Δ läßt sich schließlich nach (Gl. 4.42) der Selbstdiffusionskoeffizient eines Spins ermitteln.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2} - (\gamma\delta G)^2 D\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{Gl. 4.42}$$

γ ist dabei das magnetogyrische Verhältnis des beobachteten Kerns, T_2 ist die Zeitkonstante der natürlichen T_2 -Relaxation (s. oben).

Befinden sich in einer Probe mehrere Spezies, deren Kerne verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, können ihre Diffusionskoeffizienten unabhängig von einander gemessen werden (DOSY, diffusion-ordered spectroscopy). Bei den im folgenden präsentierten Messungen wurde jedoch ein zusätzlicher, permanenter Gradient G_0 angelegt, so daß die durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten aller Kerne einer Sorte (^1H oder ^{19}F) erhalten wurden. Da nur Reinstoffe und binäre Gemische vermessen wurden, in denen ohnehin durch Beobachtung des ^1H - bzw. ^{19}F -Kernes zwischen den beiden Spezies (Modellverbindung und Triflatanion) unterschieden werden konnte, lag dieses Vorgehen zur Vereinfachung von Messung und Auswertung nahe.

5 Leitfähigkeit und Diffusion der reinen Modellverbindungen

5.1 Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit σ aller Modellverbindungen wurde mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmt. Von besonderem Interesse war dabei das geschmolzene Material bzw. die unterkühlte Schmelze. Die erhaltenen Leitfähigkeiten sind in Abb. 5.1 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Daten lassen sich sehr gut mit der VTF-Gleichung (vgl. Kapitel 4) beschreiben, was ein erster Hinweis darauf ist, daß die Ionenleitung durch die molekulare Dynamik bestimmt wird. Die Fitparameter, die die verbindenden Kurven in Abb. 5.1 beschreiben, finden sich in Tabelle 5.1. Die höchste Leitfähigkeit ($1.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 130°C) wird von **Imi-C2** erreicht. Dieser Wert ist etwa 40 mal niedriger als der des reinen Imidazols ($\approx 5.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm)^[4].

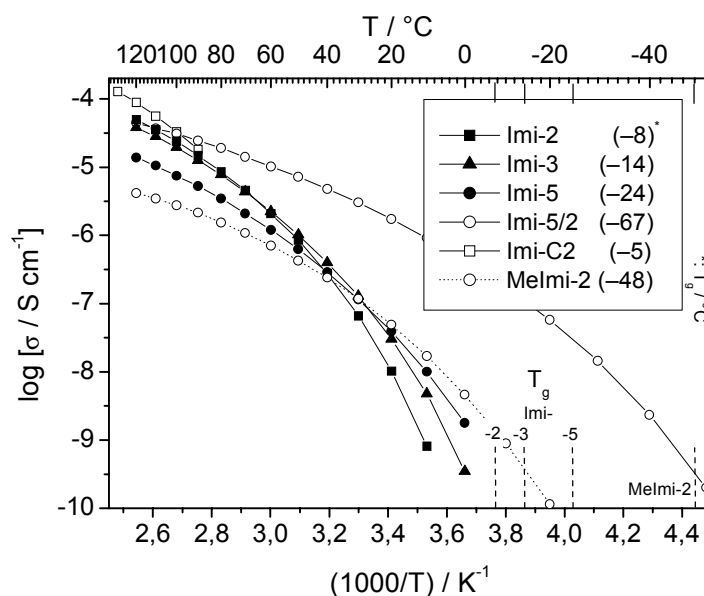


Abb. 5.1: Leitfähigkeiten und Glastemperaturen der reinen, glasbildenden Modellverbindungen

Modelle mit EO-Spacer: Imi-2, -3, -5 und -5/2

Für die Serie **Imi-2/-3/-5** lassen sich je nach Temperaturbereich zwei Trends ausmachen: Für Temperaturen oberhalb von 50°C gilt $\sigma_{\text{Imi-2}} > \sigma_{\text{Imi-3}} > \sigma_{\text{Imi-5}}$, unterhalb von etwa 20°C gilt die umgekehrte Reihenfolge. **Imi-5/2** leitet besonders bei tiefen Temperaturen sehr viel besser als die übrigen Verbindungen, und erst ab etwa 110°C wird seine Leitfähigkeit von **Imi-2** übertroffen. Die genannten Verbindungen unterscheiden sich von einander in einer Reihe von Eigenschaften wie der Glastemperatur, dem Molekulargewicht oder dem Gehalt an Imidazol pro Volumeneinheit. Zur detaillierteren Interpretation lassen sich die Parameter der VTF-Gleichung heranziehen, und auch die Auftragung der Leitfähigkeit sowie der Verschiebungsfaktoren $\sigma(T)/\sigma(T_{\text{ref}})$ gegen die reduzierte Temperatur $(T - T_0)$ ist von Nutzen (siehe folgendes Unterkapitel).

Blindprobe mit MeImi-2

Als Ursache der relativ hohen Leitfähigkeiten der reinen Substanzen kommen sowohl die Eigendissoziation des Imidazols als auch Spuren von Verunreinigungen in Betracht. Einen

relativ einfachen Test stellt die Blindprobe mit einem methylierten Derivat **MeImi-2** dar, das der Autoprotolyse nicht unterliegt. Seine Leitfähigkeit ist bei 120°C rund zwölf mal niedriger als die von **Imi-2**. Bei Auftragung gegen die reduzierte Temperatur ist der Unterschied noch um ein Mehrfaches größer (siehe *Abb. 5.3*). Die Leitfähigkeit hängt also wesentlich vom Vorhandensein der freien NH-Funktion ab. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Eigendissoziation von Imidazol entscheidend zur Leitfähigkeit beiträgt. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß mögliche Verunreinigungen in **MeImi-2** aufgrund der viel geringeren Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r = 36$ bei 20°C, gegenüber 98 bei **Imi-2** – zur Bestimmung dieser Werte siehe Kapitel 9) schlechter dissoziieren können und ihr eventueller Leitfähigkeitsbeitrag aus diesem Grund geringer sein könnte.

Die übrigen Modelle

Von den übrigen Modellen konnte nur **Imi-C2** (Smp. 111°C) im amorphen Zustand vermessen werden. Dabei konnte der Bereich zwischen 130 und 90°C erfaßt werden, bevor die Probe kristallisierte und die Leitfähigkeit vom VTF-Verhalten abzuweichen begann und schließlich einbrach. Die gemessenen Werte liegen über denen von **Imi-2** (bei 120°C um etwa 70%) und zeigen außerdem eine stärkere Temperaturabhängigkeit.

Zwar lassen sich auch diese Daten mit der VTF-Gleichung sehr gut beschreiben, bei der Bewertung der erhaltenen Parameter ist jedoch Vorsicht geboten. Sie können nicht ohne weiteres mit den für **Imi-n** erhaltenen Parametern verglichen werden, da beispielsweise B und T_0 systematisch variieren, wenn nur ein Teil eines Meßbereiches gefittet wird (je höher der herausgegriffene Bereich liegt, desto größer ist der ermittelte Wert für T_0 und desto kleiner der für B)^[34]. Auch sind die Parameter für **Imi-C2** aufgrund des kleinen zugänglichen Temperaturintervalls mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, wie *Abb. 5.2* verdeutlicht: Für willkürlich festgelegte T_0 mit $218 \text{ K} \leq T_0 \leq 262 \text{ K}$ lassen sich die gemessenen Leitfähigkeiten durch Anpassung der verbleibenden Parameter A mit $0.43 \text{ K}^{1/2} \leq A \leq 4.0 \text{ K}^{1/2}$ und B mit $721 \text{ K} \leq B \leq 1358 \text{ K}$ nahezu perfekt beschreiben ($R^2 \geq 0.9996$). Ein aussagekräftiger Vergleich mit den Parametern der übrigen Verbindungen ist daher nicht möglich.

Die Leitfähigkeiten der kristallinen Substanzen waren um mehrere Größenordnungen niedriger als die der Schmelzen, und die Messungen sowie die Präparation der Proben als goldbedampfte Preßlinge erwiesen sich als schlecht reproduzierbar. Von der Darstellung und Diskussion dieser Daten wird daher abgesehen.

5.1.1 Leitfähigkeit als Funktion der reduzierten Temperatur

Trägt man die Leitfähigkeiten gegen die reduzierte Temperatur ($T - T_0$) auf, eliminiert man den Einfluß der für die verschiedenen Modelle bei gleicher Temperatur unterschiedlichen

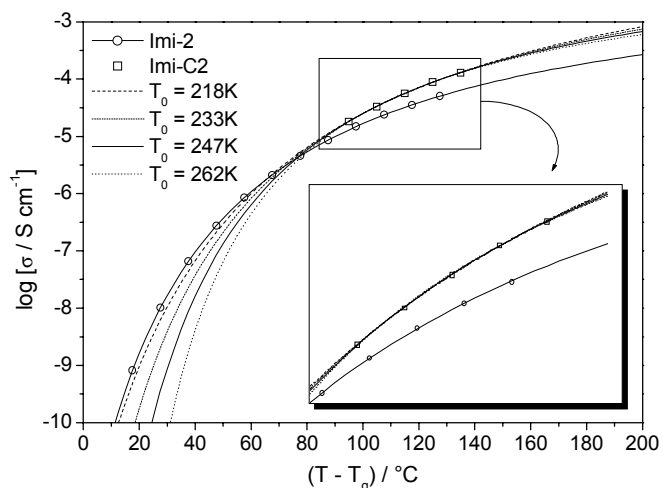


Abb. 5.2: Reaktion des VTF-Fits von $\sigma(\text{Imi-C2})$ auf eine Variation von T_0 . $\sigma(\text{Imi-2})$ ist zu Vergleichszwecken ebenfalls dargestellt.

molekularen Beweglichkeit. Die Ausführungen im vorigen Kapitel legen T_0 , also die Temperatur, für die das freie Volumen Null wird, als Bezugstemperatur nahe.

Für die Modelle mit EO-Spacer fällt auf, daß in dieser Darstellung (Abb. 5.3) für die Serie **Imi-2/-3/-5** ein kürzerer Spacer bzw. ein höherer Imidazolgehalt zu einer höheren Leitfähigkeit führt und daß die Kurven für **Imi-5** und **Imi-5/2**, die eine vergleichbare Imidazolkonzentration aufweisen, relativ eng beieinander liegen und für höhere Temperaturen nahezu deckungsgleich werden.

Zwischen **Imi-2** und dem methylierten Derivat **MeImi-2** liegt bei $T_0 + 160^\circ\text{C}$ ein Faktor von 30, der zu tieferen Temperaturen noch anwächst (etwa 60 bei $T_0 + 60^\circ\text{C}$). Da das freie Volumen der beiden Modelle in dieser Darstellung ungefähr gleich groß ist, muß also entweder die Beweglichkeit oder die Anzahl der Ladungsträger in **Imi-2** sehr viel größer sein. Für die letztere Möglichkeit ist die Selbstdissoziation des Imidazols eine naheliegende Erklärung.

Die Leitfähigkeit von **Imi-C2** ist bei gleicher reduzierter Temperatur rund 4 mal höher als die von **Imi-2**.

Aus der bereits diskutierten Unsicherheit, mit der die Parameter von **Imi-C2** behaftet sind, folgt, daß die in Abb. 5.3 gezeigten Daten für diese Verbindung ebenfalls mit Vorsicht zu interpretieren sind. So wirkt sich ein relativ kleiner Fehler in T_0 sehr stark auf das Verhältnis $\sigma(\text{Imi-C2})/\sigma(\text{Imi-2})$ aus. Allerdings wäre die Leitfähigkeit von **Imi-C2** in dieser Darstellung selbst dann noch um rund 40 % höher, wenn T_0 um 20°C zu hoch angesetzt wäre. Die beiden Modellverbindungen unterscheiden sich lediglich in einem Glied des Spacers (Methylengruppe bzw. Sauerstoff). Nimmt man für die Schmelzen der beiden Verbindungen ähnliche Dichten und damit ähnliche Imidazolkonzentrationen an, bleiben nur noch strukturelle Faktoren um die höhere Leitfähigkeit von **Imi-C2** zu erklären (beispielsweise eine stärkere Entmischung von Spacer und Endgruppen in **Imi-C2** aufgrund des weniger polaren Spacers und damit eine Begünstigung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazoleinheiten, entlang derer ein Proton wandern kann).

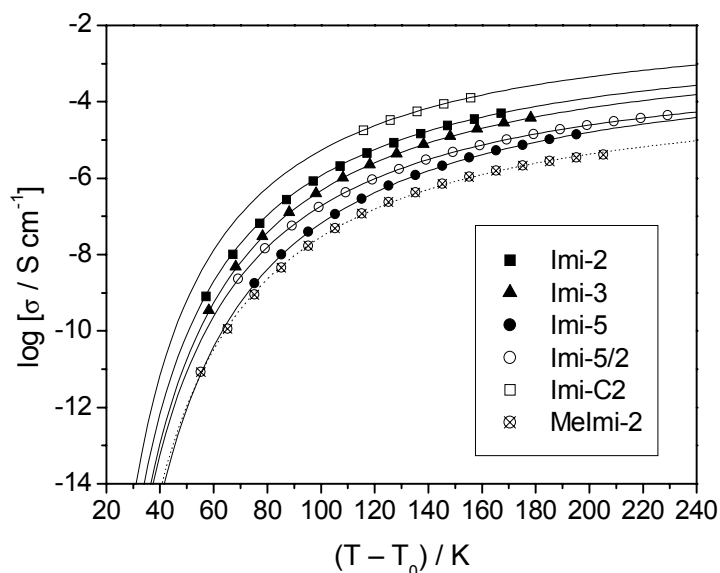


Abb. 5.3: Leitfähigkeiten der reinen Modelle bezogen auf die reduzierte Temperatur

5.1.2 WLF-Verhalten

Normiert man schließlich die Leitfähigkeit auf einen Wert, der bei einer Referenztemperatur (hier: $T_0 + 170^\circ\text{C}$)^{a)} gemessen wurde, und trägt diesen sogenannten Verschiebungsfaktor $\sigma(T)/\sigma(T_{ref})$ gegen die reduzierte Temperatur auf, fallen die Kurven fast aller Modellverbindungen (Abb. 5.4) zusammen, allerdings zeigt **Imi-5** deutlichere Abweichungen. (Die leichten Abweichungen von **Imi-C2** können aufgrund des möglichen Fehlers in T_0 nicht eindeutig der Substanz zugeschrieben werden.) Man beobachtet damit das in Kapitel 4 beschriebene WLF-Verhalten. Offenbar ist also das freie Volumen bzw. die molekulare Beweglichkeit in allen diesen Verbindungen der für den Ladungstransport bestimmende Faktor, ohne daß die Kettenlänge oder das Molekulargewicht einen wesentlichen Einfluß darauf hätte.

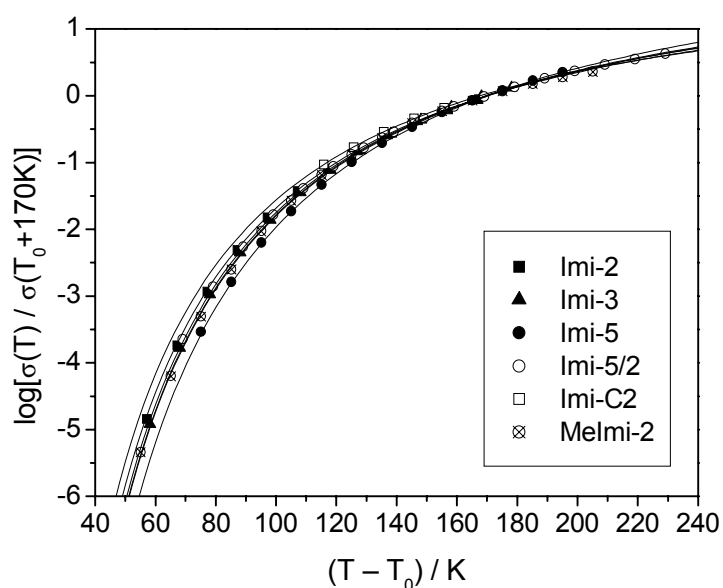


Abb. 5.4: Auftragung des Verschiebungsfaktors der Leitfähigkeit gegen die reduzierte Temperatur

5.1.3 Zusammenhang zwischen Struktur und Leitfähigkeit

Die Fitparameter (Tabelle 5.1) bieten einen Ansatz, das Verhalten der Modellfamilie aufgrund des freie-Volumen-Modells zu verstehen.

	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	B / K	T_0 / K	R^2	$(T_g - T_0) / \text{K}$
Imi-2	0,324	964	226	1,000	39
Imi-3	0,236	1024	215	1,000	45
Imi-5	0,089	1126	198	1,000	50
Imi-5/2	0,072	1008	164	1,000	42
Imi-C2	(0,904)	(911)	(247)	1,000	(21)
MeImi-2	0,014	1028	188	1,000	37

Tabelle 5.1: VTF-Parameter der Leitfähigkeiten der reinen Modelle (die Parameter für **Imi-C2** sind aufgrund des kleinen vermessenen Temperaturintervalls nicht mit den Werten der übrigen Verbindungen vergleichbar)

A nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab (etwa um den Faktor 3.5 von **Imi-2** zu **Imi-5**). Für **Imi-5** und **Imi-5/2** werden vergleichbare Werte erhalten, und für das methylierte **MeImi-2**

^{a)} Diese hohe Referenztemperatur – häufig wird $T_0 + 50 \text{ K}$ verwendet – wurde gewählt, weil T_{ref} für alle Modellverbindungen im oder nahe am tatsächlich vermessenen Temperaturbereich liegen sollte. Außerdem sollte sie nahe an einem Rand des gesamten dargestellten Temperaturintervalls liegen, damit Abweichungen vom universellen Verhalten möglichst deutlich erkennbar wären. Auf die Qualität der Darstellung hat diese Wahl keinen Einfluß.

beträgt A nur $1/23$ des Wertes für **Imi-2**. Gl. 4.39 zeigt die Konzentration der Ladungsträger, c , als einen bestimmenden Faktor für A auf. Über die Ladungsträgerkonzentration allein lassen sich jedoch nur die starke Abnahme von A durch die Methylierung von **Imi-2** zu **MeImi-2** und die vergleichbaren Werte für **Imi-5** und **Imi-5/2** erklären, nicht jedoch der Trend in der Serie **Imi-2** \rightarrow **Imi-5**. Geht man davon aus, daß stets ein gewisser (konstanter) Anteil der Imidazoleinheiten aufgrund von Dissoziation zur Leitfähigkeit beiträgt, kann man das Verhältnis der Ladungsträger $c_{\text{Imi-2}}/c_{\text{Imi-5}}$ unter der Annahme gleicher Dichten zu $M_w(\text{Imi-2})/M_w(\text{Imi-5}) = 1.5$ abschätzen – ein Wert, der zu klein ist, um die Abnahme in A zu erklären. Auch die verbleibenden Größen a^* und $uT^{-1/2}$ führen nicht weiter: Nimmt man $a^* \sim M_w^{1/3}$ an, folgt $a^*uT^{-1/2} \sim M_w^{-1/6}$ – ebenfalls zu wenig, um das Verhalten von A zu erklären.

Möglicherweise ist die hier geführte Diskussion, gemessen an den Annahmen und Näherungen, zu detailliert. Allerdings verbleibt noch ein Aspekt, der sich aus dem bisher Gesagten (sowie aus Gl. 4.39) nicht ableiten läßt: Für einen Leitmechanismus, der (teilweise) auf Strukturdiffusion beruht, werden die Ladungsträger (Protonen) von einer Imidazoleinheit zur nächsten weitergereicht. Für einen Transportprozeß müssen sich also zwei dieser Einheiten finden. Für den einfachen Fall eines diffusionskontrollierten Prozesses würde das eine Kinetik zweiter Ordnung bedeuten. Das vorliegende System ist jedoch noch deutlich komplizierter: Die Protonenübertragung ist ein kooperativer Vorgang, an dem auch die umgebende Koordinationssphäre beteiligt ist. Die molekulare Dynamik ist wiederum vom freien Volumen bestimmt, und schließlich sind zusätzliche Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazoleinheiten zu berücksichtigen. So ist es nicht verwunderlich, daß kein quantitativer Zusammenhang zwischen A und molekularen Eigenschaften wie Imidazolgehalt oder Molekulargewicht gefunden werden konnte. Jedoch bietet die Strukturdiffusion zumindest eine qualitative Erklärung für die überproportionale Abnahme von A mit zunehmender Länge des Spacers.

Der Parameter B , der den Zusammenhang zwischen thermischer Expansion und Leitfähigkeit beschreibt, wächst mit zunehmender Spacerlänge kontinuierlich an. Allerdings unterscheiden sich die ermittelten Werte um maximal 17 %, so daß es angesichts der vielen Faktoren, die dieser Parameter vereinigt (siehe Gl. 4.40), ohne weitere Messungen (beispielsweise des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α) kaum möglich ist, die verantwortlichen molekularen Größen zu identifizieren.

T_0 hängt wie T_g (siehe Kap. 3) von den Anteilen des relativ unpolaren Spacers und der stark polaren Imidazoleinheiten in der jeweiligen Modellverbindung ab und liegt rund 40 bis 50 K unter dem Glasübergang. (Es sei erwähnt, daß die unterschiedlichen Werte für $T_g - T_0$ nicht auf Ungenauigkeiten der Fits zurückzuführen sind. So verschlechtert sich die Übereinstimmung der Meßpunkte mit dem bestmöglichen Fit bereits bei einer Verschiebung von T_0 um nur 5 K deutlich.)

5.2 Molekulare Diffusion

Die mittels PFG-NMR gemessenen Diffusionskoeffizienten D_H sind die gemittelten Werte aller Wasserstoffatome (vgl. Einführung) und spiegeln damit die molekulare Selbstdiffusion wider. Wie bereits die Leitfähigkeiten lassen sie sich gut mit der VTF-Gleichung beschreiben. Bei drei freien Parametern erhält man allerdings Werte, die stark schwanken und sich deutlich von den für die Leitfähigkeit erhaltenen Werten unterscheiden, ohne dabei einem erkennbaren Trend zu folgen. Offenbar hat die im Vergleich zu den Leitfähigkeitsdaten etwas größere Streuung der Meßwerte oder die geringere Krümmung der Kurven bereits massive Auswirkungen auf die Genauigkeit, mit der sich die Parameter bestimmen lassen. Da man nach dem

Modell des freien Volumens für Leitfähigkeit und Diffusion gleiche Werte von T_0 annehmen kann, scheint es angebracht, diesen Parameter für die Auswertung der Diffusionsdaten manuell auf den für die Leitfähigkeit erhaltenen Wert festzulegen und die verbleibenden Parameter an die gemessenen Diffusionskoeffizienten anzupassen. Die so erhaltenen Kurven stimmen sehr gut mit den Meßwerten überein, wie sowohl die graphische Darstellung (Abb. 5.5) als auch die Fehlerquadrate (Tabelle 5.3) belegen.

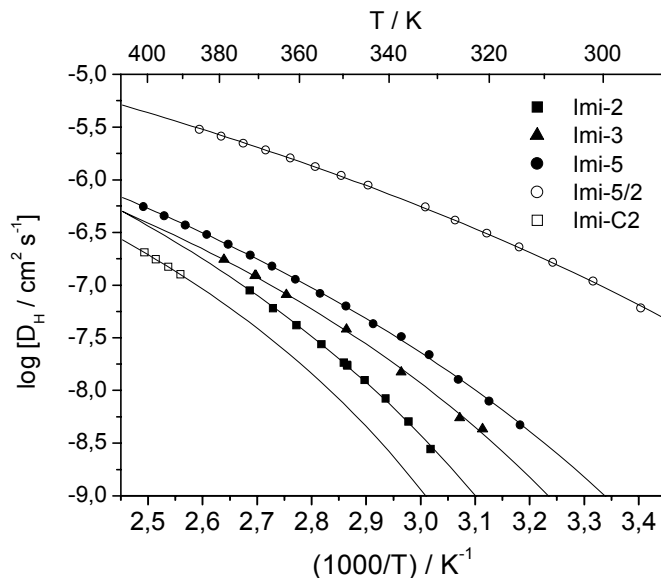


Abb. 5.5: Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Modellverbindungen

Die Diffusionskoeffizienten der Serie **Imi-2/-3/-5** nehmen mit zunehmender Spacerlänge zu. Offenbar übt der Gehalt an polaren, wasserstoffbrückenbildenden Imidazoleinheiten einen stärkeren Einfluß auf die Diffusion aus als das Molekulargewicht. Man findet hier also einen ähnlichen Zusammenhang, wie er bereits für die Glas temperatur beschrieben wurde (siehe Kap. 3). **Imi-5/2** diffundiert um ein Vielfaches schneller als **Imi-5**, das nicht nur die doppelte Größe, sondern auch eine rund 40 K höhere Glas temperatur besitzt. Interessant ist, daß der Wert von **Imi-C2** deutlich unter dem von **Imi-2** liegt, obwohl ersteres die höhere Leitfähigkeit aufweist (vgl. Kap. 5.1). Nimmt man für beide Verbindungen eine ähnliche Ladungsträgerkonzentration an, deutet diese Beobachtung auf einen von der Diffusion zumindest teilweise unabhängigen Leitmechanismus hin.

5.2.1 Auftragung gegen die reduzierte Temperatur

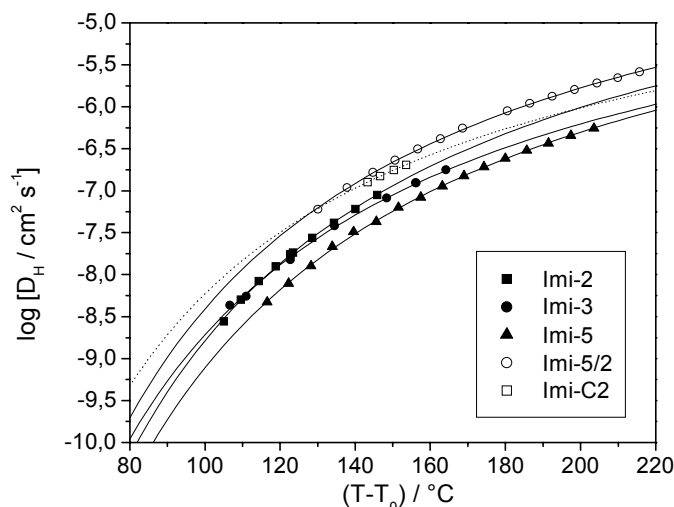


Abb. 5.6: Diffusionskoeffizienten als Funktion der reduzierten Temperatur

Trägt man die Werte gegen die reduzierte Temperatur ($T - T_0$) auf, erhält man für die meisten Verbindungen nahezu parallele Kurven. Wie zu erwarten, nimmt der Diffusionskoeffizient für die Reihe **Imi-5/2**, **Imi-2** und **Imi-5** mit zunehmendem Molekulargewicht ab (**Imi-3** läßt sich im Rahmen des experimentellen Fehlers zwischen **Imi-2** und **Imi-5** einordnen). Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Dimeren und **Imi-5/2** läßt sich dabei nicht feststellen, wie ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten und der Molmassen zeigt (Tabelle 5.2): Vergleichbare Molmassenverhältnisse führen zu vergleichbaren Verhältnissen der Diffusionskoeffizienten sowohl für den Vergleich zweier Dimere miteinander als auch für den Vergleich von Di- und Monomer (zur Berechnung wurden die VTF-Gleichungen im Intervall $130\text{K} \leq T - T_0 \leq 180\text{K}$ verwendet, siehe Gl. 5.1).

	Imi-2 vs. Imi-5	Imi-5/2 vs. Imi-2	$\left\langle \frac{D_1}{D_2} \right\rangle = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{D_1(T)}{D_2(T)} dT$ Gl. 5.1
$\langle D_1/D_2 \rangle$	2,00	1,89	
$M_{w,1} / M_{w,2}$	1,50	1,33	

Tabelle 5.2: Zusammenhang zwischen Diffusion und Molekulargewicht

Die für **Imi-C2** dargestellten Daten sind aufgrund der Unsicherheit in T_0 wiederum mit Vorsicht zu betrachten. In Abb. 5.6 liegen die Werte etwas höher als die von **Imi-2**. Trägt man die Daten alternativ gegen $T - T_g$ auf (wobei die gemessene Glastemperatur von **Imi-C2** ebenfalls mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, siehe Kap. 3), liegt $D_{\text{Imi-C2}}$ rund 40 % unter $D_{\text{Imi-2}}$.

Es fällt auf, daß sich die Diffusionskoeffizienten von **Imi-5** und **Imi-5/2** bei gleichem freien Volumen zwar um rund einen Faktor 3.3 bis 4 unterscheiden, die Leitfähigkeiten im gleichen Temperaturbereich jedoch maximal um den Faktor 2.3 (vgl. Kap. 5.1.1). Das deutet darauf hin, daß Ladungstransport und molekulare Diffusion zumindest teilweise entkoppelt sind und möglicherweise die eingangs beschriebene Strukturdiffusion einen wesentlichen Leitfähigkeitsbeitrag liefert. Man darf allerdings nicht übersehen, daß sich T_0 für die beiden Modelle um rund 35°C unterscheidet. Bei Auftragung gegen die reduzierte Temperatur hat **Imi-5** also eine deutlich höhere absolute Temperatur als **Imi-5/2**. Damit dürfte auch der Dissoziations-

grad und damit die Ladungsträgerkonzentration in **Imi-5** höher sein, und möglicherweise wird der geringere Diffusionskoeffizient dadurch teilweise kompensiert, so daß die Unterschiede in der Leitfähigkeit schließlich geringer ausfallen als die der Diffusionskoeffizienten.

5.2.2 Verschiebungsfaktoren der Diffusionskoeffizienten

Auch die Diffusion zeigt bei Auftragung des Verschiebungsfaktors $D_H(T)/D_H(T_{ref})$ das schon genannte, für Glasbildner typische WLF-Verhalten. Auch hier scheint also die molekulare Beweglichkeit der entscheidende Faktor zu sein. Die Referenztemperatur wurde für diese Darstellung (Abb. 5.7) auf den gleichen Wert festgelegt wie für die Verschiebungsfaktoren der Leitfähigkeit (s. die dortige Anmerkung).

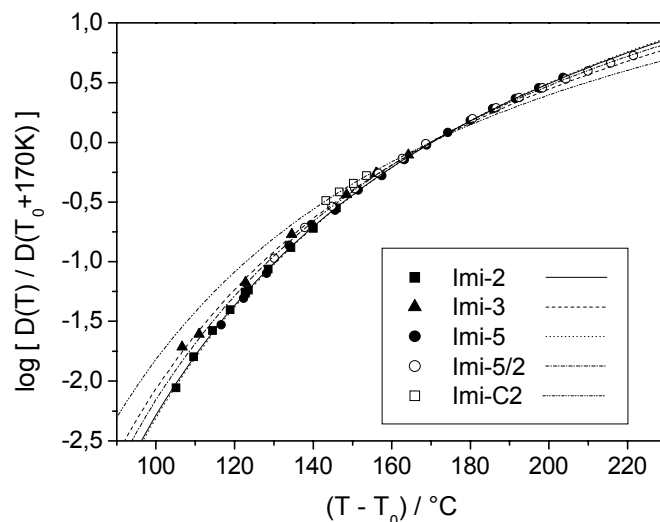


Abb. 5.7: Verschiebungsfaktoren der Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

5.2.3 Fitparameter und Ladungsträgerkonzentration

A_D nimmt für die Serie **Imi-2/-3/-5** ab (wobei ein echter Trend aufgrund der unsicheren Parameter für **Imi-3** schlecht auszumachen ist), der Wert für **Imi-5/2** ist hingegen deutlich größer. Der VTF-Parameter A folgt für Diffusion und Leitfähigkeit also unterschiedlichen Trends. Für A_D scheint das Molekulargewicht eine bestimmende Größe zu sein, während A_σ eher vom Imidazolgehalt pro Molgewicht abhängt. Ein quantitativer Zusammenhang konnte jedoch für keinen dieser Parameter gefunden werden.

Parameter B_D , der das Verhältnis zwischen kritischem Volumen und dem Produkt aus durchschnittlichem molekularem Volumen und thermischer Ausdehnung beschreibt, folgt für die Serie **Imi-2/-3/-5** keinem erkennbaren Trend und ist näherungsweise konstant. Geht man von einem für alle Verbindungen gleichen Ausdehnungsverhalten und einem konstanten Korrekturfaktor γ aus, ist auch V^*/V_m konstant, d. h. das für einen Diffusionsprozeß nötige freie Volumen ist ein konstanter Bruchteil des Molekularvolumens. Für die Leitfähigkeit nimmt B_σ hingegen mit wachsender Spacerlänge zu und ist außerdem für alle Verbindungen niedriger als B_D . Demnach besitzt die Protonenleitung ein geringeres kritisches Volumen als der Diffusionsprozeß, was als weiterer Hinweis auf Strukturdiffusion interpretiert werden kann.

	$A_D / 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1/2}$	B_D / K	$T_0 / \text{K}^{\text{a)}}$	R^2	$A_\sigma /$ $\text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	B_σ / K
Imi-2	2,50	1253	226	0,999	0,324	964
Imi-3	0,87	1129	215	0,998	0,236	1024
	1,38	1255 ^{b)}	208 ^{b)}	0,998		
Imi-5	1,39	1264	198	1,000	0,089	1126
Imi-5/2	3,21	1180	164	1,000	0,072	1008
Imi-C2^{c)}	(0,66)	(995)	(247)	1,000	(0,904)	(911)

a) T_0 wurde aus der Anpassung der Leitfähigkeitsdaten übernommen (vgl. Text)

b) an Stelle von T_0 wurde B_D manuell festgelegt

c) für die Fitparameter für **Imi-C2** gelten die im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit diskutierten Einschränkungen

Tabelle 5.3: VTF-Parameter der Diffusionskoeffizienten D_H der reinen Modellverbindungen (zum Vergleich werden die VTF-Parameter der Leitfähigkeit nochmals gezeigt)

Ladungsträgerkonzentration:

Mit den zur Verfügung stehenden Daten gibt es nun zwei Möglichkeiten, die Ladungsträgerkonzentration abzuschätzen. Zum einen läßt sich c nach Gl. 4.39 und Gl. 4.40 aus den Parametern A_σ und A_D berechnen. Für einen sinnvollen Vergleich verschiedener Proben ist es nötig, daß die Leitfähigkeit ausschließlich (oder zumindest in allen Proben zum gleichen Anteil) auf hydrodynamischer Diffusion beruht. (Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Diffusion wird im folgenden Kapitel noch genauer diskutiert.) Dann gilt:

$$c = \frac{k}{q^2} \frac{A_\sigma}{A_D} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Weiterhin läßt sich die Imidazolkonzentration c_{Imi} in der reinen Modellverbindung gemäß $c_{\text{Imi}} = n \cdot \rho \cdot M_w^{-1}$ berechnen (für **Imi-5/2**: $n = 1$; sonst: $n = 2$; zur Berechnung der Dichte ρ siehe Kapitel 6). Die so ermittelten Werte für c und c_{Imi} sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Da die Ladungsträger durch Autoprotolyse des Imidazols zustande kommen, wird dieser Wert noch auf den Imidazolgehalt c_{Imi} normiert. Wenn man die unsicheren Werte für **Imi-3** von der Betrachtung ausschließt, erhält man so für die dimeren Verbindungen, daß etwa 0.1 bis 0.15% aller NH-Protonen effektiv zur Leitfähigkeit beitragen. Für das monomere **Imi-5/2** ist dieser Wert jedoch etwa um den Faktor drei niedriger als für **Imi-5** – ein Unterschied, der nicht in der Struktur begründet liegen kann.

Dieser Befund läßt sich auf die zuvor diskutierten unterschiedlichen Verhältnisse $A_{\sigma, \text{Imi-5/2}} / A_{\sigma, \text{Imi-5}}$ und $A_{D, \text{Imi-5/2}} / A_{D, \text{Imi-5}}$ und damit letztlich auf die Entkopplung von Leitfähigkeit und Diffusion zurückführen. Folglich dürfen auch die in Tabelle 5.4 dargestellten Werte lediglich als „scheinbare“ Ladungsträgerkonzentrationen betrachtet werden, die in Wirklichkeit noch weitere Faktoren wie den Leitmechanismus beinhalten.

	$c / \text{mmol l}^{-1}$	$c_{\text{Imi}} / \text{mol l}^{-1}$	c / c_{Imi} *100%
Imi-2	11,6	8,1	0,14 %
Imi-3	24,3	7,0	0,35 %
	15,2 ^{a)}	7,0	0,22 %
Imi-5	5,7	5,4	0,11 %
Imi-5/2	2,0	5,4	0,04 %

a) für $A_D = 1.38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$, wie es für ein festgelegtes $B_D = 1255 \text{ K}$ ermittelt wurde (vgl. Tabelle 5.3)

Tabelle 5.4: Ladungsträgerkonzentration, abgeschätzt aus den VTF-Parametern A_σ und A_D

Alternativ kann man die Nernst-Einstein-Beziehung nach c auflösen und für σ und D die ermittelten VTF-Gleichungen einsetzen, um die Ladungsträgerkonzentration zu erhalten (Gl. 5.3). Für $B_D \neq B_\sigma$ erhält man dann temperaturabhängige Werte. Diese Temperaturabhängigkeit beruht letztlich auf den unterschiedlichen kritischen Volumina V^* für Diffusion und Ionenleitung, d. h. auf einer (teilweisen) Entkopplung beider Prozesse. Da die Nernst-Einstein-Beziehung einen direkten Zusammenhang zwischen beiden Prozessen annimmt, können sich eventuelle Abweichungen in einer temperaturabhängigen Ladungskonzentration niederschlagen. Eine derartige Temperaturabhängigkeit von c ist natürlich thermodynamisch nicht zu rechtfertigen. Man kann auch hier allenfalls von einer scheinbaren Konzentration sprechen, um anhand dieses Wertes zu zeigen, daß Leitfähigkeit und Diffusion unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen (Der Befund, daß c für $T \rightarrow T_0$ gegen ∞ strebt, entspricht beispielsweise der Beobachtung, daß die Leitfähigkeit bei Abkühlung langsamer abnimmt als sich die Diffusion verlangsamt. Siehe auch Abb. 4.9).

$$c = \frac{A_\sigma k}{A_D q^2} \exp\left(\frac{B_D - B_\sigma}{T - T_0}\right) \quad \text{Gl. 5.3}$$

5.3 Zusammenfassung der Befunde für Diffusion und Ionenleitung

Die wesentlichen Befunde im Verhalten von Leitfähigkeit und Diffusion lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Sowohl Leitfähigkeit als auch Diffusion lassen sich durch die VTF-Gleichung sehr gut beschreiben.
- Die Leitfähigkeit und insbesondere der Parameter A_σ zeigen eine überproportionale Abhängigkeit vom Imidazolgehalt, während A_D eher vom Molekulargewicht bestimmt ist.
- B_σ ist für alle Verbindungen kleiner als B_D . Die Leitfähigkeit bleibt bei abnehmender Temperatur länger erhalten als die Diffusion.
- B_σ steigt mit zunehmender Spacerlänge der Dimeren langsam an, während B_D nahezu konstant ist.

Man kann also feststellen, daß einerseits das freie Volumen für beide Prozesse die bestimmende Größe ist, daß jedoch andererseits eine gewisse Unabhängigkeit zwischen diesen besteht. Die Strukturdiffusion wurde in diesem Zusammenhang schon mehrfach als mögliche Erklärung erwähnt. Mit ihr läßt sich das Verhalten von A_σ ebenso begründen (s. o.) wie die Beobachtung, daß $B_\sigma < B_D$ (die Protonenübertragung benötigt nur eine Umorientierung der Moleküle, ein Diffusionsprozeß setzt hingegen freies Volumen in der Größenordnung des Moleküls voraus). Auch das VTF-Verhalten der Leitfähigkeit ist kein Widerspruch zur Strukturdiffusion: Die beteiligten Imidazoleinheiten müssen sich zunächst finden und sich geeignet orientieren, und nach dem Protonentransfer ist eine Umorientierung nötig. Eine Abhängigkeit dieser Vorgänge und damit der Leitfähigkeit selbst vom freien Volumen ist plausibel.

6 Leitfähigkeit und Diffusion der säuredotierten Modelle

6.1 Leitfähigkeit als Funktion des Dotierungsgrades

Abb. 6.1 zeigt die Leitfähigkeit von **Imi-2** im reinen Zustand und nach einer Dotierung mit verschiedenen Mengen Trifluormethansulfonsäure^{a)}. Diese extrem starke Säure wurde verwendet, um eine vollständige Dissoziation und damit die Gegenwart nur einer protonierten Spezies sicherzustellen. Durch den Säurezusatz läßt sich die Leitfähigkeit gegenüber dem reinen Material um rund anderthalb Größenordnungen steigern, wobei die Kurven auf den ersten Blick einfach entlang der Ordinate verschoben werden.

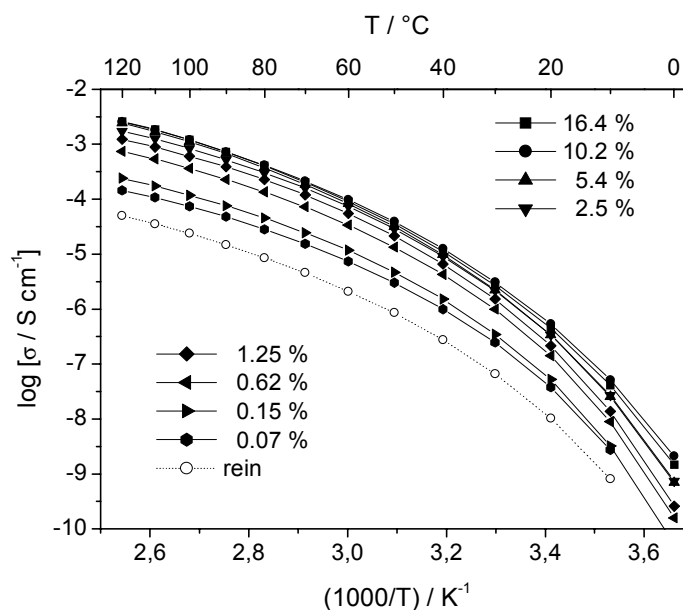


Abb. 6.1: Leitfähigkeiten von **Imi-2** im reinen Zustand und nach Dotierung mit unterschiedlichen Mengen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Da sich alle Kurven ausgezeichnet durch die VTF-Gleichung darstellen lassen, läßt sich der Einfluß der Dotierung anhand der Fitparameter untersuchen. Bei drei freien Parametern nehmen A und B mit fortgesetzter Dotierung kontinuierlich zu, während T_0 abnimmt. Die Glastemperaturen (siehe Kap. 3) bleiben dagegen von der Dotierung unbeeinflusst. Daher scheint es sinnvoll, T_0 ebenfalls auf einen konstanten Wert – beispielsweise auf den Wert der reinen Substanz – festzulegen. Für beide Vorgehensweisen sind die erhaltenen Parameter Tabelle 6.1 dargestellt.

