

MULTINUKLEARE NMR UNTERSUCHUNGEN AN  
FLÜSSIGEN VORSTUFEN MULLITISCHER  
VERBINDUNGEN

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich  
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

MICHAEL WEIMER  
aus Limburg an der Lahn

Frankfurt (2001)  
(D F 1)

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen

Dekan : Prof.Dr. Engels  
Gutachter : Prof.Dr. Rüterjans, Prof.Dr. Bamberg  
Datum der Disputation : 19. März 2001

Diese Dissertation wurde im Fachbereich 15 der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Institut für biophysikalische Chemie, in in der Zeit vom 03. März 1997 bis zum 30. August 1999 angefertigt.

Mein Dank gilt an dieser Stelle

Prof. Heinz Rüterjans, Dr. Helmut Hanssum, Dr. Primosz Prisovzek, Dr. Frank Löhr, Dr. Stefania Pfeifer sowie allen anderen Mitgliedern des Instituts.

Dr. Walther Glaubit und Monika Oswald vom Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Würzburg.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Ziele . . . . .	2
1.1.1. Ziele des Gesamtprojektes . . . . .	2
1.1.2. Ziele dieser Untersuchung . . . . .	3
1.2. Mullit . . . . .	4
1.2.1. Allgemeine Eigenschaften . . . . .	4
1.2.2. Verwendung . . . . .	5
1.2.3. Technische Darstellung . . . . .	6
1.3. Supramolekulare Mullit-Vorstufen . . . . .	6
1.4. Mögliche industrielle Anwendung der supramolekularen Vorstufen . . . . .	8
<b>2. Methoden</b>	<b>10</b>
2.1. Synthese einer supramolekularen Mullitvorstufe . . . . .	10
2.1.1. Prinzipielle Möglichkeiten . . . . .	10
2.1.2. Molekulardisperses Verfahren . . . . .	12
2.2. Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie . . . . .	13
2.2.1. Allgemeine Prinzipien der NMR Spektroskopie . . . . .	14
2.2.2. Informationen aus der NMR-Methodik . . . . .	17
2.2.3. Methoden und Geräte . . . . .	19
2.2.3.1. Protonen- und Kohlenstoff-NMR . . . . .	20
2.2.3.2. Aluminium-NMR . . . . .	20
2.2.3.3. Silizium-NMR . . . . .	21
2.3. Diffusionmessungen . . . . .	22
2.3.1. Experimentelle Durchführung . . . . .	24

2.3.2.	Überprüfung der Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten . . . . .	28
2.4.	Strukturrechnungen . . . . .	30
2.4.1.	Klassische Verfahren . . . . .	31
2.4.2.	Quantenmechanische Verfahren . . . . .	32
2.4.3.	Verfahrenswahl zur Strukturrechnung . . . . .	33
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
3.1.	Struktur-Modellierung . . . . .	35
3.2.	Charakterisierung der Ausgangsprodukte . . . . .	40
3.2.1.	Einfache Vorstufen . . . . .	41
3.2.2.	Aluminiumsekundärbutylat . . . . .	43
3.2.3.	Lagerstabilität des Aluminiumsekundärbutylates .	49
3.3.	Charakterisierung der Zwischenprodukte . . . . .	52
3.3.1.	Das System $Al(^sButO)_3$ / iso-Propoxyethanol . . .	52
3.3.2.	Das System Aluminiumsekundärbutylat, i-Propoxyethanol, Propionsäure und Tetraethoxysilan . . . . .	58
3.4.	Charakterisierung des Endproduktes . . . . .	64
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>70</b>
<b>A.</b>	<b>Spektren und Strukturen</b>	<b>72</b>
A.1.	Spektren . . . . .	73
A.2.	Ergebnisse der Simulationsrechnungen - Strukturen . . . .	84

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Von der supramolekularen Vorstufe zum fertigen Werkstück [12]. . . . .	8
2.1. Verfahrenswege zur Herstellung supramolekularer Systeme, ausgehend von einem molekulardispersen (links), einem nanokolloidalen (Mitte) und einem kolloiddispersen Ansatz. . . . .	11
2.2. Pulsfolge zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach Stejskal und Tanner [23] . . . . .	22
2.3. Pulsfolge zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach Johnson et al. [24] . . . . .	25
2.4. Diffusionsmessung an THF mit der Protonensonde. Als Ergebnisse ergibt sich eine Diffusionskonstante von $D = 2.2 \cdot 10^{-9} m^2/s$ (Literaturwert: $2.8 \cdot 10^{-9} m^2/s$ ) [16]. . . . .	29
3.1. Mit MOPAC berechnete mögliche Strukturen des $Al(^sButO)_3$ : Dargestellt [27] sind jeweils die Aluminiumzentren, die sie umgebenden Sauerstoffatome und der Kohlenstoff C2 des 2-Butoxyrestes. Weitere Darstellungen finden sich in Anhang A.2. . . . .	36
3.2. Nomenklatur und Numerierung der verschiedenen Verbindungen und Reste. . . . .	41
3.3. $^{27}Al$ -Spektren von $Al(^sButO)_3$ bei 300, 310, 320 und 330 K (von unten nach oben). . . . .	44
3.4. $^{13}C$ -Spektren (125,7 MHz) von $Al(^sButO)_3$ bei verschiedenen Temperaturen: 300 K, 310 K und 330 K (von unten nach oben). . . . .	46

3.5.	$^{13}\text{C}$ -HMQC Spektrum des $\text{Al}(\textit{s}But\textit{O})_3$ bei 300K. Die Resonanzen der terminalen und verbrückenden 2-Butoxyreste sind mit T bzw. V. gekennzeichnet. Auffällig ist die weite Trennung der beiden Resonanzen der Wasserstoffatome des C-3 in der verbrückenden Form. . . . .	47
3.6.	Mögliche dimere Struktur von gealterten $\text{Al}(\textit{s}But\textit{O})_3$ . . . .	49
3.7.	Protonenkoppeltes $^{13}\text{C}$ und $^{27}\text{Al}$ -Spektrum von 6 Monate altem $\text{Al}(\textit{s}But\textit{O})_3$ bei 300 K in 50% Chloroform. Bei 11,3 24,3, 33,7 und 69,5 ppm beobachtet man das durch die Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit frei gewordene 2-Butanol. . . . .	51
3.8.	$^{27}\text{Al}$ - und $^{13}\text{C}$ -Spektrum des $[\text{Al}(\textit{O}Bu)_{2n}(\textit{i}Pr\textit{E}t\textit{O})_n]$ . Das $^{27}\text{Al}$ -Spektrum wird von Aluminium in sechsfacher Koordination bestimmt. . . . .	53
3.9.	Ausschnitt aus dem ROESY-Spektrum des $[\text{Al}(\textit{O}Bu)_2(\textit{i}Pr\textit{E}t\textit{O})_1]$ . Dargestellt sind nur negative Signale. . . . .	56
3.10.	$^1\text{H}$ -Diffusions-Spektrum des $[\text{Al}(\textit{O}Bu)_{2n}(\textit{i}Pr\textit{E}t\textit{O})_n]$ . . . .	62
3.11.	Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}$ -Spektrum der unhydrolysierten Probe A (oben) und der hydrolysierten Probe B (unten). Durch Hydrolyse reduziert sich die Anzahl der Resonanzen der Carbonylgruppen von mindestens fünf (Probe A) auf eine in Probe B. Die in Probe A an Aluminiumzentren koordinierte Propionsäure wird in diesem Schritt freigesetzt. . . . .	63
3.12.	$^{27}\text{Al}$ -Spektrum des Endproduktes bei 300 K in 50% $\text{CDCl}_3$	66
3.13.	Protonen- und Diffusionsspektrum der Vorstufe Mullitischer Keramiken. . . . .	68
3.14.	Strukturmodell der supramolekularen Vorstufe einer multilithischen Keramik nach [6]. . . . .	69
A.1.	$^{13}\text{C}$ -HMQC des trimeren Aluminiumsekundärbutylates. Man erkennt entlang der $^{13}\text{C}$ -Achse die Resonanzen der verbrückenden 2-Butanolreste bei 10,2, 21,5 31,5 und 73 ppm, die Resonanzen des terminierenden Restes bei 10,0, 24,5, 34,0 und 69,4 ppm. In der Protonendimension beobachtet man die beiden Protonen des C-3 des verbrückenden Restes bei 1,56 und 2,03 ppm. Diese beiden Resonanzen sind charakteristisch für 2-Butanolreste in einer solchen zwei Aluminiumzentren verbrückenden Situation. . . . .	73

A.2.	TOCSY des Aluminiumsekundärbutylates, aufgenommen mit einer Mischzeit 100 ms. Auch im TOCSY lassen sich die verbrückenden und terminierenden Gruppen als zwei Spinsysteme unterscheiden. . . . .	74
A.3.	$^{13}\text{C}$ -HMQC des $[\text{Al}(\text{OBu})_{2n}(\text{iPrEtO})_n]$ . Im Vergleich zu dem HMQC -Spektrum des $\text{Al}(\text{sButO})_3$ fällt unter anderem auf, daß die Protonensignale bei 1,56 und 2,03 ppm bei 1,5 ppm annähernd zusammenfallen - es liegen keine verbrückenden 2-Butanolreste vor. Zur detaillierte Zuordnung siehe Tabelle 3.3. . . . .	75
A.4.	Mit einer Mischzeit von 800 ms aufgenommenes ROESY-Spektrum des $[\text{Al}(\text{OBu})_{2n}(\text{iPrEtO})_n]$ . Das starke negative Signal zwischen Pr-C3 (3,59 ppm) und t-B-C4 (0,86 ppm) zeigt die räumliche Nähe der iso-Propoxyethoxygruppe und des terminierenden 2-Butanolrests. Die restlichen negativen Signale des ROESY-Spektrums lassen sich auf eine Wechselwirkung über den Raum innerhalb der verschiedenen Liganden zurückführen. . . . .	76
A.5.	TOCSY-Spektrum des $[\text{Al}(\text{OBu})_{2n}(\text{iPrEtO})_n]$ (Mischzeit 100 ms). Zur Zuordnung der Signale siehe Tabelle 3.3. . . . .	77
A.6.	TOCSY Spektren (Mischzeit 50 ms) der nicht hydrolysierten Probe A (oben) und der hydrolysierten Probe B (unten) aus Abschnitt 3.3.2. Trotz Hydrolyse unterscheiden sich die beiden TOCSY -Spektren kaum. . . . .	78
A.7.	$^{27}\text{Al}$ -Spektren der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Proben A und B. Die Hydrolyse bewirkt eine Auflösung der in Probe A vorhandenen tetrameren Struktur. . . . .	79
A.8.	$^{29}\text{Si}$ -Spektrum des Endproduktes. Die Hydrolyse des TEOS ist sehr weit fortgeschritten. Die einzelne Resonanzlinie des TEOS bei 82,5 ppm ist weitgehend zugunsten von zahlreichen Resonanzen zwischen -78 und 92 ppm verschwunden. Es könnte dabei sich nach [5] sowohl um von Silizium als auch von Aluminium umgebene $\text{SiO}_4$ -Gruppen handeln. . . . .	80
A.9.	Gradientenselektiertes $^{13}\text{C}$ -HSQC einer frischen Probe des Endproduktes. . . . .	81
A.10.	$^{13}\text{C}$ -HMQC eine drei Monate gealterten Probe des Endproduktes. Im Vergleich zu dem Spektrum der frischen Probe fällt auf, daß die Probe weiter reagiert hat. . . . .	82



A.11. Zur Zuordnung der Protonensignale aufgenommenes TOC-SY (Mischzeit 50 ms) des Endproduktes. Zur Zuordnung siehe Tabelle 3.5 . . . . .	83
A.12. Struktur des dimeren Aluminiumsekundärbutylats in CPK und Ball-and-Stick Darstellung. . . . .	84
A.13. Struktur des trimeren Aluminiumsekundärbutylat in CPK und Ball-and-Stick Darstellung . . . . .	85
A.14. Struktur des tetrameren Aluminiumsekundärbutylats in CPK und Ball-and-Stick Darstellung . . . . .	86

# Tabellenverzeichnis

2.1.	Syntheseansatz einer supramolekularen Mullitvorstufe . . .	13
2.2.	NMR-Eigenschaften der beobachteten Kerne, nach [16] . . .	17
3.1.	Strukturelle Eigenschaften der verschiedenen möglichen Strukturen des Aluminiumsekundärbutylates . . . . .	37
3.2.	Resonanzen und deren Zuordnung im HMQC des $Al(^sButO)_3$ . Die Beschriftung der Zuordnung erfolgt gemäß: 't'='terminierend', 'v'=verbrückend, 'AB' = Aluminiumsekundärbutylat. Die Numerierung der Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 folgt der IUPAC Nomenklatur. . . . .	48
3.3.	Zuordnung der $^1H$ - und $^{13}C$ -Signale des $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$ aus den TOCSY und HMQC Spektren. . . . .	55
3.4.	Zuordnung der $^1H$ und $^{13}C$ -Signale aus den TOCSY und HMQC Spektren von Probe A und B. <i>f-B</i> : freies 2-Butanol, <i>X-Pr</i> : iso-Propoxyethanolrest an Al gebunden, <i>P</i> : Propi- onsäurerest, <i>T</i> : Tetraethoxysilan . . . . .	60
3.5.	Zuordnung der $^1H$ - und $^{13}C$ -Signale des Endproduktes und die gemessenen Diffusionskonstanten. <i>f-B</i> : freies 2- Butanol, <i>X-Pr</i> : iso-Propoxyethanolrest an Al gebunden, <i>P</i> : Propionsäurerest, <i>T</i> : Tetraethoxysilan, <i>Et</i> : Ethylrest . . . . .	65

# 1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist in ein umfassenderes Projekt zur Synthese und Charakterisierung supramolekularer Systeme der chemischen Endzusammensetzung  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  (Mullit) als Vorstufen für neuartige Keramiken eingebettet. In diesem Verbundprojekt suchten die Projektpartner, das Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg (ISC), Daimler Benz Aerospace Dornier GmbH, Friedrichshafen (Dornier) und das NMR-Zentrum der Johann Wolfgang Goethe Universität-Frankfurt gemeinsam die Grundlagen für die Herstellung einer faserverstärkten Mullit-Keramik für die Luft- und Raumfahrttechnik zu legen.