6.1.1 Auswertung bei festgelegtem T_0

Abb. 6.2 zeigt die Leitfähigkeiten nach der Normierung auf den Wert von 120°C. Da T_0 für alle Gemische auf 226 K gesetzt wurde, ist die Auftragung gegen die absolute Temperatur zur üblichen Auftragung gegen die reduzierte Temperatur $T - T_0$ äquivalent und entspricht in diesem Fall $T_0 + 167\text{K}$, also etwa dem im vorigen Kapitel gewählten Wert. Die Kurven stimmen sehr gut überein, d. h. die Ladungsträgerkonzentration und die mit ihr zunehmenden

^{a)} zur Definition des Dotierungsgrades siehe Kapitel 2

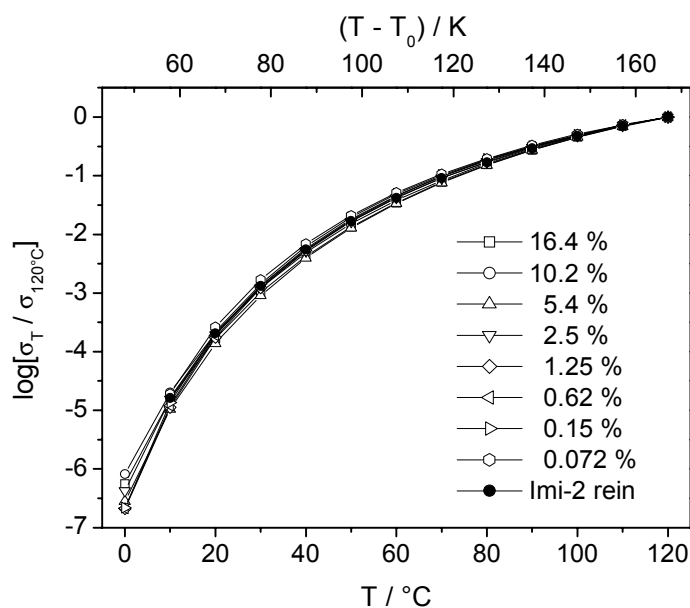


Abb. 6.2: Darstellung der Verschiebungsfaktoren $\sigma_T/\sigma_{120^\circ\text{C}}$ als Funktion der absoluten Temperatur und relativ zu T_0 ($120^\circ\text{C} = T_0 + 167\text{K}$)

ionischen Wechselwirkungen scheinen keinen Einfluß auf den Leitmechanismus zu haben, der offenbar auch in den dotierten Materialien vom freien Volumen bestimmt wird. Die in der Einleitung beschriebene Verwandtschaft zu anorganischen Halbleitern ist also durchaus berechtigt: Die Modellverbindung bietet eine Umgebung, in der sich Ladungsträger (Protonen) bewegen können. Diese Ladungsträger werden durch Dotierung in das System eingebracht, wobei dieses System selbst nicht (oder nicht wesentlich) verändert wird.

Die Parameter A und B entsprechen dem, was bereits in Abb. 6.1 und Abb. 6.2 qualitativ erkennbar ist: Die Ordinatenverschiebung der Kurven in Abb. 6.1 bedingt praktisch konstante Parameter B und T_0 sowie eine kontinuierliche Zunahme von A . Die nahezu deckungsgleichen Kurven in Abb. 6.2 entsprechen nochmals der Konstanz von B .

$c(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}) / \%$	alle Parameter frei				$T_0 = 226 \text{ K}^{\text{a)}$		$T_0, B \text{ fix}^{\text{b)}$
	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	B / K	T_0 / K	R^2	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	B / K	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$
—	0,324	964	226	1,000	0,324	964	0,37
0,072	0,554	849	231	1,000	0,930	948	1,23
0,15	0,838	827	233	1,000	2,28	999	1,78
0,62	3,17	866	232	1,000	7,07	1004	5,22
1,25	6,38	898	231	1,000	12,1	1010	8,43
2,5	12,7	983	226	1,000	11,7	969	12,7
5,4	27,6	1075	223	1,000	18,0	996	14,5
10,2	32,1	1117	219	1,000	12,0	933	19,3
16,4	38,0	1142	219	1,000	14,1	956	17,6

^{a)} $R^2 \geq 0.999$ für alle Gemische

^{b)} $T_0 = 226 \text{ K}, B = 976 \text{ K}; R^2 \geq 0.997$

Tabelle 6.1: VTF-Parameter der Leitfähigkeiten von säuredotiertem **Imi-2**

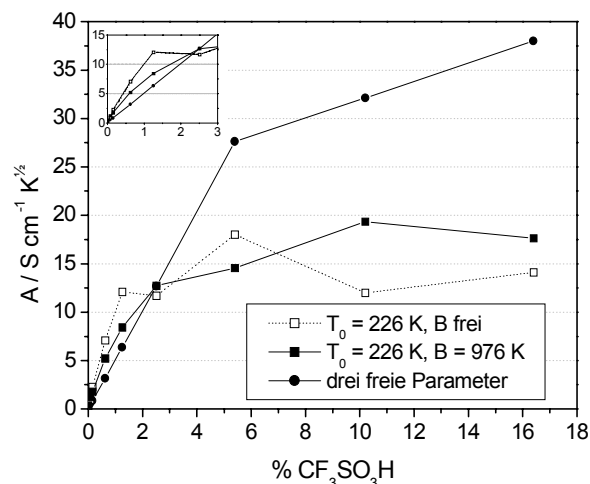


Abb. 6.3: Fitparameter A für drei, zwei und einen freien Parameter

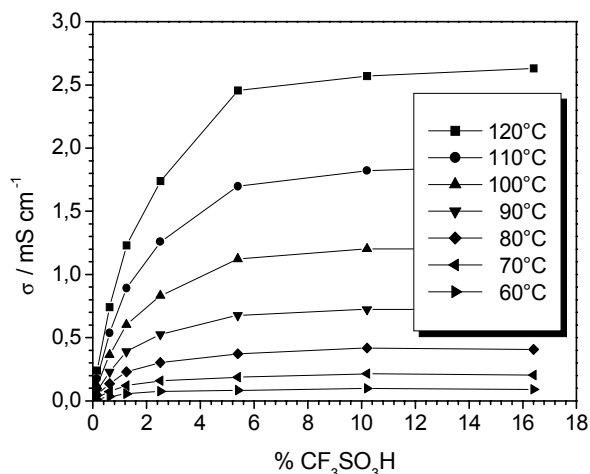


Abb. 6.4: Leitfähigkeit von **Imi-2** als Funktion des Dotierungsgrades

Parameter A ist in Abb. 6.3 als Funktion des Dotierungsgrades dargestellt. Wie bereits im vorigen Kapitel diskutiert, ist gemäß Gl. 4.39 die Ladungsträgerkonzentration c die wesentliche Einflußgröße, während der Faktor $ga^*u/T^{1/2}$ als unabhängig vom Dotierungsgrad angesehen werden kann. Die auf diese Weise ($T_0 \equiv 226$ K, B frei) ermittelten Werte schwanken relativ stark, jedoch erhält man für ein fixes, mittleres B eine nahezu monoton ansteigende Kurve, deren Steigung mit zunehmendem Dotierungsgrad abnimmt. Die im Vergleich zu den Leitfähigkeitskurven (Abb. 6.4) auftretenden Schwankungen sind darauf zurückzuführen, daß A durch Anpassung ermittelt wurde und sich auf den gesamten Temperaturbereich bezieht, während die Leitfähigkeitskurven direkt gemessene Werte für jeweils eine Temperatur darstellen. Zur qualitativen Analyse der Kurvenform eignen sich daher die Leitfähigkeitswerte besser als der Parameter A : Wie von wäßrigen Lösungen hinreichend bekannt, flacht die Kurve $\sigma(c)$ mit zunehmender Elektrolytkonzentration schnell ab, und entsprechend sinkt die Äquivalentleitfähigkeit des zugesetzten Elektrolyten. Insgesamt läßt sich die Leitfähigkeit bei 120°C durch die Dotierung um das 50-fache gegenüber dem reinen **Imi-2** steigern. Die erzielten Werte bei 100°C (1.2 mS/cm) sind etwa 70 mal niedriger als die für ein Gemisch von Imidazol und Trifluormethansulfonsäure (9:1) erreichten (80 mS/cm)^[35] und betragen etwa ein Fünftel der Leitfähigkeit der von Kreuer et. al.^[12] beschriebenen, mit Imidazol gequollenen sPEEK-Membran (5.4 mS/cm).

Der konstante Parameter B bedeutet, daß sich das kritische Volumen V^* bei Erhöhung des Dotierungsgrades nicht ändert (einen konstanten Überlappungsparameter γ und Ausdehnungskoeffizienten α vorausgesetzt), was nochmals die Bezeichnung *Dotierung* und den Vergleich mit elektronischen Halbleitern rechtfertigt.

6.1.2 Auswertung mit T_0 als freiem Parameter

Aufgrund der nahezu ordinatenverschobenen Kurven und der konstanten Glastemperatur wurde T_0 im vorigen Abschnitt auf einen konstanten Wert festgelegt, was zu praktisch konstanten B -Werten und damit zu einer tatsächlichen Ordinatenverschiebung der Fitkurven führte. Die in Abb. 6.5 dargestellten relativen Leitfähigkeiten – als Bezugsgröße wurde die Leitfähigkeit der reinen Substanz gewählt – sind jedoch nicht, wie es für ein konstantes B der Fall wäre, temperaturkonstant, sondern zeigen eine Abweichung, die systematisch vom Dotierungsgrad abhängt. Dieses Verhalten entspricht einer sich ändernden Krümmung der

Leitfähigkeitskurve und schlägt sich bei drei freien Parametern in der kontinuierlichen Zunahme von B nieder (Tabelle 6.1).

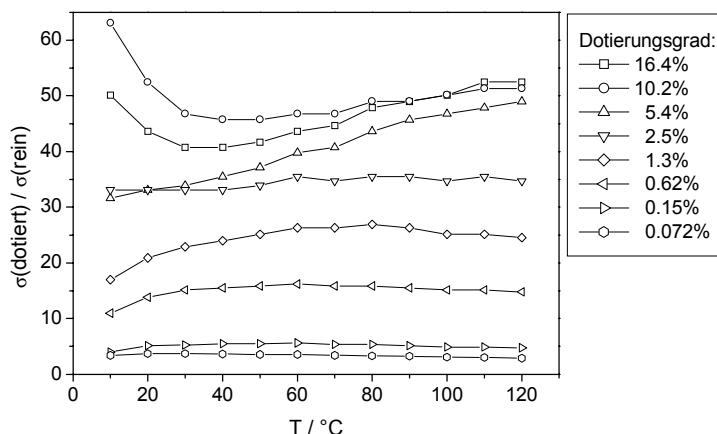


Abb. 6.5: Leitfähigkeit des dotierten **Imi-2**, normiert auf die Leitfähigkeit der reinen Substanz

Die so erhaltenen Parameter (Tabelle 6.1) folgen einer anderen Systematik, lassen sich aber ebenfalls sinnvoll interpretieren. So nimmt A bis zu einem Dotierungsgrad von 5.4% linear zu (Abb. 6.3), d. h. es gilt die Proportionalität $A \sim c$, unbeeinflusst von interionischen Wechselwirkungen. Letztere schlagen sich vielmehr in der kontinuierlichen Zunahme von B nieder, was als zunehmendes Aktivierungsvolumen gedeutet werden kann (zunehmende ionische Wechselwirkungen führen zu einer zunehmenden Kooperativität des Transportprozesses).

T_0 nimmt bei fortgesetzter Dotierung ab, was bedeutet, daß die Bildung von freiem Volumen bereits bei niedrigerer Temperatur einsetzt. Die Temperatur, bei der Segmentbewegungen einsetzen, T_g , bleibt jedoch unverändert, die Differenz zwischen T_0 und T_g nimmt also zu. Unter diesem Aspekt müßte die gleichzeitige Zunahme von B also auf eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ zurückgeführt werden.

6.2 Selbstdiffusion in der dotierten Modellverbindung

Im vorliegenden System (fluorfreie Modellverbindung und perfluorierte Säure) kann durch separate Messung der Protonen- bzw. Fluordiffusionskoeffizienten D_H bzw. D_F selektiv eine der beiden Spezies beobachtet werden: D_H ist praktisch gleich der Diffusion der Modellverbindung – die Überschussprotonen machen in **Imi-2** mit beispielsweise 5% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ nur etwa 0.5% aller Wasserstoffkerne aus (5% Säure entsprechen 10 Molekülen **Imi-2** pro Säuremolekül. Diese 10 Moleküle besitzen zusammen 180 Wasserstoffatome.). Sie müßten also gewaltig mobiler sein als die Matrix, um D_H wesentlich zu beeinflussen. D_F wird ausschließlich von der Diffusion der Triflatanionen bestimmt. Der niedrigste Dotierungsgrad, für den D_F bestimmt werden kann, ist durch die Empfindlichkeit des Spektrometers gegeben und liegt bei etwa 2.5%.

Diffusionskoeffizienten als Funktion der absoluten Temperatur

Wie schon bei den Diffusionskoeffizienten der reinen Substanzen ist es auch bei der Auswertung dieser Daten nötig, T_0 von den Leitfähigkeitswerten zu übernehmen, um aussagekräftige VTF-Parameter zu erhalten. Angesichts der konstanten Glastemperaturen als einer experimentell zugänglichen Größe wurde dazu der konstante Wert von 226 K gewählt (und nicht etwa die variablen, interpolierten Werte, wie sie mittels Anpassung aller drei Parameter ermittelt wurden).

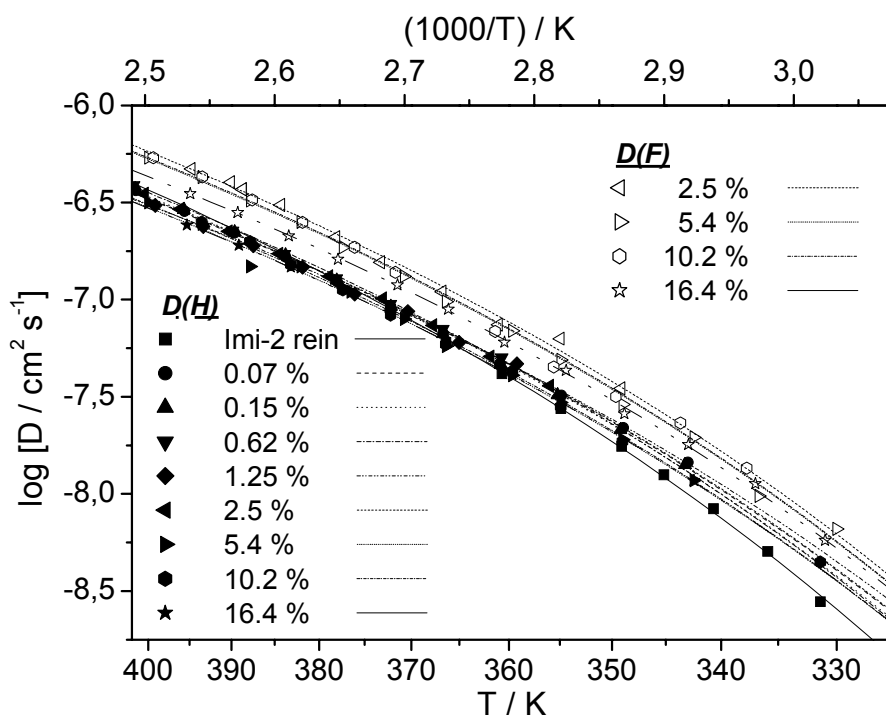


Abb. 6.6: Protonen- und Fluordiffusionskoeffizienten von mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dotiertem **Imi-2**

Die an die gemessenen Protonendiffusionskoeffizienten D_H angepassten Kurven (Abb. 6.6) sind praktisch deckungsgleich. Da D_H die Diffusion der Modellverbindung beschreibt, ist es einleuchtend, daß diese Größe durch den Zusatz einer geringen Menge Säure nicht wesentlich beeinflusst wird – sowohl Betrag als auch Temperaturabhängigkeit sind innerhalb eines kleinen Intervalls konstant. Diese Beobachtung stimmt mit der praktisch konstanten Glas-temperatur der verschiedenen Gemische überein (vgl. Kap. 3).

Die Diffusion der Triflatanionen (D_F) erfolgt etwa 50 bis 100 % schneller als die der Modellverbindung, was sich mit dem geringeren hydrodynamischen Radius des Anions erklären läßt. D_H und D_F zeigen ferner die gleiche Temperaturabhängigkeit, was bestätigt, daß die Diffusion des gelösten Anions vom Lösungsmittel, nämlich der Modellverbindung **Imi-2**, bestimmt wird. Dieser Befund deckt sich nur teilweise mit dem freie-Volumen-Modell, das für eine gelöste Substanz, die ein deutlich kleineres Molekulargewicht als das Lösungsmittel besitzt, gleiche Diffusionskoeffizienten wie für das Lösungsmittel selbst vorhersagt.^[29] Das molekulare Bild, das der freie-Volumen-Theorie zugrunde liegt, ist also für das vorliegende System zu einfach, obwohl es eine Reihe von Beobachtungen durchaus erklärt.

Bei steigendem Dotierungsgrad nimmt D_F etwas ab, was mit zunehmenden interionischen Wechselwirkungen begründet werden kann. Man kann davon ausgehen, daß auch die Diffusion der protonierten Modellverbindung mit zunehmendem Dotierungsgrad etwas abnimmt. Da D_H jedoch sowohl die protonierte als auch die unprotonierte Verbindung erfaßt, ist die Auswirkung auf diese Größe sehr gering und kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Fitparameter

Bei zwei freien Parametern A und B liegen diese innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite (Tabelle 6.2). Legt man B auf einen mittleren Wert fest, so wird auch A nahezu konstant, ohne daß sich die Fitqualität verschlechtert. Für die Diffusion der Anionen ist A 50 bis 100%

größer als für die Protonendiffusion und nimmt bei hohen Dotierungsgraden leicht ab. B kann als konstant angesehen werden und hat nahezu den gleichen Betrag wie für die Protonendiffusion. Die numerischen Parameter decken sich also mit dem an Hand des Kurvenverlaufs diskutierten Verhalten. Weiterhin fällt auf, daß B_D auch für die dotierte Verbindung stets größer ist als B_σ (vgl. Kapitel 5).

	CSäure / %	$A_D / 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1/2}$	B_D / K	R^2	$A_D^{*}) / 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1/2}$
D_H	—	2,50	1253	0,999	0,85
	0,072	1,00	1107	0,999	1,06
	0,15	1,14	1131	0,999	1,05
	0,62	1,32	1148	0,998	1,09
	1,25	0,70	1062	0,994	1,02
	2,5	0,97	1106	0,997	1,06
	5,4	0,91	1114	0,995	0,95
	10,2	0,99	1122	0,998	0,97
	16,4	0,89	1111	0,999	0,95
D_F	2,5	2,08	1142	0,995	1,65**
	5,4	1,91	1143	0,997	
	10,2	1,95	1144	0,996	
	16,4	1,27	1108	0,999	

*) bei festgelegtem B mit $B = 1120 \text{ K}$ (Fitqualität unverändert, Ausn.: Imi-2 rein: $R^2=0.989$)

**) bei festgelegtem B mit $B = 1143 \text{ K}$

Table 6.2: VTF-Parameter von D_H und D_F des dotierten **Imi-2** (T_0 wurde wiederum auf 226 K festgelegt)

WLF-Verhalten

Das WLF-Verhalten der untersuchten Gemische läßt sich bereits an dem nahezu konstanten Parameter B (bei konstantem T_0) erkennen, und ist in Abb. 6.7 noch einmal grafisch dargestellt. Die Kurven werden bis auf zwei Ausnahmen nahezu deckungsgleich, wobei die Abweichung von *Imi-2* + 1.25% *TfOH* als statistischer Fehler betrachtet werden kann. Die Abweichung für das reine Material ist überraschend, da bereits bei einer Dotierung von nur 0.07% das uniforme Verhalten beobachtet wird, das sich auch bei fortgesetzter Dotierung nicht mehr ändert. Möglicherweise ist das Verhalten von **Imi-2** auf einsetzende Kristallisation zurückzuführen.

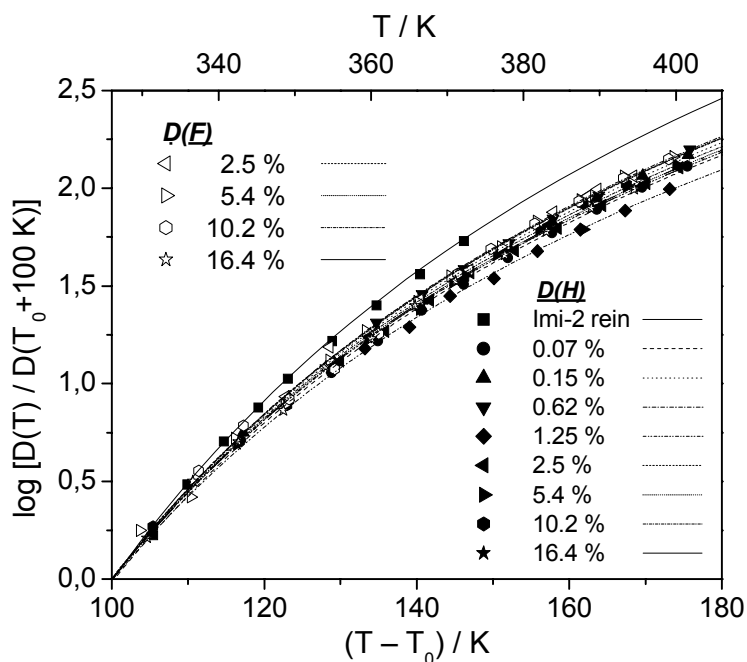


Abb. 6.7: Verschiebungsfaktoren der in Abb. 6.6 dargestellten Diffusionskoeffizienten

Ladungsträgerkonzentration

Wie bereits für die reinen Substanzen läßt sich aus A_σ und A_D eine Ladungsträgerkonzentration abschätzen. Kompliziert wird diese Berechnung dadurch, daß einer integralen Leitfähigkeit (verursacht von protonischer Diffusion, die noch dazu auf verschiedenen Mechanismen beruhen kann, sowie von der Diffusion der Anionen) zwei diffundierende Spezies gegenüberstehen.

Berechnet man dennoch eine scheinbare Ladungsträgerkonzentration, erhält man die in Tabelle 6.3 dargestellten Werte. c_H wurde aus den präexponentiellen Faktoren A_σ und A_D berechnet (Gl. 5.2) und auf den Imidazolgehalt normiert ($c_H / c_{\text{Imi}} \approx c_H / 8.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Diese Werte tragen noch nicht der Tatsache Rechnung, daß für jedes protonierte Imidazol auch ein Gegenion existiert, das ebenfalls zur Leitfähigkeit beiträgt und darüber hinaus etwa doppelt so schnell diffundiert. Um das zu korrigieren, wäre $A_D(H) + A_D(F)$ statt $A_D(H)$ einsetzen. Da A_D der Triflatanionen nicht für alle Konzentrationen zur Verfügung steht, wird $A_D(F)$ zu $2 \cdot A_D(F)$

$c_{\text{Säure}} / \%$	$A_\sigma / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	$A_D / 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1/2}$	$c_H / \text{mol l}^{-1}$	$c_H / c_{\text{Imi}} * 100 \%$	$1/3 c_H / c_{\text{Imi}} * 100 \%$
0,072	1,23	1,06	0,10	1,29	0,43
0,15	1,78	1,05	0,15	1,88	0,63
0,62	5,22	1,09	0,43	5,31	1,77
1,25	8,43	1,02	0,74	9,16	3,05
2,5	12,7	1,06	1,08	13,3	4,43
5,4	14,5	0,95	1,37	16,9	5,64
10,2	19,3	0,97	1,79	22,1	7,35
16,4	17,6	0,95	1,66	20,5	6,85

Tabelle 6.3: Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration in dotiertem **Imi-2**

abgeschätzt, es gilt also: $A_D(H) + A_D(F) \approx 3 \cdot A_D(H)$. Dem entspricht es, den Wert c_H / c_{Imi} durch 3 zu dividieren.

Die so berechnete scheinbare Ladungsträgerkonzentration ist in Abb. 6.8 graphisch dargestellt. Bei einem Dotierungsgrad von weniger als 5 % liegt dieser Wert noch über dem Dotierungsgrad, was bedeutet, dass die einzelnen Ladungsträger „aktiver“ sind (d. h. mehr zur Leitfähigkeit beitragen), als man es für hydrodynamische Diffusion erwarten würde: ein weiterer Hinweis auf die Strukturdiffusion.

Es sei betont, daß es sich bei diesen Werten um eine grobe Abschätzung mit einer Vielzahl von Annahmen handelt. Eine genauere Behandlung des Leitmechanismus ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

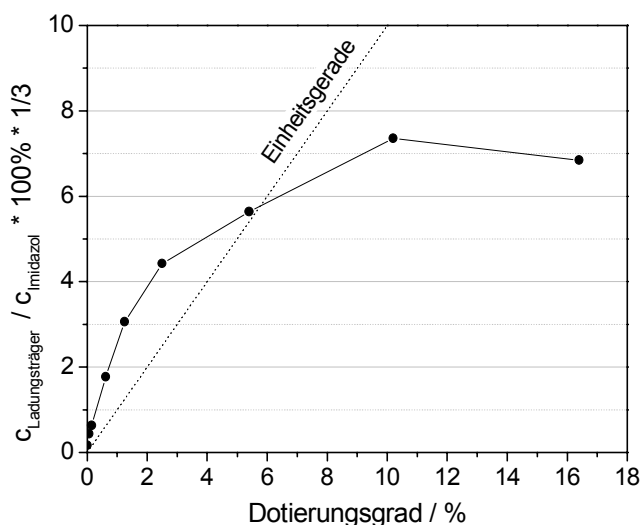


Abb. 6.8: Scheinbare Ladungsträgerkonzentration als Funktion des Dotierungsgrades

6.2.1 Selbstdiffusion und Leitmechanismus

Bereits in Kap. 4 wurde die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 4.29) vorgestellt, die den Zusammenhang zwischen Diffusion und ionischem Leitfähigkeitsbeitrag einer Spezies i beschreibt. Diese Gleichung beschreibt nur Leitfähigkeitsbeiträge, die durch Diffusionsprozesse zustande kommen. Leitfähigkeiten, die größer sind als die aus den Diffusionskoeffizienten errechneten Werte, sind daher ein Hinweis auf einen weiteren Leitmechanismus wie die in der Einleitung vorgestellte und bereits mehrfach erwähnte Strukturdiffusion.

Umgekehrt führt die korrelierte Wanderung von Ionenpaaren oder -clustern – verursacht beispielsweise durch elektrostatische Wechselwirkungen oder Bewegungen der umgebenden Matrix – dazu, daß ein Diffusionsprozeß nicht oder nur unvollständig zur Leitfähigkeit beiträgt. Führen keine weiteren Effekte (wie z. B. die Strukturdiffusion) zu einer Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Leitfähigkeitswert, läßt sich eine modifizierte Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 6.1) aufstellen^[36], in der Δ für das Ausmaß der korrelierten Ionenwanderung steht.

$$\sigma = \frac{cq^2}{kT} D(1 - \Delta) \quad \text{Gl. 6.1}$$

Berechnung der Leitfähigkeit aus den Diffusionskoeffizienten

Nach Gl. 4.29 lassen sich für das vorliegende System (**Imi-2** / $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) die durch Diffusion verursachten Leitfähigkeitsbeiträge sowohl der Modellspezies (σ_{DH}) als auch der Triflatanionen (σ_{DF}) berechnen. Ihre Summe σ_D (Gl. 6.2) ist damit die Leitfähigkeit, die durch hydrodynamische Diffusion maximal, d. h. bei idealer, unabhängiger Wanderung der Ladungsträger, erreicht werden kann.

$$\sigma_D = \sigma_{DH} + \sigma_{DF} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Bis auf die Ladungsträgerdichte c_i (angegeben in cm^{-3}) sind alle Größen in Gl. 4.29 direkt zugänglich. Bei der Bestimmung von c_i ($i = \text{H}^+$, Triflat^-) wurden eine Reihe von Annahmen getroffen:

1. Das dotierte Material wurde als ideales Gemisch betrachtet, und entsprechend wurde sein Volumen als Summe der Volumina seiner Komponenten errechnet (*Imi-n* steht für die jeweilige Modellverbindung):

$$V = V_{\text{Imi-n}} + V_{\text{Säure}} = \frac{m_{\text{Imi-n}}}{\rho_{\text{Imi-n}}} + \frac{m_{\text{Säure}}}{\rho_{\text{Säure}}} \quad \text{Gl. 6.3}$$

2. Die Dichten ρ_{Imi} und $\rho_{\text{Säure}}$ wurden als temperaturkonstant angenommen. Folglich ist auch das Gesamtvolumen und damit die Ladungsträgerkonzentration (Gl. 6.4) konstant.

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{Triflat}^-} = \frac{n_{\text{Säure}} N_A}{V} \quad \text{Gl. 6.4}$$

$n_{\text{Säure}}$ ist die Menge an zugesetzter Säure in mol, N_A ist die Avogadro-Konstante

3. Da die meisten Modellverbindungen bei Raumtemperatur kristallin oder als unterkühlte Schmelzen (und damit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht) vorliegen, wurden ihre Dichten als gewichteter Mittelwert der Dichten von Polyethylenglycol (1.13 g/cm^3 [37]) und Imidazol (1.03 g/cm^3 , Schmelze bei 101°C [38]) gemäß $\rho_{\text{Imi-n}} = m_{\text{Imi-n}} / V_{\text{Imi-n}}$ berechnet. $V_{\text{Imi-n}}$ wurde nach einer zu Gl. 6.3 analogen Gleichung berechnet:

$$V_{\text{Imi-n}} = V_{\text{Imi}} + V_{\text{Spacer}} = \frac{m_{\text{Imi}}}{\rho_{\text{Imi}}} + \frac{m_{\text{Spacer}}}{\rho_{\text{Spacer}}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Die erhaltenen Werte lauten:

	Imi-2	Imi-3	Imi-5	Imi-5/2	Imi-C2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,08	1,08	1,09	1,09	1.08

Alle diese Näherungen wirken sich auf die Ladungsträgerdichte c_i aus und gehen daher direkt in die berechneten Leitfähigkeiten σ_{DH} und σ_{DF} ein. Ihr Einfluß auf die Resultate ist jedoch vertretbar, wie im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse noch gezeigt werden wird.

Ergebnisse

Abb. 6.9 zeigt die gemessenen und berechneten Werte für einen Dotierungsgrad von 5 bzw. 10%^{a)}. In ersten Fall ist die gemessene Leitfähigkeit σ rund drei bis vier mal höher als der nach Gl. 4.29 und Gl. 6.2 berechnete Wert σ_D . Neben der Diffusion von Ladungsträgern muß also ein weiterer Leitungsmechanismus existieren, der mittels PFG-NMR-Spektroskopie nicht zugänglich ist. Ein solcher „schneller“ Prozeß könnte die beschriebene Strukturdiffusion sein. Ihr Leitfähigkeitsbeitrag σ_{fast} ist gerade die Differenz zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit:

$$\sigma_{\text{fast}} = \sigma - \sigma_D \quad \text{Gl. 6.6}$$

^{a)} Dielektrische und NMR-Messungen nicht bei exakt gleichen Temperaturen durchgeführt. Die Punkte auf den berechneten $\sigma(D)$ -Linien sind daher interpolierte Werte.

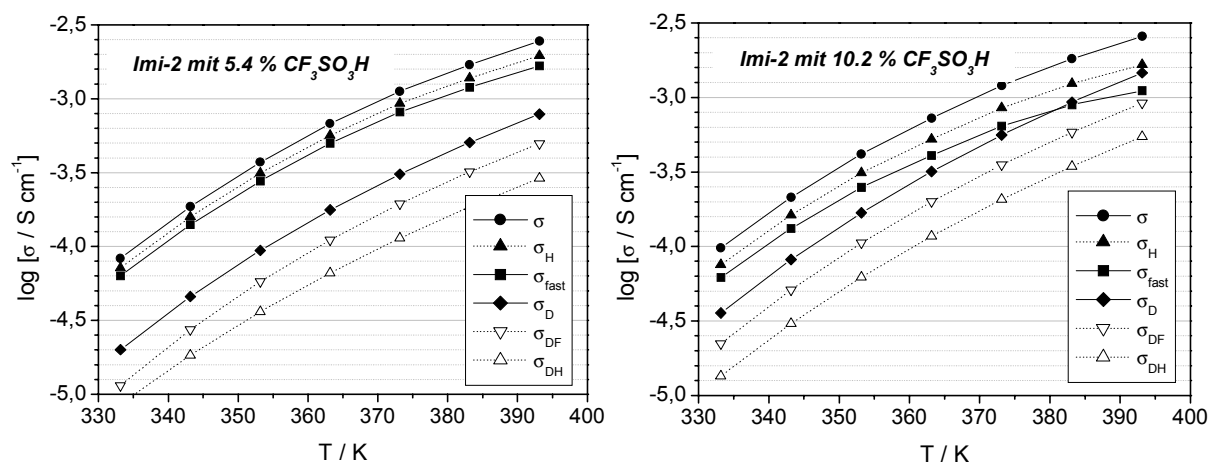


Abb. 6.9: Leitfähigkeitsanteile bei verschiedenen Dotierungsgraden

Da die Nernst-Einstein-Beziehung ein ideales Verhalten zugrunde legt, d. h. korrelierte Diffusion vernachlässigt und daher u. U. zu hohe Werte für σ_D liefert, dürfte der Anteil der Strukturdiffusion an der Gesamtleitfähigkeit in Wirklichkeit noch höher liegen als der hier ermittelte Wert von etwa 70%.

Vom mechanistischen Aspekt her ist eher der Anteil der Strukturdiffusion an der *protonischen* Leitfähigkeit interessant. Daher wurde zunächst die gesamte protonische Leitfähigkeit, σ_H , berechnet (Gl. 6.7). Dieser Wert ergibt sich aus der Gesamtleitfähigkeit σ nach Abzug des Beitrages der Anionendiffusion

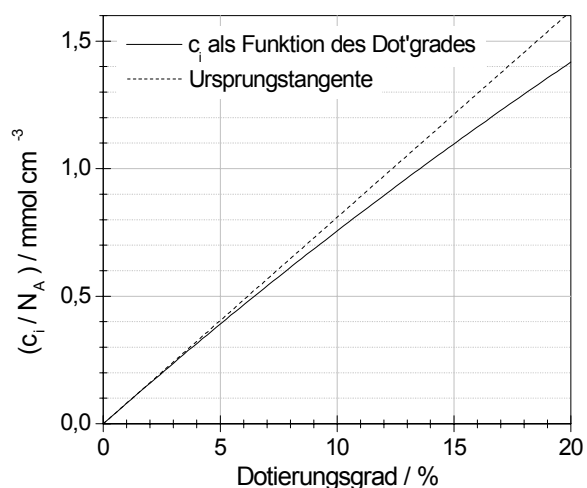
$$\sigma_H = \sigma - \sigma_{DF} \quad \text{Gl. 6.7}$$

und setzt sich aus der hydrodynamischen Diffusion der Modellverbindung und der Strukturdiffusion zusammen:

$$\sigma_H = \sigma_{DH} + \sigma_{fast} \quad \text{Gl. 6.8}$$

Damit läßt sich der Anteil der Strukturdiffusion an der protonischen Leitfähigkeit, σ_{fast} / σ_H , berechnen. Bemerkenswert ist, daß die Leitfähigkeit bei niedrigen Dotierungsgraden (hier: 5.4%) zu mindestens 85% auf Strukturdiffusion beruht, wobei auch in diesen Wert die Annahmen der Nernst-Einstein-Beziehung eingehen, so daß der tatsächliche Anteil der Strukturdiffusion noch höher liegen dürfte.

Wird der Dotierungsgrad weiter erhöht (Abb. 6.9 rechts), bleiben Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten nahezu unverändert (siehe vorige Abschnitte). Die nach der Nernst-Einstein-Beziehung berechneten Leitfähigkeitsbeiträge σ_{DH} und σ_{DF} nehmen also nahezu proportional mit c_i (und damit in guter Näherung auch proportional mit dem Dotierungsgrad, vgl. Abb. 6.10) zu, und der relative Anteil der Strukturdiffusion und


 Abb. 6.10: Für niedrige Dotierungsgrade ist die Ladungsträgerkonzentration c_i näherungsweise proportional zum Dotierungsgrad.

schließlich auch der Absolutwert von σ_{fast} nehmen entsprechend ab. Da bei dieser Betrachtung die zunehmenden ionischen Wechselwirkungen ignoriert werden, wird der Fehler in σ_D bei fortgesetzter Dotierung immer größer. Weil mit Strukturdiffusion und Ionenassoziation zwei (gegenläufige) Faktoren für den Unterschied zwischen σ und σ_D verantwortlich sind, die sich mit den hier verwendeten Methoden nicht unterscheiden lassen, muß der Quotient σ_{fast}/σ als der Leitfähigkeitsanteil betrachtet werden, der auf jeden Fall der Strukturdiffusion zuzuschreiben ist, wobei der tatsächliche Anteil gerade bei hohem Dotierungsgrad deutlich höher liegen dürfte.

Diese Ausführungen gelten auch für den Absolutwert σ_{fast} , der eher für die praktische Anwendung von Interesse ist: Da in einem Polymer die Diffusion über längere Distanzen nicht möglich ist, bezeichnet dieser Wert die Leitfähigkeit, die bei einer Immobilisierung der Spacer durch Anbindung an ein Polymer höchstens erhalten bleibt. Abb. 6.11 zeigt diesen Wert und die übrigen Leitfähigkeitsbeiträge als Funktion des Dotierungsgrades.

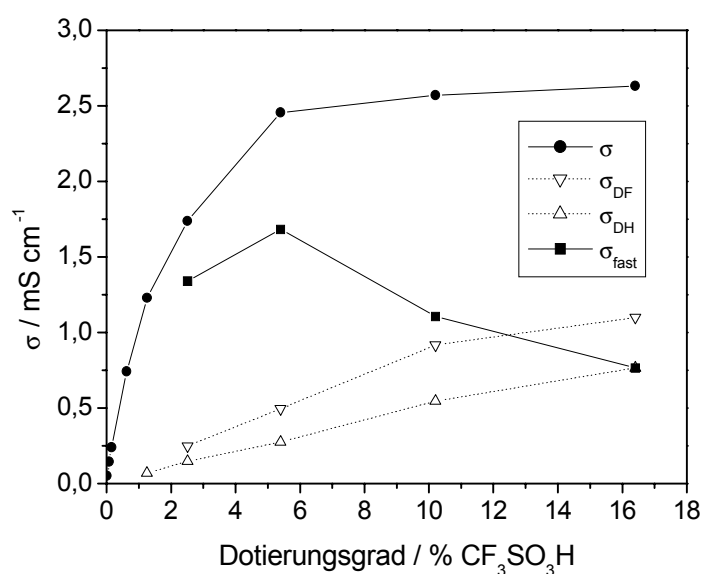


Abb. 6.11: Leitfähigkeitsbeiträge in dotiertem **Imi-2** bei 120°C

Abb. 6.12 zeigt schließlich den schon beschriebenen Quotienten σ_{fast}/σ_H für verschiedene Dotierungsgrade als Funktion der Temperatur. Für die Probe mit dem niedrigsten Dotierungsgrad (2.5%) liegt dieser Quotient deutlich über 90%. Mit fortgesetztem Säurezusatz fällt er immer stärker ab. Jedoch wirken sich auch hier die vereinfachenden Annahmen der Nernst-Einstein-Beziehung aus, so daß nicht festgestellt werden kann, ob der Anteil der Strukturdiffusion tatsächlich bei fortgesetztem Säurezusatz abnimmt oder ob diese Abnahme im Wesentlichen auf der Überschätzung der diffusionsgebundenen Leitfähigkeit beruht.

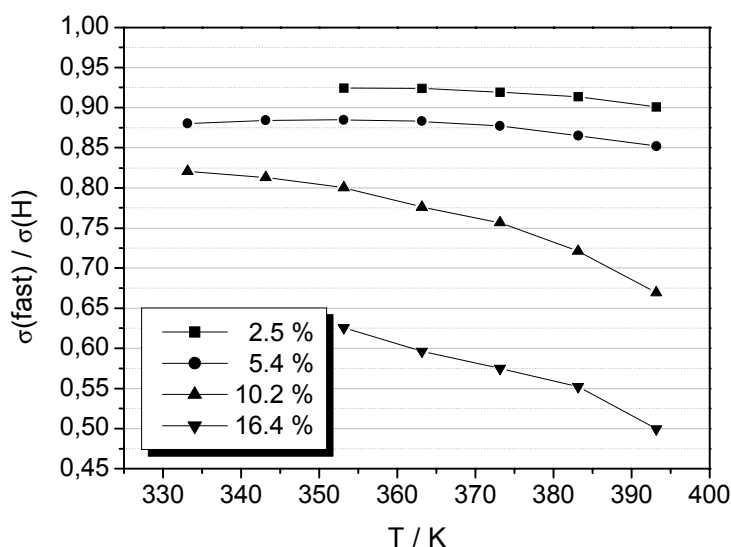


Abb. 6.12: Anteil der Strukturdiffusion an der protonischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Dotierungsgraden

Einfluß der Näherungen in c_i auf die diskutierten Werte

Für die Diskussion ist in erster Linie das Verhältnis zwischen den gemessenen und den berechneten Leitfähigkeiten von Interesse, wie wir gesehen haben. Diese Quotienten werden durch die beschriebenen Näherungen in c_i nicht allzu sehr verfälscht, wie sich exemplarisch an **Imi-2** mit 5.4 % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zeigen läßt. Hier ist die gemessene Leitfähigkeit σ etwa um das Dreifache größer als der berechnete Wert σ_D , und zwischen σ und der berechneten protonischen Leitfähigkeit σ_{DH} liegt sogar ein Faktor 8, wogegen ein Fehler in σ_D bzw. σ_{DH} von 10 bis 20 % vergleichsweise wenig ins Gewicht fällt. Bei niedrigerem Dotierungsgrad ist das Verhältnis noch günstiger (d.h. die genannten Faktoren sind größer), und bei höherem Dotierungsgrad dürfte die in der Nernst-Einstein-Beziehung angenommene Proportionalität zwischen σ_D und D weitaus stärker zu Buche schlagen als der Fehler in c_i .

Der zuvor diskutierte Quotient σ_{fast}/σ_H soll noch einmal gesondert betrachtet werden. Er läßt sich entsprechend Gl. 6.9 auf die gemessenen und berechneten Leitfähigkeitswerte zurückführen.

$$\frac{\sigma_{fast}}{\sigma_H} = \frac{\sigma - (\sigma_{DH} + \sigma_{DF})}{\sigma - \sigma_{DF}} \quad \text{Gl. 6.9}$$

Billigt man c_i und damit σ_{DH} und σ_{DF} einen Fehler zu, der durch den Faktor x repräsentiert wird, gelangt man zu Gl. 6.10.

$$\frac{\sigma_{fast}}{\sigma_H} = \frac{\sigma - x(\sigma_{DH} + \sigma_{DF})}{\sigma - x\sigma_{DF}} \quad \text{Gl. 6.10}$$

Bei 120°C gilt für **Imi-2** mit 5.4% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$: $\sigma_{DF} = 1.7\sigma_{DH}$ und $\sigma = 8.3\sigma_{DH}$. Eingesetzt in Gl. 6.10, folgt daraus:

$$\frac{\sigma_{fast}}{\sigma_H} = \frac{8.3 - 2.7x}{8.3 - 1.7x} \quad \text{Gl. 6.11}$$

Unter der Annahme, der durch die Näherungen verursachte Fehler sei Null ($x = 1$), erhält man für σ_{fast}/σ_H den in Abb. 6.12 dargestellten Wert von etwa 85%. Nimmt man an, daß der Fehler in c_i im Bereich von $\pm 20\%$ liegt, ergibt sich die in Abb. 6.13 dargestellte Abweichung in σ_{fast}/σ_H von etwa $\pm 4\%$.

Diese Fehlerabschätzung gilt für den gesamten dargestellten Temperaturbereich (vgl. Abb. 6.9), da das Verhältnis von σ zu σ_{Di} ungefähr temperaturkonstant ist. Für niedrigere Dotierungsgrade (also bei größerem Quotienten σ/σ_{Di}) ist der Fehler in σ_{fast}/σ_H noch geringer. Für höhere Dotierungsgrade gilt wiederum, daß die in der Nernst-Einstein-Beziehung angenommene Proportionalität zwischen σ_D und D das Verhältnis σ_{fast}/σ_H weitaus stärker beeinflussen dürfte als der Fehler in c_i .

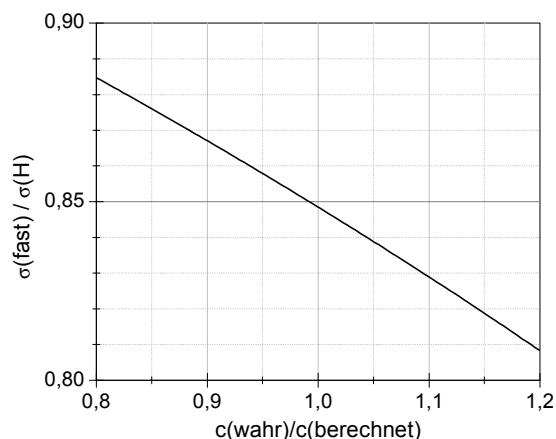


Abb. 6.13: Einfluß des Fehlers in c_i auf den berechneten Anteil der Strukturdiffusion an der protonischen Leitfähigkeit (exemplarisch für **Imi-2** / 5.4% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei 120°C)

6.2.2 Betrachtung der Diffusionskoeffizienten

Löst man die Nernst-Einstein-Beziehung nach dem Diffusionskoeffizienten auf (Gl. 6.12), kann man aus der Leitfähigkeit einen Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger (D_σ) berechnen. c steht hierbei für die Konzentration der Ionenpaare $\text{ImiH}^+ * \text{Triflat}^-$ und ist mit c_H und c_F identisch.

$$D_\sigma = \frac{kT}{(c_H + c_F)q^2} \sigma = \frac{kT}{2cq^2} \sigma \quad \text{Gl. 6.12}$$

Dieser berechnete Diffusionskoeffizient, den die vorhandenen Ladungsträger aufweisen müßten, um mittels hydrodynamischer Diffusion die gemessene Leitfähigkeit zu erzielen, kann nun mit den gemessenen Werten D_H und D_F und mit dem mittleren Diffusionskoeffizienten D_{mol} aller geladenen Spezies verglichen werden. Da $c_H = c_F$, ist D_{mol} , wie in Gl. 6.13 dargestellt, gerade der Durchschnitt von D_H und D_F .

$$D_{mol} = \frac{(c_H D_H + c_F D_F)}{c_H + c_F} = \frac{1}{2} (D_H + D_F) \quad \text{Gl. 6.13}$$

Die Betrachtung der Diffusionskoeffizienten beinhaltet die gleichen Aussagen wie die Analyse der korrespondierenden Leitfähigkeitsbeiträge. Sie verdeutlicht jedoch noch einmal den Unterschied zwischen der Beweglichkeit der molekularen Spezies (entsprechend den gemessenen Diffusionskoeffizienten D_H und D_F sowie ihrem Mittelwert D_{mol}) und der Mobilität der Ladungsträger (entsprechend dem aus der Leitfähigkeit berechneten D_σ). Wie Abb. 6.14 verdeutlicht, sind die Ladungsträger rund eine halbe Größenordnung mobiler als die molekularen Spezies ImiH^+ und Triflat^- . Dieses Verhältnis D_σ/D_{mol} ist mit dem bereits diskutierten Quotienten σ/σ_D (vgl. Abb. 6.9) identisch.

Die Protonenmobilität $D_{\sigma H}$ erhält man wie folgt: Die durchschnittliche Mobilität der Ladungsträger D_σ läßt sich als Mittelwert der protonischen und anionischen Ladungsträgerbeweglichkeit formulieren.

$$D_{\sigma} = \frac{1}{2}(D_{\sigma H} + D_{\sigma F}) \quad \text{Gl. 6.14}$$

Da das Triflatanion nur durch hydrodynamische Diffusion zur Leitfähigkeit beitragen kann, gilt weiterhin $D_{\sigma F} = D_F$ ^{a)}, so daß man für $D_{\sigma H}$ folgende Gleichung erhält:

$$D_{\sigma H} = 2D_{\sigma} - D_F \quad \text{Gl. 6.15}$$

Stellt man sich die Protonenmobilität $D_{\sigma H}$ als Summe aus hydrodynamischer Diffusion (D_H) und einem „schnellen“ Prozeß wie der Strukturdiffusion vor, so läßt sich der Anteil dieses Prozesses an der Protonenmobilität gemäß Gl. 6.16 berechnen:

$$D_{fast} = D_{\sigma H} - D_H \quad \text{Gl. 6.16}$$

Der relative Anteil dieser schnellen Protonenwanderung an der gesamten Protonenmobilität, gegeben durch den Quotienten $D_{fast} / D_{\sigma H}$, ist wiederum mit einem bereits diskutierten Wert identisch, nämlich dem Anteil der auf Strukturdiffusion beruhenden Leitfähigkeit an der gesamten, den Protonen zuzuordnenden Leitfähigkeit σ_{fast} / σ_H (siehe Abb. 6.11 und die zugehörige Diskussion).

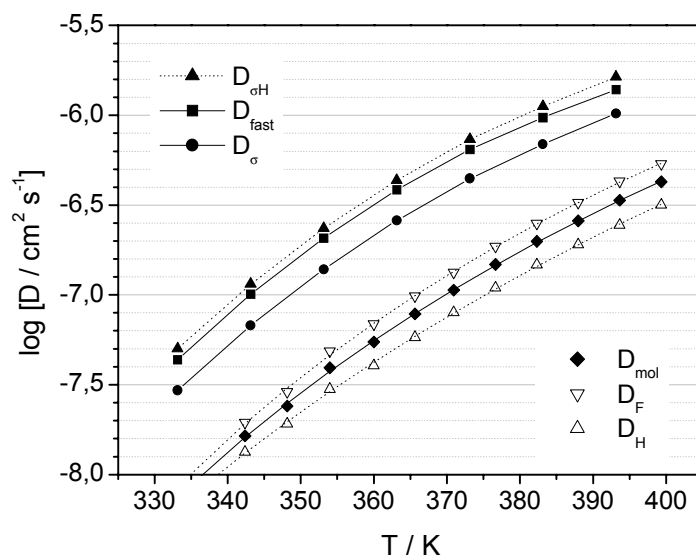


Abb. 6.14: Gemessene und berechnete Diffusionskoeffizienten für **Imi-2** mit 5.4% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Die Unzulänglichkeit der Nernst-Einstein-Beziehung äußert sich hier auf eine etwas andere Weise: Während zur Diskussion der Leitfähigkeit im vorigen Unterkapitel von der Diffusion der *zugesetzten* Ladungsträger auf ihren Leitfähigkeitsbeitrag geschlossen wurde, wird in diesem Fall von der Leitfähigkeit (die sich aus hydrodynamischer *und* Strukturdiffusion zusammensetzt) auf einen Diffusionskoeffizienten (D_{σ}) geschlossen, ohne genau zu wissen, wie viele Teilchen an der Strukturdiffusion beteiligt sind. Es wird hier einfach die Menge der zugesetzten Protonen angenommen. Entsprechend gibt D_{σ} lediglich an, wie schnell die zuge-

^{a)} Dieser Zusammenhang gilt nur dann, wenn keine interionischen Wechselwirkungen auftreten, d.h. die Nernst-Einstein-Beziehung exakt gilt. Da dies in der Diskussion der Leitfähigkeitsbeiträge vereinfachend angenommen wurde, wird auch hier entsprechend verfahren.

setzten Ladungsträger diffundieren müßten, um die gemessene Leitfähigkeit zu erreichen, es macht aber keine quantitative Aussage über die tatsächliche Diffusion von Teilchen.

6.2.3 Vergleich mit verwandten Systemen

Bereits in der Einleitung wurden Grotthus-Mechanismus bzw. Strukturdiffusion als bekannte Mechanismen der Protonenleitung in wäßrigen und vergleichbaren Systemen vorgestellt. Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Daten mit den Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen liegt daher nahe. Allerdings besitzen die hier behandelten dotierten Modellsysteme eine Kombination von Merkmalen, die einen direkten Vergleich mit Literaturdaten erschweren. Es handelt sich im Prinzip um verdünnte Elektrolytlösungen, und diese sind am ehesten mit verdünnten, wäßrigen Säuren vergleichbar. Im Unterschied zu Wasser zeigen die Modellverbindungen jedoch das typische Verhalten eines Glasbildners und besitzen eine sehr viel höhere Viskosität. Andererseits handelt es sich bei den in der Literatur beschriebenen und in Hinblick auf den Leitmechanismus untersuchten Lösungen von Elektrolyten in glasbildenden Medien größtenteils um Lithiumionenleiter. Arbeiten zu Protonenleitern wiederum beschäftigen sich meist nur mit anwendungsrelevanten Eigenschaften wie der Leitfähigkeit oder Stabilität, und nur wenige behandeln den Zusammenhang zwischen Protonenleitung und Diffusion in diesen Materialien oder versuchen gar, mittels geeigneter Modellsysteme Rückschlüsse auf den Leitmechanismus zu ziehen.

Zum Vergleich der verschiedenen Systeme (Abb. 6.15) dient der Quotient $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$, also der Faktor, um den die Protonenleitfähigkeit durch die Strukturdiffusion gesteigert wird (gegenüber einer durch hydrodynamische Diffusion verursachten Protonenleitfähigkeit). Die Aussage dieses Wertes entspricht der des Quotienten σ_{fast} / σ_H (vgl. oben), und beide Werte stehen in folgender Beziehung:

$$\frac{D_{\sigma H}}{D_{Vehikel}} = \left(1 - \frac{\sigma_{fast}}{\sigma_H} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 6.17}$$

Verdünnte Elektrolytlösungen

In Abb. 6.15 ist das Verhältnis $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ unter anderem für drei Systeme dargestellt, für die von „Dotierung“ gesprochen werden kann. Neben den in dieser Arbeit untersuchten dotierten Modellverbindungen handelt es sich dabei zum einen um die bereits in der Einleitung erwähnte, mit Imidazol gequollene Membran aus sulfoniertem Polyetherketon (sPEEK)^[12] (Äquivalentgewicht der Membran 740 g/mol, Imidazol:SO₃H = 6:1) und zum anderen um verdünnte wäßrige Salzsäure^[39] (für letztere wurden die dargestellten Werte graphisch aus einer Abbildung ermittelt, der Fehler liegt im Bereich weniger %).

Das hochdotierte Modellsystem *Imi-2/16% TfOH* entspricht in seiner Zusammensetzung recht gut der gequollenen sPEEK-Membran. Die Dotierungsgrade entsprechen sich (vgl. Tabelle 6.4), und auch die Protonenkonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung. Statt aus der dimeren Modellverbindung besteht die flüssige Phase der gequollenen Membran aus ungebundenen Imidazolmolekülen, deren Beweglichkeit aber andererseits durch die Polymermatrix eingeschränkt wird. Das Verhältnis $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ ist für beide Systeme praktisch gleich (etwa 2 bis 3).

Auch wäßrige Salzsäure weist ein ähnliches Verhältnis $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ auf. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem des dotierten **Imi-2** ist jedoch kritisch. Für 1.4-molare Salzsäure und **Imi-2**/16% **TfOH** erhält man zwar eine gute Übereinstimmung, allerdings ist $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ für **Imi-2** viel stärker von der Säurekonzentration abhängig als für Salzsäure, so daß sich zwangsläufig eine Übereinstimmung für eine bestimmte Konzentration ergibt. Außerdem ist der Dotierungsgrad der Vehikel im wäßrigen System bei vergleichbarer Protonenkonzentration c_H rund 50mal niedriger als im dotierten **Imi-2**. Festzuhalten bleibt jedoch, daß $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ für beide Systeme mit zunehmender Säurekonzentration abnimmt und vor allem daß dieser Quotient für einigermaßen niedrige Dotierungsgrade (beispielsweise 5 %) für **Imi-2** sehr viel größer ist als für Wasser.

Systeme auf Basis von Phosphorsäure

Die Abkürzung PAMA-PS steht für Poly(diallyldimethylammonium-dihydrogenphosphat). Es handelt sich dabei um einen kationischen Polyelektrolyten mit der in Abb. 6.16 dargestellten Struktur. Wird eine Membran aus diesem Material mit Phosphorsäure gequollen, können die Gegenionen Protonen mit ihr austauschen, und in der flüssigen Phase sollte Strukturdiffusion möglich sein. Tatsächlich läßt sich dieser Mechanismus für Quellungsgrade von beispielsweise $x=1$ oder $x=2$ (x =Phosphorsäure pro Wiederholungseinheit, zusätzlich zum $H_2PO_4^-$ -Gegenion) nachweisen^[40]. Im Gegensatz zu den säuredotierten Systemen liegt in diesem Material eine flüssigkeitsähnliche Säurephase vor, in der ein Protonenmangel von 33 bis 50% (für $x=2$ bzw. $x=1$) herrscht – vollständige Protolyse vorausgesetzt. Von „Dotierung“ kann man also nicht mehr sprechen, und die flüssige Phase entspricht einem Lösungsmittel, das mit einer starken Base versetzt wurde. Da die Protonenleitung jedoch nach denselben Prinzipien verläuft, soll auch dieses System in den Vergleich einbezogen werden.

Die in Abb. 6.15 gezeigten Werte für $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ sind – verglichen mit den zuvor diskutierten Systemen – sehr hoch (> 20 – die Leitfähigkeit beruht also zu über 95% auf intermolekularem Protonentransfer!). $D_{Vehikel}$ ist hier mit dem gemessenen Diffusionskoeffizienten D_p identisch, der die Diffusion aller phosphorhaltigen Spezies (und damit aller niedermolekularen Teilchen, abgesehen von etwas Wasser, das durch Selbstdissoziation der Phosphorsäure entsteht) beschreibt. Der Berechnung von $D_{\sigma H}$ wurde die Gesamtleitfähigkeit σ zugrundegelegt, die durch die Diffusion der ionischen Vehikelmoleküle und der Strukturdiffusion zusammensetzt (σ ist also mit σ_H in **Imi-n** vergleichbar). Die Ladungsträgerkonzentration wurde in [40] aufgrund der Annahme berechnet, daß dieser Wert gleich der

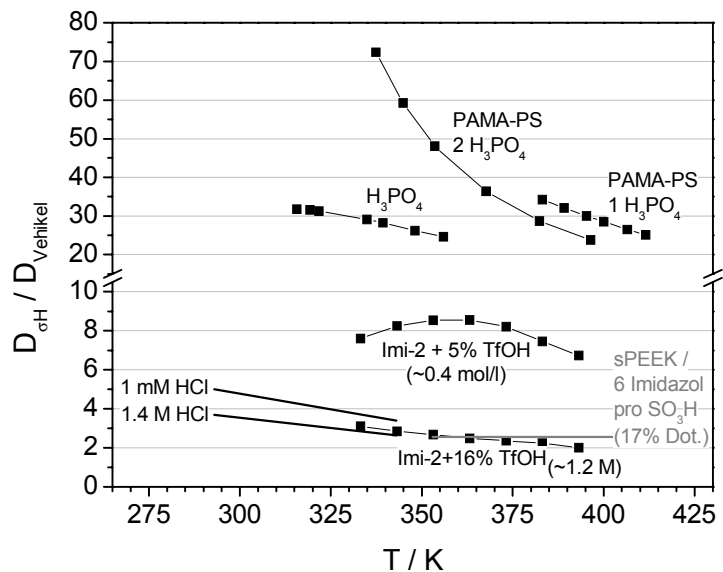


Abb. 6.15: Verhältnis zwischen Protonenmobilität und der Diffusion ihrer Trägermoleküle

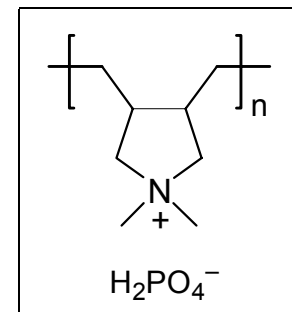


Abb. 6.16: PAMA-PS

Konzentration der Wiederholungseinheiten sei. (Es sei angemerkt, daß damit verbundene Vernachlässigung der interionischen Wechselwirkungen für ein System mit so hoher Ionenkonzentration eine sehr drastische Vereinfachung ist. Allerdings ergäbe eine Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen eine geringere Konzentration frei beweglicher Ladungsträger, so daß das Verhältnis $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ in Wirklichkeit noch deutlich über den in Abb. 6.15 angegebenen Werten liegen dürfte.)

Schließlich sei noch die Phosphorsäure selbst diskutiert, die bereits im reinen Zustand eine beträchtliche Leitfähigkeit (77 mS/cm bei 40°C)^[41] aufweist. Die Ursachen sind zu einem die hohe Selbstdissoziation der Phosphorsäure (10% bei 38°C)^[42] und zum anderen die ausgeprägte Neigung zur Strukturdiffusion. Eine detaillierte Untersuchung des Leitmechanismus findet sich in [43], in der auch die Diffusionskoeffizienten dargestellt sind. Das in Abb. 6.15 verwendete $D_{Vehikel}$ ist wie in PAMA-PS mit dem dort wiedergegebenen D_P identisch, und $D_{\sigma H}$ wurde wiederum aus der Gesamtleitfähigkeit σ berechnet, wobei die Ladungsträgerkonzentration aufgrund des in [42] ermittelten Selbstdissoziationsgrades bestimmt wurde, der wie in [43] als temperaturkonstant angenommen wurde. Im untersuchten Temperaturbereich von 43 bis 83°C liegt $D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ zwischen 25 und 32, das heißt, auch in der reinen Phosphorsäure findet Protonenleitung praktisch ausschließlich durch intermolekularen Protonenaustausch statt.

System	Dotierungsgrad ^{a)}	$c(H^+) / mol\ l^{-1}$	$D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$ (70°C)	σ_{fast} / σ_H (70°C)
Imi-2 + 5 % TfOH	5,4	0,4	8,2	0,88
Imi-2 + 16 % TfOH	16,4	1,2	2,9	0,66
sPEEK / Imidazol	17	0,87 ^{b)} / 2,5 ^{c)}	2,6	0,62
HCl (1 mmol / l)	1,8e-5	0,001	3,4	0,71
HCl (1.4 mol / l)	0,026	1,4	2,6	0,62
PAMA-PS * 1 H ₃ PO ₄	50	3,6 ^{d)} / 9,5 ^{e)}	–	–
PAMA-PS * 2 H ₃ PO ₄	33	3,0 ^{d)} / 6,3 ^{e)}	64	0,98

a) bezogen auf die jeweilige Base (Imidazol oder Wasser) bzw. auf die Phosphorsäure

b) mittlere Konzentration bei einem Äquivalentgewicht von 740 g/mol der Membran, einem Verhältnis Imidazol:SO₃H = 6:1 und einer angenommenen Dichte der gequollenen Membran von 1 g/cm³

c) $c(H^+)$ in der flüssigen Phase ($c(Imi, rein)=15\ mol/l$, 1/6 davon ist protoniert)

d) analog b); 223.8 g/mol Wiederholungseinheit, $\rho(Membran) \sim 1\ g/cm^3$, $\rho(H_3PO_4) \sim 1.87\ g/cm^3$

e) analog c); $c(H_2PO_4^-)$ in der flüssigen Phase ($c(H_3PO_4, rein)=19\ mol/l$, 1/2 bzw. 1/3 davon ist deprotoniert)

Tabelle 6.4: Dotierungsgrad und Protonenkonzentration der verschiedenen Protonenleiter und Verhältnis von Protonen- zu Vehikelmobilität ($D_{\sigma H} / D_{Vehikel}$) sowie Leitfähigkeitsanteil der Strukturdiffusion an der gesamten protonischen Leitfähigkeit (σ_{fast} / σ_H)

Trends

Das Verhalten der zuerst diskutierten dotierten Systeme (*Imi-2/TfOH* und *H₂O/HCl*) entspricht den Trends, die für eine Vielzahl von Protonenleitern (z. B. feste Hydrogensulfate, feste, homogene Säurehydrate, Hydrate von Oxosäuren) zu gelten scheinen^[44]. In Systemen mit kleinen, leicht beweglichen Molekülen lassen sich sowohl Vehikel- als auch Strukturdiffusion beobachten, wobei letztere mit zunehmender Säurekonzentration abnimmt. Dieses Verhalten deckt sich mit der bildlichen Vorstellung, daß die Wanderung eines einzelnen Protons von einem Solvatmolekül zum nächsten lediglich eine Umordnung von Wasserstoffbrücken und der umgebenden Koordinationssphären erfordert – ein Prozeß, der in einem fluktuierenden Wasserstoffbrückennetzwerk offenbar relativ leicht abläuft. Bei hoher Protonendichte ist der Abstand zu weiteren Protonen mit ihren jeweiligen Koordinations-

sphären geringer, so daß sich eine Umordnung der Umgebung des ersten Protons auch auf die Koordinationssphären der benachbarten Protonen auswirkt^[39]. Diese Koordinationssphären sind wiederum auf ihr jeweiliges Ladungszentrum orientiert, so daß Fluktuationen und Umorientierungen der Umgebung des ersten Protons nicht mehr ungehindert möglich sind. Folglich wird die Strukturdiffusion durch hohe Ladungsträgerdichten gehemmt. Die Vehikeldiffusion hingegen wird durch diesen Effekt nicht wesentlich beeinflusst, so daß ihr Anteil an der Gesamtleitfähigkeit mit steigender Ladungsträgerdichte zunimmt.

Für die hydrodynamische Leitfähigkeit ist naturgemäß die Beweglichkeit der Vehikelmoleküle essentiell. Entsprechend nimmt dieser Leitfähigkeitsanteil mit zunehmender Viskosität ab, während die Strukturdiffusion von diesem Faktor offenbar wesentlich weniger beeinflusst wird. Folglich ist der Anteil der letzteren an der Gesamtleitfähigkeit für viskose (**Imi-n**, H₃PO₄) oder gar feste (CsHSO₄) Protonenleiter deutlich höher als beispielsweise für wäßrige Systeme.

Auch in reiner Phosphorsäure dominiert die Strukturdiffusion. Obwohl diese Säure einen hohen Dissoziationsgrad (s. o.) besitzt, paßt diese Beobachtung insofern zu den eben beschriebenen Trends, als daß keine von außen eingebrachten Ladungsträger die Fluktuation des Wasserstoffbrückennetzwerkes behindern (dazu paßt auch, daß beispielsweise der Zusatz von Schwefelsäure zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt^[45]). In den Blends mit PAMA-PS ist der Anteil der Strukturdiffusion sogar noch höher, was sich allerdings durch die drastisch eingeschränkte Beweglichkeit der Phosphorsäure in diesen Materialien erklären läßt (D_P ist hier rund 2 bis 3 Größenordnungen niedriger – für $x = 2$ bzw. $x = 1$ bei 120°C – als in reiner H₃PO₄)^[40], was den Vehikel-Mechanismus entsprechend unterdrückt.

7 Die Modellsysteme im Vergleich

7.1 Einfluß des Spacers auf die Leitfähigkeit

Neben **Imi-2** wurden auch alle anderen glasbildenden Modelle mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH, jeweils etwa 5, 10 und 15%) dotiert. Wie schon erwähnt, wurde diese einwertige, extrem starke Säure verwendet, um das Vorhandensein von nur einer protonierten Spezies sicherzustellen. Da jedoch zum Quellen von basischen Polymeren wie Poly(benzimidazol) oder Poly(diallyldimethylammoniumdihydrogenphosphat) häufig Phosphorsäure (PS) verwendet wurde (vgl. Kap. 1 und [46]), wurde die Serie **Imi-2/-3/-5** auch mit dieser Säure dotiert. Abb. 7.1 zeigt die Leitfähigkeiten der Dimeren, die Werte von **Imi-5/2** sind in Abb. 7.2 dargestellt. Aus den Grafiken läßt sich eine Reihe von Charakteristika entnehmen:

- Je länger der Spacer desto höher die Zunahme der Leitfähigkeit durch Dotierung (bei **Imi-2** Steigerung auf das 50-fache, bei **Imi-5** auf das 200-fache; jeweils bei 120°C).
- Die Polarität des Spacers wirkt sich auf die Effektivität der Dotierung aus: Die Leitfähigkeitszunahme in **Imi-C2** ist geringer als in **Imi-2**. Ersteres ist zwar im reinen Zustand der beste Leiter, wird im dotierten Zustand jedoch von **Imi-2** geschlagen.
- Der Einfluß des Spacers auf die Leitfähigkeit ist in den dotierten Proben geringer als in den reinen Substanzen (deutlicher ist das in Abb. 7.5 zu erkennen).
- Bei einem Dotierungsgrad von etwa 5 bis 10% erreicht die Leitfähigkeit ein Plateau. Bei weiterem Säurezusatz ist die Zunahme der Leitfähigkeit nur noch marginal.
- Die mit Phosphorsäure erreichten Leitfähigkeiten liegen etwa eine halbe Größenordnung unter den mit TfOH erzielten Werten. Mögliche Erklärungen sind die geringere Dissoziationskonstante der Phosphorsäure und die höhere Glasstemperatur dieser Proben.
- Alle Kurven lassen sich sehr gut mit der VTF-Gleichung darstellen.

Bei Auftragung gegen die reduzierte Temperatur (Abb. 7.3) fallen für **Imi-2** die Kurven für TfOH bzw. PS zusammen, d. h. bereits bei einer Dotierung von 5 % befindet man sich in einem Plateaubereich, dessen Höhe von der Natur der Säure bestimmt wird. In **Imi-5** scheint dieses Plateau erst bei höheren Säurekonzentrationen (etwa 10%) erreicht zu werden. Eine mögliche Erklärung ist der in **Imi-5** größere Abstand zwischen den einzelnen Ladungen (da sich der Dotierungsgrad auf die Imidazoleinheiten bezieht, verdünnt ein längerer Spacer Imidazol und Säure gleichermaßen) und den entsprechend geringeren interionischen Wechselwirkungen. Die geringere Leitfähigkeit des dotierten **Imi-C2** verglichen mit **Imi-2** läßt sich mit dem weniger polaren Spacer erklären, der eine Übertragung eines Protons von einem Imidazol zum nächsten möglicherweise schlechter unterstützt. Die höchsten Leitfähigkeiten werden für **Imi-5/2** erhalten. Sie entspricht in etwa den Werten, die mit der imidazolgequollenen sPEEK-Membran^[12] erzielt wurden (4.4 mS/cm gegenüber 5.4 mS/cm bei 100°C). Das ist ungefähr ein Zwanzigstel der Leitfähigkeit eines Imidazol/TfOH-Gemisches (80 mS/cm für ein 9:1-Gemisch)^[35].

Dateninterpretation

Für eine Analyse der Leitfähigkeitsdaten stellt sich die Frage nach dem geeignetsten Vorgehen. Betrachtet man die Glasstemperaturen der untersuchten Gemische (Tabelle 3.2), findet man für die Modelle **Imi-n** (n = 2, 3, 5, 5/2) bei Dotierung mit TfOH nahezu konstante Glasstemperaturen. Für diese Gemische scheint daher das bereits für **Imi-2** angewandte Vorgehen, T_0 auf einen konstanten Wert zu setzen, angebracht. Für die mit Phosphorsäure

dotierten Proben ändert sich T_g sehr viel stärker, so daß T_0 eventuell relativ zu T_g festgelegt werden sollte. Allerdings beeinflussen derartige Annahmen die übrigen Parameter (insbesondere B) sehr stark, so daß ein Vergleich dieser Parameter für die verschiedenen Modellverbindungen praktisch nicht möglich ist. Darüber hinaus handelt es sich bei den mit Phosphorsäure dotierten Verbindungen um komplexere Systeme (schwache, mehrprotonige Säure), so daß von einer quantitativen Auswertung dieser Daten abgesehen wird.

Für die graphische Auftragung gegen die reduzierte Temperatur wird $T - T_g$ als Abszisse gewählt, weil so zum einen auch die phosphorsäuredotierten Gemische dargestellt werden können (die Suche nach einem geeigneten T_0 entfällt) und zum anderen diese Darstellung für die übrigen, mit TfOH dotierten Verbindungen zur Auftragung gegen $T - T_0$ nahezu äquivalent ist ($T_g - T_0$ ist für sie ja praktisch konstant). Anstelle der Fitkurven sind in den Grafiken daher die die Meßpunkte verbindenden Kurven dargestellt.

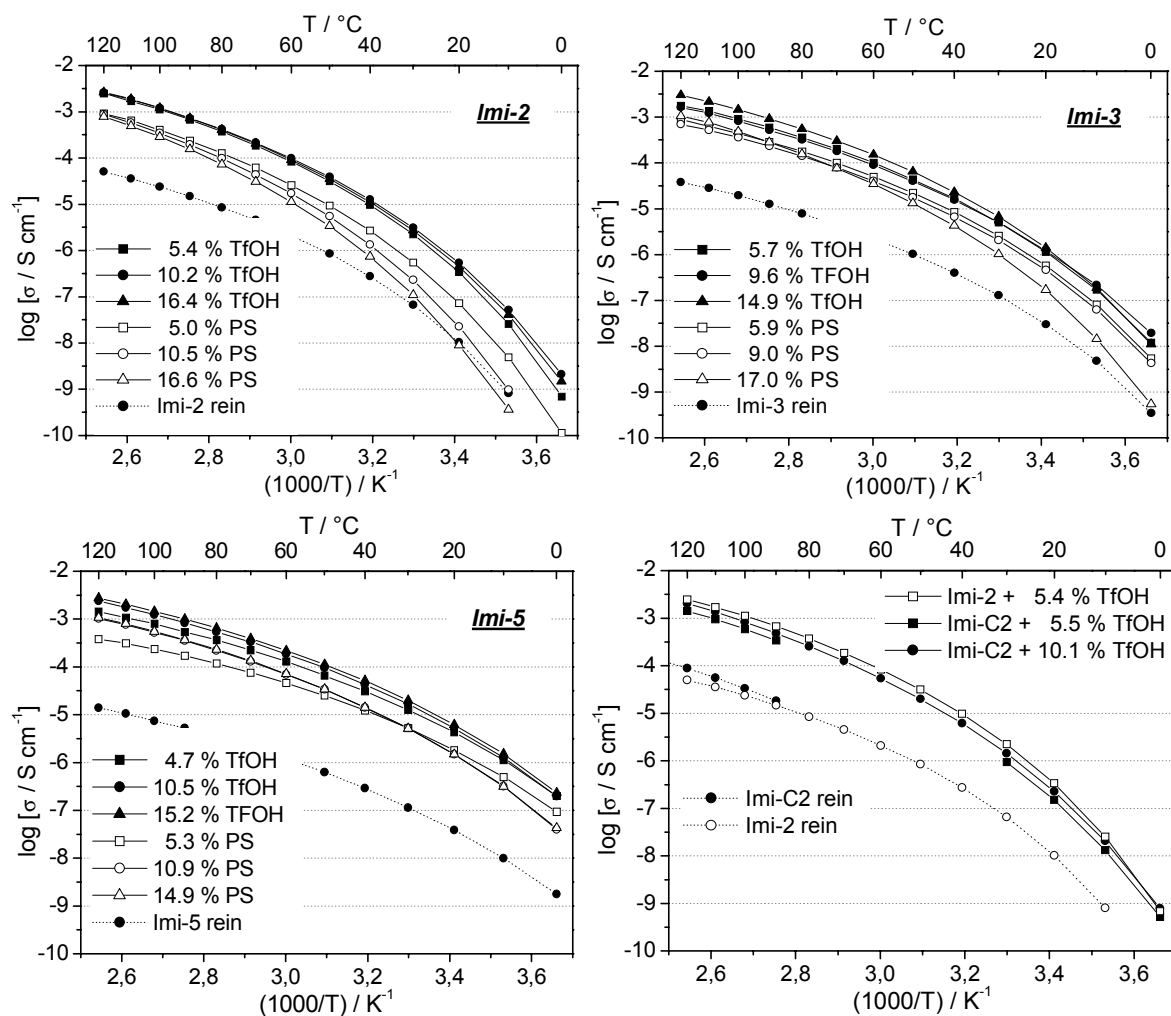


Abb. 7.1: Leitfähigkeiten der Serie **Imi-2/-3/-5** (rein und dotiert mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und H_3PO_4) und von **Imi-C2** (rein und dotiert mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, zum Vergleich sind zwei Kurven von **Imi-2** nochmals dargestellt). TfOH = $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, PS = H_3PO_4 .

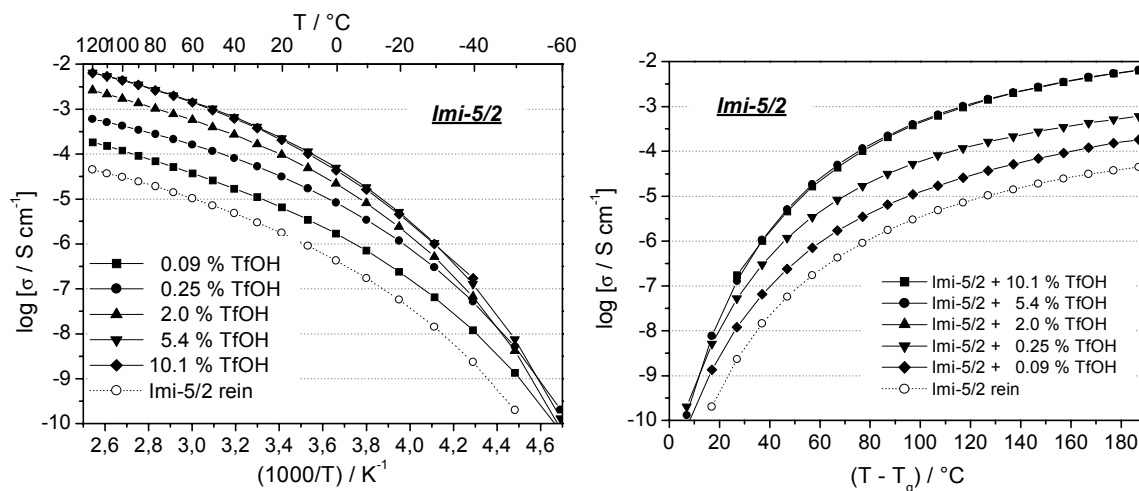


Abb. 7.2: Leitfähigkeiten von **Imi-5/2** (rein und dotiert mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) als Funktion der absoluten und der reduzierten Temperatur.

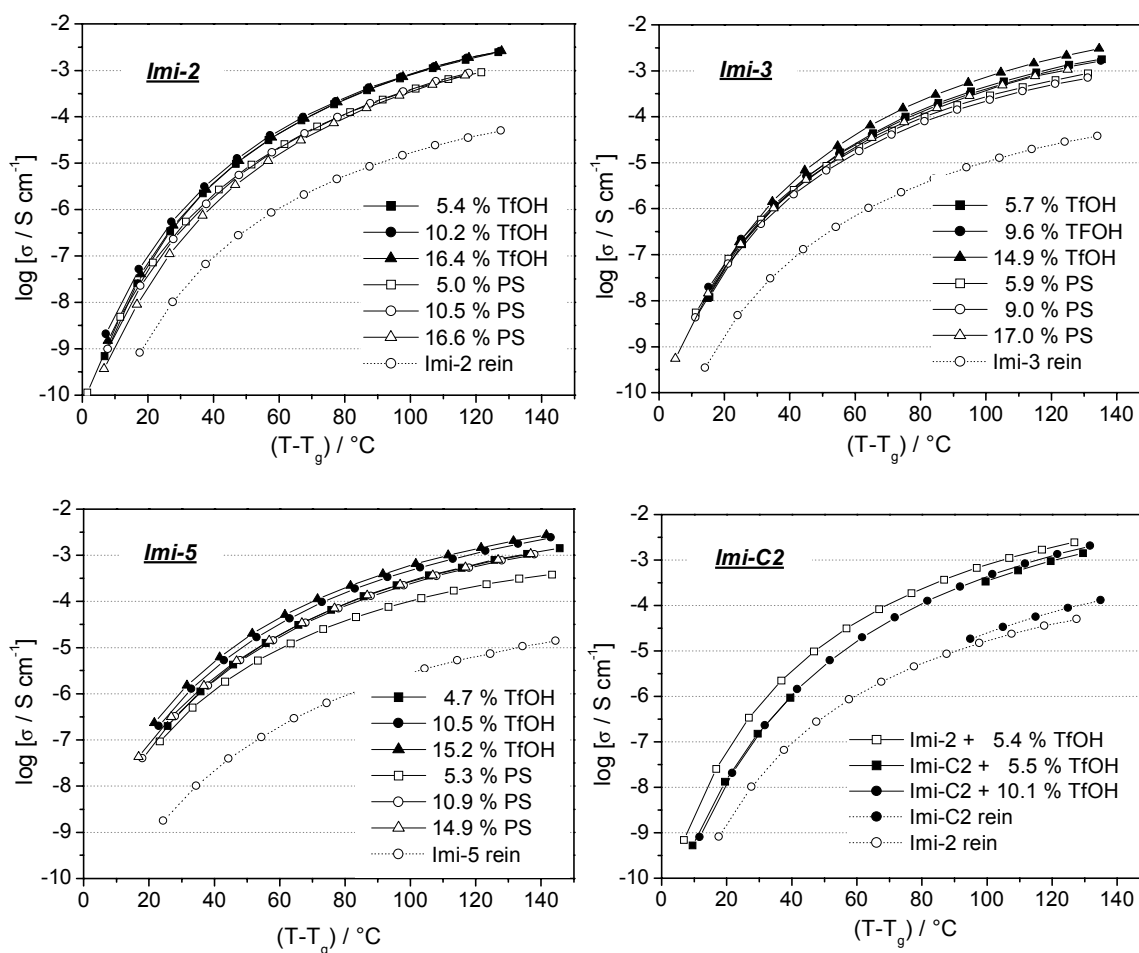


Abb. 7.3: wie Abb. 7.1, jedoch Auftragung gegen die reduzierte Temperatur

Tabelle 7.1 enthält die ermittelten VTF-Parameter. Sowohl bei drei freien Parametern als auch bei fixem T_0 schwanken die Werte für die einzelnen Gemische zu sehr für einen detaillierten Vergleich. Dennoch fällt auf, daß Parameter A auch bei Dotierung mit TFOH für die Serie **Imi-2/-3/-5** bezogen auf den Imidazolgehalt überproportional abfällt, wie es bereits für die

reinen Verbindungen festgestellt wurde. Bei fixem T_0 liegen die Parameter B für alle Modellverbindungen in einem relativ engen Bereich und folgen ebenfalls einem Trend, der auch für die reinen Verbindungen gefunden wurde, daß nämlich B mit zunehmender Länge des Spacers etwas ansteigt. Auch für die hier diskutierten Werte wurde versucht, B auf einen mittleren Wert festzulegen, um so systematische Parameter A zu erhalten und eventuell Rückschlüsse auf unterschiedliche (scheinbare) Ladungsträgerkonzentrationen zu ziehen. Dies führte jedoch zu zum Teil deutlichen Abweichungen zwischen Meßwerten und VTF-Fit, so daß auf eine solche Auswertung verzichtet wurde. Für einen Vergleich der dotierten Modellverbindungen ist daher die Leitfähigkeit selbst besser geeignet (siehe unten, Abb. 7.5).