Dabei sollten sowohl anwendungs- als auch grundlagenorientierte Fragestellungen bearbeitet werden. Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit strukturellen Eigenschaften der im Laufe der Synthese auftretenden Zwischenprodukte. Die zu untersuchenden Systeme sind daher keineswegs Modellsysteme, sondern real verwendbare Ausgangsprodukte für Keramiken. Ziel der Entwicklung war neben dem wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn die industrielle Verwendbarkeit des Produktes.

## 1. Einleitung

Die vorgelegten Ergebnisse wurden mit der molekularen Sichtweise des Chemikers interpretiert. Allerdings bilden gerade die für die industrielle Anwendung geeigneten Vorstufen supramolekulare Systeme, welche von vorwiegend nichtkovalenten Wechselwirkungen stabilisiert werden. Solche hoch molekularen Systeme werden sich weniger erklärend, sondern eher beschreibend mit Magnetischer Kernresonanz-Spektroskopie untersuchen lassen.

### 1.1. Ziele

#### 1.1.1. Ziele des Gesamtprojektes

Die Projektziele definieren sich im wesentlichen über die aus der technischen Anwendung kommenden Anforderungen. Molekulare, flüssige Systeme zur technischen Herstellung von Mullit-Keramiken müssen aus Anwendungssicht Feststoffgehalte von mindestens 50% Masseanteil mit einstellbaren rheologischen Eigenschaften haben. Stehen solche Systeme zur Verfügung, können sie als Ausgangsprodukte für dünne Schutzschichten oder faserverstärkte keramische Matrices (CMC: Ceramic Matrix Composite) dienen. Solche Matrices bestehen aus Fasern bzw. Geweben aus Fasern, welche in eine keramische Umgebung eingebettet werden.

Derartige Gewebe lassen sich in einer Form zusammenfügen, und man erhält auf diese Weise Werkstücke fast beliebiger Form. Auch ist es möglich, durch Wickeln Hohlkörper, wie etwa Rohre oder Düsen, herzustellen.

## 1. Einleitung

len. Das von Dornier angestrebte Verfahren entspricht im wesentlichen den im Boots- oder Flugzeugbau verwendeten Techniken zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen.

Damit wird ein Problem keramischer Werkstoffe, die Formgebung, elegant gelöst und eine aufwendige mechanische Nachbearbeitung weitgehend vermieden. Bei anwendungsorientierten Versuchen wurde gezeigt, daß durch den Fasereinbau die Belastungsfähigkeit der Keramik entlang der Fasern deutlich erhöht und der Keramik ihre Sprödigkeit genommen wird [1].

Vielversprechende flüssige Vorstufen für dichte Keramiken sind solche Systeme, in denen auf einer Größenskala von einigen Nanometern die Einhaltung der Mullitstöchiometrie garantiert wird. Beim anschließenden Entfernen aller organischen Bestandteile im Ofen, sind so die Diffusionswege zum Erreichen der Kristallstruktur des Mullites minimiert. Man versucht eine der Kristallstruktur möglichst ähnliche Struktur schon in den molekularen, flüssigen Vorstufen zu erreichen.

### 1.1.2. Ziele dieser Untersuchung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Vorstufen hinsichtlich ihrer Struktur zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte die Synthese ausgehend von einer flüssigen Vorstufe einer Mullit-Keramik mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (*NMR*, nuclear magnetic resonance) verfolgt werden.

## 1. Einleitung

Durch den kombinierten Einsatz der NMR-Spektroskopie an allen NMR-aktiven Kernen in den Vorstufen, also des Siliziums ( $^{29}\text{Si}$ ), Aluminiums ( $^{27}\text{Al}$ ), des Kohlenstoffs ( $^{13}\text{C}$ ) und des Wasserstoffs ( $^1\text{H}$ ) und eventuell des Sauerstoffs ( $^{17}\text{O}$ ) sollte die molekulare Struktur der Vorstufen aufgeklärt werden.

## 1.2. Mullit

Mullit ist als wichtiger Bestandteil von Tonwaren schon lange bekannt [2]. In diesem Abschnitt wird auf einige Aspekte der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mullites hingewiesen.

### 1.2.1. Allgemeine Eigenschaften

Mullit ist nach dem Ort seines Entdeckens, die *Isle of Mull, Schottland*, benannt und gehört zur großen Gruppe der Alumosilikate. Daneben kommt er auch in den basalthaltigen Schlacken mehrere Vulkane in der Eifel vor. Allerdings findet man ihn in der Natur nirgendwo in abbauwürdigen Mengen.

Mullit ist die einzige unter Normaldruck und hohen Temperaturen stabile kristalline Verbindung im System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Seine Struktur kann man als fehlgeordnete Sillimanit-Struktur beschreiben, in welcher 19% der Brückensauerstoffatome zwischen den  $[\text{AlO}_4]$  und  $[\text{SiO}_4]$  Tetraedern fehlen [2]. Die Struktur besteht aus eckenverknüpften Zweierketten von  $[\text{AlO}_4]$  und  $[\text{SiO}_4]$  Tetraedern. Diese Ketten sind untereinander durch

## 1. Einleitung

[ $AlO_6$ ] Oktaeder verknüpft. Eine genaue Diskussion über die Struktur des Mullites findet sich in [3].

Die ersten Untersuchungen am Mullit wurden 1924 durchgeführt und zeigten, daß Mullit der Zusammensetzung  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  bei einer Temperatur von  $1810^\circ C$  inkongruent schmilzt. In jüngerer Zeit wurde ein inkongruentes Schmelzen von Mullit bestätigt, allerdings erst bei Temperaturen um  $1890^\circ C$  [4].

### 1.2.2. Verwendung

Die technische Bedeutung des Mullites beruht auf seinen hervorragenden mechanischen Hochtemperatureigenschaften, wie etwa der niedrigen Kriechrate oder des geringen Festigkeitsverlusts, guter chemischer Stabilität, niedriger Dichte sowie niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Mullit findet bei der Herstellung von Hochtemperaturbausteinen und infrarotdurchlässigen Fenstern Verwendung [5]. Mullit ist die wesentliche kristalline Komponente von Porzellan und bewirkt mit seinen feinen Kristallaggregaten die Festigkeit des Porzellans. Daneben wird er als Trägermaterial bei der Herstellung von Katalysatoren zur Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen verwendet. Schamottsteine sind als feuerfester Werkstoff um so brauchbarer, je höher ihr Gehalt an Mullit ist [2].

## 1. Einleitung

### 1.2.3. Technische Darstellung

Mullit wird klassischerweise durch Erhitzen geeigneter Mischungen von Ton (Kaolin) oder Quarzsand und calcinierter Tonerde bzw. Bauxit im Tunnel- oder Lichtbogenofen dargestellt. Dabei erhält man den sogenannten Sinter- bzw. Schmelzmullit. Er kann auch durch Sintern natürlich vorkommender Mineralien wie Kaolinit oder Sillimanit bei Temperaturen oberhalb von 1500°C gewonnen werden [2].

Für zahlreiche mögliche technische Anwendungen, wie zum Beispiel Faserbeschichtungen, sind Synthesebedingungen mit solch hohen Temperaturen jedoch ungeeignet, da technisch verfügbare Fasern diesen Temperaturen nicht standhalten. Als alternative Synthesemethode für die keramische Matrix in solchen Verbundwerkstoffen hat sich deshalb in letzter Zeit das Sol-Gel-Verfahren herausgebildet.

### 1.3. Supramolekulare Mullit-Vorstufen

Im Rahmen der Sol-Gel-Verfahrens zur Herstellung einer oxidischen Keramik werden im allgemeinen Fall geeignete Ausgangsverbindungen in Lösung mit organischen Liganden, etwa Alkoholen, komplexiert und anschließend teilhydrolysiert. Ziel ist es, durch Ausbildung eines Netzwerkes, welches über kovalente und nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten wird, die Vorstufe für die weitere Verarbeitung so zu stabilisieren, daß ein optimales Verarbeitungs- und Sinterverhalten erreicht wird [6].



## 1. Einleitung

Derartige Gele im Grenzbereich zwischen molekularen und mikroskopischen Zuständen werden den supramolekularen Systemen zugeordnet. Daneben gehören aber auch Micellenbildner (Tenside), Dendrimere oder biologische Membranen zu den supramolekularen Systemen [7].

Die Synthese des technisch wichtigen Mullites über eine supramolekulare Vorstufe erscheint vielversprechend, da die Kristallisationstemperatur des Mullites entscheidend von den während der Mullitisierung zu überbrückenden Distanzen abhängt.

$Al_2O_3$  und  $SiO_2$  Partikel im Mikrometerbereich wandeln sich bei 1600 bis 1750°C in Mullit um. Verwendet man kolloidale Teilchen der Größe von einigen zehn Nanometern, so sinkt die Kristallisationstemperatur bereits auf 1300 bis 1450°C [8].

Einphasige Gele, in denen eine molekulare Verteilung der Silizium und Aluminiumkomponente vorliegt, kristallisieren bei 980°C zum pseudotetragonalen Mullit der Zusammensetzung  $2 Al_2O_3 \cdot SiO_2$  [9].

Dabei hängt die Kristallisationstemperatur erheblich von den supramolekularen Strukturen der Vorstufen ab [10]. Erlauben die Bedingungen in den Vorstufen die Separation einer aluminiumhaltigen Spezies, wird eine epitaktische Nukleation von kubischem Spinell  $6 Al_2O_3 \cdot SiO_2$  bei 980°C beobachtet. Durch geeignete Synthesebedingungen kann dies jedoch vermieden werden, so daß man bei dieser Temperatur pseudotetragonalen Mullit erhält [11].

Supramolekulare Systeme geeigneter Stöchiometrie können sich also bei wesentlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur konventionellen

## 1. Einleitung

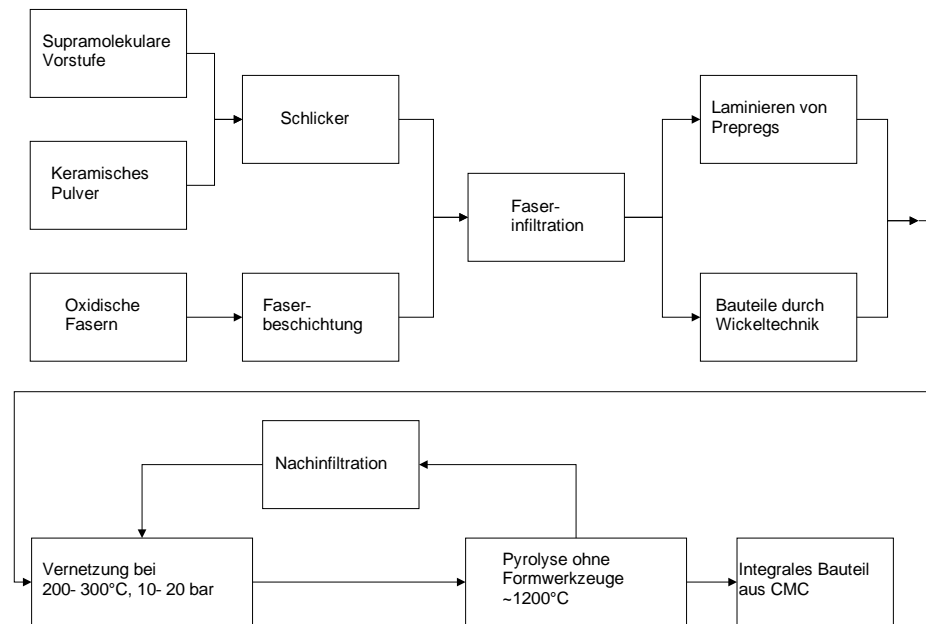


Abbildung 1.1.: Von der supramolekularen Vorstufe zum fertigen Werkstück [12].

Festkörpersynthese zu Mullit umwandeln. Darüber hinaus sind sie gut in verschiedenen Lösungsmitteln löslich. Somit kann man verschiedene technisch wichtige Eigenschaften, etwa die Viskosität, über die Wahl des Lösungsmittels bzw. die Konzentration einstellen.

### 1.4. Mögliche industrielle Anwendung der supramolekularen Vorstufen

In der Industrie ist ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Keramiken etabliert und wird auch zur Produktion von entsprechenden Werkstücken eingesetzt [12].

In diesem Verfahren, siehe Abbildung 1.1, wird eine flüssige Vorstufe zu-

## 1. Einleitung

nächst mit einem keramischen Pulver in einem Schlicker vermischt. Anschließend wird eine eventuell vorher beschichtete Faser mit der Suspension getränkt (Faserinfiltration). Die Bauteile werden aus den getränkten Fasern in Wickel- oder Laminat Technik geformt.

Die Werkstücke werden anschließend im Autoklaven in ihrer Form durch Vernetzung stabilisiert. Zur weiteren Stabilisierung werden sie meist nochmals mit einer flüssigen Vorstufe getränkt (Nachinfiltration) und erneut im Autoklaven getrocknet.

Dieser Zyklus aus Vernetzung und Nachinfiltrieren wird so lange wiederholt, bis die gewünschten Eigenschaften erreicht sind. Die eigentliche Keramik bildet sich während der anschließenden Pyrolyse im Sinterofen bei etwa 1200°C.

Es ist aus betriebswirtschaftlicher und technischer Sicht sinnvoll, auch die neue Mullit-Keramik in diesem Prozeß herzustellen und so die bestehenden Maschinen auch für die neue Keramik zu verwenden.

Daher ist die zu entwickelnde Vorstufe hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften auf diesen Prozeß einzustellen.

## **2. Methoden**

### **2.1. Synthese einer supramolekularen Mullitvorstufe**

Wie in der Einleitung gezeigt, kann durch Reduktion der Partikelgröße, im idealen Fall bis in molekulare Dimensionen, die Bildungstemperatur der Mullites erheblich auf technisch nutzbare Werte herabgesetzt werden.