Gemisch	alle Parameter frei			$T_0 = \text{fix}^a)$		
	$\frac{A}{S \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{1/2}}$	B / K	T_0 / K	$\frac{A}{S \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{1/2}}$	B / K	\bar{B} / K
<i>Imi-2 rein</i>	0,32	964	226	(unverändert)		
+ 5,4% TfOH	27,6	1075	223	18,0	996	962
+ 10,2% TfOH	32,1	1117	219	12,0	933	
+ 16,4% TfOH	38,0	1142	219	14,1	956	
<i>Imi-3 rein</i>	0,24	1024	215	(unverändert)		
+ 5,7% TfOH	14,2	1067	214	13,3	1053	1046
+ 9,6% TfOH	18,1	1170	208	8,44	1007	
+14,9% TfOH	24,2	1061	216	29,4	1101	
<i>Imi-5 rein</i>	0,09	1126	198	(unverändert)		
+ 4,7% TfOH	8,38	1106	198	8,9	1121	1151
+ 10,2% TfOH	16,1	1129	200	19,8	1179	
+ 15,2% TfOH	17,5	1110	201	23,2	1178	
+ 5,3% MesOH	6,30	1036	201	8,1	1097	
+ 11,2% MesOH	9,28	1076	201	11,6	1130	
+ 4,8% TFA	6,45	1021	201	8,5	1087	
+ 9,9% TFA	9,00	1071	200	10,8	1115	
+ 5,0% AcOH	1,36	847	207	2,7	1010	1057 ^{b)}
+ 10,1% AcOH	2,41	896	206	4,4	1036	
<i>Imi-5/2 rein</i>	0,07	1008	164	(unverändert)		
+0,09% TfOH	0,37	1103	157	0,22	972	1037
+ 0,25% TfOH	0,74	931	165	0,84	959	
+ 2,5% TfOH	3,8	968	169	6,3	1081	
+ 5,4% TfOH	11,5	997	169	18,8	1111	
+9,6% TfOH	11,9	1012	169	15,4	1088	

^{a)} T_0 wird für alle Dotierungsgrade auf den für die reine Substanz ermittelten Wert gesetzt (R^2 für alle Fits $\geq 0,999$)

^{b)} B -Wert der reinen Substanz wurde in die Berechnung mit einbezogen

Tabelle 7.1: Fitparameter der Leitfähigkeiten der meisten untersuchten Gemische

Auch die WLF-Auftragung (Abb. 7.4) zeigt das schon bekannte Verhalten. Alle Kurven außer der von **Imi-C2** fallen zusammen. Man kann also festhalten, daß der Mechanismus der Protonenleitung unabhängig von einer ganzen Reihe von Faktoren zu sein scheint: Von der Länge des Spacers (und damit von der Imidazolkonzentration), von der Molekülgröße (**Imi-5** vs. **Imi-5/2**) sowie von Art und Menge der zugesetzten Säure. Lediglich die Struktur des Spacers übt einen gewissen Einfluß aus (abweichendes Verhalten des Alkylspacers).

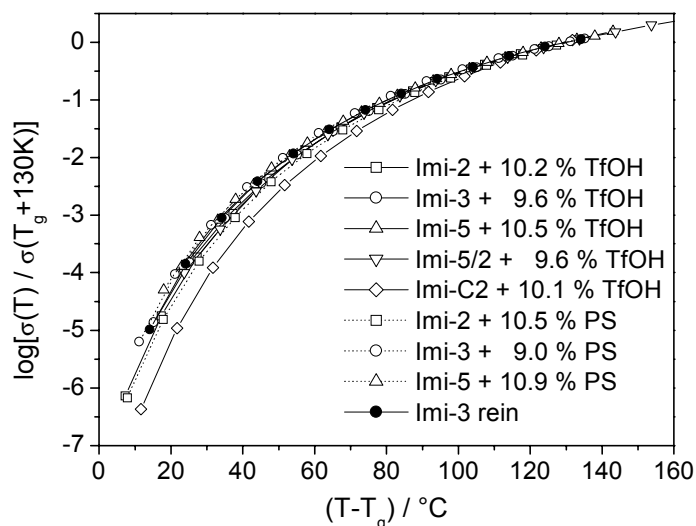


Abb. 7.4: Auftragung der Verschiebungsfaktoren σ_T/σ_{ref} ($T_{ref} = T_g + 130 \text{ K}$) gegen die reduzierte Temperatur bei einer Dotierung mit etwa 10% TfOH bzw. PS

In Abb. 7.5 sind noch einmal die Leitfähigkeiten aller bisher diskutierten Modelle im reinen Zustand und mit 10% TfOH dargestellt. Die Ordinaten beider Graphen sind um 1.5 Dekaden gegeneinander verschoben, die Maßstäbe sind jedoch dieselben. Um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurde für den Dotierungsgrad ein Bereich gewählt, in dem die Leitfähigkeit bei kleinen Änderungen des Dotierungsgrades nahezu konstant bleibt. Überraschenderweise liegen die Leitfähigkeiten der dotierten Modellverbindungen innerhalb eines sehr viel engeren Intervalls als die Leitfähigkeiten der reinen Substanzen. Dabei handelt es sich nicht um einen Effekt sich ändernder Glastemperaturen. Das bedeutet, daß die Imidazol-konzentration in den dotierten Substanzen einen deutlich geringeren Einfluß auf die Leitfähigkeit hat als in den reinen Modellen. Zu beachten ist natürlich, daß es sich bei Abb. 7.5

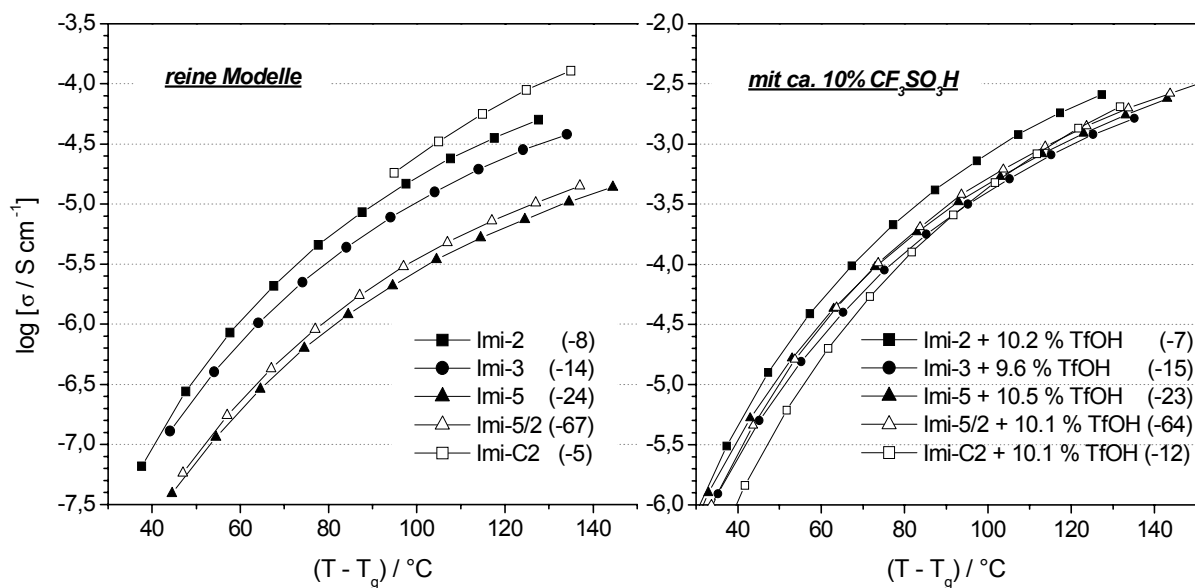


Abb. 7.5: Leitfähigkeiten der Modelle im reinen Zustand und dotiert mit etwa 10% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$: Die Dotierung vermindert den Einfluß des Spacers auf die Leitfähigkeit. Die Werte in Klammern bezeichnen T_g in $^\circ\text{C}$

um eine logarithmische Darstellung handelt und daß sich geringe Verunreinigungen in den reinen Substanzen sehr viel stärker auf die Leitfähigkeit auswirken als im Falle der dotierten Systeme.

Für ein Polymer, wie es in der Einleitung diskutiert wurde, ergibt sich daraus, daß die Verdünnung des Protonensolvens durch die Architektur von Rückgrat und Seitenketten (innerhalb gewisser Grenzen) keinen allzu großen Verlust an Leitfähigkeit nach sich ziehen wird. Sehr viel entscheidender wird eine möglichst niedrige Glasstemperatur sein. Abb. 7.6 zeigt noch einmal die Leitfähigkeiten der dotierten Materialien als Funktion der absoluten Temperatur und verdeutlicht diesen Punkt: **Imi-5/2 + 10% TfOH**, das eine wesentlich niedrigere Glasstemperatur als die Gemische aller anderen Verbindungen besitzt, weist mit Abstand die höchste Leitfähigkeit auf.

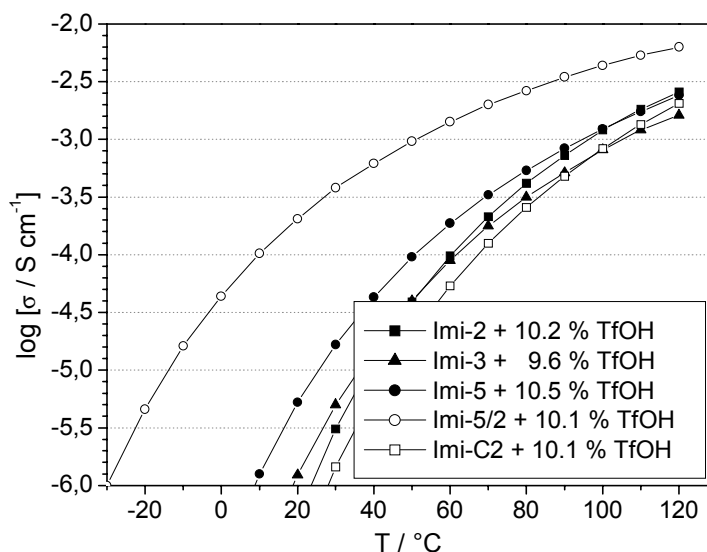


Abb. 7.6: Leitfähigkeit aller Modelle bei einer Dotierung mit 10 % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

7.2 Einfluß des Spacers auf die Diffusion

Für die Diffusion wurde von einer quantitativen Analyse der Fitparameter abgesehen, da zum einen die Streuung der Meßwerte relativ groß und zum andern der vermessene Temperaturbereich zu klein ist, um aussagekräftige Werte zu erhalten. Durch Festlegen eines oder zweier Parameter (T_0 bzw. T_0 und B) auf sinnvolle Werte lassen sich zwar Kurven konstruieren, die die Meßwerte innerhalb eines tolerablen Fehlers beschreiben, die Aussagekraft des bzw. der verbleibenden Parameter(s) geht dabei jedoch verloren. Ein qualitativer Vergleich der verschiedenen Modellverbindungen und ihrer Gemische ist jedoch durchaus möglich.

Die Diffusionskoeffizienten zeigen für alle Modelle ein ähnliches Verhalten: Die Selbstdiffusion der Modellverbindungen wird durch die Dotierung nicht oder nur in geringem Maße beeinflusst. D_F liegt 50 bis 100% über D_H , was mit den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der jeweiligen Spezies erklärt werden kann. Die Differenz zwischen D_F und D_H ist außerdem in **Imi-C2** etwas geringer als in den Dimeren mit EO-Spacer. Alle Kurven zeigen ein VTF-Verhalten. Die Krümmung ist zwar meist sehr gering und einzelne Kurven (vor allem von **Imi-C2**) lassen sich ähnlich gut auch mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben, jedoch ist nicht einzusehen, weshalb die Diffusion in einzelnen Proben thermisch aktiviert sein sollte, in anderen dagegen nicht.

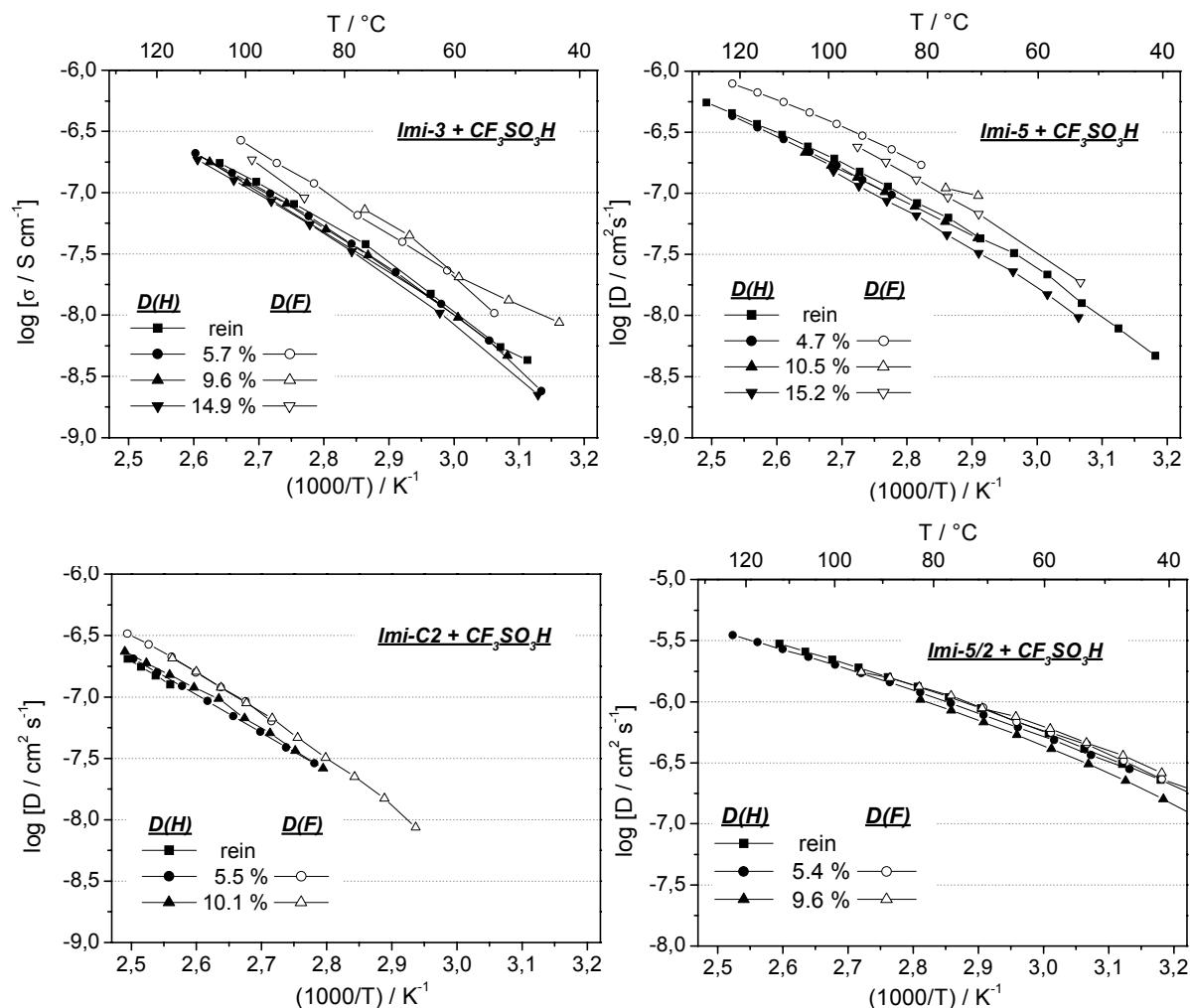


Abb. 7.7: Protonen- und Fluordiffusionskoeffizienten der dimeren Modelle (rein und nach Dotierung mit CF₃SO₃H); **Imi-2** wurde bereits in Kap. 6 diskutiert.

Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten bei gleichem Dotierungsgrad (hier: 5% TfOH, s. Abb. 7.8), stellt man fest, daß die Kurven dem gleichen Trend folgen wie die der reinen Substanzen: Die Diffusion in der Serie **Imi-2/-3/-5** wird vom Imidazolgehalt bestimmt. Bei

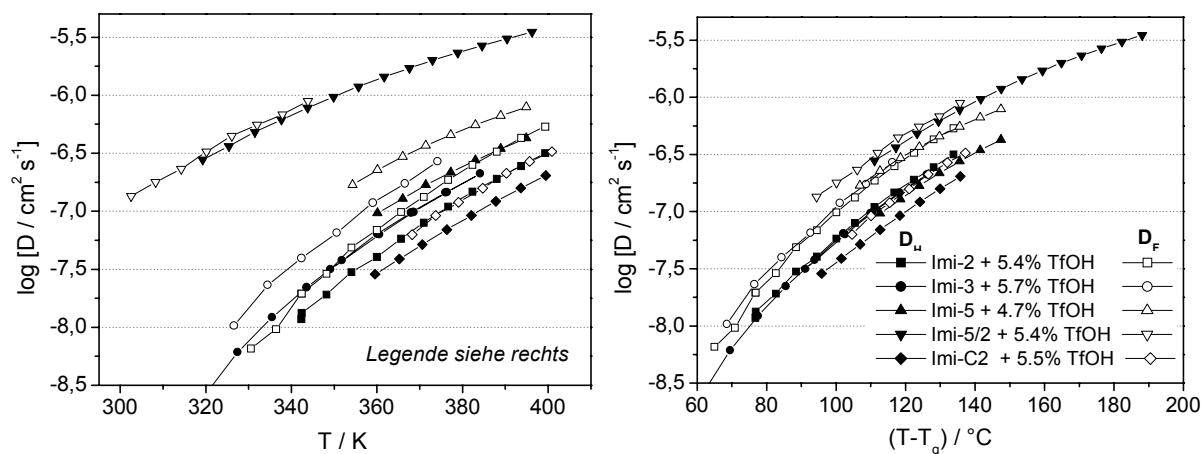


Abb. 7.8: Protonen- und Fluordiffusionskoeffizienten der mit 5% CF₃SO₃H dotierten Modellverbindungen, aufgetragen gegen die absolute sowie die reduzierte Temperatur.

Auftragung gegen die reduzierte Temperatur fallen die Protonen- wie auch die Fluordiffusionskoeffizienten dieser Proben zusammen, während die Werte für **Imi-5/2** rund eine halbe Größenordnung höher liegen. Ferner diffundiert das kleine **Imi-5/2** ungefähr gleich schnell wie das Anion. Die Diffusion im dotierten **Imi-C2** ist etwas langsamer als in der Serie **Imi-2/-3/-5**. Da sich das Verhalten der dotierten Proben nicht wesentlich vom Verhalten der reinen Modellverbindungen unterscheidet, sei zur Diskussion auf Kap. 5 verwiesen.

7.3 Anteile der Leitmechanismen in den verschiedenen Modellverbindungen und bei verschiedenen Säuren

Die einzelnen Leitfähigkeitsanteile, ihre Berechnung und ihre Aussagekraft wurden anhand von **Imi-2** bereits ausführlich diskutiert. Abb. 7.9 gibt einen entsprechenden Überblick über das Verhalten aller glasbildenden Modelle bei einer Dotierung mit etwa 5 % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Da Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten nicht bei exakt gleichen Temperaturen gemessen wurden, beruhen alle in Abb. 7.9 dargestellten Punkte σ_D , σ_{DH} und σ_{DF} auf interpolierten Werten für D_H und D_F .

In der Reihe **Imi-2/-3/-5** liegt der Anteil der Strukturdiffusion an der protonischen Leitfähigkeit (σ_{fast} / σ_H) zwischen etwa 70 und 90% (siehe auch Abb. 7.10). Zwar nimmt die Leitfähigkeit bei längeren Spacern etwas ab und der Diffusionskoeffizient zu, jedoch nimmt durch die Verdünnung auch die Ladungsträgerkonzentration ab, die ebenfalls in die berechneten σ_D -Werte eingeht. Diese Einflüsse kompensieren sich einigermassen, so daß der genannte Quotient nicht allzu stark variiert.

Deutliche Unterschiede zeigt der Vergleich von **Imi-5** mit **Imi-5/2**: Da die Diffusionskoeffizienten beim „Halbieren“ von **Imi-5** deutlich stärker zunehmen als die Leitfähigkeit, ist der berechnete Anteil der Strukturdiffusion im dotierten **Imi-5/2** deutlich geringer als in **Imi-5**. Erhöht man den Dotierungsgrad in **Imi-5/2** von 5 auf 10%, bleibt die Leitfähigkeit wie auch die Diffusionskoeffizienten praktisch unverändert. Da die Nernst-Einstein-Beziehung einen linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte annimmt (vgl. Kap. 6) übersteigen die berechneten σ_D -Werte schließlich die tatsächlich gemessene Leitfähigkeit σ . Hier wird also der Beitrag der Strukturdiffusion, durch ionische Effekte (Assoziation, korrelierte Diffusion) (über)kompensiert. Damit bestätigt sich die Annahme aus Kap. 6, daß neben der Strukturdiffusion weitere (gegenläufige) Effekte für Abweichungen von der Nernst-Einstein-Beziehung verantwortlich sind, und daß es sich bei dem angegebenen Verhältnis σ_{fast} / σ_H um den minimalen Anteil der Strukturdiffusion handelt, der in jedem Fall gegeben ist, und dessen wahrer Wert je nach Assoziationsgrad der Ionen deutlich höher liegen kann.

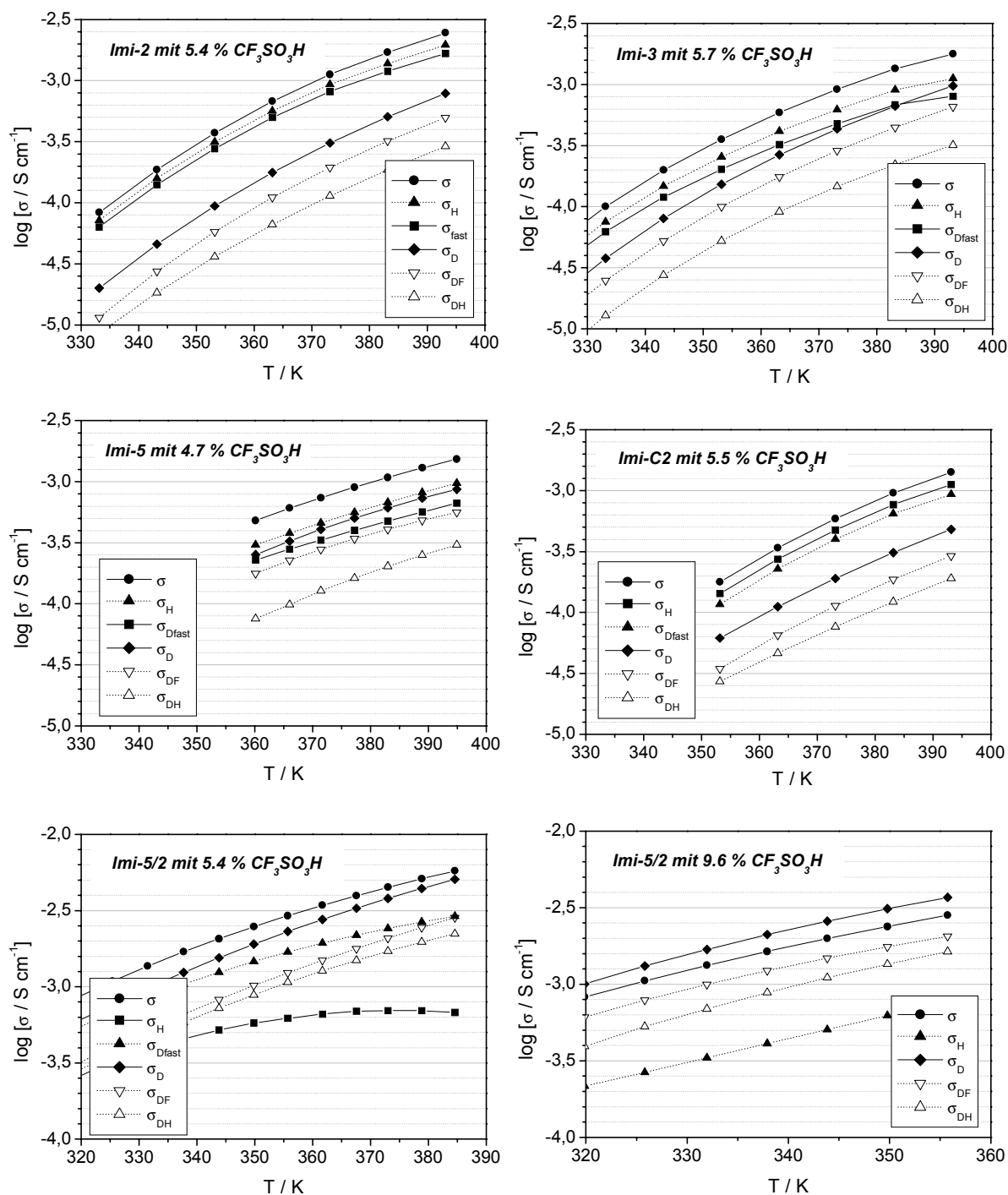


Abb. 7.9: Leitfähigkeitsanteile in den einzelnen Modellverbindungen bei einer Dotierung mit 5% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und das Versagen dieser Betrachtung bei hohen Säurekonzentrationen und Diffusionskoeffizienten (dargestellt anhand **Imi-5/2** + 9.6 % TfoH)

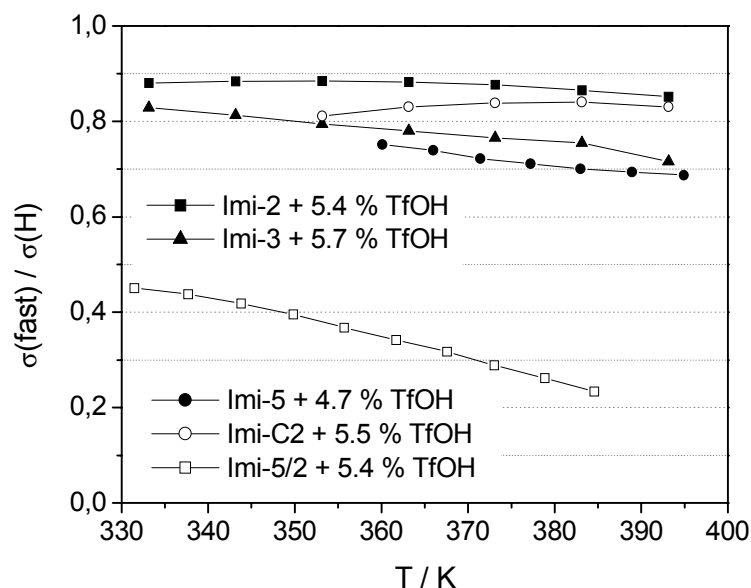


Abb. 7.10: Anteil der Strukturdiffusion an der protonischen Leitfähigkeit für die verschiedenen Modellverbindungen gemäß der Nernst-Einstein-Beziehung.

7.4 Einfluß der Säurestärke auf die Leitfähigkeit

Anhand einer weiteren Meßreihe wurde der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des dotierten Materials und der Stärke der zugesetzten Säure untersucht. Die Auswahl der Säuren erfolgte nach folgenden Kriterien: Der abgedeckte pK_s -Bereich sollte sowohl schwache Säuren als auch Supersäuren umfassen. Es sollten verschieden starke Säuren mit gleicher Donorgruppe sowie vergleichbar starke Säuren mit verschiedenen Donorgruppen eingesetzt werden. Schließlich sollten die Säuren nur ein saures Proton besitzen, um mehrstufige Gleichgewichte zu vermeiden. Anhand dieser Kriterien wurden Trifluormethansulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure und Essigsäure ausgewählt: Die pK_s -Werte dieser Säuren reichen (in Wasser gemessen oder abgeschätzt) von 4.75 für Essigsäure^[47] bis ca. -11

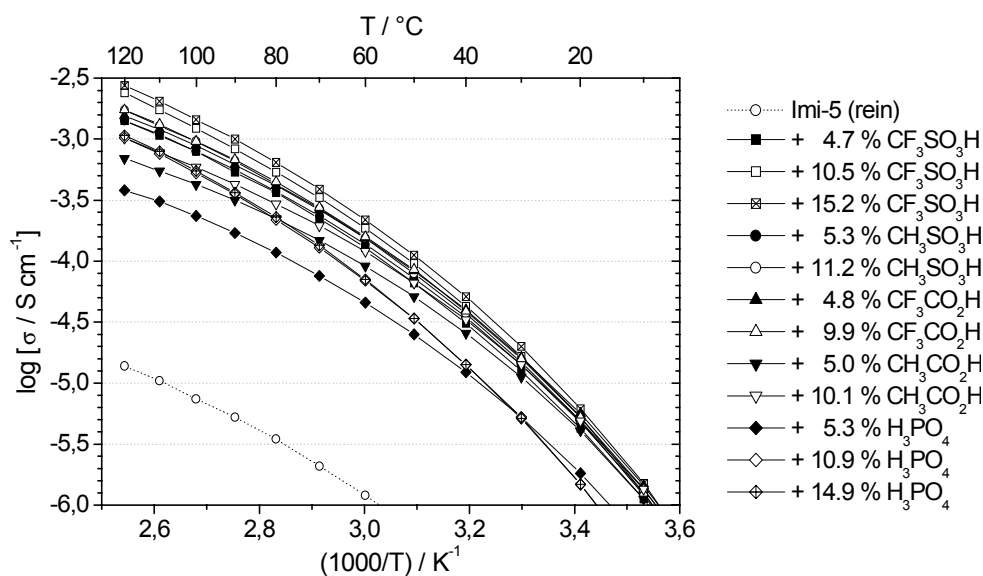


Abb. 7.11: Leitfähigkeit von **Imi-5** in Abhängigkeit von Art und Menge der zugesetzten Säure

für Trifluormethansulfonsäure^[48]. Dabei ermöglicht der Austausch der Methylgruppe gegen eine Trifluormethylgruppe die Steigerung der Säurestärke um mehrere Größenordnungen, ohne sonstige Eigenschaften wie Größe oder Geometrie wesentlich zu beeinflussen. Ferner wurden Gemische mit Phosphorsäure untersucht, da diese Säure zum Quellen verschiedener protonenleitender Polymere wie Polybenzimidazol oder Poly(diallyldimethylammonium)-Ionomeren^[40] verwendet wird, in denen sie als „Protonensolvens“ dient (vgl. Einleitung).

Unabhängig von der verwendeten Säure kommt es durch die Dotierung zu einer Steigerung der Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen (bei 120°C). Die Glastemperaturen (vgl. Kap. 3) der einzelnen Proben liegen in einem Intervall von –28 bis –17°C; betrachtet man nur die starken, einprotonigen Säuren, verengt sich dieses Intervall auf –26 bis –22°C.

Bei Auftragung der Leitfähigkeit gegen die reduzierte Temperatur (Abb. 7.12) fallen die Kurven der meisten Proben (insbes. für die starken Säuren) zusammen, für die schwachen Säuren sowie für die supersaure TfOH weicht die Leitfähigkeit jedoch vom Verhalten der übrigen Proben ab. Die Leitfähigkeiten der dotierten Proben liegen bei $T_g + 140^\circ\text{C}$ (das entspricht etwa 120°C) in einem Intervall von knapp einer Größenordnung und zeigen folgende Merkmale:

- Bei Dotierung mit den starken Säuren Methansulfonsäure und Trifluoressigsäure hat das System bei 5 bis 10% Säurezusatz ein Leitfähigkeitsplateau erreicht. Auch die mit 5% TfOH dotierte Probe fällt in diesen Bereich. Die Leitfähigkeit ist dabei von der Art der Säure unabhängig, was sich mit der vollständigen Dissoziation erklären läßt (siehe hierzu Kap. 8). Dadurch ist die tatsächlich wirksame Säure in allen Systemen dieselbe, nämlich das protonierte Imidazol. Auch die Leitfähigkeitswerte der mit Phosphorsäure dotierten Proben liegen bei höherem Dotierungsgrad in diesem Bereich.
- Für die supersaure Trifluormethansulfonsäure liegt die Leitfähigkeit bei stärkerer Dotierung (10% und mehr) etwas über dem o. g. Plateauwert, der für starke Säuren ab ca. 5 % Dotierung erreicht wird.

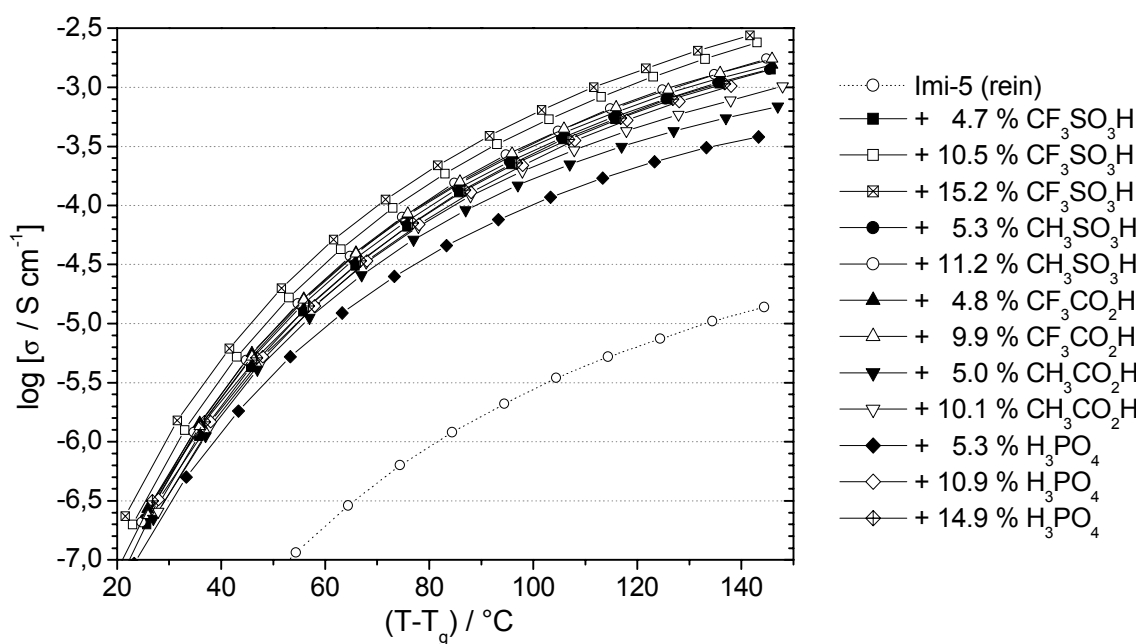


Abb. 7.12: Wie Abb. 7.11, jedoch Auftragung gegen die reduzierte Temperatur

- Die Dotierung mit Essigsäure bewirkt eine geringere Steigerung der Leitfähigkeit, als es bei den starken Säuren der Fall ist. Allerdings führt eine Steigerung des Säuregehalts von 5 auf 10% zu einer weiteren signifikanten Zunahme der Leitfähigkeit und zu einer Annäherung an das Plateau, das bei starken Säuren beobachtet wird.

Das unterschiedliche Verhalten starker und schwacher Säuren läßt sich wie folgt erklären: Während die starken Säuren vollständig dissoziieren, so daß die Ladungsträgerdichte schon bei niedrigen Dotierungsgraden einen Wert erreicht, ab dem die Leitfähigkeit nicht mehr wesentlich ansteigt, dissoziiert Essigsäure unvollständig, so daß dieser kritische Wert erst bei entsprechend höheren Dotierungsgraden erreicht wird. Folglich steigt die Leitfähigkeit bei Dotierung mit schwachen Säuren langsamer an, das erreichbare Leitfähigkeitsplateau liegt jedoch vermutlich ebenso hoch wie für starke Säuren.

Die Auftragung der Verschiebungsfaktoren (Abb. 7.13) zeigt, daß fast alle Leitfähigkeitskurven parallel verlaufen (in Abb. 7.12 unterscheiden sich diese auf T_g normierten Kurven also nur durch eine Verschiebung entlang der Ordinate), wobei nur für die schwachen Säuren eine Abweichung beobachtet wird, und das auch nur bei niedrigem Dotierungsgrad (5%). Eine mögliche Begründung für die geringere Steigung der entsprechenden Kurven ist die unvollständige Dissoziation der schwachen Säuren, genauer gesagt ein mit steigender Temperatur abnehmender Dissoziationsgrad, wie er zumindest für Essigsäure nachgewiesen wurde (siehe folgendes Kapitel).

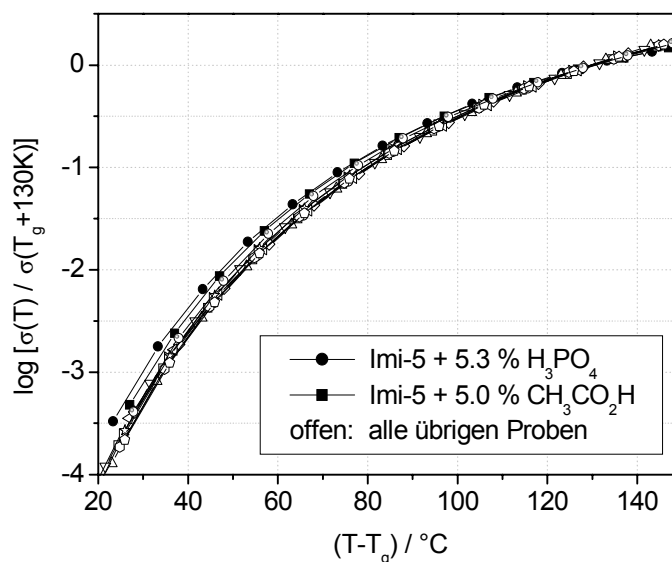


Abb. 7.13: Darstellung der Verschiebungsfaktoren der Leitfähigkeiten aller Proben auf Basis von **Imi-5**

8 Protonierungsgrad von Imidazol

8.1 Einführung

Für wäßrige Lösungen sind die pK_s -Werte von Imidazol und der einzelnen Säuren bekannt, so daß der Protonierungsgrad von Imidazol in diesem Medium leicht berechnet werden kann. Imidazol ist in Wasser eine schwache Base, die jedoch selbst von Essigsäure nahezu vollständig protoniert wird. In den Modellsubstanzen ist die Situation anders: Imidazol liegt in hoher Konzentration in einer polyethylenglycolähnlichen Umgebung vor, die viel weniger als Wasser in der Lage ist, Ionen zu stabilisieren. Imidazol sollte in den Modellsubstanzen also wesentlich schwerer zu protonieren sein als in Wasser.

Zur Bestimmung des Protonierungsgrades wurden Imidazol und Essig- bzw. Trifluoressigsäure in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) gelöst und die chemische Verschiebung der CH-Protonen des Imidazols mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als Referenz diente eine Spur Dichlormethan, ein deuteriertes Cosolvens wurde nicht verwendet.

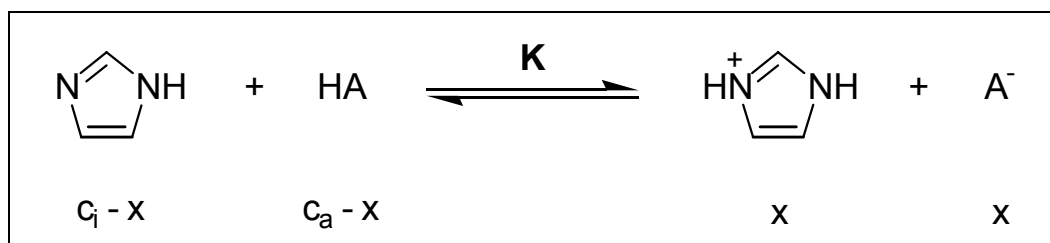


Abb. 8.1: Protonierungsgleichgewicht von Imidazol und Konzentration der einzelnen Spezies

Die Gleichgewichtskonstanten wurden wie folgt bestimmt: Für das Protonierungsgleichgewicht (Abb. 8.1) gilt:

$$K = \frac{x^2}{(c_i - x)(c_a - x)} \quad \text{Gl. 8.1}$$

c_i ist dabei die analytische Konzentration des Imidazols, c_a die der Säure, und x ist die Konzentration des protonierten Imidazols. x ergibt sich nach Gl. 8.1 zu

$$x = \frac{K(c_i + c_a) - \sqrt{K^2 c_i^2 - 2K^2 c_i c_a + K^2 c_a^2 + 4K c_i c_a}}{2K - 2} \quad \text{Gl. 8.2}$$

Für ein bestimmtes Verhältnis $c_a/c_i = n$ vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$x = c_i \frac{K(1+n) - \sqrt{K^2 - 2nK^2 + n^2 K^2 + 4Kn}}{2K - 2} \quad \text{Gl. 8.3}$$

Da die Protonen, bezogen auf die NMR-Zeitskala, schnell austauschen, ist die gemessene chemische Verschiebung δ_{obs} der gewichtete Durchschnitt der Verschiebungen des neutralen und des protonierten Moleküls (δ_{Imi} bzw. δ_{ImiH^+}):

$$\delta_{obs} = \frac{x\delta_{ImiH^+} + (c_i - x)\delta_{Imi}}{c_i} = \frac{x}{c_i}(\delta_{ImiH^+} - \delta_{Imi}) + \delta_{Imi} \quad Gl. 8.4$$

Nach Einsetzen von Gl. 8.1 folgt:

$$\delta_{obs} = \frac{K(1+n) - \sqrt{K^2 - 2nK^2 + n^2K^2 + 4Kn}}{2K - 2} (\delta_{ImiH^+} - \delta_{Imi}) + \delta_{Imi} \quad Gl. 8.5$$

Zur Veranschaulichung sind die berechneten Titrationskurven für K von 0.001 bis 100 sowie für $K \rightarrow \infty$ in Abb. 8.2 dargestellt: Man erkennt, daß Werte für $\log K$ von etwa -2 bis 2 zugänglich sind. Bei kleineren Konstanten muß für eine nennenswerte Protonierung ein zu großer Säureüberschuß zugesetzt werden, was entweder Meßungenauigkeiten aufgrund kleiner Imidazolkonzentrationen oder eine Veränderung der Eigenschaften des Lösungsmittels bei höher konzentrierten Lösungen nach sich zieht. Bei wesentlich größeren Gleichgewichtskonstanten liegen die Titrationskurven zu nahe beieinander, so daß der Meßfehler inakzeptabel groß wird. Allerdings liegt das Gleichgewicht bei einem Dotierungsgrad von beispielsweise 10 % bereits für $K = 10$ zu 99 % auf der Seite der Produkte, so daß eine annähernd vollständige Protonierung mit dieser Methode durchaus nachgewiesen werden kann.