#### **2.1.1. Prinzipielle Möglichkeiten**

Die in diesem Projekt entwickelten Synthesen lassen sich in drei Kategorien einteilen (Abbildung 2.1). Der molekular-disperse Weg zeichnet sich durch eine molekulare Durchmischung mit anschließender gemeinsamer Hydrolyse der Aluminium- und Siliziumkomponente aus. Die nanokolloidale Route wird durch eine getrennte Hydrolyse, und damit

## 2. Methoden

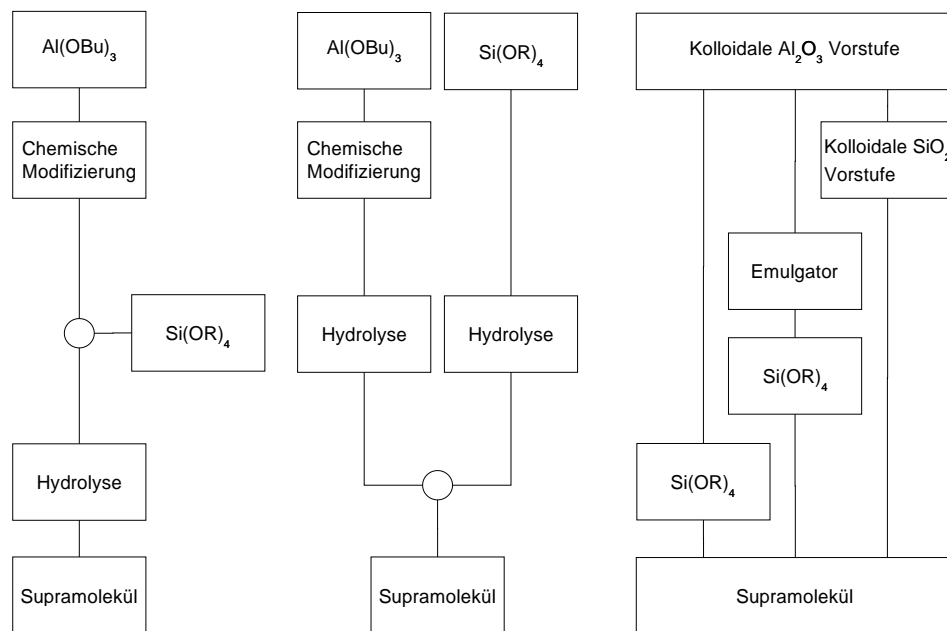


Abbildung 2.1.: Verfahrenswege zur Herstellung supramolekularer Systeme, ausgehend von einem molekulardispersen (links), einem nanokolloidalen (Mitte) und einem kolloiddispersen Ansatz.

einem getrennten Partikelwachstum der Silizium- und Aluminiumteile charakterisiert. Im kolloiddispersen Weg schließlich werden geeignete kolloidale  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  Partikel durchmischt.

Zur Synthese von Supramolekülen auf einem dieser Wege werden geeignete Ausgangsverbindungen wie Aluminiumalkoholate, -salze oder -hydroxide benötigt. Als besonders geeignet haben sich Aluminiumsekundärbutylat, Tetramethoxysilan oder -ethoxysilan, sowie Aluminiumnitrat erwiesen. Sie sind bekannt, kommerziell verfügbar und eingehend untersucht worden [13]. Die Reaktionsfreudigkeit des Aluminiumsekundärbutylates läßt sich sehr gut zu dessen Modifikation einsetzen.

Die genannten Verbindungen lassen sich unter moderaten thermischen

## 2. Methoden

Bedingungen in ihre oxidische Form überführen. Das leicht in Alkohol und Wasser lösliche Aluminiumnitrat kann als Oxidationsmittel unerwünschte thermische Reduktionen verhindern.

Zur chemischen Modifikation von Aluminiumsekundärbutylat können etwa ein- und mehrwertige Alkohole, Ketoalkohole, Carbonsäuren oder Glycolether verwendet werden.

Mit Hilfe der hochauflösenden NMR-Spektroskopie läßt sich nur die molekulardisperse Route untersuchen. Bei den beiden anderen Wegen entstehen Partikel, deren Resonanzen durch eine geringe Beweglichkeit der Teilchen zu stark verbreitert sind.

### 2.1.2. Molekulardisperses Verfahren

Im Rahmen der Untersuchungen hat sich die molekulardisperse Route als die erfolgreichste herausgestellt [6]. Der über sie erhaltene Mullit zeichnet sich durch eine hohe Homogenität und Dichte aus. Ausgehend von diesem Ansatz konnten erste Muster einer faserverstärkten Mullit-Keramik hergestellt werden [1, 6].

Für eine optimale Gefügestabilität ist es wichtig, daß das Benetzen der Faseroberfläche durch die Vorstufe möglichst vollständig ist. Im anschließenden Trocknungs- und Brennvorgang muß sich dann eine möglichst starke Bindung zwischen Matrix und Faser ausbilden können. Aus diesen Gründen wurde für erste Versuche eine Aluminiumoxidfaser verwendet.

## 2. Methoden

Chemikalie	Einwaage	Molverhältnis	Molmasse
$Al(^sButO)_3$	24,63 g	1,0	246,30 g/mol
$iPrOEtOH$	10,42 g	1,0	104,15 g/mol
$EtCOOH$	37,04 g	5,0	74,08 g/mol
$TEOS$	6,25 g	0,3	208,33 g/mol
$H_2O$	1,91 g	1,06	18,0 g/mol
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	3,36 g	0,09	375,13 g/mol

Tabelle 2.1.: Syntheseansatz einer supramolekularen Mullitvorstufe

Zur Synthese über die molekulardisperse Route gemäß Tabelle 2.1 wird iso-Propoxyethanol mit Aluminiumsekundärbutylat vorsichtig unter Rühren in einer stark exothermen Reaktion komplexiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Propionsäure hinzuge tropft, wodurch sich der Reaktionsansatz stark erwärmt. Nach dem Kaltrühren wird Tetraethoxysilan hinzugegeben. Schließlich wird das Aluminiumnitrat in Wasser gelöst und hinzuge tropft.

Die Synthese nach diesem Verfahren zeichnet sich durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit sowie eine geringe Umwandlungstemperatur von 1200°C aus. In kürzester Zeit kann man das gewünschte Produkt im Labor erhalten.

## 2.2. Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der supramolekularen Mullit-Vorstufe wurde die Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie eingesetzt. Dabei sollte versucht werden, durch Messungen an den ver-

## 2. Methoden

schiedensten NMR-aktiven Kernen die Vorstufen zu charakterisieren. Neben  $^1H$  und  $^{13}C$  Resonanzen bieten sich hier Untersuchungen an Silizium ( $^{29}Si$ ) und Aluminium ( $^{27}Al$ ) an.

Seit der Entdeckung von Bloch, Hansen und Packard bzw. Purcell, Torrey und Pound 1946, hat sich die NMR-Spektroskopie zu einem wichtigen Werkzeug in den verschiedensten Naturwissenschaften, insbesondere in Chemie und Biochemie, entwickelt. Sie wird heute hauptsächlich zur Strukturaufklärung von Molekülen jeglicher Art und Größe genutzt. Neben der *hochauflösenden* NMR-Spektroskopie in Flüssigkeiten ist auch die Messung im Festkörper möglich.

Der nun folgende Abschnitt soll keine umfassende Beschreibung der Theorie der NMR-Spektroskopie sein, sondern einen qualitativen Einblick in die Interpretation von NMR-Spektren liefern. Für eine umfassende Betrachtung sei an die Literatur verwiesen [14, 15].

### 2.2.1. Allgemeine Prinzipien der NMR Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Resonanz-Wechselwirkung zwischen Radiowellen und Atomkernen mit einem von Null verschiedenen Drehimpuls (Spin), welche sich in einem starken äußeren Magnetfeld  $B_0$  befinden. Grundlage des Experimentes ist die Präzessionsbewegung, die Atomkerne mit Drehimpuls und magnetischem Moment  $\mu$  in einem äußeren Magnetfeld um die Richtung des Magnetfeldes mit der Larmorfrequenz  $\omega$  ausführen. Die Einstellung von Spin und magnetischem Moment ist dabei nur in bestimmten Richtungen möglich. Dadurch entsteht



## 2. Methoden

in der Probe eine makroskopische Magnetisierung  $M_z$  in Richtung des äußeren Magnetfeldes  $B_0$ .

Die Anzahl der möglichen Einstellmöglichkeiten wird durch die Kernspinquantenzahl  $I$  bestimmt.  $m_I$  ist die Quantenzahl der z-Komponente des Bahndrehimpulses  $I$ . Damit ergeben sich für Spin und magnetisches Moment  $(2I + 1)$  verschiedene Einstellmöglichkeiten.

$$m_I = I, I - 1, \dots, -I \quad (2.1)$$

$$E_{m_I} = -g_I \nu m_I B \quad (2.2)$$

$$B = \text{Magnetfeld am Ort des Kerns}$$

Für Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$  ergeben sich so zwei Einstellungen mit  $m = \pm\frac{1}{2}$ . Jede dieser Einstellungsmöglichkeiten entspricht einem Energiezustand  $E_{m_I}$ .

Übergänge zwischen den verschiedenen Energiezuständen sind dann möglich, wenn sich dabei  $m_I$  um  $\pm 1$  verändert. Derartige Übergänge werden durch Energiequanten erreicht, deren Frequenz der Lamor-Frequenz  $\omega$  entspricht.

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_I \mu_N B \quad (2.3)$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B \quad (2.4)$$

$$\omega = -\gamma B \quad (2.5)$$

Elektronen in der Umgebung eines Kerns bewirken eine Schwächung

## 2. Methoden

des  $B_0$  - Feldes am Ort des Kerns um  $\sigma B_0$ . Damit folgt:

$$\Delta E = \gamma \hbar (1 - \sigma) B_0 \quad (2.6)$$

Stimmt die eingestrahlte Frequenz mit der Larmor-Frequenz überein, so befindet sich das System in Resonanz.

Um die Resonanzfrequenz  $\omega$  experimentell zu bestimmen, hat man prinzipiell mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann man das Magnetfeld  $B_0$  bei konstanter Frequenz  $\nu$  bzw. die Frequenz bei konstantem Feld variieren (Continuous-Wave-Verfahren), oder das Fourier-Transform-Verfahren anwenden.

Bei der Puls-Fourier-Methode wird ein kurzer, einige Mikrosekunden langer Puls einer elektromagnetischen Welle auf die Probe eingestrahlt. Nach der Theorie der Fourier-Transformation enthält ein Impuls einer elektromagnetischen Welle verschiedene Frequenzanteile, die sich bei niedrigeren und höheren Frequenzen um die Frequenz der Trägerwelle gruppieren. Nach gleichzeitiger Anregung aller Kerne eines bestimmten Isotops in der Probe bewegen sich die Spins kohärent und strahlen ihrerseits eine elektromagnetische Welle ab. Dieses emittierte Signal wird als Funktion der Zeit detektiert. Mittels Fourier-Transformation wird das Signal in die Frequenzdomäne überführt und man erhält dadurch das eigentliche NMR-Spektrum.

## 2. Methoden

Isotop	Spin	Häufigkeit in %	NMR-Frequenz (MHz) mit $B_0$ (T) von	
			5,8719	11,7440
$^1H$	$\frac{1}{2}$	99,98	250,000	500,000
$^{13}C$	$\frac{1}{2}$	1,11	62,860	125,721
$^{17}O$	$\frac{5}{2}$	0,04	33,892	67,784
$^{27}Al$	$\frac{5}{2}$	100	65,143	130,287
$^{29}Si$	$\frac{1}{2}$	4,70	49,662	99,325

Tabelle 2.2.: NMR-Eigenschaften der beobachteten Kerne, nach [16]

### 2.2.2. Informationen aus der NMR-Methodik

Die in Gleichung 2.6 eingeführte chemische Verschiebung ist eine der wichtigsten aus dem NMR-Spektrum direkt zu entnehmende Größe. Die Verschiebung beschreibt die Abschirmung des Magnetfeldes  $B_0$  am Ort des beobachteten Kerns durch die Elektronenhüllen anderer Atome im Molekül. Damit hängt sie direkt von der chemischen Umgebung des beobachteten Kerns ab.

Die chemische Verschiebung wird gewöhnlich relativ zu einer Standardsubstanz angegeben. Für  $^{13}C$ ,  $^1H$  und  $^{29}Si$ -Spektren wird zum Beispiel als Referenzsubstanz Tetramethylsilan verwendet. Sie wird gemäß

$$\sigma = \frac{\delta\nu[\text{Hz}]}{\nu_0[\text{Hz}]} \cdot 10^6 \quad (2.7)$$

## 2. Methoden

in die gebräuchliche ppm-Skala überführt.<sup>1</sup> Die so erhaltenen chemischen Verschiebungen bewegen sich typischerweise für Protonen zwischen 0 und 12 ppm und für Kohlenstoff zwischen 0 und 250 ppm. Verschiebungen für die verschiedensten Systeme sind in der Literatur tabelliert oder in Form von Inkrementregeln zu bestimmen.

Die chemischen Verschiebungen typischer Aluminiumkerne in Lösung bewegen sich zwischen -20 und 200 ppm relativ zu Aluminiumnitrat in Wasser. Anhand der Verschiebung läßt sich die Koordinationszahl (KZ) des Aluminiums bestimmen. So entspricht eine Verschiebung von etwa 0 ppm oktaedrischer (KZ=6), 30 ppm pyramidaler (KZ=5) und 60 ppm tetraedrischer Koordination.

Chemische Verschiebungen des Siliziums finden sich zwischen 50 und -250 ppm bezogen auf Tetramethylsilan. Die für diese Arbeit interessanten *SiO* Gruppen ergeben Resonanzen mit Werten zwischen -60 und -100 ppm [17, 18]. Eine negativere chemische Verschiebung deutet in dieser Stoffgruppe auf eine "siliziumreichere" Umgebung des beobachteten Kerns hin.

Die einzelnen Kerndipole sind im Molekül jedoch nicht isoliert, sondern können auch mit benachbarten Kerndipolen in Wechselwirkung treten. Diese Spin-Spin Wechselwirkung beeinflusst das Magnetfeld am Ort der beobachteten Kerne und damit auch deren Resonanzfrequenz. Neben der für die hochauflösende NMR wichtigen *indirekten Spin-Spin* Kopplung, welche über chemische Bindungen vermittelt wird, können Kerndipole auch direkt durch den Raum miteinander wechselwirken. Die *in-*  
<sup>1</sup>ppm ist in diesem Zusammenhang eine dimensionslose Größe.

## 2. Methoden

direkte Spin-Spin Kopplung wird im NMR-Spektrum in Form einer Aufspaltung  $J$  der Resonanzlinien beobachtet. Man unterscheidet dabei die Kopplungen auf Grund der Anzahl der an ihnen beteiligten Bindungen, etwa geminale ( $^2J(H, H)$ ) Kopplungen in  $CH_2$  Gruppen oder vicinale ( $^3J(H, H)$ ) Kopplungen zwischen benachbarten Protonen in Alkylketten ( $R_2CH - CHR_2$ ). Vicinale und geminale  $J(H, H)$  Kopplungen bewegen sich typischerweise zwischen 0 und 30 Hz, die  $^1J(C, H)$ -Kopplungen zwischen 120 und 250 Hz [14].