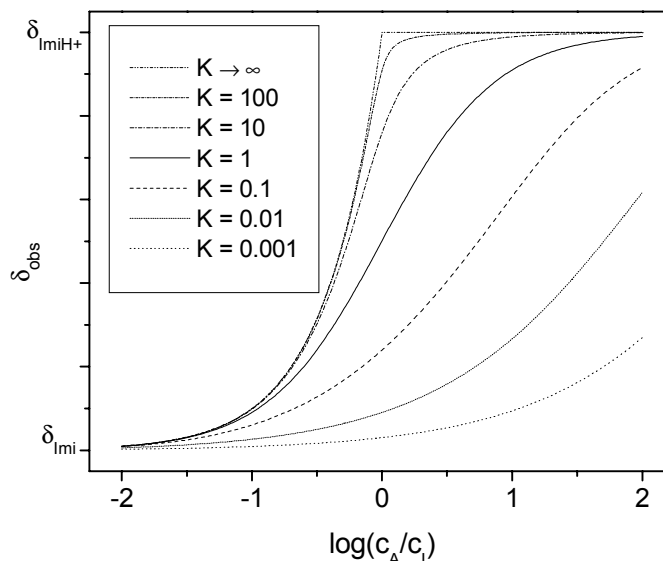


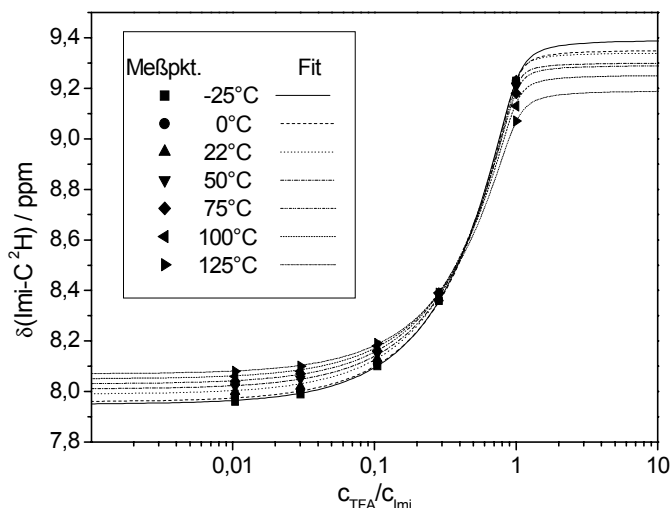
Abb. 8.2: Berechnete NMR-Titrationskurven für verschiedene Protonierungskonstanten

Durch Aufnahme einer Konzentrationsreihe und Fitten der Datenpunkte ($n; \delta_{obs}$) mit Gl. 8.5 erhält man als Parameter sowohl die Gleichgewichtskonstante K als auch die Grenzwerte der Funktion δ_{Imi} (für $c_s \rightarrow 0$) und δ_{ImiH^+} (für $c_s \rightarrow \infty$). δ_{Imi} kann wahlweise auch gleich dem Meßwert für reines Imidazol gesetzt werden. Da Meßwerte jedoch immer fehlerbehaftet sind, ist es empfehlenswert, dem System keinen fixen Grenzwert δ_{Imi} aufzuzwingen. In der Praxis lieferten beide Varianten nahezu identische Ergebnisse.

8.2 Bestimmung der Protonierungskonstanten

8.2.1 Imidazol und Trifluoressigsäure (TFA)

Imidazol und Imidazoliumtrifluoracetat wurden in verschiedenen Verhältnissen unter Feuchtigkeitsausschluß in absolutem Diethylglycoldimethylether gelöst, so daß c_s/c_i einen Bereich zwischen 0 und 1 abdeckte und die Imidazolkonzentration in allen Proben rund 1% betrug. Die NMR-Spektren dieser Lösungen wurden für Temperaturen zwischen -25 und 125°C aufgenommen, und Gl. 8.5 wurde an die chemischen Verschiebungen des Protons in 2-Position des Imidazols als Funktion der Säurekonzentration angepaßt (Abb. 8.3 und Tabelle 8.1). Die Meßwerte stimmen sehr gut mit den angepaßten Kurven überein, wie die Fehlerquadrate belegen.



T/K	K	δ_{Imi}	δ_{ImiH^+}	R^2
248	62	7,95	9,39	1,000
273	105	7,96	9,35	1,000
295	131	7,99	9,34	1,000
323	161	8,01	9,30	1,000
348	119	8,03	9,29	1,000
373	87	8,05	9,25	1,000
398	66	8,07	9,19	1,000

Tabelle 8.1: Fitparameter (K , δ_{Imi} , δ_{ImiH^+}) und Fehlerquadrate zu Abb. 8.3

Abb. 8.3: Titration von Imidazol mit Trifluoressigsäure: Gemessene chemische Verschiebung und angepasste Titrationskurven (Der Meßpunkt des reinen Imidazols ist in der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar, wurde aber beim Anpassen berücksichtigt.)

Höhere Säurekonzentrationen wurden nicht vermessen, da sich an Gemischen aus Imidazol mit Essigsäure zeigte, daß die chemischen Verschiebungen des Imidazols bei hohen Konzentrationen der freien Säure überproportional tieffeldverschoben waren (siehe unten). Damit war Gl. 8.5 nicht mehr anwendbar, und δ_{ImiH^+} divergierte gegen unendlich. Außerdem führte das Einwiegen von Imidazol und seinem Trifluoracetat zu wesentlich präziseren Mischungen als deren volumetrische Herstellung unter Verwendung von flüssiger Trifluoressigsäure.

Es mag zunächst heikel erscheinen, den Fit in den Bereich hoher Säurekonzentrationen zu extrapolieren, wo sich doch der Kurvenverlauf in diesem Bereich drastisch verändert. Abb. 8.2 zeigt jedoch, daß der Kurvenverlauf bereits für kleine c_s/c_i charakteristisch für die jeweilige Gleichgewichtskonstante ist. Um die Qualität der Fits zusätzlich zu bestätigen, wurden willkürlich zufällige Datenpunkte im Bereich hoher Säurekonzentration gesetzt: Es gelang nicht, den Kurvenverlauf bzw. die Fitparameter wesentlich zu beeinflussen; statt dessen nahm lediglich die Qualität des Fits (R^2 -Werte) deutlich ab. Es zeigte sich außerdem, daß die Kurven bereits durch nur drei Meßpunkte (0.1 bis 1) sehr gut definiert waren: Die Einbeziehung der übrigen Meßpunkte beeinflusste δ_{Imi} und δ_{ImiH^+} lediglich um wenige Hundertstel ppm und K maximal um den Faktor 2.

Die Gleichgewichtskonstante K liegt zwischen 60 und 160. Das untersuchte System unterscheidet sich damit stark von einer wäßrigen Lösung: Aus den Säurekonstanten von Trifluoressigsäure ($pK_{\text{TFA}} = 0.28$)^[49] und dem Imidazoliumkation ($pK_{\text{ImiH}^+} = 6.95$)^[50] erhält man dort $\log K = \log K_{\text{TFA}} - \log K_{\text{ImiH}^+} = 6.67$. Damit ist K in Diglyme rund viereinhalb Größenordnungen kleiner als in Wasser. Dennoch ist die Dissoziation der Säure in allen untersuchten Gemischen vollständig (>99.8% für $K = 60$ bei einer Dotierung von 10 %).

Das Temperaturverhalten von K ist komplex (Abb. 8.4): K besitzt ein Maximum bei etwa 320 K, was für neutrale oder negativ geladene Säuren häufig beobachtet wird^[51, 52]. Allerdings gelingt es nicht, den Kurvenverlauf mit den dort diskutierten Funktionen

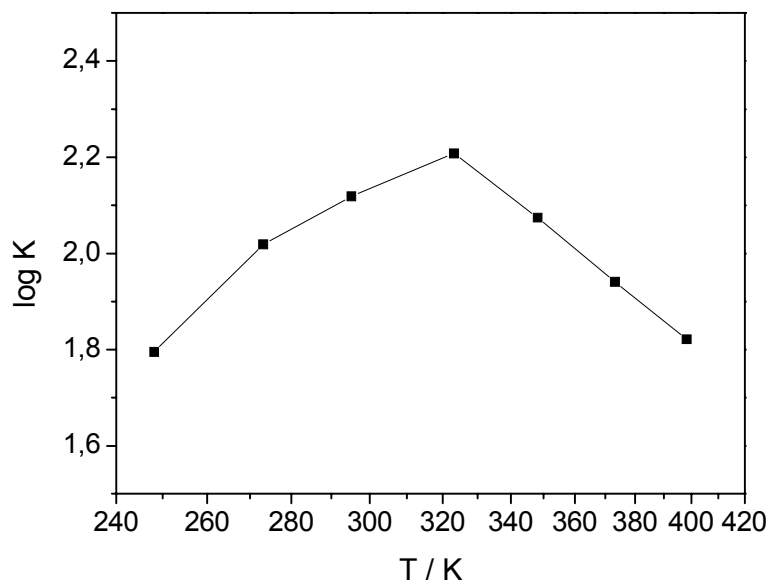


Abb. 8.4: Protonierungskonstante von Imidazol und Trifluoressigsäure als Funktion der Temperatur

analytisch zu beschreiben, um so die thermodynamischen Daten der Protonierungsreaktion zu ermitteln.

8.2.2 Imidazol und Essigsäure

Aufgrund der geringeren Acidität der Essigsäure ändert sich δ_{ImiH^+} erst bei deutlich höherem Säurezusatz. Es war allerdings nicht möglich, das Mischungsverhältnis bei ausreichender Verdünnung über mehrere Größenordnungen zu variieren. Andererseits änderten sich bei zu konzentrierten Lösungen die Lösungsmittleigenschaften erheblich, was wiederum die chemischen Verschiebungen beeinflusst, wie Abb. 8.5 zeigt: Die vollen Symbole gehören zu einer Meßreihe, in der die Säurekonzentration etwa bei 10 % bezogen auf das Lösungsmittel lag. Im Fall der offenen Symbole waren es 30%.

Schließlich wurde wie folgt verfahren: Die Proben wurden aus Imidazol und Essigsäure/Diglyme-Gemischen hergestellt, so daß die Imidazolkonzentration zwischen 0,7 bis 1 % lag und die maximale Säurekonzentration 0,7 % nicht überstieg. Das Verhältnis c_s/c_i lag also maximal bei 1. Es wurde ferner angenommen, daß die chemische Verschiebung bei vollständiger Protonierung unabhängig von der verwendeten Säure ist. Entsprechend wurde δ_{ImiH^+} auf den Wert $\delta_{\text{ImiH}^+}^*$ gesetzt, der beim Anpassen der Meßreihe Imidazol/TFA erhalten worden war (Tabelle 8.1). Die Meßpunkte sowie die Fitkurven und die zugehörigen Parameter sind in Abb. 8.6 und Tabelle 8.2 dargestellt.

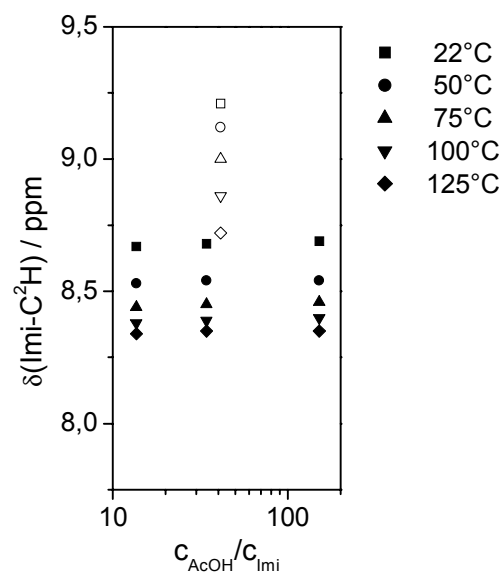
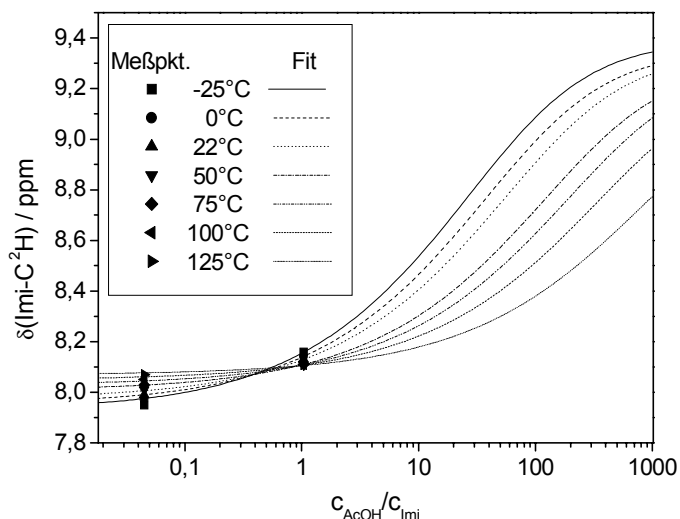


Abb. 8.5: Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in konzentrierteren Lösungen



T/K	log(K)	δ_{Imi}	$\delta^*_{\text{ImiH}^+}$	R^2
248	-1,52	7,94	9,39	0,963
273	-1,67	7,96	9,35	0,975
295	-1,83	7,98	9,34	0,973
323	-2,17	8,01	9,30	0,931
348	-2,37	8,03	9,29	0,916
373	-2,61	8,05	9,25	0,889
398	-2,97	8,07	9,19	0,825

Tabelle 8.2: Fitparameter (K , δ_{Imi}) und Fehlerquadrate zu Abb. 8.6

Abb. 8.6: Titration von Imidazol mit Essigsäure: Gemessene chemische Verschiebung und angepaßte Titrationskurven (Der Meßpunkt des reinen Imidazols und der Grenzwert für $c_{\text{AcOH}}/c_{\text{Imi}} \rightarrow \infty$ sind in der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar, wurden aber für die Anpassung der Kurven berücksichtigt.)

Die Gleichgewichtskonstanten (Abb. 8.7) sind deutlich kleiner als 1, und der Wert für 22°C liegt mit $\log K = -1.83$ auch für dieses System rund vier Größenordnungen unter dem für die wäßrige Lösung, für die gilt: $\log K_{\text{AcOH}} - \log K_{\text{ImiH}^+} = -4.76 + 6.95 = 2.19$.

Das Verhalten von $\log(K)$ läßt sich durch Gl. 8.6

$$\log K = \log K_{\max} + p(T - \theta)^2 \quad \text{Gl. 8.6}$$

recht gut wiedergeben, wobei $\log K_{\max}$ das Maximum der Parabel ist und θ die Temperatur, bei der es erreicht wird. Diese Gleichung wurde in [51] auf die Dissoziation von Essigsäure in Wasser angewandt, wo $\log K$ eben dieser Gleichung folgt und θ bei 296 K liegt.

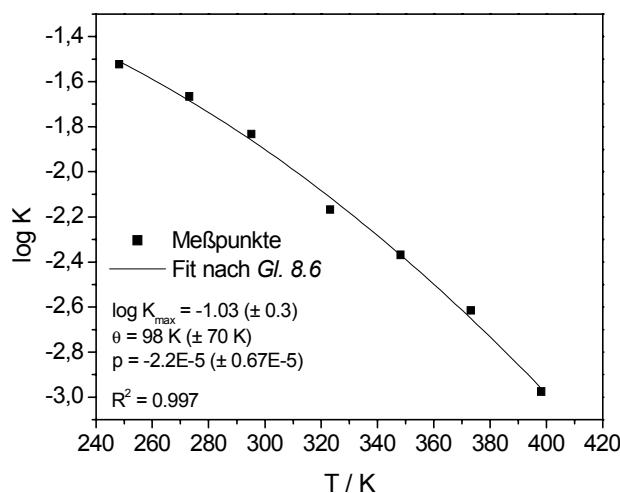


Abb. 8.7: Temperaturabhängigkeit der Protonierungskonstante von Imidazol und Essigsäure

Mit Kenntnis von K können der Dissoziationsgrad α der Säure und der Protonierungsgrad β des Imidazols einfach durch Einsetzen von Gl. 8.2 in Gl. 8.7 bzw. Gl. 8.8 berechnet werden.

$$\alpha = \frac{x}{c_A} \quad \text{Gl. 8.7} \qquad \beta = \frac{x}{c_I} \quad \text{Gl. 8.8}$$

In Abb. 8.8 sind α und β für die beiden untersuchten Gemische aus **Imi-5** und 5.0 % bzw. 10.1 % Essigsäure pro Imidazol dargestellt. Die β -Achse ist so skaliert, daß für das 5.0 %-Gemisch die Kurven für α und β übereinander liegen. So wird deutlicher, was bei fortgesetztem Säurezusatz passiert: Dem Massenwirkungsgesetz (Gl. 8.1) entsprechend nimmt der Dissoziationsgrad α der Säure ab, und der Protonierungsgrad β des Imidazols nimmt zwar zu, jedoch um einen entsprechend geringeren Betrag.

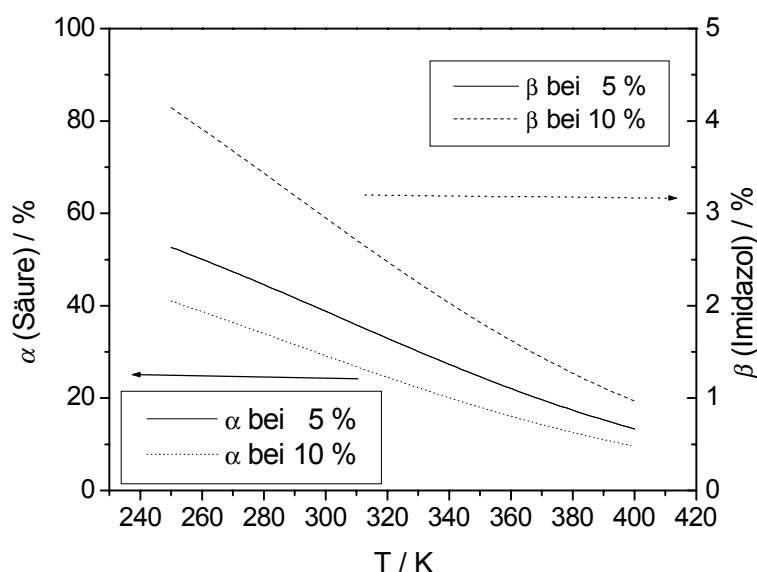


Abb. 8.8: Dissoziationsgrad der Essigsäure und Protonierungsgrad des Imidazols bei einem Dotierungsgrad von 5 bzw. 10 %

8.2.3 Die übrigen Säuren

Für Trifluormethansulfonsäure wurde angenommen, daß das Protonierungsgleichgewicht vollständig auf der Seite des Imidazoliumtriflats liegt. Da diese Säure um Größenordnungen stärker ist als Trifluoressigsäure, für die im untersuchten Temperaturbereich $K \geq 60$ ist, ist diese Annahme gerechtfertigt.

Methansulfonsäure und Phosphorsäure lassen sich nach dieser Methode nicht vermessen, da beide Säuren bzw. ihre Imidazoliumsalze in Diglyme unlöslich sind. Da eine Dotierung mit TFA und MesOH zu gleichen Leitfähigkeitswerten führt, kann man die Protonierung durch MesOH (wie für TFA nachgewiesen) als vollständig annehmen, zumal die Säurestärken von MesOH und TFA in Wasser etwa vergleichbar sind (beides sind starke Säuren). Für Phosphorsäure ist das Verhältnis komplizierter, denn zumindest in wäßriger Lösung ist sie deutlich stärker ($\text{p}K_a = 2.16$)^[1] als Essigsäure ($\text{p}K_a = 4.75$), jedoch lassen sich die für die dotierten Modellverbindungen erzielten unterschiedlichen Leitfähigkeiten mit diesen Werten nicht erklären.

8.2.4 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Säurestärke

Mit den ermittelten Protonierungskonstanten kann nun versucht werden, die unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Proben, die mit starken bzw. schwachen Säuren dotiert wurden, quantitativ zu erklären. Dazu seien noch einmal die im vorigen Kapitel dargestellten Leitfähigkeiten des dotierten **Imi-5** herangezogen. Abb. 8.9 zeigt diese Werte für die Dotierung mit 5 und 10 % Essigsäure sowie zum Vergleich mit 5.4 % Trifluormethansulfonsäure.

Um die Differenz zwischen den Werten für Essig- und Trifluormethansulfonsäure zu erklären, kann man versuchen, aus den ermittelten Protonierungsgraden einen entsprechenden Korrekturfaktor zu ermitteln. Für einen linearen Zusammenhang zwischen Protonierungsgrad (und damit Ladungsträgerdichte) und Leitfähigkeit wäre dieser Faktor gerade α^{-1} , so daß sich die Leitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation (σ') nach Gl. 8.9 aus dem gemessenen Wert σ erhalten ließe.

$$\sigma' = \alpha^{-1} \sigma \quad \text{Gl. 8.9}$$

Da σ jedoch nicht linear mit dem Protonierungsgrad ansteigt, sind die so erhaltenen Werte (Methode *a* in Abb. 8.9) zu hoch.

Man kann nun versuchen, anhand der Konzentrationsabhängigkeit von σ , wie sie in Abb. 6.4 für **Imi-2** mit Trifluormethansulfonsäure dargestellt ist, eine bessere Übereinstimmung zu erhalten. Dazu berechnet man zunächst den tatsächlichen Protonierungsgrad ($\alpha \cdot DG$; DG = Dotierungsgrad, also 5 bzw. 10 % für die Proben aus Abb. 8.9). Anschließend bestimmt man aus Abb. 6.4 die Leitfähigkeiten bei einem Dotierungsgrad von 5 % (bzw. 10%) sowie bei dem tatsächlichen Protonierungsgrad, $\sigma(\alpha \cdot DG)$. Der Quotient aus diesen Werten (siehe Tabelle 8.3a+b) ist der Faktor, um den die Leitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation höher liegt als bei unvollständiger. Nimmt man schließlich an, daß dieses Verhältnis für **Imi-2** und **Imi-5** ungefähr dasselbe ist, kann man die gemessenen Leitfähigkeiten für **Imi-5**/AcOH mit diesem Faktor multiplizieren (Methode *b* in Abb. 8.9) und das Resultat mit den Werten von **Imi-5**/TfOH vergleichen.

Auch die so ermittelten Werte liegen jedoch höher als erwartet, nämlich über den Werten von **Imi-5** / 5% TfOH (Abb. 8.9). Neben der genannten Annahme, das Verhältnis $\sigma(DG)/\sigma(\alpha \cdot DG)$

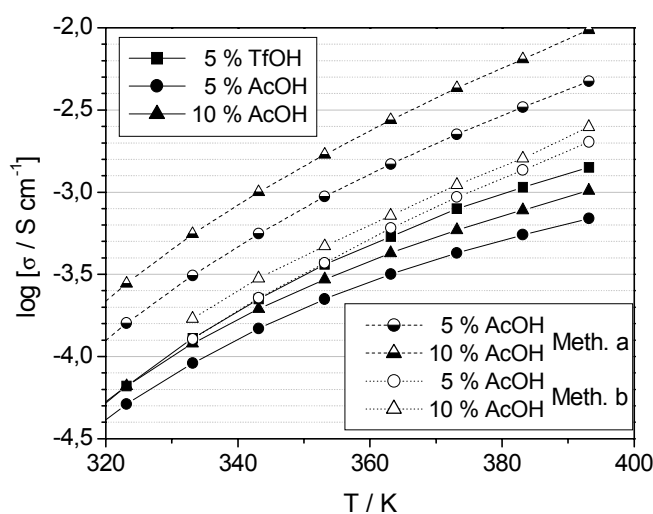


Abb. 8.9: Leitfähigkeiten von **Imi-5** mit 5 bzw. 10% Essigsäure wie gemessen und auf vollständige Protonierung hochgerechnet (Erklärung der beiden Methoden im Text)

sei für **Imi-2** und **Imi-5** ungefähr gleich, wurde ferner die in verdünnter Lösung ermittelte Protonierungskonstante auf die dotierte Modellverbindung übertragen. Die resultierenden Fehler führen schließlich dazu, daß der Effekt des geringeren Dissoziationsgrades der Essigsäure überkompensiert wird.

T / K	α	$\alpha \cdot DG$	$\frac{\sigma(DG)}{\text{mS cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma(\alpha \cdot DG)}{\text{mS cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma(DG)}{\sigma(\alpha \cdot DG)}$
333	0,292	0,0146	0,0827	0,059	1,40
353	0,238	0,0119	0,364	0,22	1,65
373	0,189	0,0095	1,07	0,49	2,18
393	0,147	0,0073	2,43	0,83	2,92

Tabelle 8.3a: Berechnung des Faktors $\sigma(DG)/\sigma(\alpha \cdot DG)$ für die Probe **Imi-5** + 5 % AcOH (DG = 5%).

T / K	α	$\alpha \cdot DG$	$\frac{\sigma(DG)}{\text{mS cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma(\alpha \cdot DG)}{\text{mS cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma(DG)}{\sigma(\alpha \cdot DG)}$
333	0,216	0,0218	0,099	0,07	1,41
353	0,174	0,0176	0,414	0,26	1,59
373	0,137	0,0139	1,19	0,63	1,88
393	0,106	0,0107	2,65	1,09	2,43

Tabelle 8.3b: Wie Tabelle 8.3, jedoch für **Imi-5** + 10 % AcOH (DG = 10%).

9 Dielektrische Spektroskopie

9.1 Einführung^[53]

9.1.1 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion

In Kap. 4 wurden die komplexe Impedanz Z und die komplexe dielektrische Konstante ε^* für ein einfaches Ersatzschaltbild der zu untersuchenden Proben hergeleitet. Das geschah in der Absicht, Polarisations- und Relaxationseffekte aus den erhaltenen Daten zu eliminieren und so einen Zugang zur Gleichstromleitfähigkeit zu erhalten. Auf eine modellhafte Beschreibung dieser Effekte wurde dabei bewußt verzichtet.

Möchte man die erhaltenen Daten hinsichtlich des Relaxationsverhaltens der Probe analysieren, ist die Entwicklung der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion ausgehend von einem geeigneten Modell nötig. In Kap. 4 wurden mit Verschiebungs- und Orientierungspolarisation bereits zwei Prozesse mit unterschiedlichem Frequenzverhalten erwähnt, die zur dielektrischen Funktion beitragen. Generell können im untersuchten Material mehrere dieser Prozesse auftreten und unter bestimmten Voraussetzungen beobachtet werden.

Bei materialwissenschaftlichen Studien stehen häufig Orientierungsvorgänge von dipolaren Gruppen oder Molekülen bzw. Molekülsegmenten im Vordergrund. Ein solcher Dipol reagiert auf ein äußeres elektrisches Feld, indem er sich so orientiert, daß sein eigenes Feld dem äußeren entgegengerichtet ist. Da diese Ausrichtung eine gewisse Zeit benötigt, sind im Falle einer frequenzabhängigen Messung zwei Grenzfälle denkbar: Ist die Orientierungsrate sehr viel größer als die Frequenz des externen Feldes, nimmt die dielektrische Konstante einen maximal möglichen Wert ε_s an (statischer Grenzfall). Bei sehr hohen Frequenzen hingegen kann der Dipol praktisch nicht auf das externe Feld reagieren, und sein Beitrag zu ε ist Null. Die dielektrische Konstante nimmt in diesem Fall einen Wert ε_∞ an, der sich aus den Beiträgen der verbleibenden Polarisationsprozesse zusammensetzt. Die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ bezeichnet man als Relaxationsstärke.

Ein einfaches Modell zur Beschreibung eines solchen Prozesses ist die sogenannte Debye-Relaxation^[54], die von einer Kinetik erster Ordnung mit einer Relaxationszeit τ ausgeht. In einem konstanten externen Feld steigt die dielektrische Konstante während der Orientierung des Dipols demnach wie folgt an:

$$\Delta\varepsilon(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{Gl. 9.1}$$

Die *gesamte* auf den Kondensatorplatten gespeicherte Ladung ergibt sich damit für eine konstante Spannung U zu

$$Q(t) = \varepsilon_\infty C_0 U + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - \exp(-t/\tau))C_0 U \quad \text{Gl. 9.2}$$

wobei der erste Summand für die Ladung steht, die sich „sofort“ nach Anlegen der Spannung auf den Kondensatorplatten ausbildet, und der zweite Summand die zusätzliche Ladung repräsentiert, die während der Orientierung des Dipols zusätzlich aufgenommen wird. Das weitere Vorgehen ähnelt dem in Kap. 4 ab Gl. 4.17 beschriebenen, allerdings wird nun eine konkrete, zeitlich periodische Spannungsfunktion eingesetzt. Man erhält so die dielektrische Funktion eines Relaxationsprozesses mit einer einzelnen Relaxationszeit:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Gl. 9.3}$$

Real- und Imaginärteil ergeben sich für diese Funktion zu:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Gl. 9.4}$$

$$\varepsilon'' = \omega \tau \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Gl. 9.5}$$

Es ist jedoch nicht einzusehen, daß eine einzige Relaxationszeit der Situation in einem ungeordneten, kondensierten Material gerecht werden sollte. Tatsächlich beobachtet man eine Verteilung von Relaxationszeiten, so daß eine allgemeine dielektrische Funktion wie folgt formuliert werden kann,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad \text{Gl. 9.6}$$

wobei $G(\tau)$ die Verteilungsfunktion ist. Zur Analyse gemessener Daten baut man allerdings nicht auf diese Gleichung auf, sondern bedient sich einer empirisch gefundenen Funktion. Als besonders geeignet hat sich eine von Havriliak und Negami^[55] vorgeschlagene Funktion (Gl. 9.7) erwiesen,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}}{\left[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}\right]^{\beta}} \quad \text{Gl. 9.7}$$

in der α die Breite und β die Asymmetrie der Relaxationszeitverteilung beschreibt. Aus ihr lassen sich für Real- und Imaginärteil die folgenden Ausdrücke herleiten:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \frac{\cos(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 9.8}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \frac{\sin(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 9.9}$$

$$\text{mit } \phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\pi}{2}(1-\alpha))}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}(1-\alpha))} \right] \quad \text{und} \quad \theta = \left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}(1-\alpha)) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\frac{\beta}{2}}$$

Durch Anpassen der Parameter an die Meßdaten lassen sich so eine Relaxationszeit τ^a , die Grenzwerte ε_S und ε_{∞} (und damit die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$) sowie α und β bestimmen. Ferner kann aus Gl. 9.6 und Gl. 9.7 eine allgemeine Verteilungsfunktion $G(\tau)$ hergeleitet werden^[56], aus der man durch Einsetzen der Parameter α und β die konkrete Verteilung für die untersuchte Probe erhält.

9.1.2 Untersuchung leitfähiger Proben

Für leitfähige Materialien tritt sowohl in ε' als auch in ε'' eine zusätzliche Komponente auf, deren Betrag mit abnehmender Frequenz zunimmt. Für ε'' ist dieser Beitrag auf die Leitfähigkeit (genauer: auf die damit verbundenen Verluste) zurückzuführen, wie bereits in Kap 4, Gl.

^{a)} Für $\beta < 1$ ist τ^{-1} nicht mit der Frequenz identisch, bei der der maximale dielektrische Verlust auftritt, sondern diese Frequenz liegt um so höher über τ^{-1} , je kleiner β ist. Für die im Folgenden diskutierten Proben ist die Abweichung jedoch vernachlässigbar.

22 bis 24 gezeigt wurde. Der Beitrag zu ϵ' beruht auf der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Probe ausbildet.

Die Auswirkung von Relaxation und Elektrodenpolarisation auf σ' , ϵ' und ϵ'' ist in Abb. 9.1 exemplarisch anhand zweier Messungen an **Imi-2** dargestellt und läßt sich qualitativ wie folgt erklären: Bei hinreichend niedrigen Frequenzen ist der Relaxationsprozeß bereits kurz nach Beginn jeder Periode abgeschlossen, und sein Beitrag zu σ' ist vernachlässigbar (Bereich 3, Plateau in σ'). Die Ionenwanderung führt zur Elektrodenpolarisation, und soweit diese Polarisation in Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Frequenz aufgebaut werden kann (die Ladung ist ja das Produkt aus Strom und Zeit, wobei der Strom durch die Leitfähigkeit und die Zeit durch die Frequenz bestimmt wird), trägt sie zu einem Anstieg von ϵ' bei, der unterhalb einer gewissen Grenzfrequenz schließlich sichtbar wird (Bereich 2). Diese Polarisation wirkt der Ionenwanderung entgegen, und sobald sie (bei weiterer Abnahme der Frequenz) ein gewisses Maß erreicht, wird eine entsprechende Abnahme von σ' erkennbar, die wiederum von der Ausbildung einer Stufe in ϵ' begleitet ist (Bereich 1).

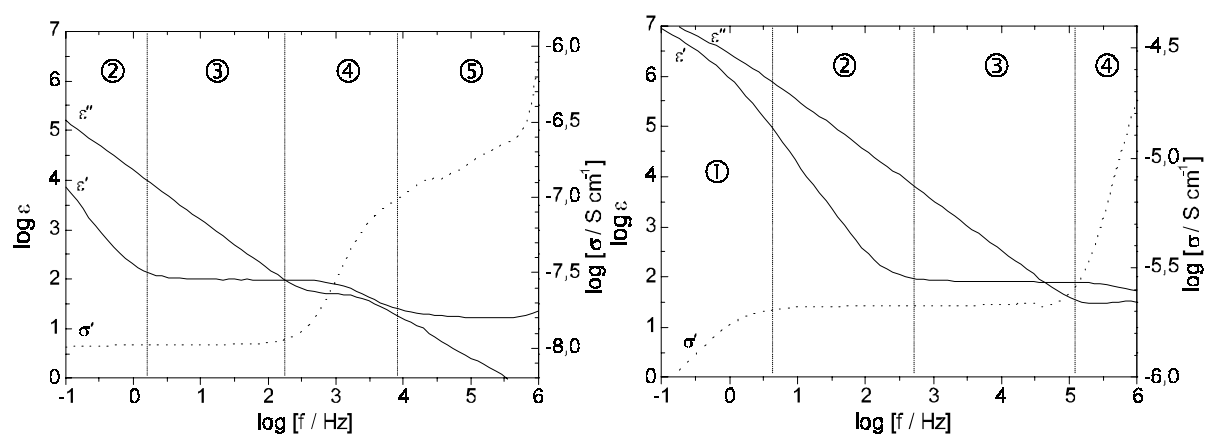


Abb. 9.1: Bereiche unterschiedlichen Verhaltens von σ' , ϵ' und ϵ'' . Die Messungen wurden bei 20°C (links) und 60°C (rechts) an **Imi-2** durchgeführt.

Im Frequenzbereich in der Nähe von τ^{-1} (Bereich 4) trägt die Relaxation wesentlich zum dielektrischen Verlust bei, und ϵ'' zeigt ein Maximum oder eine Schulter. ϵ' nimmt in diesem Bereich mit steigender Frequenz in dem Maße ab, wie die Fähigkeit des verantwortlichen Dipols, dem Wechselfeld zu folgen, nachläßt. Liegt die Frequenz des externen Feldes weit über τ^{-1} , kann der Dipol nicht mehr auf dieses Feld reagieren, und trägt folglich nicht zu ϵ' bei, das nun seinen unteren Plateauwert ϵ_∞ erreicht (Bereich 5).

9.1.3 Datenanalyse

Wenn sich die Anteile von Leitfähigkeit und Relaxation überlagern, ist es nötig, die beiden Komponenten zu trennen. Gleichung 4.23 legt eine Exponentialfunktion zur Beschreibung des Leitfähigkeitsanteils in ϵ'' nahe. In der Literatur^[57] wurden zwei sich überlagernde Exponentialterme verwendet, so daß sich für ϵ'' der folgende Ausdruck ergab:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{conduct}} + \epsilon''_{\text{relax}} = A_1 \omega^n + A_2 \omega^m + \Delta \epsilon_i \frac{\sin(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 9.10}$$

Die Parameter A_1 , A_2 , n und m sind dabei ohne physikalische Bedeutung.

Im vorliegenden Fall wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Meßdaten und Fit auch für ϵ' erzielt, indem zwei Havriliak-Negami-Terme verwendet wurden:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^2 \Delta\varepsilon_i \frac{\cos(\beta_i \phi_i)}{\theta_i} \quad \text{Gl. 9.11}$$

ϕ_i und θ_i repräsentieren hier dieselben Terme wie in Gl. 9.8, allerdings mit einem eigenen Parametersatz (α, β, τ) für jeden Wert von i .

Grundsätzlich spielt es keine Rolle, ob ε' oder ε'' ausgewertet wird, da die gewonnenen Parameter die gleichen sind (siehe Gl. 9.8 und Gl. 9.9) – abgesehen davon, daß der Realteil ε' die absoluten dielektrischen Konstanten enthält und nicht nur die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$. Oft wird ε'' ausgewertet, das häufig ein Maximum besitzt, welches greifbarer erscheint als die Stufe in ε' . Bei Proben mit höherer Leitfähigkeit kann dieses Maximum jedoch nahezu verdeckt werden, während die Stufe in ε' noch deutlich erkennbar ist (s. Abb. 9.2).

In der Praxis war die Auswertung von ε' nur in einem sehr engen Temperaturbereich möglich, da die Meßwerte (vermutlich aufgrund eines gerätebedingten Artefakts) bei hohen Frequenzen anstiegen (Abb. 9.3). Einen Vergleich der aus ε' und ε'' ermittelten Parameter für eine Relaxation bei mittleren Frequenzen zeigen Abb. 9.4 und Tabelle 9.1.

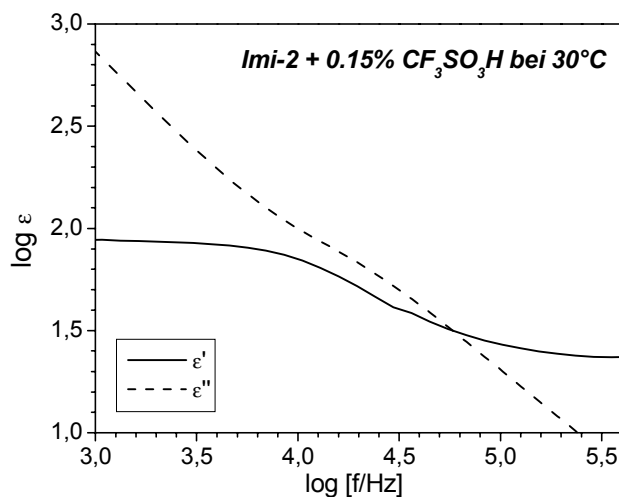


Abb. 9.2: ε' und ε'' in der Nähe von τ^{-1} für eine Probe mit relativ hoher Leitfähigkeit ($\sigma_{DC} = 4.1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$)

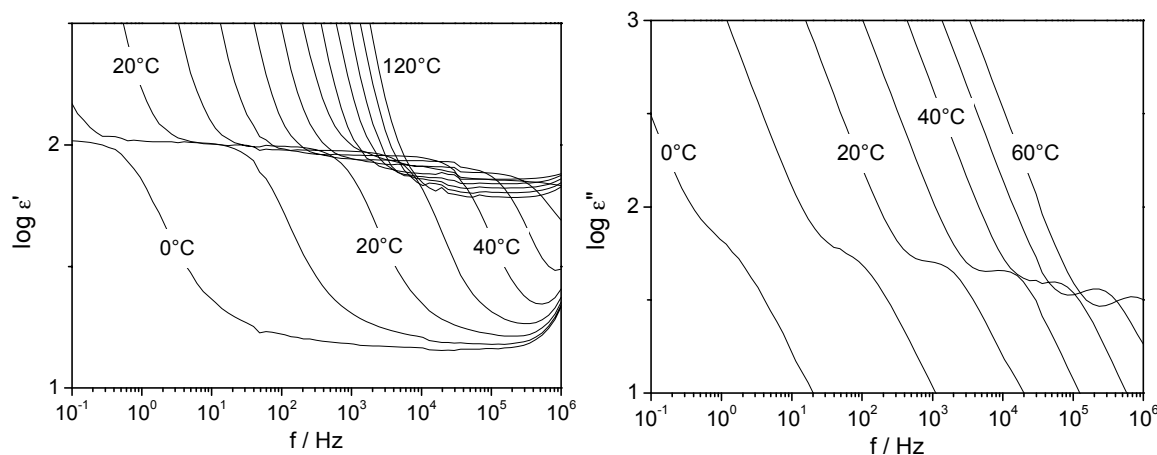


Abb. 9.3: Dielektrische Konstante und dielektrischer Verlust von **Imi-2**

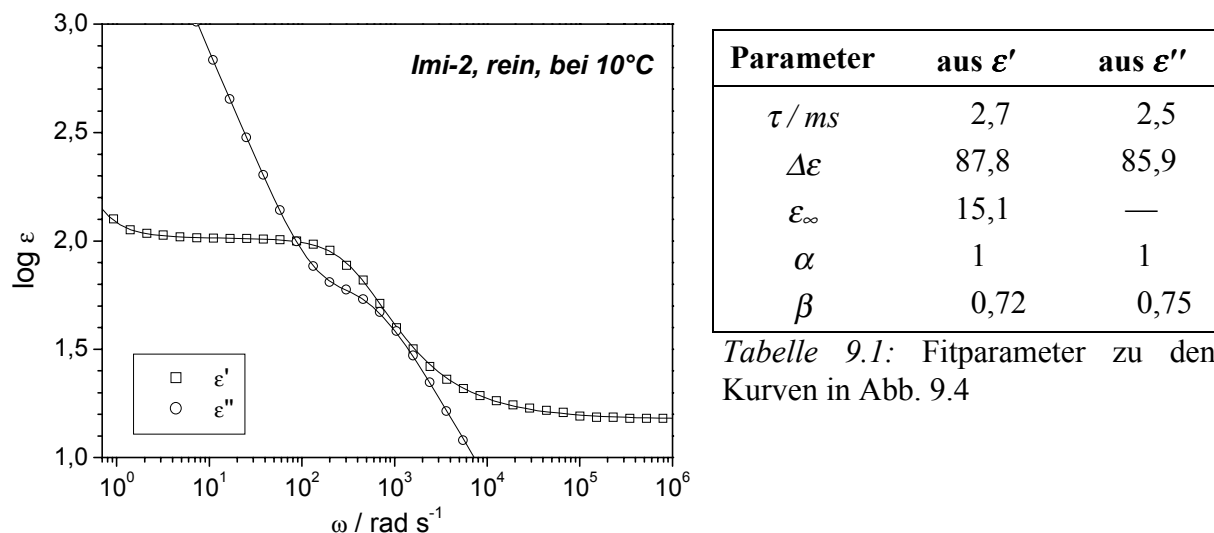


Abb. 9.4: Anpassen von Gl. 9.10 (mit $A_2 = 0$) bzw. Gl. 9.11 an die Meßwerte von ϵ' und ϵ''

9.2 Dielektrische Eigenschaften der Modellverbindungen

9.2.1 Relaxationsverhalten

In der systematischen Auswertung wurden die Parameter α , β , τ und $\Delta\epsilon$ durch Anpassen von Gl. 9.10 (mit $A_2 = 0$) ermittelt (Ausnahmen sind explizit gekennzeichnet). Für α wurde 1 als oberes Limit festgelegt. Nur die glasbildenden Verbindungen **Imi-2** bis **Imi-5**, **Imi-5/2** und **MeImi-2** wurden hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens analysiert. Es war jeweils nur ein Relaxationsprozeß beobachtbar, der sich mit zunehmender Spacerlänge und abnehmender Glastemperatur zu höheren Frequenzen verschob und sich entsprechend deutlicher vom Leitfähigkeitsanteil abhob. Abb. 9.5 zeigt diesen Trend beispielhaft am dielektrischen Verlust von **Imi-2** und **Imi-5**. Die Fitparameter für alle untersuchten Modellverbindungen sind am Ende dieses Kapitels dargestellt (Tabelle 9.3).