Während die chemische Verschiebung Informationen über die chemische Umgebung liefert, also etwa  $CH_3$ ,  $CH_2$  oder  $COO$ , erhält man durch Analyse der Kopplungen Informationen über der Verknüpfung der verschiedenen Struktureinheiten untereinander und kann so im Idealfall die Konstitution einer Verbindung aufklären. Daneben enthält die Kopplungskonstante  $J$  auch Informationen über Bindungs- und Torsionswinkel und Bindungspartner des entsprechenden Kerns.

### 2.2.3. Methoden und Geräte

Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden meist mit Standardpulssequenzen des Spektrometerherstellers Bruker analytische Meßtechnik GmbH an verschiedenen Spektrometern des NMR-Zentrums der Universität Frankfurt durchgeführt. Insbesondere wurden ein Bruker DPX-250 mit einer Protonenfrequenz von 250 MHz und einem Feld von 5,87 Tesla sowie ein Bruker DMX-500 mit einer Protonenfrequenz von 500 MHz bei einem Feld von 11,74 Tesla eingesetzt. Mit Ausnahme der Silizium- und Aluminiumspektren wurden alle Messungen mit einem 5 mm Pro-

## 2. Methoden

benkopf aufgenommen.  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Untersuchungen wurden mit einem 10 mm Kopf durchgeführt.

Prozessiert wurden die Spektren mit der Software *Xwinnmr* von Bruker bzw. *NMRpipe* [19] auf den Workstations des Institus bzw. PC's unter Linux. Dabei wurden Standardverfahren zur Prozessierung verwendet.

### 2.2.3.1. Protonen- und Kohlenstoff-NMR

Zur Interpretation von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren sei auf die Literatur verwiesen [20].

Neben eindimensionalen Spektren, d.h. solche mit nur einer Frequenz (ppm)-Achse wurden auch zweidimensionale Spektren aufgenommen. Insbesondere wurden zur Zuordnung *Heteronuclear Single Quantum Correlation* (HSQC)-Messungen sowie *Total Correlation Spectroscopy* (TOCSY)-Messungen durchgeführt. Erstere liefern Informationen über die Verknüpfung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome untereinander, letztere über die Verknüpfung der verschiedenen  $\text{CH}_n$ -Gruppen untereinander.

### 2.2.3.2. Aluminium-NMR

Hochauflösende Aluminiumspektren in Flüssigkeit eignen sich zur Bestimmung der Koordinationszahl des Aluminiums. Wie aus Tabelle 2.2 hervorgeht, ist  $^{27}\text{Al}$  den quadropolaren Kernen mit einer Spinquantenzahl von  $\frac{5}{2}$  zugeordnet. Das Quadropolmoment ist eine Ursache für die

## 2. Methoden

meist sehr breiten Linien des  $^{27}\text{Al}$ -Spektrums.

In der Literatur [21, 22] werden die Resonanzlagen für die verschiedenen Koordinationszahlen relativ zu dem oktaedrisch koordinierten Aluminiumnitrat in Wasser beschrieben. So wird die oktaedrische Koordination (KZ 6) bei etwa 0 ppm, die pyramidale Koordination (KZ 5) bei etwa 30 ppm und die tetraedrische bei etwa 60 ppm in Alkoholaten beobachtet.

Die Messung der vorgestellten  $^{27}\text{Al}$ -Spektren erfolgte nach Anregung durch einen  $90^\circ$ -Puls bei 65,15 MHz bzw. 130,3 MHz an einem Bruker DPX-250 bzw. DMX-500 Spektrometer. Typischerweise wurden 128 Pulse mit einer Repetitionszeit von einer Sekunde aufgenommen. Bei der Messung ergab sich eine Schwierigkeit, die auf den Aluminiumanteil der verwendeten Probenköpfe und -röhrchen zurückzuführen ist. Es konnte ein  $^{27}\text{Al}$ -Signal bei etwa 40 ppm auch ohne Probe registriert werden. Allerdings kann man dieses Signal bei den verwendeten Probenkonzentrationen vernachlässigen.

### 2.2.3.3. Silizium-NMR

Silizium ( $^{29}\text{Si}$ )-Messungen eignen sich zur Bestimmung der Konfiguration von Siliziumkernen [5, 18] in Siliziumgelen. Je nach Vernetzungsgrad der Siliziumgruppen nimmt die chemische Verschiebung relativ zu Tetramethylsilan von -72,5 ppm für  $\text{Si}(\text{OH})_4$  auf -110 ppm für  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  ab.

Siliziummessungen sind sehr zeitaufwendig da der Relaxationsdelay auf Grund der langsamen Relaxation des  $^{29}\text{Si}$  auf mindestens 30 Sekunden

## 2. Methoden

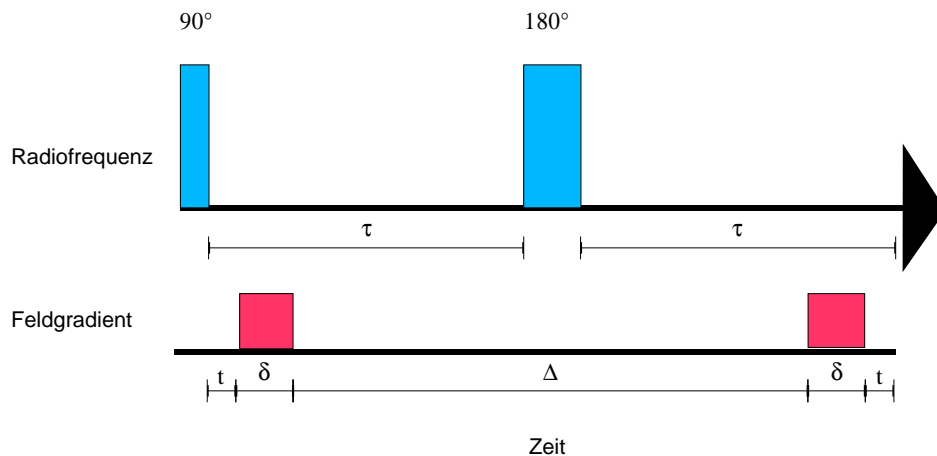


Abbildung 2.2.: Pulsfolge zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach Stejskal und Tanner [23]

zu setzen ist. Die gezeigten Spektren wurden bei 49,66 bzw. 99,32 MHz an einem Bruker DPX-250 bzw. Bruker AMX-500 Spektrometer aufgenommen.

### 2.3. Diffusionmessungen

Es ist seit langem bekannt, daß sich mit Hilfe von Magnetfeldgradienten Diffusionskonstanten in Lösung mittels NMR bestimmen lassen [23]. Grundlage ist ein Spin-Echo-Experiment, wie es auch zur Messung von  $T_2$ -Zeiten benutzt wird. Auf Grund von Magnetfeldinhomogenitäten tritt nach dem  $90^\circ$ -Puls eine Auffächerung der Magnetisierungsvektoren auf. Ein  $180^\circ$ -Puls nach einer Zeit  $\tau$  bewirkt eine Refokussierung der Magnetisierungsvektoren, welche nach  $2\tau$  abgeschlossen ist. Auf diese Art und Weise kann man Intensitätsverluste aufgrund statischer Magnetfeldinhomogenitäten bei der Messung verhindern.

Zur Bestimmung von Diffusionskonstanten mittels NMR nutzt man ge-



## 2. Methoden

rade diesen Intensitätsverlust auf Grund eines inhomogenen Magnetfeldes aus. Abbildung 2.2 zeigt ein Pulsprogramm für die Messung von Diffusionskonstanten mittels NMR-Spektroskopie. Stört man das Magnetfeld  $B_0$  zur Zeit  $t$  und  $2\tau - t - \delta$  mit einem Magnetfeldgradienten, so wird sich bei einem ortsfesten Kern die Signalintensität, wie oben gezeigt, nur um den Beitrag der Spin-Spin-Relaxation ändern.

Wandert der Kern allerdings auf Grund von Diffusion entlang des Magnetfeldgradienten an einen anderen Ort, so kann die Refokussierung nicht mehr vollständig gelingen, da sich das Magnetfeld am neuen Ort des Kerns verändert hat. Die durch Diffusion verringerte Signalintensität  $S(2\tau)$  ist von der Gradientenstärke  $g$ , der Gradientenpulsdauer  $\delta$ , der Zeitkonstanten  $\tau$  sowie der Diffusionskonstanten  $D$  abhängig:

$$\log \frac{S(2\tau)}{S(0)} = - D g^2 \gamma^2 \delta^2 \Delta \quad (2.8)$$

Nach Gleichung 2.8 hat man verschiedene Möglichkeiten, ein Experiment zur Bestimmung der Diffusionskonstanten durchzuführen. Dazu kann man die Gradientenstärke  $g$ , die Gradientenpulsdauer  $\delta$  oder die Diffusionszeit  $\Delta$  variieren.

Auf diese Art und Weise kann man  $D$  für jede einzelne Resonanz im Spektrum bestimmen. Für alle Resonanzen eines Moleküls sollten identische Werte für  $D$  erhalten werden. Daher kann man solche Messungen allgemein zur Selektion von Resonanzen mittels Diffusionskonstanten benutzen. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Technik zur Mischungsanalyse benutzt, um die Resonanzen der einzelnen Bestandteile

## 2. Methoden

voneinander zu trennen und diesen zuzuordnen.

### 2.3.1. Experimentelle Durchführung

Während der Untersuchungen hat sich jedoch herausgestellt, daß die oben beschriebene Vorgehensweise nur zu unbefriedigenden, nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt. Das Gelingen der Messung hängt entscheidend von Qualität und Stärke der verwendeten Gradienten ab.

Beide Gradientenpulse müssen absolut identisch in Form und Intensität über alle Meßzyklen sein. Bei starken Pulsen, wie sie zur Bestimmung von  $D$  benötigt werden, tritt zudem eine Störung der Magnetfeldes auch noch nach dem Abschalten des Gradienten auf. Daher wirkt der erste Gradientenpuls effektiv länger als der zweite, welches zu einer unvollständigen Refokussierung der Magnetisierung durch den  $180^\circ$ -Puls führt.

Es wurde eine Reihe unterschiedlicher Experimente durchgeführt, wobei sowohl geeignete Eichsubstanzen als auch schwieriger zu handhabende viskose Lösungen von Aluminiumsilikaten untersucht wurden. Systematische Fehler können dabei durch Konvektion und chemischen Austausch entstehen. Eine deutliche Begrenzung erfährt die Bestimmung von Diffusionskonstanten mittels NMR durch die beschleunigte Spin-Spin-Relaxation wenn die Moleküle groß sind und die Viskosität erhöht ist. In diesen Fällen dominiert die unerwünschte Abnahme der Magnetisierung durch Relaxation über die beobachtbare Abnahme durch Diffusion. Daher bieten in einer solchen Situation Pulssequenzen einen Vorteil,

## 2. Methoden

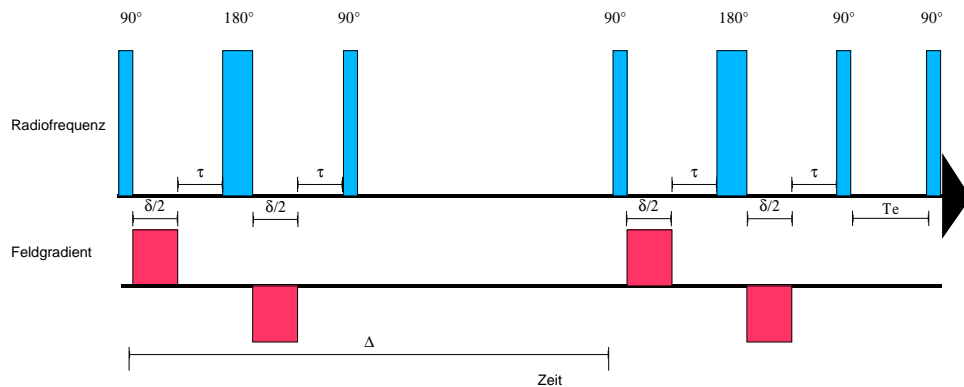


Abbildung 2.3.: Pulsfolge zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach Johnson et al. [24]

die während eines möglichst großen Teils der Diffusionszeit die Magnetisierung in Richtung der  $z$ -Achse halten. So kann der Spin-Spin-Relaxationsanteil im Signalverlust minimiert werden und gleichzeitig der Diffusionsanteil durch längere Diffusionszeiten erhöht werden.

Johnson et al.[24] haben ein Experiment entwickelt, in welchem sich Effekte durch nicht perfekte Gradientenpulse und  $T_2$ -Relaxation mit Gradientenpulsen unterschiedlicher Vorzeichen entscheidend reduzieren lassen.

Die Pulssequenz in Abbildung 2.3 besteht aus einer Folge von zwei Spin-Echo Sequenzen. Die 90°-Pulse am Ende der ersten Sequenz und am Anfang der zweiten Folge dienen zum "speichern" bzw. "auslesen" der Magnetisierung. Das Signal wird bei dieser Vorgehensweise mehrmals durch Diffusion modifiziert. Diffusion wirkt, wie oben gezeigt, während der zwei Spin-Echo-Sequenzen. Durch den Gradientenpuls in umgekehrter Richtung wird die Magnetisierung jedoch nicht wieder fokussiert sondern noch weiter dephasiert. Der anschließende 90°-Puls bewirkt eine Drehung der Magnetisierungsvektoren aus der transversalen

## 2. Methoden

XY-Ebene in die longitudinale XZ-Ebene und wird so gegen Spin-Spin-Relaxation geschützt.

Während der nun folgenden Diffusionszeit tritt keine weitere Dephasierung der Magnetisierung ein. Durch die zweite Sequenz wird die Magnetisierung wieder in der transversalen Ebene refokussiert und anschließend detektiert. Die Refokussierung gelingt um so besser, je weniger sich das B-Feld am Ort des Kerns geändert hat.

Insgesamt führt diese Vorgehensweise zu einer wesentlich längeren Diffusionszeit  $\Delta$ . Der Einfluß der Diffusion auf die Signalintensität wird größer im Vergleich zur einfachen Sequenz und ist somit mit höherer Genauigkeit zu bestimmen. In einem solchen Experiment wird die Signalintensität  $S$  als Funktion der Gradientenstärke  $g$  durch Gleichung 2.9 beschrieben:

$$\log \frac{S(g)}{S(0)} = - D g^2 \gamma^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2} \right) \quad (2.9)$$

Bei der Durchführung eines derartigen Experiments hält man zweckmäßigerweise die zeitliche Abfolge des Experimentes konstant. Denn neben des Intensitätsverlustes aufgrund der Diffusion wird während der Zeit  $\tau$  Spin-Spin Relaxation stattfinden. Bei konstantem zeitlichen Verlauf des Experiments ist der Beitrag der Spin-Spin Relaxation immer gleich und braucht deshalb nicht weiter berücksichtigt zu werden. Die einzige zeitungskritische Variable in Gleichung 2.9 ist die Gradientenstärke  $g$ .

## 2. Methoden

Zur Bestimmung von  $D$  nimmt man daher einige 1D-Spektren mit unterschiedlicher Gradientenstärke  $g$  auf. Trägt man den Logarithmus der Signalintensität als Funktion von  $g^2$  auf, so ergibt sich nach Gleichung 2.9 eine Gerade mit der Steigung  $m$ :

$$m = -D \gamma^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2} \right) \quad (2.10)$$

Diese Steigung läßt sich leicht durch lineare Regression bestimmen. Aus  $m$  kann man dann  $D$  berechnen. Solche Messungen lassen sich prinzipiell mit allen NMR-aktiven Kernen einer Probe durchführen.

Führt man eine solche lineare Regression an allen Datenpunkten des Spektrums durch, deren Intensität über dem Rauschen liegt, erhält man ein Diffusionsspektrum, welches die Diffusionskonstante  $D$  oder die Steigung  $m$  als Funktion der chemischen Verschiebung darstellt.

Linien gleicher Höhe entsprechen in dieser Darstellung gleichen Diffusionskonstanten und gehören somit mit hoher Wahrscheinlichkeit zu dem selben Molekül. Damit steht eine einfache Methode zur Analyse von Mischungen mittels NMR-Spektroskopie zur Verfügung.

### 2.3.2. Überprüfung der Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Vor der eigentlichen Bestimmung von Diffusionskonstanten mit Hilfe eines solchen Experiments an den Vorstufen mullitischer Keramiken mußte die Methode an einem System mit bekannter Diffusionskonstante  $D$  überprüft werden. Auf Grund der Verfügbarkeit und der vorhandenen Vergleichswerte aus der Literatur [16] wurde Tetrahydrofuran (THF) gewählt.

Die Gradientenstärke wurde in einem Bereich von  $0,05 \text{ Tm}^{-1}$  bis  $0,5 \text{ Tm}^{-1}$  variiert ( $\Delta = 100 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ,  $\delta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ). Für die beiden Resonanzen des THF im Protonenspektrum bei 3,60 und 1,78 ppm wurden jeweils getrennt die Diffusionskonstanten bei 298 K bestimmt:

$$\begin{aligned} D_{3,6\text{ppm}} &= 2,18 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \\ D_{1,78\text{ppm}} &= 2,27 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \\ D_{Lit} &= 2,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \end{aligned}$$

In Abbildung 2.4 sind die entsprechenden Meßwerte graphisch dargestellt.

Die gemessenen Werte liegen etwa 30% unter dem Literaturwert. Eine Ursache könnte in einem unzureichend kalibrierten Gradientensystem liegen.

Es war aus meßtechnischen Gründen jedoch nicht möglich, genauere Ergebnisse zu erzielen. Wichtig für die Identifikation einzelner Mole-

## 2. Methoden

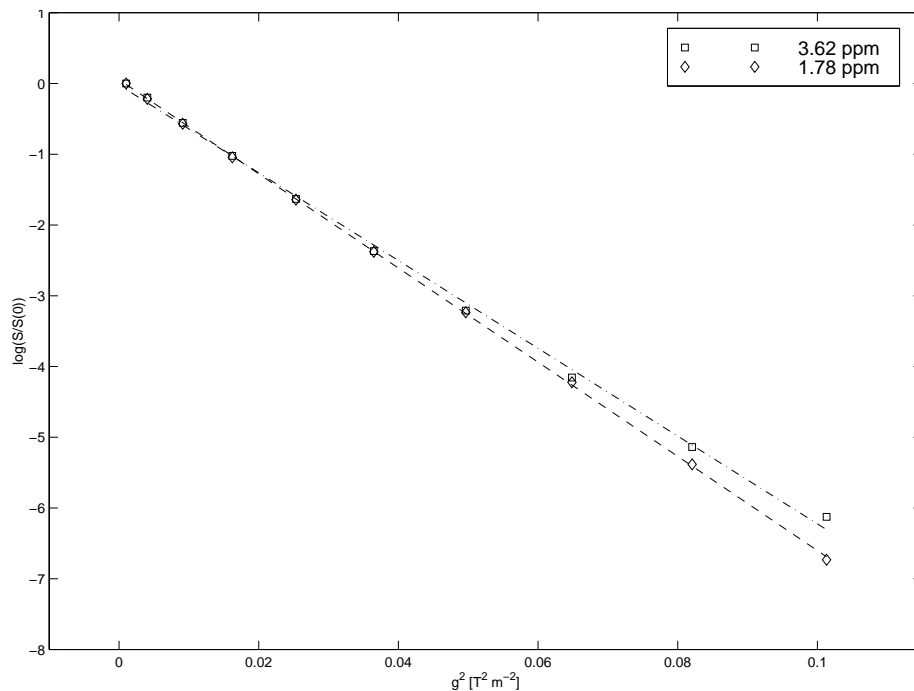


Abbildung 2.4.: Diffusionsmessung an THF mit der Protonensonde. Als Ergebnisse ergibt sich eine Diffusionskonstante von  $D = 2.2 \cdot 10^{-9} m^2/s$  (Literaturwert:  $2.8 \cdot 10^{-9} m^2/s$ ) [16].

küle in einer Mischung, welche die zu untersuchenden supramolekularen Systeme darstellen, ist eine Vergleichbarkeit der Steigung  $m$  für die einzelnen Resonanzen eines Moleküls. Nur dann lassen sich Diffusionsmessungen erfolgreich bei der Analyse von supramolekularen Systemen einsetzen.

Diese Vergleichbarkeit ist bei den Messungen an THF eindeutig gegeben. An THF wurde auch untersucht, ob sich auch  $^{13}C$  als Diffusionssonde eignet. Dies ist bei der Untersuchung der supramolekularen Vorstufen wünschenswert, da im  $^{13}C$ -Spektrum die Resonanzen im Vergleich zu den  $^1H$ -Signalen besser voneinander getrennt sind. Dazu mußte die Pulssequenz in Abbildung 2.3 dahingehend modifiziert werden, daß während der Akquisition eine Entkoppelung der Protonen durchgeführt wur-

## 2. Methoden

de. Man erhält dabei um einen Faktor von zwei kleinere Diffusionskonstanten, nämlich:

$$D_{68,15\text{ppm}} = 1,21 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$
$$D_{26,3\text{ppm}} = 1,16 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Aber auch mit  $^{13}\text{C}$  als Sonde zur Diffusionsmessung sind die für die beiden Resonanzen erhaltenen Konstanten miteinander vergleichbar.

Somit können prinzipiell  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Kerne als Sonden zur Analyse komplexer Mischungen verwendet werden.

### 2.4. Strukturrechnungen

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, lassen sich mit der NMR-Spektroskopie zahlreiche Strukturelemente bestimmen. Im Falle der Aluminiumalkoholate ist es jedoch nicht einfach, ohne weitere Annahmen nur aus den Ergebnissen der NMR-Messungen die räumliche Struktur zu bestimmen.

Es ist bekannt, daß Aluminiumalkoholate nicht als Monomere der Form  $\text{Al}(\text{OR})_3$  vorliegen, sondern in Lösung mehrkernige Komplexe der Zusammensetzung  $\text{Al}_n(\text{OR})_{3n}$  bilden. Um sich einen Eindruck von den zu erwartenden räumlichen Strukturen zu machen, wurden Strukturrechnungen an einem solchen Alkoholat durchgeführt.

Die Rechnungen wurden auch im Hinblick auf einen Vergleich mit den



## 2. Methoden

NMR-Daten durchgeführt. Lassen sich die gemessenen NMR-Spektren mit den theoretisch berechneten Strukturen erklären, so ist dies ein starkes Indiz auf die tatsächliche räumliche Struktur der Aluminiumalkoholate.

Zur Berechnung von Molekülstrukturen sind heute verschiedene Verfahren in Form von direkt verwendbaren Softwareprodukten verfügbar. Sie lassen sich grob in klassische und quantenmechanische Verfahren einteilen.

### 2.4.1. Klassische Verfahren

Kraftfeldprogramme bauen auf einem klassisch-mechanischen Modell auf [25]. In diesem Modell werden die Atome eines Moleküls durch Bindungen verbunden. Eine weitere Annahme ist, daß Bindungslängen und Winkel in einem Molekül eine natürliche Größe besitzen. Deformiert man ein Molekül wird eine Spannungsenergie aufgebaut und es versucht wieder den Zustand der natürlichen Winkel und Bindungslängen anzunehmen. Das Kraftfeld beschreibt die Deformationsenergie üblicherweise als Funktion interner Koordinaten, also Bindungslängen und -winkel und Torsionswinkel. Allgemein wird die Kraft in Form des Potentials als Summe der einzelnen Beiträge angegeben.

$$V_{total} = \sum_i V_i \quad (2.11)$$

Zur Strukturberechnung wird die Deformationsenergie  $V_{total}$  minimiert. Die verschiedenen Kraftfelder unterscheiden sich zum einen in der Art

## 2. Methoden

der Energiebeiträge, welche berücksichtigt werden. Üblicherweise werden Bindungskräfte, Van-der-Waals Wechselwirkungen und Torsionskräfte berücksichtigt. Daneben können aber auch elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Zum anderen unterscheiden sie sich in der Parametrisierung der einzelnen Energieterme.

Kraftfeldprogramme können mit einer sehr hohen Rechengeschwindigkeit durchgeführt werden. Der Rechenaufwand nimmt nur mit dem Quadrat der Atomanzahl zu. Ein weiterer Vorteil von Kraftfeldern ist ihr einfaches Konzept. Chemische Konzepte wie van-der-Waals Abstoßung oder Winkelspannung finden sich im Kraftfeld wieder. Bei geeigneter Parametrisierung liefern sie sehr exakte Geometrien. Die Qualität einer Kraftfeldrechnung hängt entscheidend von der Parametrisierung ab. Sie können also nur im Rahmen der durch die Parametrisierung vorgegebenen Bereiche angewendet werden.

### 2.4.2. Quantenmechanische Verfahren

Die quantenmechanischen Verfahren benötigen im Gegensatz zu den klassisch-mechanischen Verfahren zur Strukturrechnung keine Angaben über chemische Bindungen im zu simulierenden System. Sie begnügen sich mit Angaben zur Art und Position der einzelnen Atome im Molekül. Sie verzichten also auf das Konzept des molekularen Graphen [25]. Im Zuge der Rechnung können daher auch Bindungen, zumindest in der Interpretation des Chemikers, geöffnet oder aber auch neue Bindungen geknüpft werden. Erreicht wird dies, indem man ausgehend von den Prinzipien der Quantenmechanik iterativ die elektronische Struktur der

## 2. Methoden

einzelnen Atome eines Moleküls berechnet.

Berücksichtigt man dabei alle Elektronen und nimmt nur eine gewisse Gestalt der Atomorbitale, dargestellt durch den Basissatz, an, so spricht man von *ab-initio* Verfahren. Im Gegensatz dazu beschränken sich *semiempirische* Verfahren auf die Behandlung der Valenzelektronen sowie der  $n-1$  d-Orbitale. Ein weitere Reduzierung des Rechenaufwands wird durch Vernachlässigung bzw. Approximation einzelner im Rahmen der *ab-initio* Verfahren benötigten Integrale erreicht.

### 2.4.3. Verfahrenswahl zur Strukturrechnung

Im Rahmen der Arbeit sollten Moleküle mit etwa 70 Atomen berechnet werden. Ziel der Rechnungen war es, weniger die Eigenschaften des Moleküls, sondern die Struktur zu bestimmen. Für derartige Aufgaben haben sich Kraftfeldprogramme, eine entsprechende Parametrisierung vorausgesetzt, bewährt.

Eine Rechnung mittels *ab-initio* Programme, etwa dem Paket *Gaussian*, schied aus zweierlei Gründen aus. Zum einen ist der Rechenaufwand so hoch, daß mit einer Simulationsdauer von einigen Wochen oder Monaten auf der zur Verfügung stehenden Hardware zu rechnen war. Zum anderen war geeignete Software im Institut nicht verfügbar.

Als einzig gangbarer Weg blieb nur noch die Simulation über eine semiempirische Methode mit dem frei verfügbaren Programm MOPAC [26] in der Version 7.0. Dabei wurde ausschließlich das semiempirische Modell PM3 zur Rechnung verwendet. Eine solche Rechnung dauerte

## 2. *Methoden*

auf einem handelsüblichen PC oder einer Workstation etwa 3 Tage.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Struktur-Modellierung

Um die strukturellen Eigenschaften zu verstehen, wurden mit Hilfe von MOPAC [26] die zu erwartenden Strukturen simuliert.

Hierzu wurde der PM3-Basissatz des Programmpakets ausgewählt. Auf diese Weise wurden die Gasphasenstrukturen von Aluminiumsekundärbutylat als zwei-, drei- und vierkerniger Komplex berechnet. Die so erhaltenen Strukturen wurden dann als Basis für die Analyse mit verschiedenen Liganden genutzt.

Gemeinsames Kennzeichen dieser möglichen Strukturen ist, daß die Aluminiumatome über Alkoholatbrückenpaare miteinander verknüpft sind. Dadurch lassen sich je zwei verschiedene Alkoxyreste unterscheiden.