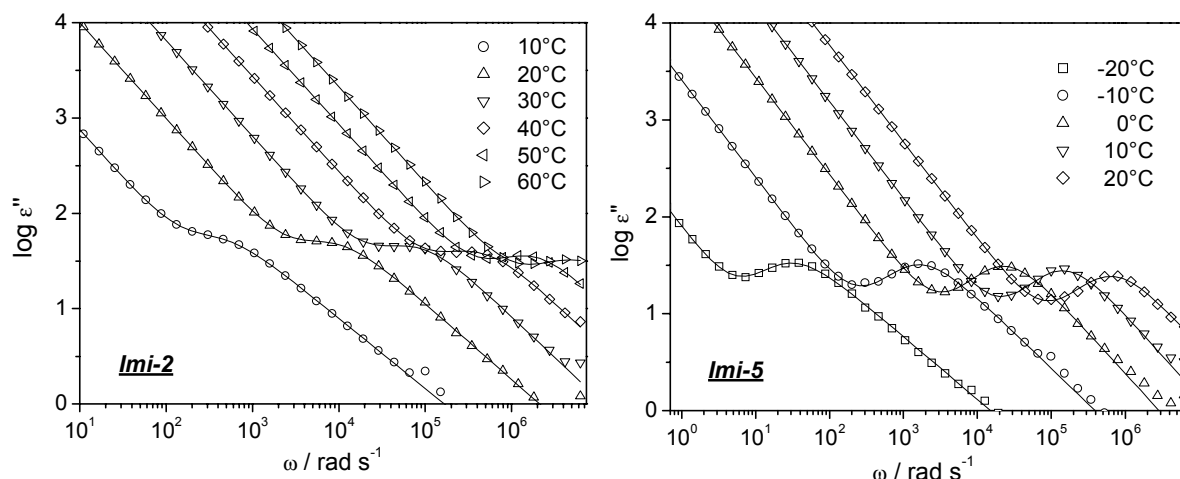


Abb. 9.5: Meßpunkte und Fitkurven des dielektrischen Verlusts von **Imi-2** und **Imi-5** (zur Anpassung wurden nur Meßpunkte mit $0.5 \leq \log(\epsilon) \leq 4$ herangezogen).

Die Relaxationszeiten τ der freien Modellverbindungen zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die sich gut durch eine VTF-Gleichung (Gl. 9.12) beschreiben läßt. Das unterschiedliche

Verhalten der einzelnen Verbindungen ist überwiegend ein Effekt ihrer Glastemperaturen, wie die Auftragung gegen die reduzierte Temperatur zeigt (Abb. 9.6). Ein Trend zu kürzeren Relaxationszeiten mit zunehmender Spacerlänge in der Serie **Imi-2/-3/-5** bleibt jedoch auch in dieser Darstellung erkennbar. Die Relaxation in **MeImi-2** ist bei Auftragung gegen die reduzierte Temperatur etwa anderthalb bis zwei Größenordnungen schneller als die von **Imi-2**, was sich damit erklären läßt, daß die Relaxation nicht nur vom freien Volumen sondern auch von intermolekularen Wechselwirkungen (beispielsweise Wasserstoffbrücken) wesentlich mitbestimmt wird. Aufgrund des VTF-Verhaltens und der Korrelation mit der Glas Temperatur lassen sich die beobachteten dielektrischen Verluste der Relaxation des Gesamtmoleküls zuordnen.

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

Gl. 9.12

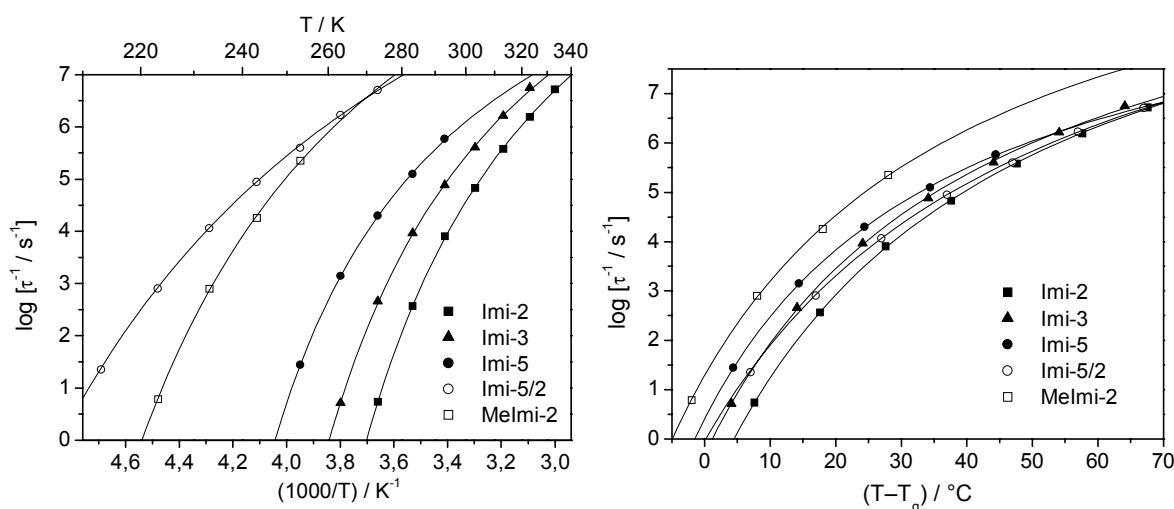


Abb. 9.6: Relaxationszeiten der reinen Modellverbindungen als Funktion der absoluten und der reduzierten Temperatur (Meßpunkte und VTF-Fitkurven).

In Abb. 9.7 sind die Verschiebungsfaktoren für T_g als Referenztemperatur dargestellt, und Tabelle 9.2 zeigt eine Gegenüberstellung von T_g und den T_0 -Werten, die aus den Leitfähigkeits- und Relaxationsdaten erhalten wurden.

	T_g / K	$T_0(\sigma) / K$	$T_0(\tau) / K$
Imi-2	265	226	224
Imi-3	259	215	218
Imi-5	249	198	211
Imi-5/2	206	164	156
MeImi-2	225	188	180

Tabelle 9.2: Kalorimetrische Glastemperaturen und Fitparameter T_0

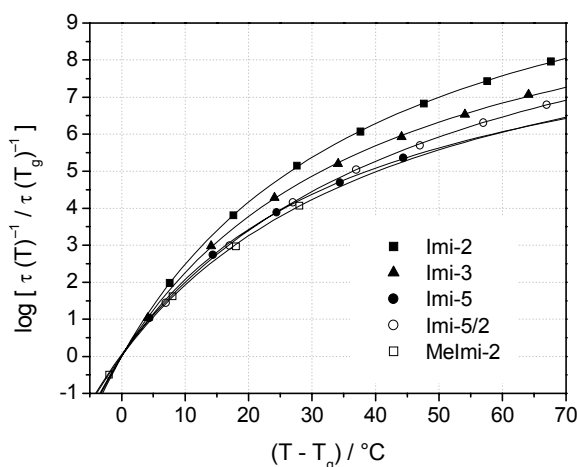


Abb. 9.7: Verschiebungsfaktoren der Relaxationszeiten

9.2.2 Dielektrizitätskonstante

Die dielektrischen Konstanten wurden aus dem oberen Plateau von $\epsilon'(\omega)$ (vgl. Abb. 9.3) ermittelt. Der Vergleich mit einigen durch Anpassen von Gl. 9.11 ermittelten Werten ergab eine sehr gute Übereinstimmung. Die erste Methode wurde aufgrund des geringeren Aufwandes bevorzugt, außerdem war die Anpassung von Gl. 9.11 aufgrund des beschränkten Frequenzbereichs nicht für alle Temperaturen möglich. Da nicht zu erwarten ist, daß unter dem Leitfähigkeitsbeitrag weitere Relaxationen verdeckt liegen – diese müßten deutlich langsamer sein als die molekulare Relaxation – ist die Gleichsetzung dieses Plateauwertes mit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_r gerechtfertigt.

Die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ_r ist mit den mikroskopischen Größen Polarisierbarkeit α und Dipolmoment μ verknüpft^[1]. Eine der Gleichungen, die diesen Zusammenhang beschreibt, ist die Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung (Gl. 9.13): Man erkennt einen temperaturunabhängigen Anteil, der auf die Polarisierbarkeit zurückzuführen ist, und einen zweiten Beitrag, der mit dem Dipolmoment verknüpft ist. Dieser Anteil nimmt mit steigender Temperatur ab, da die zunehmende Wärmebewegung der Orientierung im elektrischen Feld entgegenwirkt.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \rho}{3M\epsilon_0} \left(\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{Gl. 9.13}$$

Die Auftragung von ϵ_r gegen die absolute Temperatur (Abb. 9.8) zeigt deutliche Unterschiede sowohl zwischen den einzelnen Modellfamilien als auch innerhalb der Serie **Imi-n**. Trägt man ϵ_r gegen die reduzierte Temperatur auf, wird deutlich, daß diese Größe wesentlich von der Glastemperatur bestimmt wird und von der Imidazolkonzentration nahezu unabhängig ist: Die Kurven der Modellfamilie **Imi-n** fallen bei dieser Darstellung praktisch zusammen. Zwar ist ein gewisser Zusammenhang zwischen ϵ_r und T_g zu erwarten, da das Ausmaß der thermischen Bewegung, die der Orientierungspolarisation entgegenwirkt, von $T - T_g$ abhängt, allerdings ist es bemerkenswert, daß die Dichte der Imidazoleinheiten bei dieser Darstellung praktisch keine Rolle spielt. Dagegen liegen die Differenzen zwischen den dielektrischen Konstanten von **Imi-n**, **Imi-C2** und **Melmi-2** für beide Auftragungen in der selben Größenordnung, was einen wesentlichen Einfluß sowohl des Spacers als auch der NH-Funktion auf ϵ_r beweist. Die hohe Relaxationsstärke aller Verbindungen ist weiterhin ein Indiz, daß dieser Prozeß die Ausrichtung der stark polaren Imidazoleinheit einschließt.

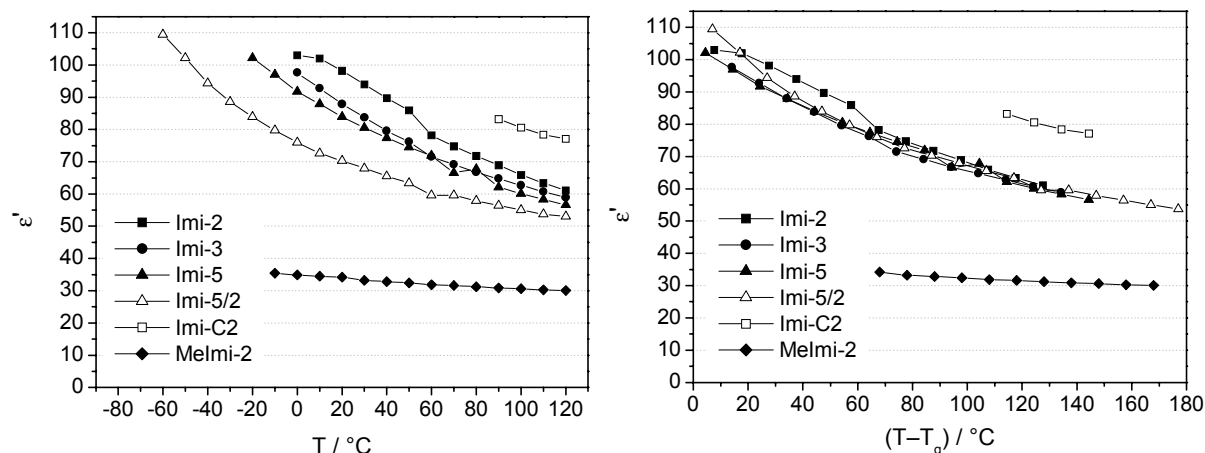


Abb. 9.8: Extrapolierte dielektrische Konstante ϵ_r der reinen Modellsubstanzen als Funktion der absoluten und der reduzierten Temperatur

Wie der Vergleich von **Imi-5** und **Imi-5/2** zeigt, ist auch hier das für beide Verbindungen unterschiedliche Temperaturverhalten von ϵ_r ein Effekt des freien Volumens und nicht etwa der Größe des Moleküls. Das läßt vermuten, daß die Dimerisierung von **Imi-5/2** keinen Einfluß auf die Struktur der Schmelze (Konformation der Moleküle, intra- und intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. die im Kristall sichtbare Paarbildung von **Imi-2**, vgl. Kap. 10) hat – zumindest wirkt sich ein eventueller Einfluß auf die Struktur nicht auf ϵ_r aus.

Wird die NH-Funktion methyliert, sinkt ϵ_r drastisch auf etwa ein Drittel bis die Hälfte des Wertes der unmethylierten Verbindungen. Offensichtlich tragen die polaren N-H-Bindungen und die (gut polarisierbaren) Wasserstoffbrücken ganz entscheidend zur hohen Dielektrizitätskonstante der freien Derivate bei. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit von ϵ_r für das methylierte Derivat deutlich geringer.

9.2.3 Einfluß der Dotierung auf das dielektrische Verhalten

Die massive Zunahme der Leitfähigkeit bei Dotierung der Modellverbindungen mit einer geringen Menge Säure wurde bereits ausführlich diskutiert. Neben der Leitfähigkeit werden auch Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion durch die Dotierung stark beeinflusst (Abb. 9.9).

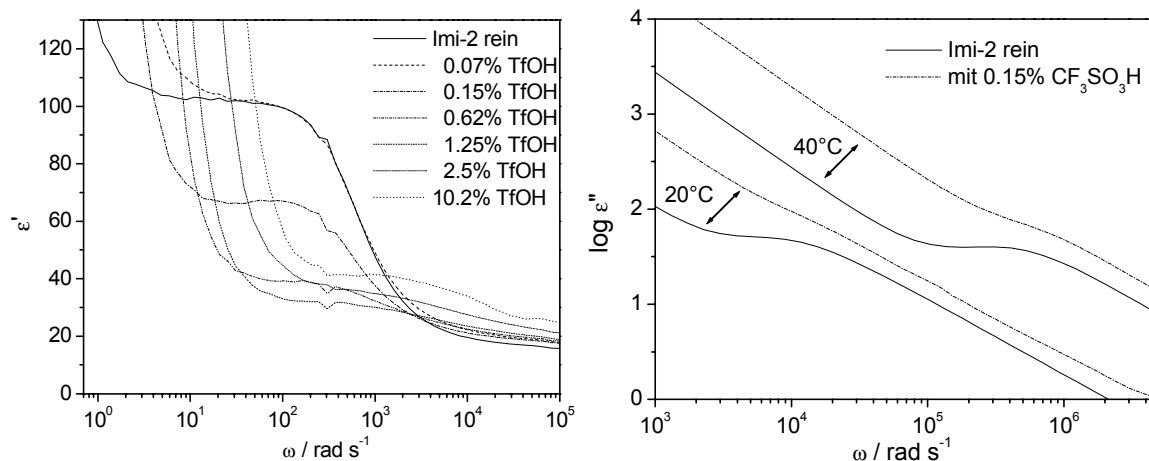


Abb. 9.9: Einfluß der Säurekonzentration auf die dielektrische Konstante ϵ_r (gemessen bei 10°C) und auf den dielektrischen Verlust ϵ'' (exemplarisch dargestellt an **Imi-2** im reinen Zustand und nach Dotierung mit 0.15 % Trifluormethansulfonsäure)

Bemerkenswert ist die starke Abnahme der Dielektrizitätskonstante bereits bei sehr niedrigem Dotierungsgrad. Bei fortgesetztem Säurezusatz fällt ϵ_r schnell auf ein Minimum ab, das bei einem Dotierungsgrad von etwa 1 % erreicht wird und ungefähr dem Wert des methylierten Derivats entspricht.

Die Auftragung des dielektrischen Verlusts liefert das erwartete Bild: Der Leitfähigkeitsanteil, der besonders für niedrige Frequenzen zum Tragen kommt, nimmt deutlich zu und verdeckt aufgrund seines hohen Betrags den Relaxationsanteil schon bei geringem Dotierungsgrad beinahe vollständig. Dennoch läßt sich Gl. 9.10 an die gemessenen Werte anpassen (Parameter siehe Tabelle 9.3). Wie man es für die molekulare Relaxation erwartet, ändert sich die Relaxationszeit nicht signifikant. Die Abnahme der Relaxationsstärke deckt sich mit dem Verhalten des Realteils, allerdings ist die durch Anpassen von ϵ'' ermittelte Abnahme von $\Delta\epsilon$ deutlich geringer als die Abnahme der Stufe in ϵ' .

Auch für eine Reihe unterschiedlicher Säuren wurde die dielektrische Funktion ausgewertet, wobei **Imi-5** als Modellverbindung diente (Abb. 9.10). ϵ_r zeigt für alle Säuren einen ähnlichen Verlauf, was für die starken Säuren auch zu erwarten ist. Der Einfluß der Essigsäure auf ϵ_r ist nur sehr wenig geringer als die Wirkung der starken Säuren, was angesichts der kleinen Protonierungskonstante von etwa 0.02 (vgl. NMR-Experimente) zunächst erstaunen mag. Bedenkt man jedoch, daß der Protonierungsgrad des Imidazols für diese Probe und diese Temperatur etwa 2% beträgt (siehe Kapitel 8) und daß ϵ_r von **Imi-2** bei etwa 1–2% ein Minimum erreicht, ist dieses Verhalten einsichtig.

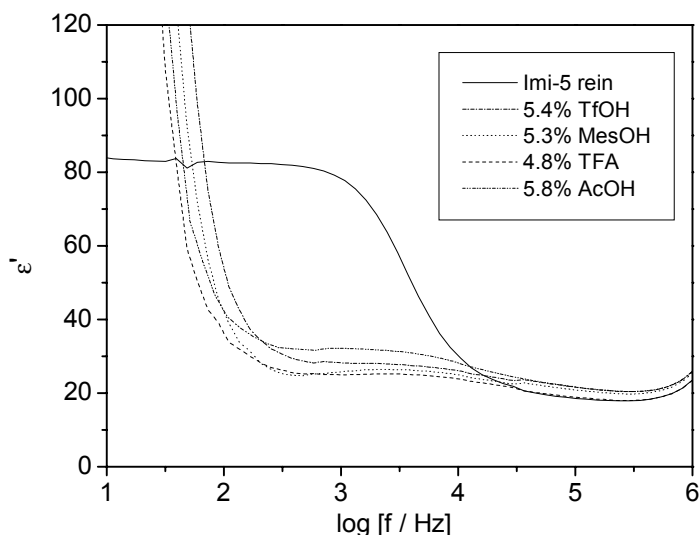


Abb. 9.10: Dielektrische Konstante von **Imi-5** im Gemisch mit unterschiedlichen Säure, gemessen bei 0°C

	T / °C	α	β	$\log(\tau/s)$	$\Delta\epsilon$	$\log(A_1)$	n
Imi-2	0	1,000	0,693	-0,74	90,1	(aus eps')	
	10	1,000	0,727	-2,57	87,8	3,88	-1,01
	20	0,985	0,816	-3,91	83,7	5,00	-1,00
	30	1,000	0,837	-4,83	77,3	5,82	-1,00
	40	0,970	0,908	-5,58	70,6	6,44	-1,00
	50	1,000	0,893	-6,19	63,5	6,94	-1,00
	60	1,000	1,00 ^{a)}	-6,72	57,6	7,35	-1,01
Imi-3	-10	1,000	0,720	-0,71	101,0	1,87	-0,98
	0	1,000	0,755	-2,66	98,4	3,59	-1,00
	10	1,000	0,799	-3,96	92,2	4,73	-1,00
	20	1,000	0,836	-4,88	84,8	5,55	-1,00
	30	0,990	0,886	-5,61	77,6	6,18	-1,00
	40	1,000	0,913	-6,21	70,0	6,67	-1,00
	50	1,000	1,089	-6,75	57,5	7,05	-1,00
Imi-5	-20	1,000	0,697	-1,44	75,1	1,90	-1,00
	-10	1,000	0,754	-3,15	70,1	3,41	-1,00
	0	1,000	0,809	-4,29	64,7	4,43	-1,00
	10	1,000	0,817	-5,09	58,5	5,18	-1,00
	20	0,977	0,850	-5,77	52,2	5,77	-1,00
Imi-5/2	-60	1,000	0,804	-1,35	90,4	1,87	-0,98
	-50	1,000	0,813	-2,90	83,5	3,35	-0,99
	-40	1,000	0,838	-4,06	76,0	4,42	-1,00
	-30	1,000	0,882	-4,94	69,1	5,21	-1,00
	-20	1,000	0,851	-5,60	63,7	5,80	-1,00
	-10	0,993	0,943	-6,22	57,9	6,29	-1,00
	0	1,000	0,959	-6,70	53,6	6,69	-1,00
Imi-2 + 0.25% TfOH	20	1,000	0,700	-3,94	68,2	5,82	-1,00
	40	1,000	0,793	-5,67	69,8	7,29	-1,00

a) β wurde manuell auf 1 festgelegt

Tabelle 9.3: Fitparameter, ermittelt durch Anpassung von Gl. 9.10 an den dielektrischen Verlust ϵ''

10 Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen der Modellverbindungen sind aus mehreren Gründen von Interesse: Da beim Schmelzen einer kristallinen Substanz die attraktiven Wechselwirkungen, die für die Packung der Moleküle im Kristall verantwortlich sind, gerade überwunden werden, kann man eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Molekülstruktur im Kristall und der Vorzugskonformation in der Schmelze annehmen, und die erhaltenen Informationen über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen können zum Verständnis des Leitmechanismus beitragen. Die Konformation der Moleküle und ihre Anordnung zueinander sind darüber hinaus als Startkonformation für Simulationsrechnungen von großem Wert.

10.1 Kristallzucht

Die glasbildenden Dimere Imi-2, Imi-3 und Imi-5

Imi-2, **Imi-3** und **Imi-5** ließen sich nur schwer kristallisieren: Sie sind in vielen organischen Lösungsmitteln (wie Ethylacetat, Aceton oder Diethylether) auch in der Wärme nur sehr schwer löslich. Geringe Mengen von Wasser oder kurzkettigen Alkoholen erhöhen ihre Löslichkeit drastisch, unterdrücken aber ebenso die Kristallisation beim Abkühlen der Lösung. Auch die Kristallisation der Schmelzen wird durch Spuren von Wasser oder kurzkettigen Alkoholen unterdrückt.

Die Verbindungen sind in der Wärme in Acetonitril löslich und lassen sich beim Abkühlen aus der trockenen Lösung (z. B. über Molekularsieb oder nach Perkolation durch Aluminiumoxid) kristallisieren. Es bilden sich jedoch nur sehr feine Kristalle oder Konglomerate, aus denen sich lediglich Pulverdiffraktogramme erhalten lassen. Das gleiche gilt für die Kristallisation in Substanz. Die Kristallisation von **Imi-2** gelang schließlich zufällig aus einer 1–2 %igen Lösung in CDCl_3 .

Die übrigen Dimere

Die übrigen Imidazoldimere kristallisieren leicht aus verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, kurzkettige Alkohole, z. T. Wasser) beim Abkühlen oder Einengen. Jedoch lassen sich auch aus diesen Kristallen lediglich Pulverdiffraktogramme gewinnen.

Salze der Modellverbindungen

Um dennoch Einkristalle aller Verbindungen zu erhalten, wurden Kristallisationsversuche mit gut kristallisierenden Anionen in Gegenwart von Säure durchgeführt. Die Kristallisation als Imidazoliumhexafluorophosphat (durch Umsetzung der Modellverbindungen mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Gegenwart von Trifluoressigsäure) gelang jedoch ebenso wenig wie die als Hexafluoroantimonat (durch Behandlung der Modellverbindung mit Hexafluorantimonsäurehexahydrat).

Durch Umsetzung mit Pikrinsäure ließen sich aus allen Verbindungen mit Ausnahme von **Imi-CF** und **Imi-0** geeignete Einkristalle erhalten. Dazu wurden die Modellverbindungen und Pikrinsäure separat gelöst und anschließend gemischt. Als Lösungsmittel diente in fast allen Fällen Acetonitril, lediglich das **Imi-1**-Salz wurde aus einem Acetonitril/DMF-Gemisch kristallisiert. Durch Einsatz von einem bzw. zwei Äquivalenten Pikrinsäure konnte aus **Imi-2** selektiv das Mono- bzw. das Dipikrat gewonnen werden. Versuche, durch Zusatz eines halben Äquivalents Pikrinsäure ein Semipikrat zu erhalten, gelangen nicht: Es kristallisierte lediglich eine kleine Menge Monopikrat. Insbesondere bei länger-kettigen Spacern erwies sich die

Gegenwart von Wasser, das zur Phlegmatisierung der Pikrinsäure diente, als störend, was sich jedoch durch Zusatz von etwas Molekularsieb beheben ließ.

Übersicht:

Einen Überblick über alle analysierten Einkristalle gibt die folgende Tabelle:

Modellvb.	rein	Monopikrat	Dipikrat	sonstige
<i>Imi-1</i>				Dipikrat * 2 DMF
<i>Imi-2</i>	✓	✓	✓	
<i>Imi-3</i>			✓	Dipikrat * H ₂ O * CH ₃ CN
<i>Imi-5</i>			✓	
<i>Imi-5/2</i>		✓		
<i>Imi-C2</i>		✓	✓	
<i>Imi-C3</i>			✓	

Die Standardabweichung der im Folgenden angegebenen Bindungslängen ist kleiner als 0.01 Å. Mitunter waren einzelne Ethylenoxid-Einheiten oder Nitrogruppen fehlgeordnet. In diesen Fällen ist jeweils die Mehrheitskomponente dargestellt.

10.2 Kristallstrukturen

Imi-2:

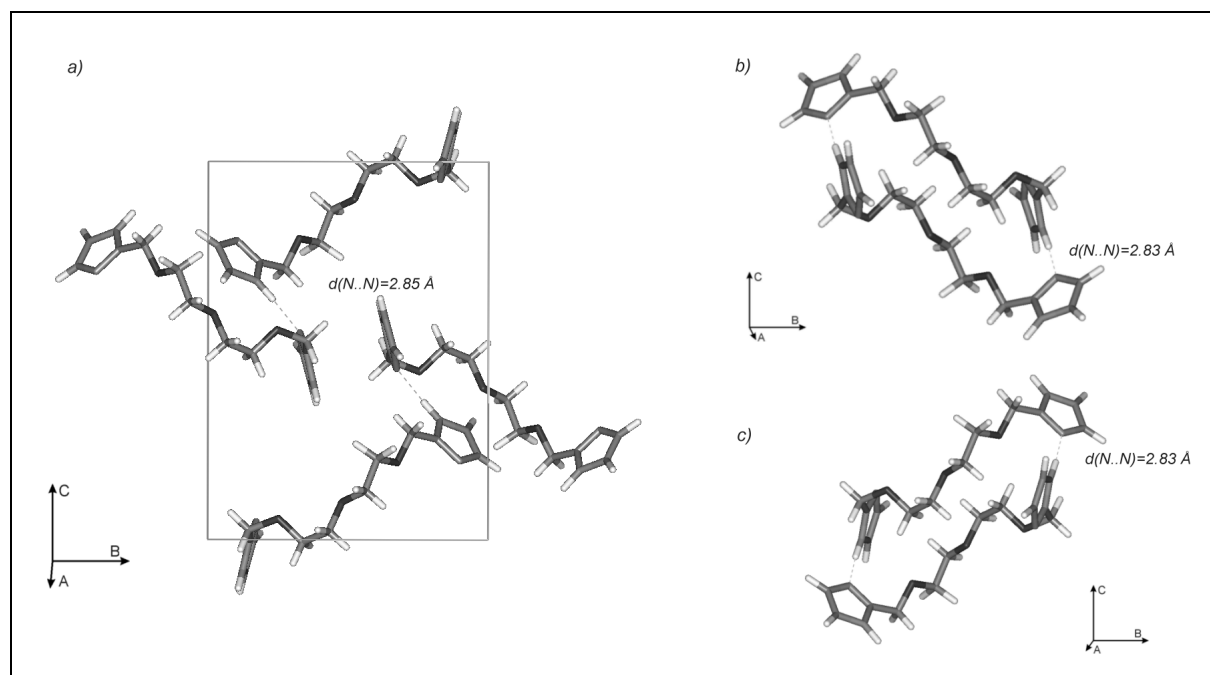


Abb. 10.1: Elementarzelle (a) und Paarbildung (b und c) von **Imi-2**

Abb. 10.1a zeigt die Elementarzelle von **Imi-2**. Charakteristisch für die Kristallstruktur sind die Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazoleinheiten. Diese Einheiten bilden Ketten, indem jede NH-Funktion eine Wasserstoffbrücke mit dem freien Elektronenpaar des jeweils benachbarten Imidazols eingeht (Abb. 10.2). Da jedes Molekül jeweils zwei Donor- und Akzeptorfunktionen besitzt, werden wasserstoffverbrückte Dimere gebildet. Sie liegen in zwei räumlichen Orientierungen vor (Abb. 10.1 b und c). Über die verbleibenden Donor-

bzw. Akzeptorfunktionen verbrückt jedes Molekül zwei dieser Paare miteinander, so daß ein zweidimensionales Netzwerk entsteht, in dem die wasserstoffverbrückten Imidazolketten wiederum über die Spacer kovalent verbunden sind (Abb. 10.2).

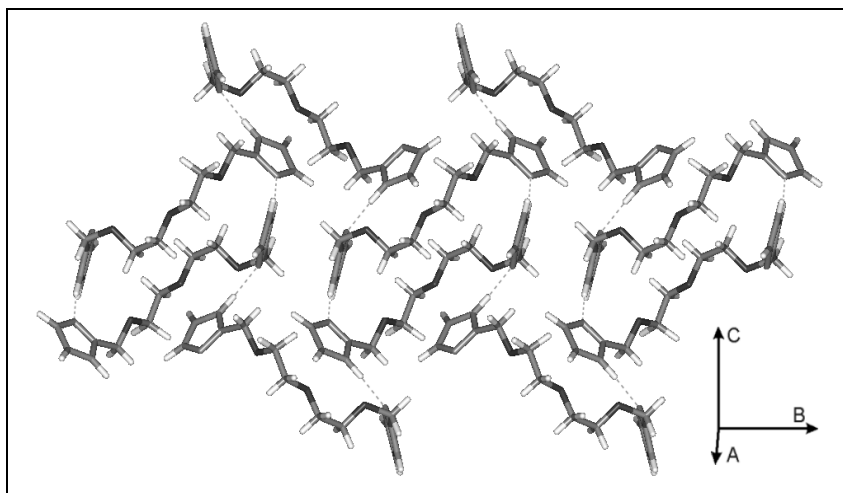


Abb. 10.2: Netzwerk von **Imi-2**-Molekülen

Die beobachteten Imidazolketten entsprechen der in Abb. 1.8 skizzierten Wechselwirkung der Imidazolmoleküle miteinander. In imidazolhaltigen Systemen können sich also tatsächlich Strukturen ausbilden, die mit den Verhältnissen in Wasser vergleichbar sind und die eine Protonenleitung nach dem in der Einleitung beschriebenen Mechanismus (Strukturdiffusion) ermöglichen.

Imi-2 Monopikrat:

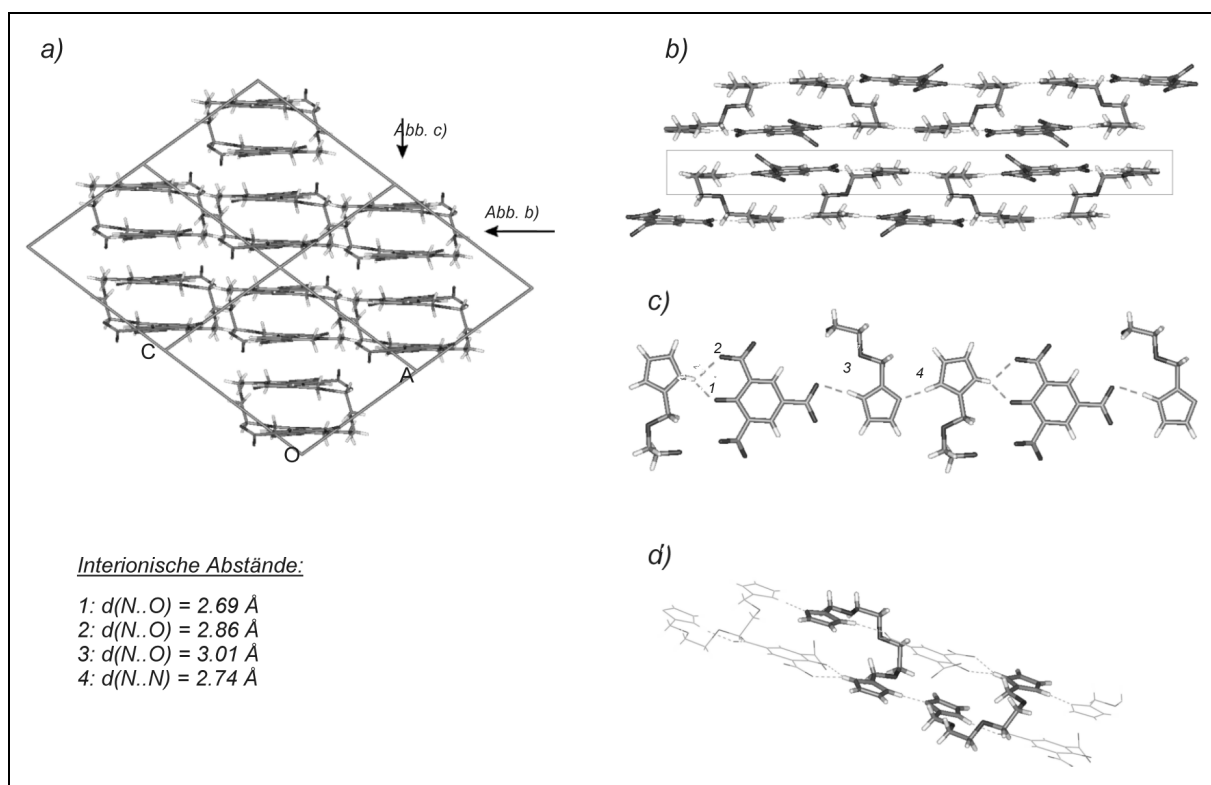


Abb. 10.3: Packung der einzelnen Ketten in **Imi-2 Monopikrat**. Projektion entlang dieser Ketten (a), Seitenansicht (b), Draufsicht (c) und räumliche Darstellung (d)

Im den Monopikraten ist eine der beiden basischen Funktionalitäten jedes Moleküls durch die Salzbildung mit der Pikrinsäure blockiert, so daß pro Molekül zwei Donor- und eine Akzeptorfunktion verbleiben. Damit sind Ketten, die nur aus Imidazoleinheiten bestehen,

nicht mehr möglich. Statt dessen kommt es unter Beteiligung des freien Stickstoffs und einer NH-Funktion der protonierten Imidazoleinheit zur Verkettung der **Imi-2**-Moleküle. Im Gegensatz zu **Imi-2** ist jedoch der Spacer Bestandteil dieser Ketten, und für eine Vernetzung der Ketten miteinander steht kein Donor/Akzeptor-Paar mehr zur Verfügung (Abb. 10.3).

Die Wasserstoffbrücken zwischen protonierten und neutralen Imidazoleinheiten im Monopikrat sind deutlich stärker ($d_{N..N} = 2.74 \text{ \AA}$) als die zwischen zwei neutralen Imidazoleinheiten in **Imi-2** ($d_{N..N} = 2.83 \text{ \AA}$). Zwischen den **Imi-2**-Molekülen liegen die Pikrat-Anionen, die zum einen mit dem jeweiligen Imidazolium-Kation in Wechselwirkung stehen, woran neben dem phenolischen Sauerstoff auch eine der ortho-Nitrogruppen beteiligt ist. Zum anderen geht die paraständige Nitrogruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zur noch verbleibenden zweiten Donorfunktion des **Imi-2** ein.

Imi-2 Dipikrat:

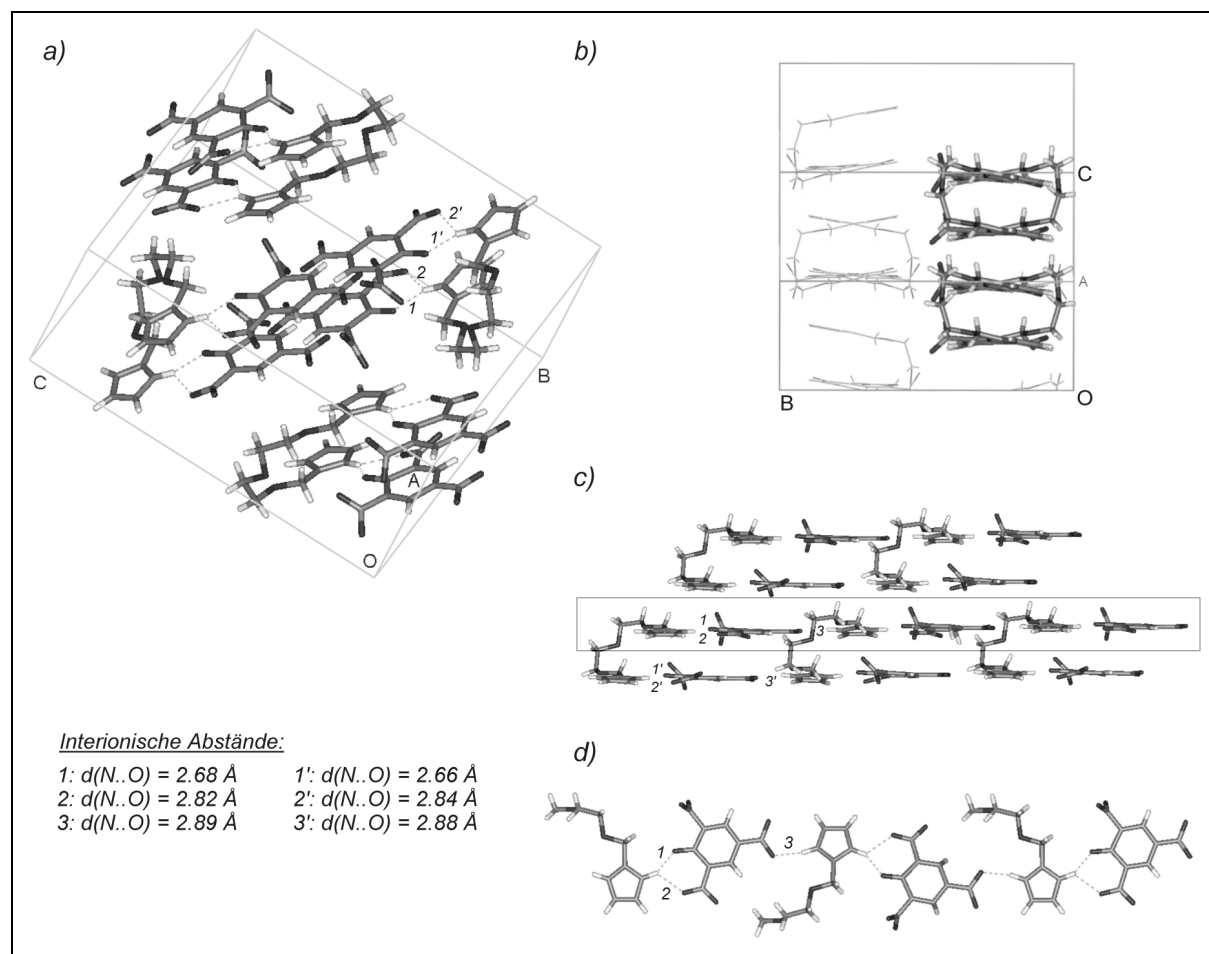


Abb. 10.4: Elementarzelle (a) und Packung der Ionentripel (b-d) in **Imi-2-Dipikrat**. d) zeigt die in (c) eingerahmte Ebene in Draufsicht

In den Dipikraten sind alle Imidazoleinheiten protoniert, so daß Wasserstoffbrücken zwischen den **Imi-2**-Dikationen nicht mehr möglich sind. Im Gegensatz zu **Imi-2** oder seinem Monopikrat stehen die Imidazoleinheiten im Dipikrat mit keinem weiteren Heterocyclus in Kontakt. Es besteht lediglich eine Wasserstoffbrücke zur para-Nitrogruppe des Pikratations des benachbarten Ionentripels. Davon abgesehen bilden die Ionentripel isolierte Einheiten.

Die der *p*-Nitrogruppe des Pikrats benachbarte Imidazoleinheit ist im Dipikrat protoniert, so daß hier eine ionische Wechselwirkung besteht und nicht mehr nur eine Wasserstoffbrücken-

bindung wie im Monopikrat. Entsprechend ist der Abstand $d_{N..O}$ mit 2.89 Å (Abb. 10.4/d-3) deutlich kürzer als im Monopikrat (3.01 Å, siehe oben).