Zum einen beobachtet man eine zwei Aluminiumatome verbrückende und zum anderen eine endständige, terminale Spezies. Die chemische Umgebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne, insbesondere der die Hydroxygruppe tra-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

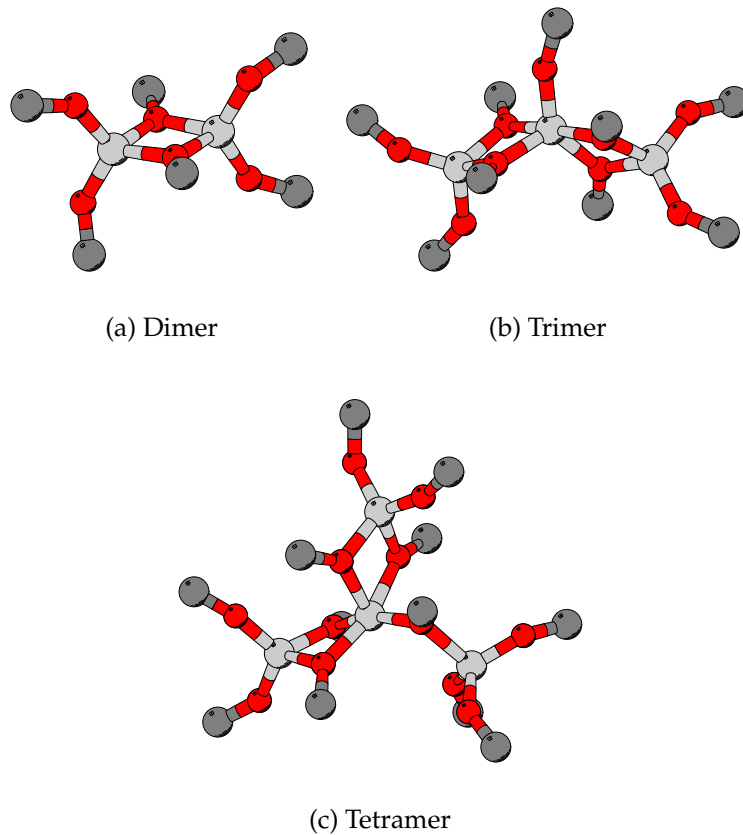


Abbildung 3.1.: Mit MOPAC berechnete mögliche Strukturen des  $Al(s\text{-}ButO)_3$ : Dargestellt [27] sind jeweils die Aluminiumzentren, die sie umgebenden Sauerstoffatome und der Kohlenstoff C2 des 2-Butoxyrestes. Weitere Darstellungen finden sich in Anhang A.2.

genden Kohlenstoffatome, sollte unterschiedlich genug sein, um sie in NMR-Experimenten voneinander unterscheiden zu können.

Einige interessante aus den Rechnungen hervorgegangenen Strukturparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Insgesamt unterscheiden sich die Parameter für die verschiedenen Komplexe nicht wesentlich. Lediglich der Abstand zweier benachbarter Aluminiumatome scheint mit zunehmender Komplexgröße zuzunehmen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Element	Dimer	Trimer	Tetramer
$d(Al - O - Al)$ $10^{-10}m$	1,84	1,84 (KZ4) 1,95 (KZ5)	1,84 (KZ4) 2,0 (KZ6) 1,95 (frei)
$\angle(Al - O - Al)$	99,24° 99,04°	99,4° 102,8°	101,1 113,3 (frei)
$d(Al - Al)$ $10^{-10}m$	2,8	2,9	2,98 3,0
$d(Al - OC)$ $10^{-10}m$	1,69	1,70	1,70
$d(AlO - C)$ $10^{-10}m$	1,38	1,36	1,37
$d(Al(O - C)Al)$ $10^{-10}m$	1,41	1,41	1,41

Tabelle 3.1.: Strukturelle Eigenschaften der verschiedenen möglichen Strukturen des Aluminiumsekundärbutyldes

Vergleicht man die Intensität der  $^{13}C$ -Signale von verbrückender und terminaler Spezies mit den aus der Modellierung gewonnenen relativen Intensitäten, so können verschiedene Struktur-Hypothesen ausgeschlossen bzw. verifiziert werden. Das Verhältnis der Signalintensitäten der beiden Spezies kann so wertvolle Hinweise auf die Geometrie des Komplexes geben, insbesondere auf die Anzahl der in einem Komplex gebundenen Aluminiumatome.

Im folgenden werden die strukturellen Eigenschaften der verschiedenen möglichen Grundstrukturen dargestellt. Die Begriffe *dimer*, *trimer* und *tetramer* werden synonym für *zwei-*, *drei-* und *vierkernige* Komplexe verwendet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### **Dimere Konfiguration**

Die dimere Form zeichnet sich durch eine tetraedrische Koordination der beiden zentralen Aluminiumatome aus. Die beiden Aluminiumtetraeder sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Aus dieser Anordnung ergibt sich ein Verhältnis von 2:1 von terminalen Alkoxygruppen zu den verbrückenden Resten.

#### **Trimere Konfiguration**

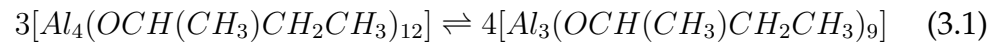
In der trimeren Konfiguration wird ein zentrales fünffach koordiniertes Aluminiumatom von zwei je tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen umgeben. Im Falle dieser Konfiguration beträgt das Verhältnis terminierender zu verbrückenden Alkoholatreste 5:4.

#### **Tetramere Konfiguration**

Im Tetramer schließlich wird das zentrale, oktaedrisch koordinierte Aluminiumatom von drei tetraedrisch koordinierten Metallatomen umgeben. Auffällig in diesem Fall ist, daß während der Simulation, auch bei verschiedenen Ausgangsgeometrien, immer eine Alkoxybrücke zum zentralen Aluminiumatom gelöst wurde. Auf diese Art und Weise wurden am zentralen Aluminiumatom wieder ähnliche Verhältnisse wie im Trimeren erzeugt. Dies deutet darauf hin, daß sich das Tetramer leicht in das Trimere umwandeln kann (Gleichung 3.1).



### 3. Ergebnisse und Diskussion



Das Verhältnis von terminierenden zu verbrückenden Resten beträgt in der errechneten Struktur 7:5. Für einen ideale tetramere Konfiguration, so wie sie als Ausgangsstruktur der Rechnung verwendet wurde, beträgt das Verhältnis 1:1.

## 3.2. Charakterisierung der Ausgangsprodukte

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zur Modifizierung der Aluminiumkomponente Aluminiumsekundärbutylat ( $Al(^sButO)_3$ ), Propionsäure und iso-Propoxyethanol verwendet. Die gewählte Siliziumkomponente Tetramethoxysilan wurde ohne weitere Modifikation eingesetzt.

Zur Interpretation der gemessenen Spektren der keramischen Vorstufe ist es wichtig, sich zuvor ein genaues Bild über die Eigenschaften der Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte zu machen. Deswegen wurden von den in Frage kommenden Substanzen die entsprechenden NMR-Spektren angefertigt.

Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der chemischen Verschiebungen der Vorstufen mit denen des Endproduktes zu erreichen, wurden auch von den einfachen Ausgangsverbindungen NMR-Spektren aufgenommen. Dabei wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie später die Spektren der Zwischen- und Endprodukte, gemessen.

Alle Messungen wurden an einem Bruker DPX-250 bzw. DMX-500 mit 250 bzw. 500 MHz Protonenresonanzfrequenz in 50% Deuteriochloroform bei einer Temperatur von 300 K (27°C) durchgeführt. Zur Referenzierung wurde 1% Tetramethylsilan (TMS) hinzugefügt.

In den folgenden Abschnitten werden die Spektren der verwendeten einfachen, d.h. aluminiumfreien Ausgangsprodukte dargestellt. Im darauffolgenden Teil wird Aluminiumsekundärbutylat vorgestellt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

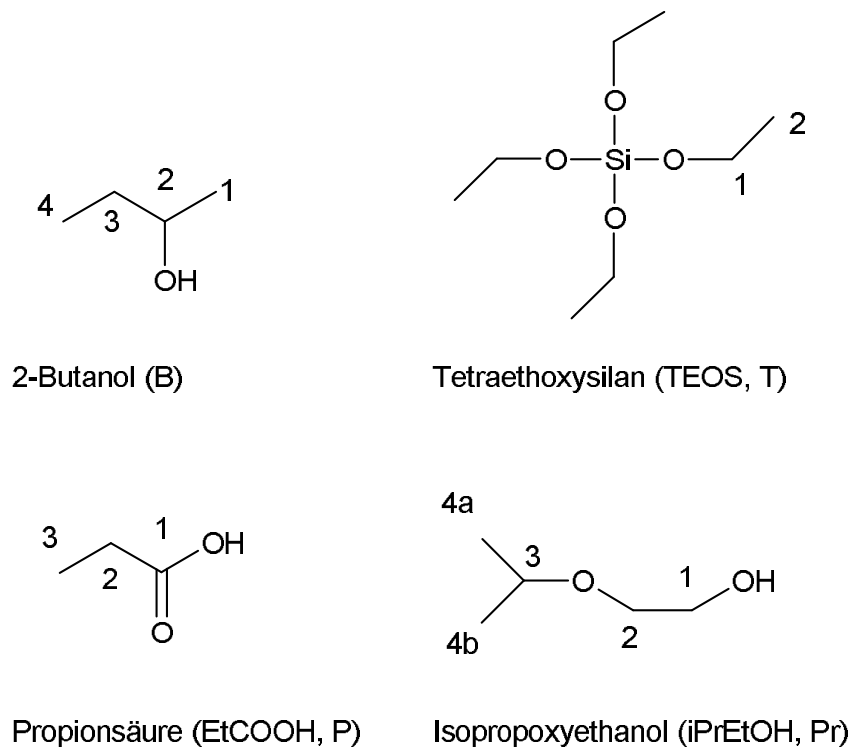


Abbildung 3.2.: Nomenklatur und Numerierung der verschiedenen Verbindungen und Reste.

#### 3.2.1. Einfache Vorstufen

In Abbildung 3.2 werden die Strukturen der verschiedenen im Rahmen dieser Untersuchung relevanten Verbindungen und Reste mit ihrer Struktur, ihrem Namen sowie verwendeten Abkürzungen vorgestellt. Zur Beschreibung der Zuordnung der einzelnen Protonensignale wird im folgenden immer die Nummer des an sie gebundenen Kohlenstoffatoms genutzt.

**Tetraethoxysilan** Tetraethoxysilan ((CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>Si) zeigt erwartungsgemäß im <sup>13</sup>C-Spektrum zwei Resonanzen bei 18,10 (CH<sub>3</sub>, C-2) und 59,11 ppm (CH<sub>2</sub>, C-1). Im Protonenspektrum (<sup>1</sup>H) läßt sich das zu einem Triplet

### 3. Ergebnisse und Diskussion

aufgespaltene Signal der Methylprotonen bei 1,24 ppm, und das Quartett der Methylenprotonen bei 3,85 ppm beobachten.

**Propionsäure** Die  $^1\text{H}$ -Signale der Propionsäure ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ) können bei 1,16 (Triplet), 2,39 (Quartett) und 12,04 ppm (Singulett) in Chloroform bei 300 K beobachtet werden. Sie sind den Protonen der Methyl, Methylen bzw. Carboxyfunktion der Säure zuzuordnen. Die entsprechenden Signale im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum finden sich bei 7,8, 26,5 und 178,56 ppm.

**2-Butanol** Die Methylgruppe C-4 des 2-Butanols ( $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ) zeigt im  $^1\text{H}$ -Spektrum ein Triplet bei 0,9 ppm, die Methylgruppe C-1 ein Dublett bei 1,15 ppm. Die Protonen der Methylengruppe C-3 werden bei 1,4 bzw. 1,5 ppm beobachtet, das Proton des Kohlenstoff C-2 bei 3,65 ppm. Das Proton der Hydroxygruppe wird bei 300 K bei 3,55 ppm <sup>1</sup> detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum beobachtet man 4 Resonanzen bei 9,3 ppm (C-4), 22,3 ppm (C-1), 31,3 ppm (C-3) und bei 68,8 ppm (C-2).

**iso-Propoxyethanol** Die Protonenresonanz der Methylengruppen C-1 und C-2 des Isopropoxyethanols liegt bei 3,68 bzw. 3,55 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 3,66 ppm findet man das Heptett des einzelnen Protons am C-3. Die Protonen der Methylgruppen C-4(a,b) beobachtet man bei einem  $\delta$ -Wert von 1,18 ppm. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ - $\delta$ -Werte werden bei 69,0 (C-2), 61,0 (C-2), 71,3 (C-3) und 21,3 ppm (C-4(a,b)) beobachtet.

---

<sup>1</sup>Die Resonanz der Protonen der Hydroxylgruppen ist erheblich temperaturabhängig.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.2.2. Aluminiumsekundärbutylat

Das Verhalten des  $^{27}\text{Al}$ -Spektrums von Aluminiumsekundärbutylat wurde bereits mehrfach untersucht [22]. Um die beachtliche Linienbreite aufgrund des Quadrupolomentes des Aluminiumkerns zu reduzieren, schlägt O. Kriz [22] die Messung der  $^{27}\text{Al}$ -Spektren bei relativ hohen Temperaturen von etwa  $70^\circ\text{C}$  vor und beschreibt die entsprechenden Strukturen verschiedener Aluminiumalkoholatkomplexe.

Um zu untersuchen, ob die bei  $70^\circ\text{C}$  gemessenen Spektren auch signifikant für die bei Raumtemperatur vorliegenden Strukturen sind, wurden Messungen, sowohl der  $^{27}\text{Al}$ -Spektren als auch der  $^{13}\text{C}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dieselbe Probe wurde dabei schrittweise erhitzt und auch wieder abgekühlt.

Das  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum (Abbildung 3.3) bei 300 K zeigt zwei breite Resonanzen bei 30 bzw. 60 ppm, sowie eine schmale Linie bei etwa 0 ppm.

Eine Temperaturerhöhung auf 330 K bewirkt eine Verringerung der Linienbreite. Dadurch tritt die Linie bei 30 ppm immer deutlicher hervor. Gleichzeitig scheint jedoch der Anteil der Resonanz bei etwa 60 ppm zu steigen. Gemäß [22] entspricht eine Linie bei etwa 0 ppm Aluminium der Koordinationszahl (KZ) 6, bei 30 ppm der KZ 5 und bei 60 ppm der KZ 4. In Aluminiumsekundärbutylat liegen demnach Aluminiumatome mit vier, fünf und sechsfacher Koordination vor.