Imi-3 Dipikrat:

Mit 12 Atomen ist der Spacer in **Imi-3** lang genug, daß sich Dimere aus ineinandergreifenden **Imi-3**-Molekülen bilden können. Der kleinste Abstand zwischen zwei Atomen benachbarter Imidazolringe beträgt dabei 3.25 Å. Diese Konformation führt sowohl zu intra- als auch intermolekularen Wasserstoffbrücken in bzw. zwischen den **Imi-3**-Molekülen, die offensichtlich gegenüber einer entsprechenden Wechselwirkung mit der para-Nitrogruppe des Pikrats bevorzugt sind. Die resultierende Stapelstruktur ist sehr unregelmäßig, wie Abb. 10.5b zeigt und wie die unterschiedlichen interionischen Abstände aller vier Ionenpaare in Abb. 10.5a belegen. Dennoch ist diese Struktur offenbar günstiger als eine regelmäßige Packung, wie sie beispielsweise in den Dipikraten von **Imi-2** oder **Imi-5** auftritt.

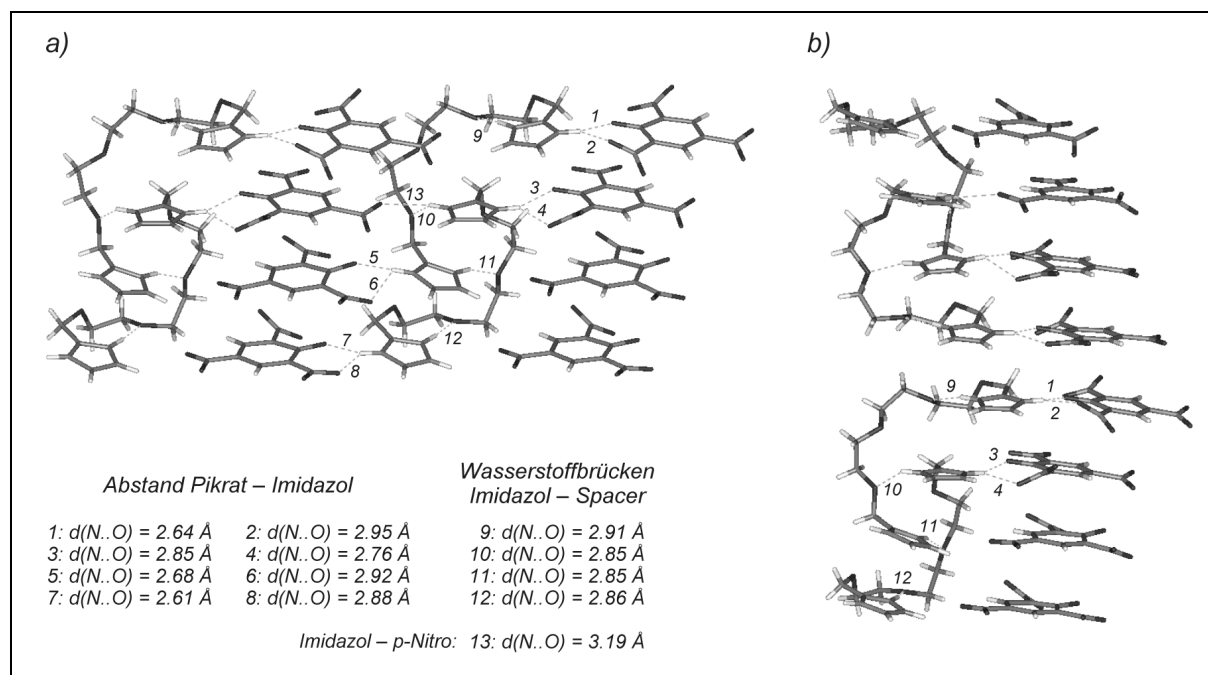


Abb. 10.5: Wasserstoffbrücken in **Imi-3 Dipikrat** (a) und Stapelung der verzahnten dimeren Einheiten (b)

Imi-5 Dipikrat:

In **Imi-5** ist der Spacer so lang, daß es zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen jeweils einer NH-Funktion der Imidazolendgruppen und zwei Sauerstoffatomen des Spacers kommt. Die verbleibenden NH-Funktionen stehen mit den beiden Pikratanionen in Wechselwirkung. Auch diese Einheiten bilden die schon mehrfach beschriebenen Ketten, die in Abb. 10.6a und b in Draufsicht und Seitenansicht dargestellt sind. Die Packung der Ionen-tripel führt der in Abb. 10.6c gezeigten Struktur. Dieser Ausschnitt zeigt die Aneinanderreihung der Pikrat- und **Imi-5**-Einheiten, wobei die Gegenionen vor und hinter der Projektionsebene liegen und nicht dargestellt sind.

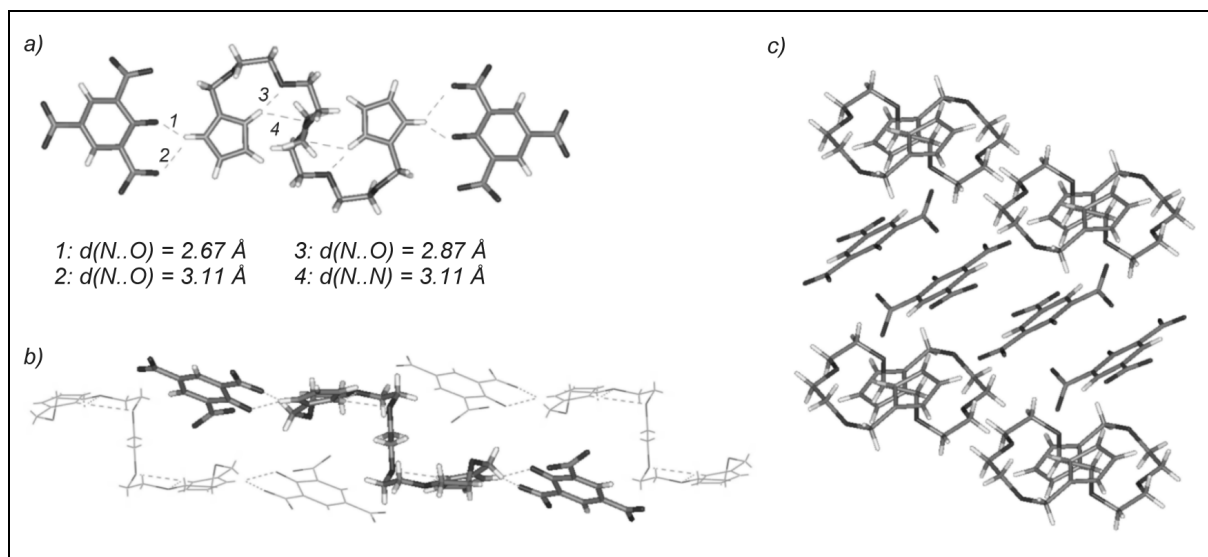


Abb. 10.6: **Imi-5-Dipikrat**

Imi-C2-Monopikrat:

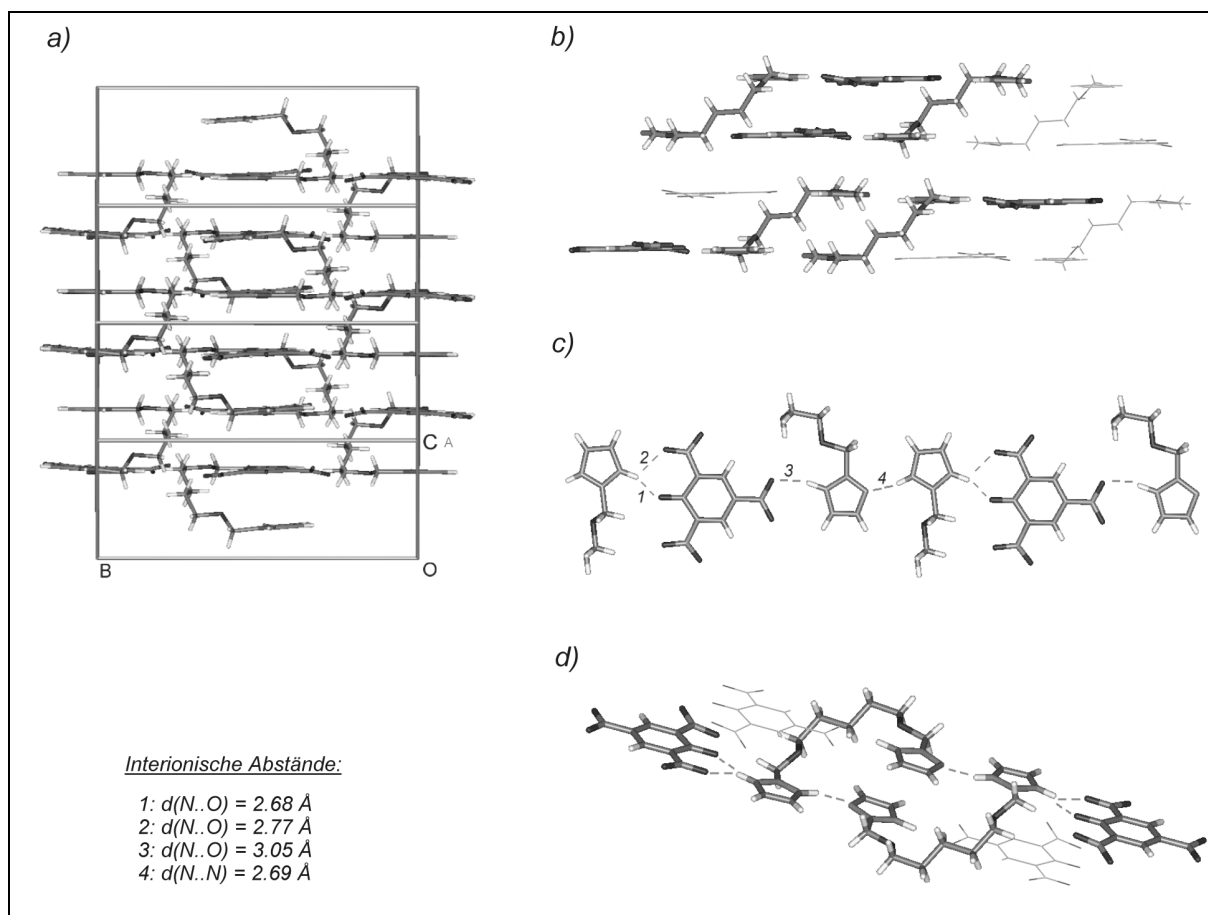


Abb. 10.7: **Imi-C2 Monopikrat** – Die Projektionen entsprechen denen von **Imi-2 Monopikrat** in Abb. 10.3

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem schon dargestellten **Imi-2-Monopikrat** lediglich dadurch, daß anstelle des Sauerstoffs in der Mitte des Spacers eine Methylengruppe sitzt. Tatsächlich sind sich die beiden Kristallstrukturen sehr ähnlich: Auch in **Imi-C2-Monopikrat**

führen die Wasserstoffbrücken zu Strukturen, die sich entlang einer Vorzugsrichtung orientieren und die ähnlich gepackt sind wie im Kristall des analogen Salzes mit EO-Spacer. Allerdings sind die beiden Endgruppen jedes **Imi-C2**-Moleküls mit den Imidazoleinheiten *desselben* Nachbarmoleküls verbrückt (Abb. 10.7.b und d), so daß sich Paare bilden und nicht, wie in **Imi-2**-Monopikrat, eine Kette aneinandergereihter Imidazoldimere.

Imi-C2 Dipikrat:

Wie schon das Monopikrat, unterscheidet sich auch das **Imi-C2**-Dipikrat vom **Imi-2**-Dipikrat. Während die Ionentripel im **Imi-2**-Salz U-förmig angeordnet waren, nimmt das **Imi-C2**-Salz eine S-förmige Konformation ein (Abb. 10.8). Unter Beteiligung der para-Nitrogruppen der Pikratanionen kommt es wie in den schon diskutierten **Imi-2**- und **Imi-C2**-Salzen zur Aneinanderreihung der Einheiten in unabhängigen, parallelen Ketten entlang einer Vorzugsrichtung.

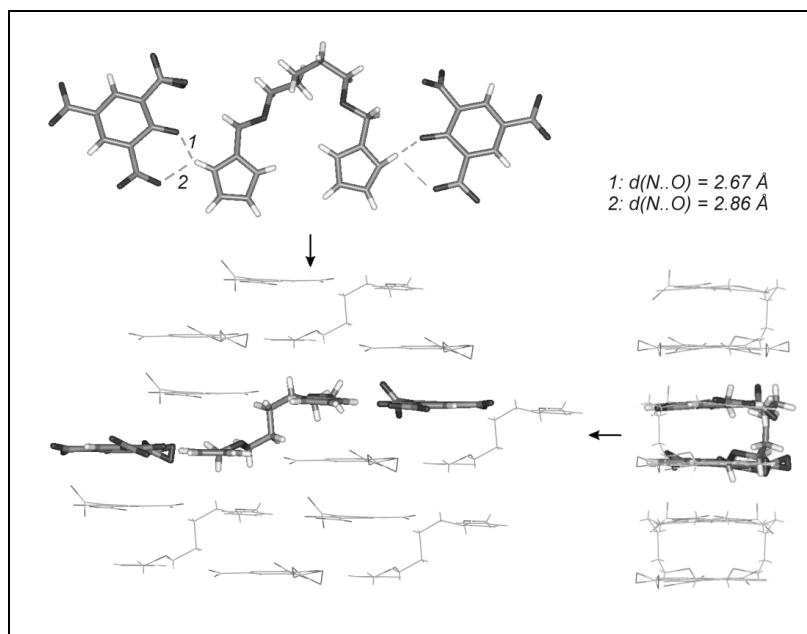


Abb. 10.8: **Imi-C2 Dipikrat**

Imi-C3 Dipikrat:

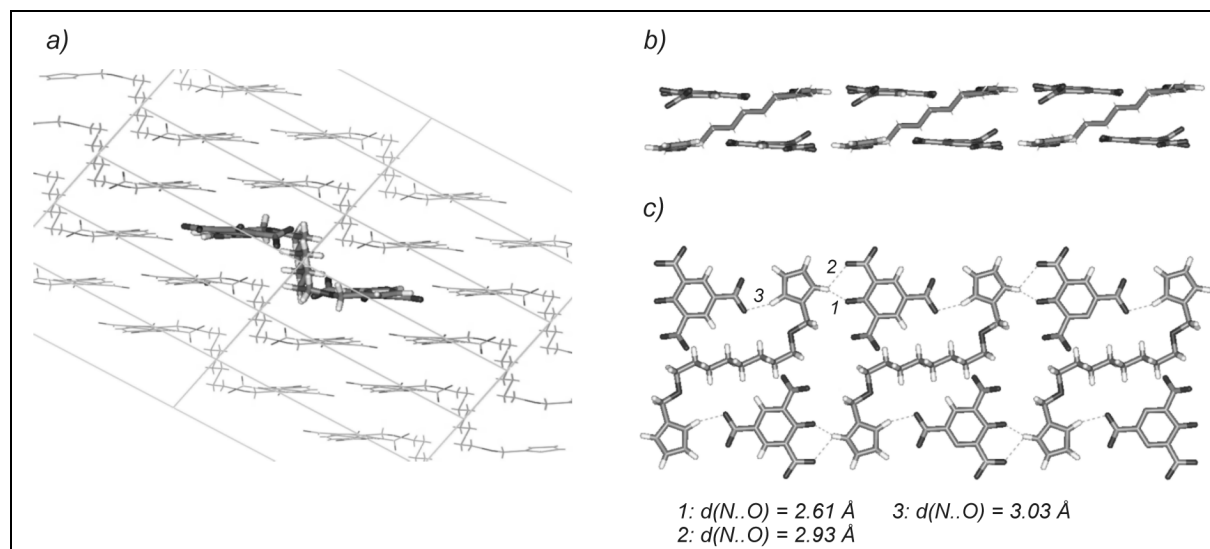


Abb. 10.9: Die Ionentripel in **Imi-C3 Dipikrat** lagern sich zu gefalteten Bändern zusammen. Dargestellt sind die Projektion in Richtung des Bandes (a), die Seitenansicht (b) und die Draufsicht (c).

Auch in diesem Salz führen die Wasserstoffbrücken zu einer Aneinanderreihung der einzelnen Ionentripel entlang einer Vorzugsrichtung. Die **Imi-C3**-Moleküle sind jedoch nicht wie in den bisher diskutierten Salzen entlang dieser Vorzugsrichtung orientiert, sondern so dagegen verdreht, daß sich ihre Seiten und nicht ihre Enden aneinanderlagern und an Stelle von Ketten gefaltete „Bänder“ ausbilden. Diese Bänder sind ähnlich gepackt wie die Ketten in den zuvor beschriebenen Pikraten. Abb. 10.9 zeigt die Projektionen entlang dieser Bänder (a) sowie senkrecht dazu (b und c).

Imi-5/2 Pikrat:

Dieses Salz unterscheidet sich deutlich von den Pikraten der dimeren Modellverbindungen. Statt einer Aneinanderreihung der Ionenpaare bestimmt die Stapelung der Ringsysteme die Kristallstruktur (Abb. 10.10). Dabei bildet sich eine lamellare Struktur aus polaren, ionischen Schichten, die die Imidazoliumkationen und die Pikrat-anionen beinhalten, und weniger polaren Schichten, in die die EO-Seitenketten gepackt sind. Es bilden sich keine intramolekularen Wasserstoffbrücken wie im dimeren **Imi-5-Dipikrat**, statt dessen ist jede Imidazoleinheit einfach mit der Seitenkette des nächsten Nachbarmoleküls verbrückt.

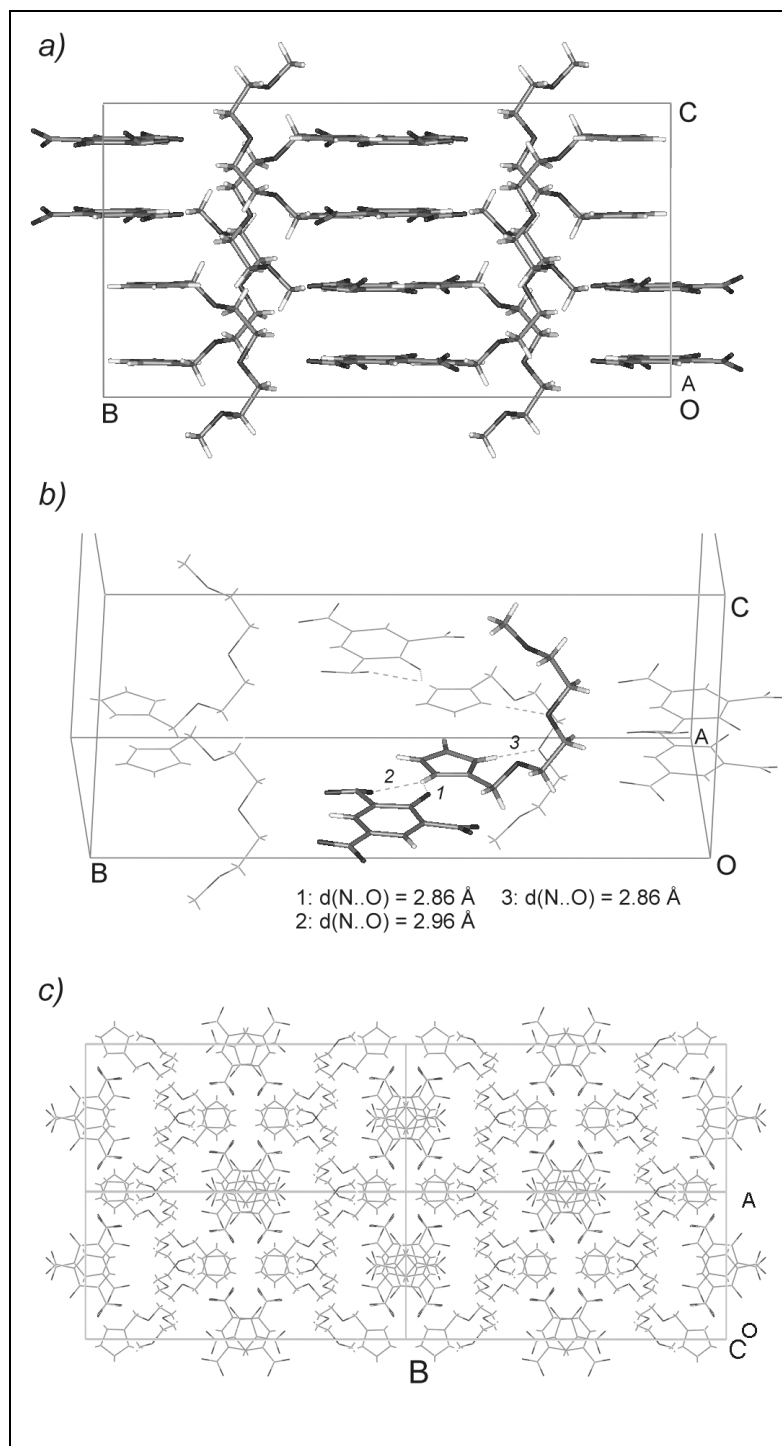


Abb. 10.10: a) Elementarzelle von **Imi-5/2 Pikrat**. b) Die ausschnittsweise Darstellung läßt die Wasserstoffbrücken und die Packung der Ketten besser erkennen. c) Die Betrachtung entlang der C-Achse verdeutlicht die Stapelung und die lamellare Struktur.

Kristalle mit Solvat

*Imi-1-Dipikrat * 2 DMF:*

Während alle übrigen Kristalle in Acetonitril gezüchtet wurden, konnte das **Imi-1-Dipikrat** nur unter Zusatz von etwas DMF kontrolliert kristallisiert werden, wobei zwei Solvatmoleküle pro Formeleinheit in den Kristall eingebaut wurden. Die resultierende Struktur ist nahezu eben, lediglich die Solvatmoleküle ragen etwas aus dieser Ebene heraus (Abb. 10.11b). Abb. 10.11a zeigt einen Ausschnitt der Ebene, entlang derer sich die nahezu parallelogrammförmigen Formeleinheiten aneinanderlagern, in Draufsicht.

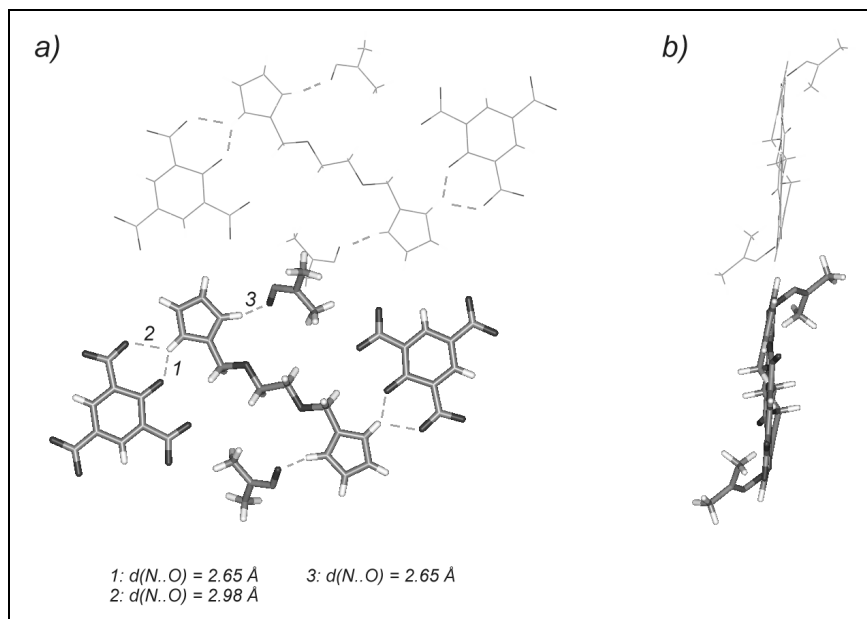


Abb. 10.11: Draufsicht und Seitenansicht zweier nahezu planarer (**Imi-1-Dipikrat * 2 DMF**)-Einheiten

*Imi-3 Dipikrat * CH₃CN * H₂O:*

Dieses Hydrat wurde erhalten, als das der Pikrinsäure zur Phlegmatisierung zugesetzte Wasser nicht durch Molekularsieb gebunden wurde. Das **Imi-3-Dikation** nimmt hier eine kronenetherähnliche Konformation ein, in der das Wassermolekül durch drei Wasserstoffbrücken zum Spacer und zu einer Imidazoleinheit gebunden ist. Außerdem kristallisiert ein Solvatmolekül pro Formeleinheit. Die Kontur einer solchen Formeleinheit ist, verglichen mit den bisher diskutierten Kristallen, eher unregelmäßig, und die kristallographische Dichte liegt mit 1.54 g/cm^3 etwas unter der des solvatreien **Imi-3-Dipikrats** (1.61 g/cm^3).

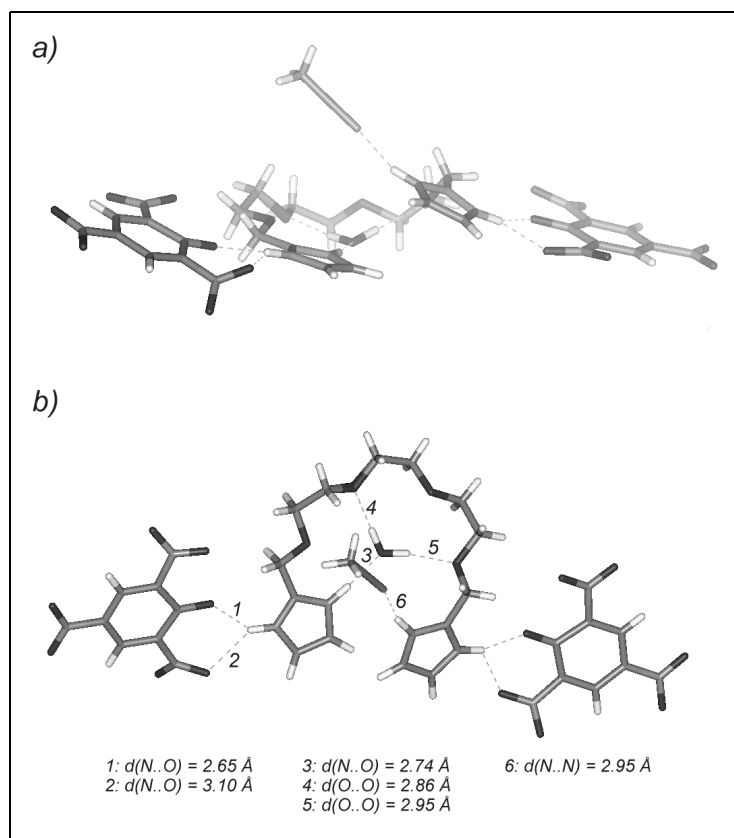


Abb. 10.12: **Imi-3-Dipikrat * H₂O * CH₃CN**

Kristallographische Daten:

Verbindung	Imi-2	Imi-2 1 Pikrat	Imi-2 2 Pikrat	Imi-3 2 Pikrat	Imi-5 2 Pikrat	Imi-5/2 Pikrat
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₃	C ₁₈ H ₂₁ N ₇ O ₁₀	C ₂₄ H ₂₄ N ₁₀ O ₁₇	C ₂₆ H ₂₈ N ₁₀ O ₁₈	C ₃₀ H ₃₆ N ₁₀ O ₂₀	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₁₀
M / g mol ⁻¹	266,30	495,40	724,50	768,56	856,66	429,34
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P -1	C2/c
a / Å	7,2688(3)	10,0665(4)	8,8127(4)	16,5897(2)	8,4881(3)	11,8366(3)
b / Å	11,7627(4)	18,2311(6)	17,4777(7)	14,0690(2)	10,4279(3)	25,0549(7)
c / Å	15,8656(7)	12,1789(4)	19,3614(7)	27,0341(4)	11,3226(4)	13,3242(3)
α / °	90	90	90	90	77,709(1)	90
β / °	92,242(1)	107,172(1)	91,552(1)	90,706(1)	69,407(1)	102,942
γ / °	90	90	90	90	89,042(1)	90
V / Å ³	1355,5(2)	2135,5(2)	2981,1(4)	6309,3(3)	914,8(1)	3851,1(3)
Einheiten pro Zelle	4	4	4	8	2	8
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1,305	1,541	1,619	1,610	1,555	1,481
μ / cm ⁻¹	0,898	1,196	1,307	1,299	1,242	1,181
Unabh. Reflexe	3191	5330	7771	19506	5264	4724
Refl. b. Verfeinerung	2531	2720	2303	8648	3656	3253
R / %	5,18	4,81	5,37	7,52	4,36	7,46
R _W / %	5,60	4,77	6,71	8,22	5,48	7,23
T / K	120	120	120	120	120	120

Verbindung	Imi-C2 1 Pikrat	Imi-C2 2 Pikrat	Imi-C3 2 Pikrat	Imi-1 2 Pikrat 2 DMF	Imi-3 2 Pikrat, CH ₃ CN, H ₂ O
Summenformel	C ₁₉ H ₂₃ N ₇ O ₉	C ₂₅ H ₂₆ N ₁₀ O ₁₆	C ₂₈ H ₃₂ N ₁₀ O ₁₆	C ₂₈ H ₃₄ N ₁₂ O ₁₈	C ₂₈ H ₃₃ N ₁₁ O ₁₉
M / g mol ⁻¹	493,43	722,53	764,61	826,64	827,62
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P -1	P -1	P -1
a / Å	11,1766(4)	7,6443(4)	4,6255(3)	7,4512(5)	12,2169(5)
b / Å	18,1204(6)	17,7385(7)	12,4049(5)	10,3302(6)	13,1133(5)
c / Å	11,4305(4)	22,5632(8)	15,7005(6)	12,1873(6)	13,5361(5)
α / °	90	90	107,797(1)	101,549(1)	62,641(1)
β / °	108,096(1)	94,613(1)	96,594(1)	102,094(1)	68,145(1)
γ / °	90	90	92,829(1)	98,906(1)	83,704(1)
V / Å ³	2200,4(3)	3049,6(4)	848,7(1)	879,5(2)	1782,6(2)
Z	4	4	2	2	2
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1,489	1,574	1,496	1,557	1,540
μ	1,127	1,252	1,167	1,237	1,234
Unabh. Reflexe	4261	6168	3391	4070	8435
Refl. b. Verfeinerung	3211	4896	2662	2431	5595
R / %	5,60	6,28	5,84	7,06	6,17
R _W / %	3,58	5,65	3,64	7,02	6,77
T / K	120	120	120	120	120

11 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Satz von zehn Modellverbindungen synthetisiert und auf die thermischen Eigenschaften untersucht. Die sechs glasbildenden Verbindungen wurden im reinen Zustand sowie nach Dotierung mit geringen Mengen Säure umfassend charakterisiert. Untersucht wurden die Leitfähigkeit, der Leitmechanismus, die Diffusion der jeweiligen Modellverbindung sowie ggf. der zugesetzten Säure, das Protonierungsgleichgewicht und die dielektrischen Eigenschaften der glasbildenden Substanzen bzw. Gemische.

Insbesondere wurde der Einfluß des Imidazolgehalts, der Glasstemperatur und der Art und Menge der zugesetzten Säure auf die Leitfähigkeit sowie den Leitmechanismus untersucht.

Die Leitfähigkeit der Modellsysteme wird entscheidend von der Glasstemperatur sowie vom Imidazolgehalt bestimmt, wobei die Leitfähigkeit der reinen Substanzen mit abnehmender Imidazolkonzentration überproportional sinkt. Eine Manipulation der chemischen Struktur beeinflusst in der Regel beide Faktoren. Besonders im Falle der dotierten Materialien kann dabei durch eine Absenkung der Glasstemperatur ein Leitfähigkeitsgewinn erzielt werden, auch wenn diese Manipulation einen geringeren Imidazolgehalt mit sich bringt. Dieses Zusammenspiel von Glasstemperatur und Imidazolgehalt ist für eine zukünftige Polymerarchitektur von besonderer Bedeutung.

Durch Dotierung mit einer starken Säure kann die Leitfähigkeit der reinen Modellverbindungen um das 50- bis 200-fache erhöht werden. Ab einem Dotierungsgrad von 5 bis 10% wird durch fortgesetzten Säurezusatz kaum noch eine weitere Zunahme der Leitfähigkeit erzielt. Die Leitfähigkeit der reinen Substanzen kann im Wesentlichen auf die Autoprotolyse des Imidazols zurückgeführt werden.

Die Leitfähigkeit wie auch die Diffusion aller untersuchten Verbindungen und Gemische folgt dem für Glasbildner typischen VTF-Verhalten und läßt sich mit dem Modell des freien Volumens beschreiben.

Durch Vergleich der Leitfähigkeits- und Diffusionsdaten mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung wurde der Anteil der hydrodynamischen sowie der Strukturdiffusion an der Gesamtleitfähigkeit bestimmt. Für die dotierten Gemische konnte nachgewiesen werden, daß die Leitfähigkeit zu einem hohen Anteil (bis zu über 90%) auf Strukturdiffusion beruht. Dieser Anteil scheint mit steigendem Dotierungsgrad abzunehmen, wobei sich mit den angewandten Methoden nicht feststellen läßt, ob diese Abnahme nicht die Folge einer Überschätzung des auf hydrodynamischer Diffusion beruhenden Anteils ist.

Da die Strukturdiffusion eine Protonenübertragung und damit die Überwindung einer Energiebarriere einschließt, läßt das VTF-Verhalten der Leitfähigkeit darauf schließen, daß die Einnahme einer geeigneten Konformation und die kooperative Umordnung der Koordinationssphäre geschwindigkeitsbestimmend für die Protonenleitung ist und die eigentliche Protonenübertragung sehr viel schneller verläuft als diese Konformations- und Konfigurationsänderungen.

Mittels NMR-Spektroskopie wurde die Protonierung von Imidazol durch Trifluoressigsäure und Essigsäure in Diglyme als Lösungsmittel untersucht und die Protonierungskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Für beide Säuren sind diese Konstanten in Diglyme etwa vier Größenordnungen niedriger als in Wasser. Dennoch wird Imidazol durch TFA vollständig protoniert. Für die ebenfalls zur Dotierung verwendeten Sulfonsäuren kann man ebenso von einer vollständigen Protolyse ausgehen.

Mittels dielektrischer Spektroskopie konnte für alle glasbildenden Materialien lediglich die α -Relaxation beobachtet werden. Die Höhe der dielektrischen Konstante ϵ_r der Modellverbindungen ist wesentlich von der Existenz einer freien NH-Funktion abhängig.

Für eine Verbindung (*Imi-2*) konnte die Kristallstruktur bestimmt werden. Charakteristisch sind die Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazoleinheiten und die resultierende Verkettung dieser Einheiten, die Ähnlichkeiten zur Struktur von Wasser aufweist. Für die übrigen Verbindungen konnten nur Kristallstrukturen ihrer Pikrate sowie zweier Hydrate bzw. Solvate erhalten werden. Am Pikrat von *Imi-5/2* läßt sich die Separation von Imidazoliumsalz und Seitenkette gut beobachten.

Ausblick: Von der Modellverbindung zur Traummembran

Aufgrund der in dieser Arbeit vorgestellten Daten erscheint ein Polymer auf Basis der in der Einleitung vorgestellten Kammstruktur erfolgversprechend. Entsprechende Arbeiten zur Synthese entsprechender Materialien auf Basis von Polysiloxan bzw. oberflächenmodifizierter Silicapartikel werden zur Zeit durchgeführt. An ihnen wird sich zeigen, in welchem Umfang sich die vorgestellten Resultate auf Polymersysteme übertragen lassen. Da in einer solchen Architektur keine hydrodynamische Diffusion möglich ist, wird sich insbesondere herausstellen, in welchem Umfang die für die Modellverbindungen beobachtete Abnahme der Strukturdiffusion bei zunehmendem Dotierungsgrad tatsächlich ein Artefakt der angewandten Methodik ist.

Steht ein solches Material zur Verfügung, wird eine Optimierung hinsichtlich Stabilität und Leitfähigkeit der nächste Schritt sein. Es ist beispielsweise nicht zu erwarten, daß Oligoethylenoxidspacer unter den angestrebten Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle stabil sein werden. Auch die Stabilität von Imidazol bei der beabsichtigten Betriebstemperatur in Gegenwart des Elektrokatalysators muß gewährleistet sein.

Wirtschaftlichkeit

Sind diese Kriterien erfüllt, wird schließlich die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems der entscheidende Faktor sein. In diese gehen neben dem Wirkungsgrad auch die Herstellungs-, Wartungs- und Entsorgungskosten ein. In der Diskussion über neue Materialien für Protonenaustauschmembranen wird häufig die Leitfähigkeit in einen sehr engen Bezug zur Wirtschaftlichkeit gesetzt. Zur Bedeutung der Leitfähigkeit sei Folgendes festgestellt:

Verglichen mit typischen, perfluorierten Ionomermembranen, deren spezifische Leitfähigkeit in der Größenordnung von 0.1 S/cm liegt^[2], sind die mit den Modellverbindungen erzielten Werte um das 20 bis 50-fache niedriger, und für ein entsprechendes Polymer dürfte die Leitfähigkeit nochmals geringer ausfallen. Es gibt allerdings einige Ansatzpunkte, die Leitfähigkeit zu erhöhen. So wurden alle Messungen an wasserfreien Materialien durchgeführt, um definierte Systeme untersuchen zu können. In einer Brennstoffzelle wird jedoch immer ein gewisser Partialdruck an Wasser herrschen, der eine deutliche Leitfähigkeitszunahme bewirken kann (systematische Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt). Auch die Faktoren Glasktemperatur und Imidazolgehalt sollten sich noch optimieren lassen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die mechanische Stabilität. Dieser Punkt erwies für die konventionellen Ionomermembranen aufgrund ihres Quellverhaltens als kritisch. Sollten die neu entwickelten Materialien eine höhere Festigkeit erreichen, könnten dünnere Membranen mit einem entsprechend geringeren absoluten Widerstand hergestellt werden.

Schließlich relativieren einige Faktoren die Bedeutung der Leitfähigkeit für den Gesamtwirkungsgrad. Zum einen ist der Membranwiderstand nur für einen Teil der Verluste

innerhalb der Zelle verantwortlich. Neben diesem Beitrag sind im Betrieb Polarisationsverluste der Elektroden und Verluste durch unvollkommenes Wassermanagement zu veranschlagen. Schließlich sollte sich durch die erhöhte Betriebstemperatur und den Entfall von Peripherie (Befeuchtung der Membran, Reinigung des Brennstoffs) der Wirkungsgrad des Gesamtsystems weiter steigern lassen.

Zuletzt...

... sei ein Punkt erwähnt, dem selten die angemessene Aufmerksamkeit gewidmet wird. Häufig, insbesondere in der öffentlichen sowie der politischen Diskussion, wird die Brennstoffzelle als ein Weg weg von der Verbrennung fossiler Energieträger („umweltfreundliche Alternative“) betrachtet – insbesondere im Automobilbereich. Hätte man erst die bestehenden technischen Probleme gelöst, wäre der Durchbruch geschafft. Oft vernachlässigt wird dabei jedoch die Frage nach der Herkunft der eingesetzten Energieträger. Bis zur Lösung dieser Frage stellt auch eine perfekte Brennstoffzelle lediglich eine Möglichkeit dar, in der Fahrzeugtechnik oder der Versorgung von Gebäuden mit elektrischer Energie und Wärme durch effizientere Systeme Einsparungen zu erzielen. Auch zur Energieversorgung mobiler Kleingeräte können Brennstoffzellen dienen. Eine Alternative zur herkömmlichen Energiegewinnung stellen sie jedoch erst mit der Erschließung neuer Energiequellen dar.

Experimenteller Teil

Geräte und Meßparameter

NMR-Spektroskopie: Alle Spektren wurden auf Geräten vom Typ AMX 300 ($\nu_{1-H} = 300$ MHz, $\nu_{13-C} = 75.4$ MHz) oder Avance DPX 250 ($\nu_{1-H} = 250$ MHz, $\nu_{13-C} = 62.8$ MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als Referenz für $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) verwendet; in allen anderen Fällen diente das jeweilige Lösungsmittel als Referenz: CDCl_3 ($^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 77.2$ ppm), DMSO-d_6 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.49$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 39.7$ ppm). Die Zuordnung der Signale erfolgte soweit möglich durch Vergleich mit vorhandenen Literaturwerten oder Inkrementtabellen.^[58, 59]

Folgende Abkürzungen wurden zur Bezeichnung der Signale verwendet: Multiplizität: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quartett, quin = Quintett; sonstige Abkürzungen: br = breit, n.m. = nicht meßbar, + bzw. - : gerade bzw. ungerade Anzahl von H-Atomen im J-modulierten Spinecho-Experiment.

Infrarotspektroskopie: Die Proben wurden entweder als Preßling aus einer Verreibung mit Kaliumbromid oder als Film zwischen Natriumchlorid- oder Kaliumbromidplatten präpariert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Perkin Elmer Paragon 1000 FT-IR Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen wurden im Falle hochfluorierter Verbindungen von den Analytischen Laboratorien Malissa & Reuter in Lindlar durchgeführt. Alle anderen Analysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

Für die **Impedanz- und dielektrische Spektroskopie** kam ein SI 1260 Impedanzanalysator der Firma Schlumberger sowie ein Dielektrisches Interface und ein Steuergerät vom Typ Quatro der Firma Novocontrol zum Einsatz. Die Steuerung der gesamten Anlage erfolgte mit dem Programm WinDETA, Version 2.70 von Novocontrol. Es wurde eine selbstkonstruierte Meßzelle aus Teflon und Glas mit Platin-Elektroden und einem Probenvolumen von $4.5 \times 4.8 \times 5.0 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Messungen erfolgten in einer thermostatisierten Stickstoffatmosphäre. Die Schritte des Temperaturprogramms betragen $\pm 10^\circ\text{C}$, die Äquilibrierungszeit betrug 20 min. Die glasbildenden Verbindungen wurden vor Beginn des Temperaturprogramms mindestens 20 min bei 100°C getempert.

Thermogravimetrische Analysen wurden auf einer TG-50 Thermowaage von Mettler-Toledo durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoff bei einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC) erfolgten auf einem DSC-30 Differentialkalorimeter von Mettler-Toledo unter Stickstoff bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ in Standard-Aluminiumpfännchen. Der Schmelzpunkt T_m bezeichnet die Temperatur des maximalen Wärmeflusses in die Probe („Schmelzpeak“), die Glastemperatur T_g ist die Temperatur, bei der die Wärmekapazität gerade zwischen den Werten vor und nach dem Übergang liegt. Die Schmelzenthalpie ΔH_{melt} entspricht dem Integral, das der Schmelzpeak mit der extrapolierten Grundlinie einschließt.

Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen wurden auf einem KappaCCD Diffraktometer der Firma Nonius GmbH mit Flächenzähler und graphit-monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.1 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden mit den Programmen SIR97^[60] und CRYSTALS^[61]. Für die Verfeinerung wurden nur solche Reflexe berücksichtigt, für die $I > 3\sigma(I)$ war.

PFG-NMR: Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart auf einem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes findet sich unter [62,63,5]. Die Aufnahme des NMR-Signals erfolgte bei einer Protonenresonanzfrequenz von 49.8 MHz (für ^{19}F bei 46.9 MHz), entsprechend einem Magnetfeld von 1.17 T. In Abhängigkeit der T_2 -Relaxationszeit lag die Diffusionszeit zwischen 5 und 50 ms. Als Pulsfolge wurden die PFG-Hahn- und die PFG-*stimulated echo*-Sequenz angewandt. Die magnetische Feldgradientenstärke betrug ca. 4 T/m bei einer Dauer zwischen 0.1 und 2.5 ms.

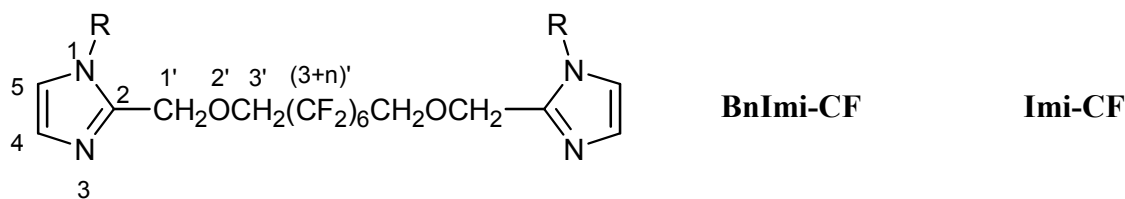
Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fischer, Fluka, Merck, Lancaster und Riedel-deHaen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Di-(ethylenglycol)-di-*p*-tosylat (Aldrich, 98 %) wurde vor der Verwendung aus Toluol umkristallisiert. Penta-(ethylenglycol)-di-*p*-tosylat (Aldrich, 95 %) wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , TBME, $R_f = 0.21$, Auftragung in TBME/ CH_2Cl_2) gereinigt. THF wurde über Natrium getrocknet und anschließend destilliert. Diethylenglycolmonomethylether wurde vor der Verwendung über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Für die NMR-Experimente (Kapitel 8) wurde Diethylenglycoldimethylether (absolut, über Molekularsieb, $\geq 99.5\%$) von Fluka verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Alu-Folien von Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mittels Oxidation durch wässrige Kaliumpermanganatlösung. Für die präparative Chromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm) von Merck oder Macherey-Nagel verwendet. Die Trocknung der glasbildenden Modellverbindungen erfolgte an Alox 90 basisch (0.063–0.200 mm) von Merck.

Numerierung der Modellsubstanzen

Für die Spektreninterpretation wird zur besseren Vergleichbarkeit der Signale folgende von den IUPAC-Regeln abweichende Numerierung verwendet:

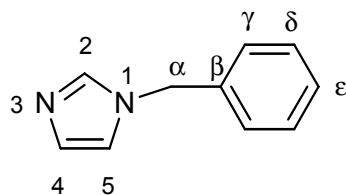
	R = Bn	R = H
	BnImi-n (n = 0,1,2,3,5)	Imi-n (n = 0,1,2,3,5)
	BnImi-C2 (n=5) BnImi-C3 (n=8)	Imi-C2 (n=5) Imi-C3 (n=8)
	BnImi-5/2	Imi-5/2



Die Atome der Benzylschutzgruppe (Bn) werden mit griechischen Buchstaben, beginnend mit der Methylengruppe, benannt.

Synthesen

1-Benzylimidazol (**5**)

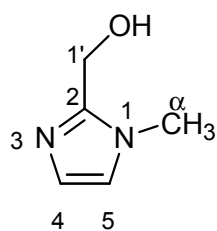


Die Synthese erfolgte analog [64], jedoch unter Temperaturkontrolle: In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 124 g (1.82 mol) Imidazol (**4**) in 340 ml 50 %iger NaOH und 170 ml DMSO gelöst. Nach Kühlung auf 0°C wurden 199 ml (1.73 mol) Benzylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit jeweils 200 ml Wasser und Dichlormethan verdünnt. Der gebildete voluminöse Niederschlag wurde im Scheidetrichter so gut wie möglich abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml Dichlormethan gewaschen. Diese organischen Phasen und die zuvor vom Niederschlag getrennte Lösung wurden vereinigt, dreimal mit jeweils 500 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 71 % (193 g, 1.22 mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.54 (s *br*, 1H, H²), 7.39–7.31 und 7.17–7.12 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 7.09 (m, 1H, H⁴), 6.90 (m, 1H, H⁵), 5.11 (s, 2H, H ^{α}) ppm

(1-Methylimidazol-2-yl)-methanol (**7**)

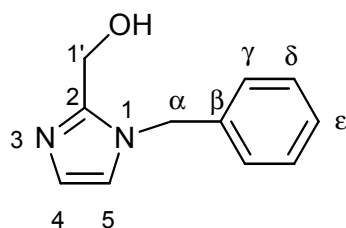


Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [65]: 9.53 g (317 mmol) Paraformaldehyd wurden in 60 ml DMSO suspendiert und mit 14.3 g (174 mmol) 1-Methylimidazol (**6**) versetzt. Der Ansatz wurde in einem Edelstahllautklaven während 45 h bei 110°C gerührt. Nichtumgesetzter Paraformaldehyd wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 75°C abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Diethylether/Methanol (20:25 ml) umkristallisiert, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 47 % (9.22 g, 82.2 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 7.05 (d, J = 0.95 Hz, 1H, Im-H), 6.74 (d, J = 0.95 Hz, 1H, Im-H), 5.29 (t, J = 5.53 Hz, 1H, OH), 4.45 (d, J = 5.37 Hz, CH_2), 3.63 (s, 3H, CH_3) ppm

(1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (2)

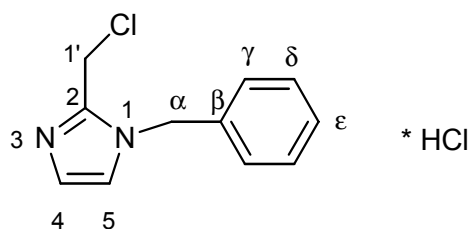


Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [66]: 40 g (0.25 mol) 1-Benzylimidazol (**5**) und 66 ml wäßrige Formaldehydlösung (37 %ig, 0.89 mol) wurden in einem Edelstahlautoklaven während 2 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz in 400 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus 250 ml Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 59 % (28 g, 0.15 mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.37–7.28 und 7.18–7.12 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.88 (s br, 1H, Im-H), 6.81 (s br, 1H, Im-H), 6.02 (s br, 1H, OH), 5.23 (s, 2H, H^α), 4.63 (s, 2H, $\text{H}^{\beta'}$) ppm

1-Benzyl-2-chlormethylimidazol Hydrochlorid (3)

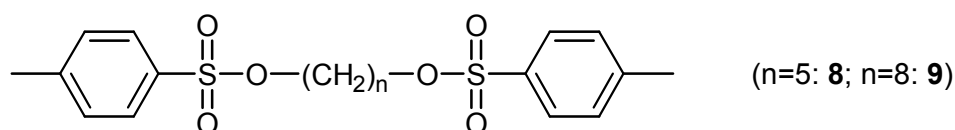


Die Synthese erfolgte nach [67]: 21.7 g (115 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**) wurden in 80 ml Chloroform gelöst und bei 15°C langsam und unter Rühren zu einer Lösung von 52 ml (717 mmol) Thionylchlorid in ebenfalls 80 ml Chloroform zuge tropft. Anschließend wurde für 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und unverbrauchtes Thionylchlorid wurden abdestilliert, und der Rückstand wurde bei 50°C im Vakuum von verbliebenem Reagenz befreit. Das Rohprodukt wurde mit 300 ml eines Gemisches aus Petrol ether und Diethylether (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 98 % (27.5 g, 113 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 7.82 (d, J = 1.92 Hz, 1H, Im-H), 7.78 (d, J = 1.92 Hz, 1H, Im-H), 7.44–7.31 (m, 5H, Ph), 6.81 (s, 2H, CH_2), 5.55 (s, 2H, CH_2) ppm

AAV-1: Umwandlung von Hydroxy- in Tosylatgruppen



0.15 mol des jeweiligen Alkohols wurden in 700 ml Pyridin gelöst, bei 0°C innerhalb von 2 h portionsweise mit 0.60 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und über Nacht bei 4°C stehen gelassen. Anschließend wurde der Ansatz in 1 l Eiswasser / konz. HCl (ca. 4:1) gegossen, und der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert (Membranfilter, 1µ), mit wenig Ethanol gewaschen und aus 150 ml Ethanol umkristallisiert.

n = 5: 1,5-Bis-(toluol-4-sulfonyloxy)-pentan (8)

15.6 g (0.15 mmol) Pentan-1,5-diol

117 g (0.60 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid

Ausbeute: 47 % (29.4 g, 71.4 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.77 und 7.35 (AA'BB'-System, arH), 3.96 (t, J = 6.16 Hz, 2H, CH₂¹), 2.45 (s, 3H, ar-CH₃), 1.68–1.51 (m, 2H, CH₂²), 1.42–1.24 (m, 1H, CH₂³) ppm

Die Verbindung ist literaturbekannt^[68], jedoch fehlt dort die chemische Verschiebung der CH₃-Gruppe, und die des Triplets wird mit 5.5 ppm angegeben.

n = 8: 1,8-Bis-(toluol-4-sulfonyloxy)-octan (9)

21.9 g (0.15 mmol) Octan-1,8-diol

117 g (0.60 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid

Ausbeute: 64 % (43.5 g, 95.7 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.78 und 7.35 (AA'BB'-System, arH), 4.00 (t, J = 6.46 Hz, 2H, CH₂¹), 2.45 (s, 3H, ar-CH₃), 1.67–1.55 (m, 2H, CH₂²), 1.33–1.13 (m, 4H, CH₂^{3,4}) ppm

Das Spektrum entspricht der Literatur^[69].

AAV-2: Kupplung der Imidazolbausteine an den Spacer, Variante a^[70]

Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Mineralöl) wurde unter Schutzgas durch dreimaliges Waschen mit Petrolether vom Öl befreit und in 20 bis 50 ml absolutem THF suspendiert. 0.75 bis 0.8 Äquivalente (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**) wurden in THF gelöst und unter Rühren langsam zugetropft. Nach 8–24 h wurde eine Lösung des jeweiligen Ditosylats in THF während etwa 1 h zugetropft. Der Ansatz wurde 3 Tage oder länger bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert (Papierfilter, anschließend ggf. 1.2 µ Membranfilter oder Einengen und erneute Filtration als Lösung in CH₂Cl₂). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Oligoethylenoxid-Spacer:

BnImi-2 — 1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan

4.0 g (100 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl)

14.3 g (76.0 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 100 ml THF

15.8 g (38.0 mmol) Di-(ethylenglycol)-di-*p*-tosylat, in 100 ml THF

Ausbeute: 91 % (15.4 g, 34.4 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.37–7.23 und 7.17–7.07 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.99 (d, J = 1.37 Hz, 1H, H⁴), 6.87 (d, J = 1.10 Hz, 1H, H⁵), 5.18 (s, 2H, H^α), 4.57 (s, 2H, H¹), 3.58–3.47 (m, 4H, H^{3,4}) ppm

BnImi-3 — 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan

3.1 g (77 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl)

11.0 g (58.6 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 80 ml THF
13.4 g (29.3 mmol) Tri-(ethylenglycol)-di-*p*-tosylat, in 260 ml THF

Ausbeute: 88 % (12.6 g, 25.7 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.37–7.23 und 7.17–7.07 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.99 (d, J = 0.94 Hz, 1H, H⁴), 6.88 (d, J = 0.94 Hz, 1H, H⁵), 5.20 (s, 2H, H^α), 4.57 (s, 2H, H¹), 3.61–3.51 (m, 6H, H^{3',4',6'}) ppm

BnImi-5 — *1,18-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan*

1.36 g (34.0 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl)
5.11 g (27.2 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 80 ml THF
7.42 g (13.6 mmol) Penta-(ethylenglycol)-di-*p*-tosylat, in 120 ml THF

Ausbeute: 96 % (7.5 g, 13.0 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.37–7.22 und 7.17–7.09 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.97 (s, 1H, Im-H), 6.88 (s, 1H, Im-H), 5.21 (s, 2H, H^α), 4.57 (s, 2H, H¹), 3.65–3.50 (m, 10H, H^{3'-9'}) ppm

Alkylspacer:

BnImi-C2 — *1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,8-dioxanonan*

3.5 g (87.5 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl)
11.9 g (63.1 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 150 ml THF
13.0 g (31.6 mmol) Pentan-1,5-dioldi-*p*-tosylat (**8**), in 150 ml THF

Ausbeute: quantitativ (14.5 g)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.32–7.17 und 7.09–7.01 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.93 (d, J = 1.26 Hz, 1H, Im-H), 6.88 (d, J = 1.26 Hz, 1H, Im-H), 5.12 (s, 2H, H^α), 4.46 (s, 2H, H¹), 3.32 (t, J = 6.32 Hz, 2H, C^{3'}), 1.41 (quin, J = 6.95 Hz, 2H, C^{4'}), 1.30–1.15 (m, 1H, C^{5'}) ppm

BnImi-C3 — *1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,11-dioxadodecan*

3.0 g (75.0 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl)
10.8 g (57.3 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 150 ml THF
13.0 g (28.6 mmol) Octan-1,8-dioldi-*p*-tosylat (**9**), in 150 ml THF

Ausbeute: quantitativ (15.5 g)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.33–7.18 und 7.11–7.01 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.94 (d, J = 0.95 Hz, 1H, Im-H), 6.83 (d, J = 1.26 Hz, 1H, Im-H), 5.15 (s, 2H, H^α), 4.47 (s, 2H, H¹), 3.34 (t, J = 6.63 Hz, 2H, C^{3'}), 1.44 (quin, J = 6.48 Hz, 2H, C^{4'}), 1.30–1.06 (m, 4H, C^{5'-6'}) ppm

AAV-3: Kupplung der Imidazolbausteine an den Spacer, Variante b

Das Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Mineralöl) wurde unter Schutzgas durch dreimaliges Waschen mit Petrolether vom Öl befreit und in DMF suspendiert. Anschließend wurde das jeweilige Diol bzw. (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**) zugetropft und 1–2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entsprechende Menge 1-Benzyl-2-chlormethylimidazol-Hydrochlorid (**3**) wurde in DMF gelöst und innerhalb 30–60 min zugetropft. Der Ansatz wurde 2 bis 5 Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 50°C unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in gleichen Teilen Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 2 bis 3 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die weitere Aufarbeitung ist für die einzelnen Verbindun-

gen separat beschrieben. Die Produkte enthielten noch Verunreinigungen, wurden jedoch ohne weitere Reinigung weiterverwendet. Eine säulenchromatographische Reinigung erwies sich allerdings als prinzipiell möglich.

BnImi-0 — *1,3-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2-oxapropan*

8.0 g (200 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl), in 150 ml DMF
15.0 g (79.7 mmol) (1-Benzylimidazol-2-yl)-methanol (**2**), in 150 ml DMF
19.4 g (79.7 mmol) 1-Benzyl-2-chlormethylimidazol-Hydrochlorid (**3**), in 200 ml DMF

Reaktionszeit: 2 Tage. Aufarbeitung: Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Methanol und Ethylacetat (1:2) gelöst, durch Kieselgel filtriert und einrotiert.

Ausbeute: quantitativ (28.5 g, noch verunreinigt)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.35–7.25 und 7.07–7.00 (jeweils m, 3H + 3H, Ph+H⁴), 6.88 (d, J = 1.26 Hz, 1H, H⁵), 5.06 (s, 2H, H^α), 4.55 (s, 2H, H^{1'}) ppm

BnImi-1 — *1,6-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5-dioxahexan*

12.3 g (306 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl), in 300 ml DMF
3.36 ml (59.6 mmol) 1,2-Ethandiol
30.0 g (123 mmol) 1-Benzyl-2-chlormethylimidazol-Hydrochlorid (**3**), in 400 ml DMF

Reaktionszeit: 3 Tage. Aufarbeitung: Wie oben, jedoch dreimaliges Waschen der vereinigten organischen Phasen.

Ausbeute: quantitativ (24.5 g, noch verunreinigt)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.34–7.23 und 7.11–7.04 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 6.99 (d, J = 1.26 Hz, 1H, H⁴), 6.87 (d, J = 1.26 Hz, 1H, H⁵), 5.15 (s, 2H, H^α), 4.55 (s, 2H, H^{1'}), 3.49 (s, 2H, H^{3'}) ppm

BnImi-CF — *1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-dodecafluor-2,11-dioxadodecan*

3.0 g (75 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl), in 50 ml DMF
5.00 g (13.8 mmol) 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluor-1,8-octandiol, in 100 ml DMF
6.97 g (28.7 mmol) 1-Benzyl-2-chlormethylimidazol-Hydrochlorid (**3**), in 200 ml DMF

Reaktionszeit: 5 Tage. Aufarbeitung: Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: quantitativ (11.1 g, noch verunreinigt)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.39–7.26 und 7.15–7.08 (jeweils m, 3H + 2H, Ph), 7.04 (d, J = 1.26 Hz, 1H, H⁴), 6.95 (d, J = 1.26 Hz, 1H, H⁵), 5.19 (s, 2H, H^α), 4.68 (s, 2H, H^{1'}), 3.92 (t, ³J_{H,F} = 14.1 Hz, 2H, H^{3'}) ppm

BnImi-5/2 — *1-Benzyl-2-(2,5,8-trioxanon-1-yl)-imidazol*

4.32 g (108 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl), in 50 ml DMF
5.90 g (49.1 mmol) Diethylenglycolmonomethylether, in 50 ml DMF
11.9 g (49.1 mmol) 1-Benzyl-2-chlormethylimidazol-Hydrochlorid (**3**), in 150 ml DMF

Reaktionszeit: 2 Tage. Aufarbeitung: Wie vor; anschließend wurde das Rohprodukt in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (1:1) gelöst, über Aluminiumoxid filtriert und einrotiert.

Ausbeute: 76 % (10.8 g, 37.2 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.35\text{--}7.25$ und $7.15\text{--}7.09$ (jeweils m, $3\text{H} + 2\text{H}$, Ph), 6.98 (d, $J = 1.37$ Hz, 1H, H^4), 6.87 (d, $J = 1.10$ Hz, 1H, H^5), 5.21 (s, 2H, H^α), 4.59 (s, 2H, $\text{H}^{1'}$), 3.65–3.45 (m, 8H, $\text{H}^{3',4',6',7'}$), 3.33 (s, 3H, H^9) ppm

AAV-4: Abspaltung der Benzylschutzgruppe

Die benzylierte Verbindung wurde in Methanol gelöst und mit Palladium (10 % auf Aktivkohle) versetzt. Die Apparatur wurde zweimal evakuiert und mit Wasserstoff geflutet und der Ansatz 3 Tage oder länger bei 50°C unter Normaldruck kräftig gerührt und anschließend filtriert.

Die Verbindungen **Imi-2**, **Imi-3**, **Imi-5** und **Imi-5/2** wurden chromatographisch gereinigt. Da es sich um hygroskopische Verbindungen handelt, wurden sie anschließend zur Trocknung in Acetonitril gelöst und unter Inertgas langsam durch Aluminiumoxid perkoliert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und die Substanzen wurden unter langsamem Rühren am Feinvakuum (10^{-3} mbar, >12 h, 50°C , für **Imi-5/2** 20°C) getrocknet und sofort in eine Glovebox überführt.

Die übrigen Verbindungen wurden zuerst durch Filtration über Aluminiumoxid oder einen Membranfilter von verbliebenem Katalysator befreit und anschließend durch mehrfaches Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt und am Feinvakuum (10^{-3} mbar, $20\text{--}70^\circ\text{C}$) getrocknet.

Imi-0 — 1,3-Di-(imidazol-2-yl)-2-oxapropan

28 g (ca. 79 mmol) 1,3-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2-oxapropan, roh, in 400 ml Methanol
7.25 g (6.8 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 6 Tage. Das Rohprodukt wurde in 1 l Acetonitril aufgekocht, filtriert und kristallisiert. Der Filterkuchen wurde nochmals der gleichen Prozedur unterworfen und die beiden kristallisierten Fraktionen vereinigt.

Ausbeute^{a)}: 65 % (9.27 g, 52.0 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz): $\delta = 6.98$ (s, 2H, $\text{H}^{4,5}$), 4.48 (s, 2H, $\text{H}^{1'}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz): $\delta = 144.3$ (+, C^2), 122.4 (n.m., *br*, $\text{C}^{4,5}$), 65.0 (+, $\text{C}^{1'}$) ppm

IR (Preßling): 3700–2100 (NH st), 3456 (*br*), 3162, 3112, 2820, 2756, 2657, 1586, 1467, 1448, 1397, 1390, 1341, 1231, 1159, 1112, 1059, 1022, 987, 918, 902, 768, 739, 664 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (178.19) – berechnet: C 53.92, H 5.66, N 31.44; gefunden: C 53.97, H 5.64, N 31.21

Imi-1 — 1,6-Di-(imidazol-2-yl)-2,5-dioxahehexan

24 g (ca. 123 mmol) 1,6-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5-dioxahehexan, roh, in 400 ml Methanol
6.2 g (5.8 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

^{a)} Da die benzylierte Vorstufe ohne vorherige Reinigung eingesetzt wurde, bezieht sich die Angabe auf die Menge des eingesetzten Imidazolbausteins (**2** oder **3**) der vorhergehenden Stufe.

Reaktionsdauer: 6 Tage. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (MeOH/AcOEt 1:2) filtriert und anschließend zweimal aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute^{a)}: 45 % (6.0 g, 27.0 mmol)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 6.95 (s, 2H, H^{4,5}), 4.43 (s, 2H, H¹), 3.54 (s, 2H, H³) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ = 144.6 (+, C²), 122.2 (–, br, C^{4,5}), 69.1, 65.5 (je +, C¹⁺³) ppm

IR (Preßling): 3700–2100 (NH st), 3448 (*br*), 3164, 3040, 2988, 2924, 2820 (CH₂ st), 2748, 2673, 1870 (*br*), 1587, 1456, 1398, 1374, 1345, 1306, 1265, 1154, 1117, 1089, 1056, 1003, 911, 889, 848, 780, 744, 687, 674, 627 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₀H₁₄N₄O₂ (222.24) – berechnet: C 54.04, H 6.35, N 25.21; gefunden: C 53.89, H 6.14, N 24.81

Imi-2 — 1,9-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan

15.0 g (32.3 mmol) 1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan, in 300 ml Methanol
4.0 g (3.8 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 7 Tage. Aufarbeitung siehe AAV. Die Reinigung mehrerer Ansätze erfolgte gemeinsam durch zweifache Säulenchromatographie (SiO₂, erst MeOH/AcOEt 1:1, dann CH₂Cl₂/MeOH 5:1)

Ausbeute: ca. 75 %

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.99 (s, 2H, H^{4,5}), 4.72 (s, 2H, H¹), 3.73–3.62 (m, 4H, H^{3,4}) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 145.6 (+, C²), 122.4 (n.b., *br*, C^{4,5}), 70.7, 70.0, 66.8 (je +, C^{1,3,4}) ppm

IR (Preßling): 3700–3000 (NH st), 3199, 2910, 2870 (OCH₂ st), 1636 (*br*), 1560, 1458, 1378, 1346, 1301, 1244, 1094 (COC st as), 1031, 995, 927, 891, 755, 671 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₂H₁₈N₄O₃ (266.30) – berechnet: C 54.12, H 6.81, N 21.04; gefunden: C 54.14, H 7.01, N 20.85

Imi-3 — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan

9.63 g (19.6 mmol) 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan, in 130 ml Methanol

0.98 g (0.92 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 3 Tage. Aufarbeitung siehe AAV.

Ausbeute: ca. 85 % (5.2 g, 16 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 9.85 (s *br*, 1H, NH), 7.00 (s, 2H, H^{4,5}), 4.66 (s, 2H, H¹), 3.70–3.60 (m, 6H, H^{3,4,6}) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 145.6 (+, C²), 122.3 (–, C^{4,5}), 70.6, 70.4, 70.0, 66.6 (je +, C^{1,3,4,6}) ppm

IR (Preßling): 3800–3000 (NH st), 3182, 2919, 2874 (CH₂ st), 1648 (*br*), 1560, 1459, 1389, 1349, 1298, 1250, 1094 (COC st as), 1031, 995, 848, 755, 670 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₄H₂₂N₄O₄ (310.35) – berechnet: C 54.18, H 7.15, N 18.05; gefunden: C 54.12, H 7.35, N 17.93

Imi-5 — 1,18-Di-(imidazol-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan

7.50 g (13.0 mmol) 1,18-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan
2.50 g (2.3 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 4 Tage. Aufarbeitung siehe AAV. Chromatographie über SiO₂ (MeOH/AcOEt, 1:2.5).

Ausbeute: 75 % (3.9 g, 9.8 mmol, ausgewogen vor Trocknung)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.01 (s, 2H, H^{4,5}), 4.67 (s, 2H, H¹), 3.72–3.57 (m, 10H, H^{2'-9'}) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 145.8 (+, C²), 122.3 (–, br, C^{4,5}), 70.6 (+, C^{6',7',9'}), 70.4 (+, C^{4'}), 70.0 (+, C^{3'}), 66.7 (+, C^{1'}) ppm

IR (Preßling): 3418 (br, NH st), 3175 (br, NH st), 2912, 2876 (CH₂ st), 1646 (br), 1560, 1456, 1386, 1349, 1296, 1250, 1096 (COC st as), 1031, 995, 948, 886, 844, 760, 673 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₈H₃₀N₄O₆ (398.45) – berechnet: C 54.26, H 7.59, N 14.06; gefunden: C 54.19, H 7.61, N 13.91

Imi-5/2 — 2-(2,5,8-Trioxanon-1-yl)-imidazol

10.3 g (35.3 mmol) 1-Benzyl-2-(2,5,8-trioxanon-1-yl)-imidazol
2.40 g (2.26 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 3 Tage. Aufarbeitung siehe AAV. Chromatographie über SiO₂ (CH₂Cl₂/MeOH, 5:1)

Ausbeute: 66 % (4.63 g, 23.1 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.00 (s, 2H, H^{4,5}), 4.71 (s, 2H, H¹), 3.73–3.57 (m, 8H, H^{2'-7'}), 3.42 (s, 3H, H^{9'}) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 145.5 (+, C²), 121.9 (–, br, C^{4,5}), 71.7 (+, ^{7'}), 70.3, 70.1, 69.9 (je +, C^{3',4',6'}), 66.6 (+, C^{1'}), 58.7 (–, C^{9'}) ppm

IR (Film): 3600–2300 (NH st), 3145, 3112, 3045, 2877 (CH₂ st), 2676, 1560, 1456, 1390, 1374, 1349, 1296, 1247, 1199, 1100 (COC st as), 1027, 994, 929, 890, 851, 751, 670 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₉H₁₆N₂O₃ (200.24) – berechnet: C 53.98, H 8.05, N 13.99; gefunden: C 54.19, H 8.10, N 14.13

Imi-C2 — 1,9-Di-(imidazol-2-yl)-2,8-dioxanonan

14.4 g (31 mmol) 1,9-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,8-dioxanonan, roh, in 300 ml Methanol
4.00 g (3.8 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reinigung durch dreimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril.

Ausbeute^{a)}: 50 % (4.2 g, 15.9 mmol)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 12.17 (s br, 1H, NH), 6.95 (s br, 2H, H^{4,5}), 4.39 (s, 2H, H¹), 3.36 (t, J = 6.49 Hz, 2H, H^{3'}), 1.46 (quin, J = 7.06 Hz, 2H, H^{4'}), 1.34–1.21 (m, 1H, H^{5'}) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, 80°C): $\delta = 144.7$ (+, C^2), 121.7 (JMOD n.m., br, $\text{C}^{4,5}$), 69.6, 65.1 (je +, $^{1+3'}$), 28.7 (+, C^4), 22.1 (+, C^5) ppm

IR (Preßling): 3700–2100 (NH st), 3418 (*br*), 3156, 3048, 2952, 2858 (CH_2 st), 2756, 2676, 1564, 1482, 1470, 1448, 1391, 1347, 1331, 1283, 1254, 1160, 1150, 1127, 1108, 1092, 1078, 1064, 1034, 992, 923, 866, 762, 748, 677 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (264.32) – berechnet: C 59.07, H 7.63, N 21.20; gefunden: C 58.96, H 7.63, N 20.92

Imi-C3 — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-2,11-dioxadodecan

15.4 g (ca. 28 mmol) 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-2,11-dioxadodecan, roh, in 300 ml Methanol

4.00 g (3.8 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reinigung durch dreimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril.

Ausbeute^{a)}: 41 % (3.6 g, 11.7 mmol)

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): $\delta = 6.94$ (s, 2H, $\text{H}^{4,5}$), 4.38 (s, 2H, H^1), 3.36 (t, $J = 6.48$ Hz, 2H, H^3), 1.45 (quin, $J = 6.61$ Hz, 2H, H^4), 1.31–1.12 (m, 4H, H^{5+6}) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): $\delta = 143.0$ (+, C^2), 120.4 (–, br, $\text{C}^{4,5}$), 67.9, 63.5 (je +, $^{1+3'}$), 27.4, 27.2, 23.9 (+, $\text{C}^{4'-6'}$) ppm

IR (Preßling): 3700–2100 (NH st), 3448 (*br*), 3039, 2932, 2856 (CH_2 st), 2756, 2682, 1578, 1482, 1467, 1439, 1382, 1346, 1301, 1250, 1206, 1178, 1152, 1099 (COC st as), 1073, 1053, 1016, 1001, 924, 910, 758, 741, 672 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (306.40) – berechnet: C 62.72, H 8.55, N 18.29; gefunden: C 63.36, H 8.46, N 18.08

Imi-CF — 1,12-Di-(imidazol-2-yl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-dodecafluor-2,11-dioxadodecan

10.7 g (13.8 mmol) 1,12-Di-(1-benzylimidazol-2-yl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-dodecafluor-2,11-dioxadodecan, roh, in 150 ml Methanol

2.0 g (1.9 mmol) Palladium (10 % auf Aktivkohle)

Reaktionsdauer: 11 Tage. Das Rohprodukt wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Da sich das Lösungsmittel auch unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar, 70°C, >3 Tage) nicht absolut vollständig entfernen ließ, wurde die Substanz in Dioxan gelöst, gefriergetrocknet und wiederum im Feinvakuum von Lösungsmittelspuren befreit.

Ausbeute^{a)}: 53 % (3.8 g, 7.0 mmol)

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, 95 mg/0.7 ml): $\delta = 7.02$ (s, 2H, $\text{H}^{4,5}$), 4.62 (s, 2H, H^1), 3.16 (t, $^3J_{\text{H,F}} = 14.7$ Hz, 2H, H^3) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, 95 mg/0.7 ml): $\delta = 143.1$ (+, C^2), 122.8 (JMOD n.m., *br*, $\text{C}^{4,5}$), 116.0 (+, t, „quin“, $^1J_{\text{C,F}} = 257$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 30.6$ Hz, C^5), 111.0 (+, „t:m“, $^1J_{\text{C,F}} = 267$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 33.6$ Hz, C^{4' od. $6'$), 110.9 („t:m“, $^1J_{\text{C,F}} = 270$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 32.6$ Hz, C^{4' od. $6'$), 66.4 (+, C^1), 65.8 (+, t, $^3J_{\text{C,F}} = 24.8$ Hz, C^3) ppm

IR (Preßling): 3700–2100 (NH st), 3476 (*br*), 3153, 3112, 3062, 2990, 2946, 2897, 2837 (CH_2 st), 1575, 1456, 1388, 1341, 1315, 1277, 1196, 1145, 1126, 1099, 1028, 996, 889, 790, 763, 740, 683, 676, 646, 573 539 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{14}F_{12}N_4O_2$ (522.29) – berechnet: C 36.79, H 2.70, F 43.65, N 10.73; gefunden: C 36.99, H 2.56, F 43.46, N 10.54

Melmi-2 — 1,9-Di-(1-methylimidazol-2-yl)-2,5,8-trioxanonan

1.7 g (42 mmol) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) wurden unter Schutzgas durch dreimaliges Waschen mit Petrolether vom Öl befreit. Eine Lösung von 4.00 g (35.7 mmol) (1-Methylimidazol-2-yl)-methanol (**7**) in jeweils 50 ml abs. THF und trockenem DMF wurde innerhalb 30 min zugetropft und über Nacht gerührt. Anschließend wurden 7.4 g (17.9 mmol) Diethylenglycoldi-*p*-tosylat in derselben Menge THF/DMF innerhalb 1 h zugetropft. Der Ansatz wurde während 7 Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, MeOH:AcOEt, 1:3) gereinigt, in Acetonitril gelöst und durch Perkolatation durch Aluminiumoxid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer und anschließend im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: 30 % (1.57 g, 5.3 mmol)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 6.94 (d, 1H, J = 1.14 Hz, ImiH), 6.86 (d, 1H, J = 1.14 Hz, ImiH), 4.63 (s, 2H, $H^{1'}$), 3.68 (s, 3H, CH_3), 3.59 (4H, s, $H^{3',4'}$) ppm

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 144.7 (+, C^2), 127.5 (–, C^5), 122.2 (–, C^4), 70.4 und 69.3 (je +, $C^{3',4'}$), 65.1 (+, $C^{1'}$), 33.0 (–, CH_3) ppm

IR (Film): 3377 (*br*, $H_2O?$), 3130, 3105, 2902, 2867, 1501, 1454, 1416, 1346, 1284, 1250, 1201, 1142, 1089, 1029, 986, 922, 889, 845, 755, 704, 663, 627 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{14}H_{22}N_4O_3$ (294.35) – berechnet: C 57.13, H 7.53, N 19.03; gefunden: C 57.13, H 7.41, N 18.90

Imidazoliumtrifluoracetat

3.43 g (50.4 mmol) Imidazol wurden in 25 ml Methanol gelöst und langsam mit 4.05 ml (52.9 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Es wurden 50 ml Diethylether zugesetzt und das Produkt bei $-18^\circ C$ kristallisiert. Die Kristalle wurden abfiltriert, gründlich mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 44 % (4.07 g, 22.3 mmol)

Verwendete Abkürzungen:

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AcOEt	Ethylacetat
AcOH	Essigsäure
AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
Bn	Benzyl-
δ	in der NMR-Spektroskopie: Chemische Verschiebung
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential scanning calorimetry
EO	Ethylenoxid
JMOD	J-moduliertes ^{13}C -NMR-Spin-Echo-Experiment
lg	Logarithmus zur Basis 10
ln	Logarithmus zur Basis e
Me	Methyl-
Mes	Mesyl- (= Methansulfonyl-)
MesOH	Methansulfonsäure
PAMA	Poly(diallyldimethylammonium)
PBI	Poly(benzimidazol)
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
PFG-NMR	Pulsed field gradient nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl-
PS	Phosphorsäure
sPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tos	Tosyloxy- (= 4-Toluolsulfonyloxy-)
Ts	Tosyl- (= 4-Toluolsulfonyl-)

Literaturverzeichnis

- ¹ *Römpp Chemie Lexikon* (CD, Version 1.0), Stuttgart/New York, Thieme, 1995
- ² O. Savadogo, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998)
- ³ T. D. Gierke, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 319c (1977)
- ⁴ K. D. Kreuer: New Proton Conducting Polymers for Fuel Cell Applications, in: B. V. R. Chowdari et al. (Hrsg.) *Solid State Ionics: Science and Technology*, S. 263-274, Singapur, World Scientific, 1998
- ⁵ M. Ise, *Polymer Elektrolyt Membranen: Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den Transporteigenschaften für Protonen und Wasser*, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- ⁶ K. D. Kreuer, *J. Membrane Sci.*, **185**, 29 (2001)
- ⁷ S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1225 (1996)
- ⁸ U. Meister: Unveröffentlichte Ergebnisse
- ⁹ M. Schuster, W. H. Meyer, G. Wegner, H. G. Herz, M. Ise, M. Schuster, K. D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics*, **145**, 85 (2001)
- ¹⁰ M. Gelus, J. M. Bonnier: *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **65**, 253 (1968)
- ¹¹ *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Auflage, Stuttgart, Thieme, 1994, **E8b**, 401
- ¹² K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta*, **43**, 1281 (1998)
- ¹³ G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, 6. Aufl., Teil II, S. 286 f., Bohmann, Wien, 1984
- ¹⁴ D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature*, **397**, 601 (1999)
- ¹⁵ freundlichlicherweise überlassen von Herrn W. Münch (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart)
- ¹⁶ J. Maier: *Funktion durch Fehler oder Die innere Chemie fester Stoffe*, Westdt. Verl., Wiesbaden, 2000
- ¹⁷ J. Maier: *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, 2000
- ¹⁸ *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 16, S. 733f., 2nd Ed., Hrsg. H. F. Mark, New York, Wiley, 1985-89
- ¹⁹ Ref. [18], Vol. 6, S. 244
- ²⁰ P. G. Bruce in: *Polymer Electrolyte Reviews*, Hrsg. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, London u. New York, 1987
- ²¹ N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams: *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Kap. 7.2, Wiley, London, 1967
- ²² M. A. Ratner in Ref. [20]
- ²³ a) R. Rietz, Dissertation, Universität Mainz (1992)
b) U. Lauter, Dissertation, Universität Mainz (1997)
c) A. Nishaburi, Dissertation, Universität Mainz (2000)
- ²⁴ G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245 (1926)
- ²⁵ G. S. Fulcher, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1925)
- ²⁶ H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921)

- ²⁷ J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig, 1997
- ²⁸ A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951)
- ²⁹ M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959)
- ³⁰ T. D. W. Claridge, *High resolution NMR techniques in organic chemistry*, S. 30f., Elsevier/Pergamon, Amsterdam, 1999
- ³¹ P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1992
- ³² E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)
- ³³ J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2523 (1970)
- ³⁴ J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. J. Immel, *J. Chem. Phys.*, **110**, 5392 (1999)
- ³⁵ Die Messung wurde in der Gruppe von K. D. Kreuer am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung durchgeführt
- ³⁶ N. Boden, S. A. Leng, I. M. Ward, *Solid State Ionics*, **45**, 261 (1991)
- ³⁷ Merck Laborkatalog, 2001
- ³⁸ E. v. Auwers, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, **122**, 248 (1926)
- ³⁹ Th. Dippel, K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **46**, 3 (1991)
- ⁴⁰ A. Bozkurt, M. Ise, K. D. Kreuer, W. H. Meyer, G. Wegner, *Solid State Ionics*, **125**, 225 (1999)
- ⁴¹ Der-Tau Chin, H. H. Chang, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 95 (1989)
- ⁴² R. A. Munson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3374 (1964)
- ⁴³ Th. Dippel, K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **61**, 41-46 (1993)
- ⁴⁴ K.D. Kreuer, Th. Dippel, N. G. Hainovsky, J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 1736 (1992)
- ⁴⁵ R. A. Munson, M. E. Lazarus, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3245 (1967)
- ⁴⁶ A. Bozkurt, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- ⁴⁷ Y. B. Tewari, M. M. Schantz, M. V. Rekharsky, R. N. Goldberg, *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 171-186 (1996)
- ⁴⁸ P. J. Domaille, J. D. Druliner, L. W. Gosser, J. M. Read, E. R. Schmelzer, W. R. Stevens, *J. Org. Chem.*, **50**, 189-194 (1985)
- ⁴⁹ A. Fini, P. De Maria, A. Guarnieri, L. Varoli, *J. Pharm. Sci.*, **76**, 48 (1987)
- ⁵⁰ *Handbook of chemistry and physics*, 76th ed., CRC Press, Boca Raton/Florida, 1995
- ⁵¹ R. W. Gurney, *Ionic Processes in Solutions*, Dover, New York (1953), Kap. 8
- ⁵² M. Tanaka, H. Nomura, F. Kawaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 410-414 (1992)
- ⁵³ Ref. [18], Vol. 5, S. 23ff
- ⁵⁴ P. Debile, *J. Appl. Phys.*, **15**, 338 (1944)
- ⁵⁵ S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967)
- ⁵⁶ F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, *Phys. Rew. B*, **44**, 7306 (1994)
- ⁵⁷ F. Kremer, L. Dominguez, W. H. Meyer, G. Wegner, *Polymer*, **30**, 2023 (1989)
- ⁵⁸ Pretsch, Clerc, Seibl, Simon: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1986)

- ⁵⁹ Software *Chem Draw Pro 4.5*, Cambridge Soft Corporation
- ⁶⁰ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobozzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, Istituto di Ricerca per lo Sviluppo di Methodologie Cristallografiche, CNR, c/o Dipartimento Geomineralogico, Universität Bari, Italien
- ⁶¹ D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, CRYSTALS, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, **1996**
- ⁶² T. Dippel, *Zur Kenntnis der Protonenleitfähigkeit in wasserhaltigen Systemen*, Dissertation, Universität Stuttgart (1991)
- ⁶³ U. Kaess, *Kernspinresonanzuntersuchungen der Wasserstoffdiffusion in Metall-Wasserstoff-Systemen mit der Methode der gepulsten Feldgradienten*, Dissertation, Universität Stuttgart (1998)
- ⁶⁴ B. Pilarski, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1078
- ⁶⁵ P. Vanelle, J. Maldonado, M. P. Crozet, B. Savornin, F. Delmas, M. Gasquet, P. Timon-David, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, **27**, 551 (1992)
- ⁶⁶ H. Galons, I. Bergerat, C. C. Farnoux, M. Miocque, *Synthesis*, **1982**, 1103
- ⁶⁷ P. J. M. W. L. Birker, E. F. Godefroi, J. Helder, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7556 (1982)
- ⁶⁸ Y. Kashman, E. D. Kaufman, *Tetrahedron*, **27**, 3437 (1971)
- ⁶⁹ Y.-P. Pang, F. Hong, P. Quiram, T. Jelacic, S. Stephen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1997**, 171
- ⁷⁰ E. M. D. Keegstra, J. W. Zwikker, M. R. Roest, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.*, **57**, 6678 (1992)

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft
für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.