Eine Integration der einzelnen Resonanzen könnte Aufschluß über die stöchiometrischen Verhältnisse bringen. Leider ist dies nicht möglich, da sich die einzelnen Resonanzen zu stark überlagern.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

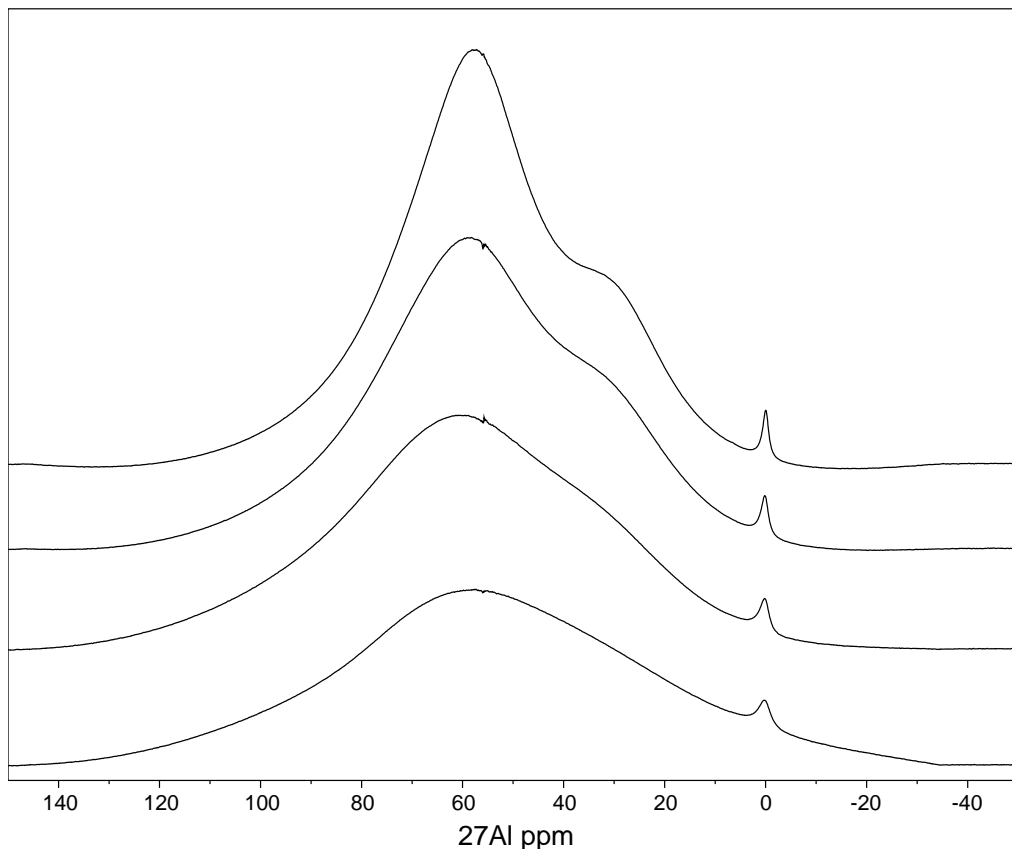


Abbildung 3.3.:  $^{27}\text{Al}$ -Spektren von  $\text{Al}(\text{s-ButO})_3$  bei 300, 310, 320 und 330 K (von unten nach oben).

Qualitativ betrachtet scheint jedoch Aluminium der KZ 4 oder 5 die Struktur zu beherrschen. Auch sind die Veränderungen im Spektrum, welche auf die Temperaturerhöhung zurückgehen, reversibel.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 3.4) zeigt vier Linienpaare, bei [10,0, 10,2], [21,5, 24,5], [31,5, 34,0] und [69,7, 73,0] ppm. Jedes Paar besteht aus einer Linie höherer und niedriger Intensität. Die Lage dieser Linienpaare entspricht in etwa den vier Resonanzen des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums des 2-Butanols (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Linienpaare könnten also folgenden Kohlenstoffatomen zweier verschiedener, an Aluminium gebundene 2-Butoxyreste, zugeordnet werden: C-4 [10,0, 10,2], C-1 [21,5, 24,5],

### 3. Ergebnisse und Diskussion

C-3 [31,5, 34,0] und C-2 [69,4, 73,0] ppm.

Das Intensitätsverhältnis (Integral) der beiden Linien eines Paares ist für alle Paare innerhalb des Meßfehlers gleich (etwa 5:3,8 bei 300K). Eine Temperaturerhöhung bewirkt verschiedene Effekte, welche auf chemischen Austausch hindeuten. Es läßt sich eine deutliche Zunahme der Linienbreite im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum beobachten und es sinkt der Anteil der Spezies geringerer Intensität, welches sich im geänderten Intensitätsverhältnis von 5:3,5 niederschlägt. Gleichzeitig wandern die Signale eines Paares aufeinander zu. Dies deutet auf einen chemischen Austausch der zwei verschiedenen 2-Butoxyreste hin. Das bei erhöhter Temperatur beobachtete Spektrum entspricht dann dem zeitlichen Mittel der Spektren dieser zwei verschiedenen Formen.

Ein Vergleich des vor und nach dem Erwärmen aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -Spektrums zeigt, daß der hier beobachtete Vorgang, wie schon bei der Analyse der  $^{27}\text{Al}$ -Spektren festgestellt, auch in Bezug auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen reversibel ist.

O. Kriz [22] schlägt für das  $\text{Al}(\textit{s}ButO)_3$  bei 70°C (343 K) eine trimere Struktur vor. In dieser sind fünf endständige und vier verbrückende Alkoxygruppen zu unterscheiden. Die gezeigten  $^{13}\text{C}$ -Spektren bei 300 K weisen ein dieser Struktur entsprechendes Verhältnis der Signalintensitäten (5:3,8) der einzelnen Paare auf. Demnach wären die Signale höherer Intensität einem terminalen, endständigen 2-Butoxyrest, die niedriger Intensität einem verbrückenden 2-Butoxyrest zuzuschreiben. Allerdings ist der beobachtete Anteil an verbrückender Spezies etwas geringer als der erwartete.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

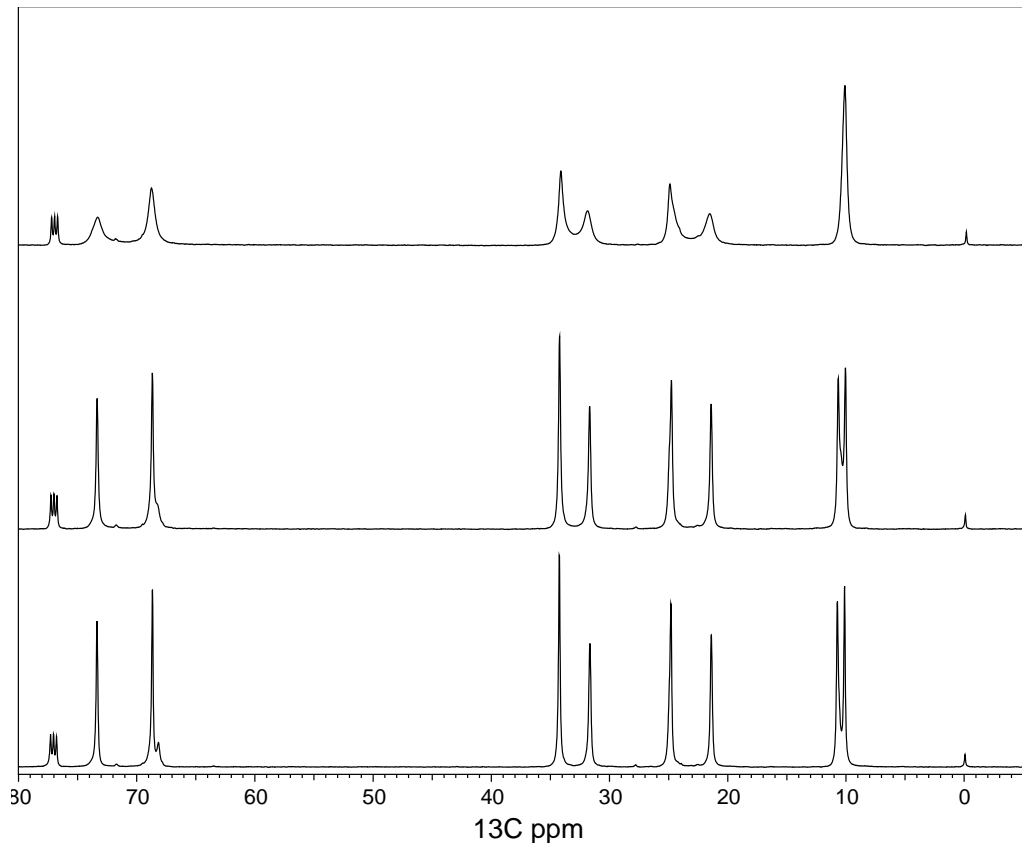
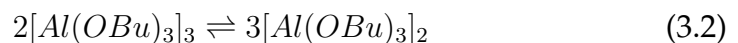


Abbildung 3.4.:  $^{13}\text{C}$ -Spektren (125,7 MHz) von  $\text{Al}(\textit{s}\text{-ButO})_3$  bei verschiedenen Temperaturen: 300 K, 310 K und 330 K (von unten nach oben).

Daraus ist zu folgern, daß das  $\text{Al}(\textit{s}\text{-ButO})_3$  bei 25°C im wesentlichen als Trimer vorliegt. Gleichzeitig ist aber davon auszugehen, daß eine an verbrückenden 2-Butoxyresten ärmere Spezies mit dem Trimer im Gleichgewicht steht. Hierfür kommt eine dimere Struktur in Frage. Man kann also folgende Gleichgewichtsreaktion formulieren:



In Übereinstimmung mit dieser These sieht man im  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum auch



### 3. Ergebnisse und Diskussion

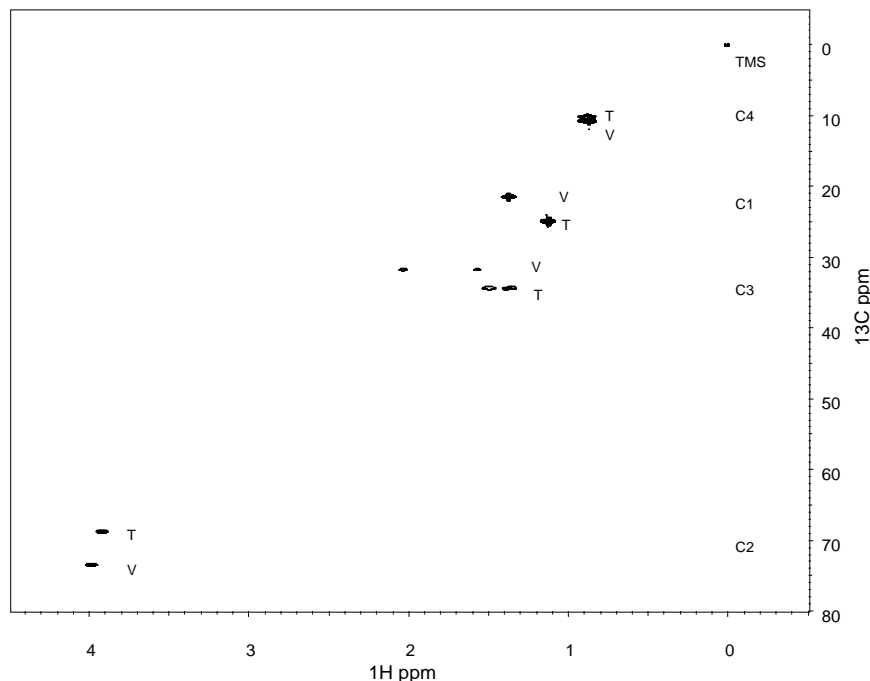


Abbildung 3.5.: <sup>13</sup>C-HMQC Spektrum des  $Al(s\text{-}ButO)_3$  bei 300K. Die Resonanzen der terminalen und verbrückenden 2-Butoxyreste sind mit T bzw. V. gekennzeichnet. Auffällig ist die weite Trennung der beiden Resonanzen der Wasserstoffatome des C-3 in der verbrückenden Form.

fünf- und vierfach koordiniertes Aluminium. Das Signal im <sup>27</sup>Al-Spektrum bei 0 ppm, d.h. die sechsfache Koordination ist wahrscheinlich auf teilhydrolysiertes  $Al(s\text{-}ButO)_3$  zurückzuführen. Eine Temperaturerhöhung bewirkt, daß sich in zunehmender Weise je zwei Trimere in drei Dimeren umwandeln. Dies läßt sich im <sup>27</sup>Al-Spektrum als Zunahme der vierfachen Koordination messen. Diese Beobachtung zeigt, daß die Ergebnisse von Kriz nur einen Ausschnitt aus den möglichen Strukturen des Aluminiumsekundärbutylats beschreiben.

Im Protonenspektrum, welches mit Hilfe eines *HMQC* -Spektrums (Abbildung 3.5, A.1) und eines *TOCSY* -Spektrums (Abbildung A.2) zuge-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Nr	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	Zuordnung
1	00.00	0.00	TMS
2	10.15	0.88	t-AB-C4
3	10.72	0.87	v-AB-C4
4	21.42	1.37	v-AB-C1
5	24.84	1.13	t-AB-C1
6	31.70	1.56	v-AB-C3-a
7	31.70	2.03	v-AB-C3-b
8	34.24	1.36	t-AB-C3-a
9	34.31	1.49	t-AB-C3-b
10	68.69	3.92	t-AB-C2
11	73.41	3.98	v-AB-C2

Tabelle 3.2.: Resonanzen und deren Zuordnung im HMQC des  $\text{Al}(^s\text{ButO})_3$ . Die Beschriftung der Zuordnung erfolgt gemäß: 't'='terminierend', 'v'='verbrückend', 'AB' = Aluminiumsekundärbutylat. Die Numerierung der Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 folgt der IUPAC Nomenklatur.

ordnet wurde, fällt auf, daß die beiden Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der 2-Butoxyreste im  $^1\text{H}$ -Spektrum unterschiedliche Resonanzlagen (a ,b) aufweisen. Während der Signalabstand für die verbrückende Position 0,5 ppm beträgt, beobachtet man für die terminale Position einen Abstand von 0,1 ppm. Dieser Abstand entspricht dem im freien 2-Butanol beobachteten. Die große Aufspaltung im verbrückenden Fall ist ein Hinweis auf eine massive Veränderung der lokalen Geometrie an der Methylgruppe im Vergleich zu der des freien 2-Butanols.

Aus den o.g. Beobachtungen läßt sich zusammenfassend folgern, daß  $\text{Al}(^s\text{ButO})_3$  bei Raumtemperatur im wesentlichen als dreikerniger Aluminiumkomplex vorliegt. Eine Temperaturerhöhung bewirkt, daß sich zunehmend ein zweikerniger Aluminiumkomplex bildet.

### 3.2.3. Lagerstabilität des Aluminiumsekundärbutylates

Da die Vorstufen der Keramik in einem industriellen Prozeß eingesetzt werden sollten, wurde auch die Lagerstabilität des  $Al(^sButO)_3$  untersucht. Es wurden dazu in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und vermessen. Aluminiumsekundärbutylat wurde nach dem Öffnen der vom Hersteller bezogenen Flasche im Kühlschrank bei 8°C gut verschlossen aufbewahrt.

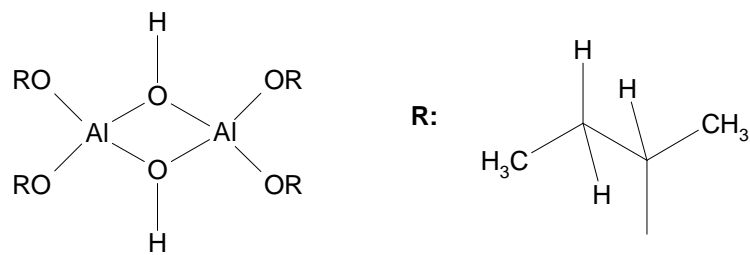


Abbildung 3.6.: Mögliche dimere Struktur von gealterten  $Al(^sButO)_3$ .

Im Vergleich zum  $^{13}C$ -Spektrum des frischen  $Al(^sButO)_3$  (Abbildung 3.4) erkennt man im  $^{13}C$ -Spektrum der gealterten Probe (Abbildung 3.7) vier zusätzliche Resonanzen bei 11,3 ppm, 24,3 ppm, 33,7 ppm und 69,5 ppm.

Gleichzeitig beobachtet man im  $^{27}Al$ -Spektrum (Abbildung 3.7) eine zusätzliche Resonanz bei 6 ppm, welche Aluminium der Koordinationszahl 6 zuzuordnen ist. Insgesamt ähnelt das  $^{27}Al$ -Spektrum dem des  $Al(^sButO)_3$  bei 330 K. Diese Änderungen sind wahrscheinlich auf eine langsame Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zurückzuführen.

Eine langsame Hydrolyse könnte somit zur Bildung einer dimeren Spezies führen. In einem solchen Molekül sind die verbrückenden Positio-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

nen durch Hydroxygruppen besetzt (Abbildung 3.6). Das bei dieser Reaktion frei werdende 2-Butanol beobachtet man als die o.g. zusätzlichen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen. Die beobachtete sechsfache Koordination des Aluminiums könnte von einer stabilen Zwischenstufe der Hydrolyse stammen. Dabei könnte es sich um eine tetramere Variante handeln.

Erste Anzeichen der Veränderungen konnten bereits zwei Wochen nach Öffnen einer frischen Flasche  $\text{Al}({}^s\text{ButO})_3$  beobachtet werden. Verwendet man eine solche gealterte Probe zur Synthese der Vorstufen, werden die NMR-Ergebnisse nicht mehr reproduzierbar. Je nach Alterungsgrad des eingesetzten  $\text{Al}({}^s\text{ButO})_3$  wurden unterschiedliche Reaktionsprodukte beobachtet.

Deswegen wurde bei der anschließenden Präparation der Proben für die NMR-Untersuchungen darauf geachtet, kein  $\text{Al}({}^s\text{ButO})_3$  zu verwenden, dessen Behälter länger als zwei Wochen geöffnet war.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

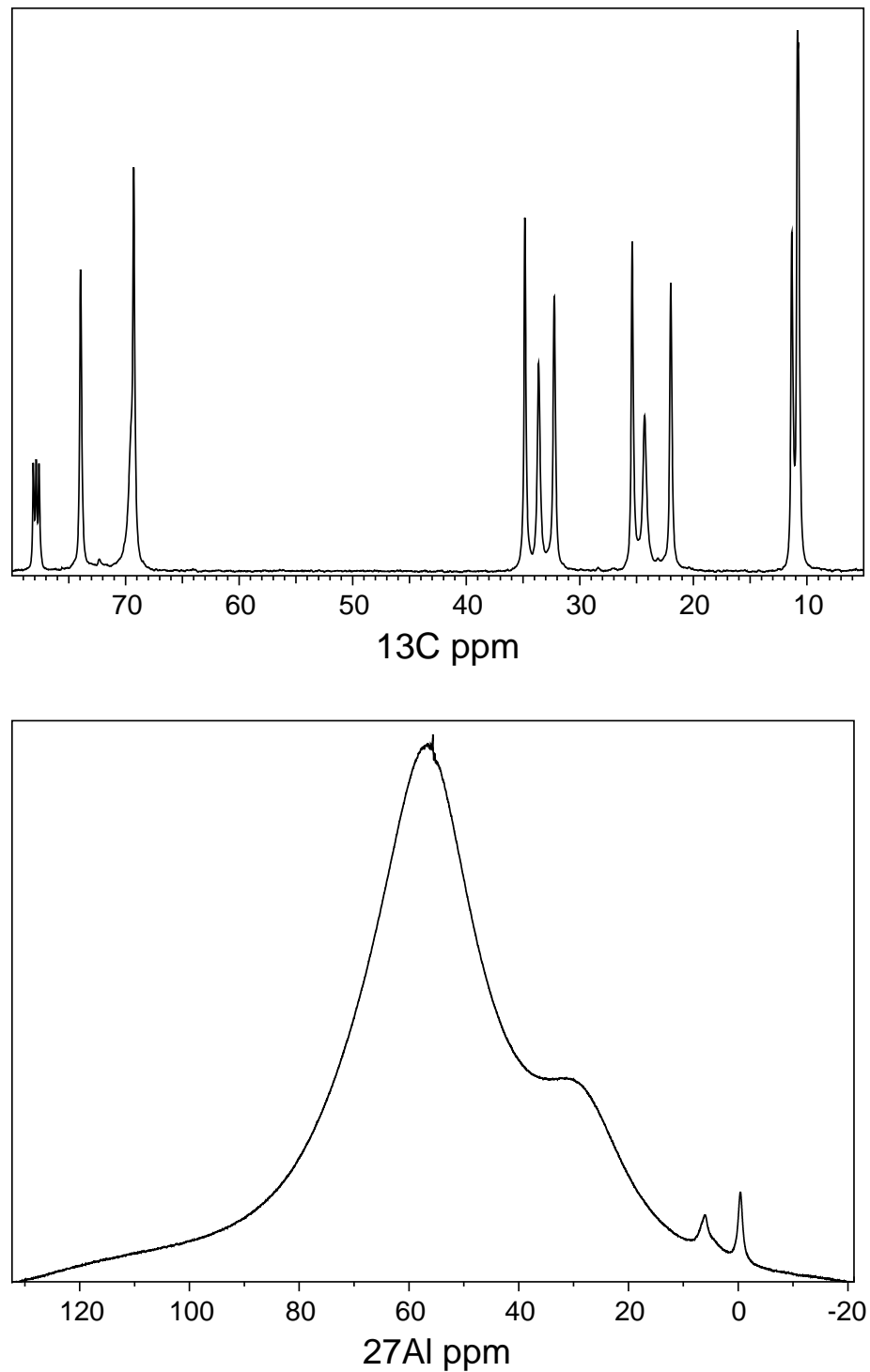


Abbildung 3.7.: Protonenentkoppeltes  $^{13}\text{C}$  und  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum von 6 Monate altem  $\text{Al}(\textit{s}But\textit{O})_3$  bei 300 K in 50% Chloroform. Bei 11,3 24,3, 33,7 und 69,5 ppm beobachtet man das durch die Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit frei gewordene 2-Butanol.

### 3.3. Charakterisierung der Zwischenprodukte

Bei der Untersuchung der Zwischenprodukte trat die Schwierigkeit auf, daß viele Aluminiumalkoholate nicht als einzelne unabhängige Moleküle vorliegen, sondern oftmals ein Gel bilden, welches ja auch im Rahmen des Gesamtprojektes gewünscht war.

Ein solches Gel zeichnet sich durch eine enge Vernetzung der einzelnen Moleküle aus, welche zu einer erhöhten Viskosität der Lösung und zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien führt. Diese Verbreiterung kann so stark werden, daß Resonanzen nicht mehr mit Hilfe der hochauflösenden NMR gemessen werden können.

#### 3.3.1. Das System $Al(^sButO)_3$ / iso-Propoxyethanol

**Probenbereitung** 24,63 g  $Al(^sButO)_3$  (0,1 Mol) wurden mit 10,4 g (0,1 Mol) *iPrOEtOH* unter Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden 1,3 g entnommen und in 1,3 g deuteriertem Chloroform gelöst und mit 0,2 ml Tetramethylsilan versetzt.

Die Verbindung  $Al(OPr)_3$  bildet in Lösung ein Tetramer [21, 28]. Es wurde untersucht, ob der vorliegende Ansatz auch ein solches Tetramer bildet, und an welchen Stellen die verschiedenen Reste im Komplex lokalisiert sind.

In einem solchen Tetramer sind nicht alle Positionen gleich, sondern es

### 3. Ergebnisse und Diskussion

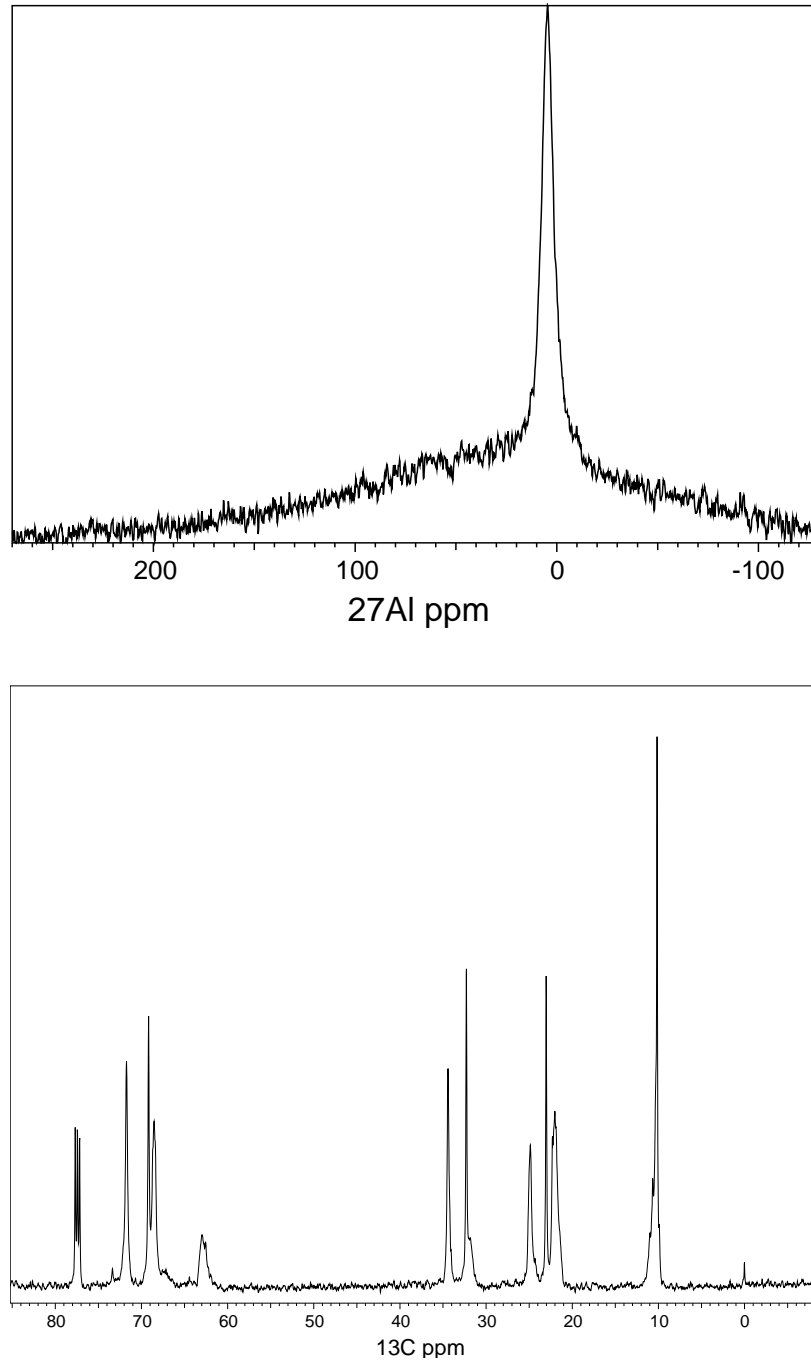


Abbildung 3.8.:  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des  $[\text{Al}(\text{O}Bu)_2(\text{i}PrEtO)_n]$ . Das  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum wird von Aluminium in sechsfacher Koordination bestimmt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

sind verbrückende und endständige Positionen zu unterscheiden. Diese könnten entweder statistisch mit 2-Butoxy- und iso-Propoxyethanol-Resten besetzt sein, oder aber eine wohlgeordnete Struktur aufweisen.

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 3.8) beobachtet man trotz der Änderung der Koordinationszahl der zentralen Aluminiumatome noch die Linien der endständigen 2-Butoxygruppen. Dies deutet darauf hin, daß die 2-Butoxygruppen immer noch die endständigen Positionen innehaben. Gleichzeitig beobachtet man auch freies 2-Butanol.

Zur weitergehenden Untersuchung wurden je ein *TOCSY* - und ein *HM-QC* -Spektrum (Abbildungen A.3 und A.5) aufgenommen. In Tabelle 3.3 ist die Zuordnung der entsprechenden Signale dargestellt.

Im *TOCSY* lassen sich sechs verschiedene Spinsysteme beobachten. Wie schon aus den  $^{13}\text{C}$ -Spektren vermutet wurde, gehört eines zu freiem 2-Butanol. Ein weiteres läßt sich 2-Butoxyresten an den terminierenden Positionen des Komplexes zuordnen. Das Signal bei 3,2 ppm stammt von der Hydroxylgruppe des 2-Butanols.

Die verbleibenden Signale stammen von gebundenen iso-Propoxyethanolresten. Dieser Schluß liegt nahe, da kein Spinsystem mit den Resonanzlagen des freien iso-Propoxyethanols übereinstimmt. Insbesondere die Signale der Protonen der Methylgruppen C-1 und C-2 sind im Vergleich zur freien Spezies stark verschoben. Man beobachtet dabei je drei verschiedene Signale für C-1 und C-2, in Tabelle 3.3 mit X,Y und Z gekennzeichnet, jedoch nur je ein Signal für C-3 und C-4.

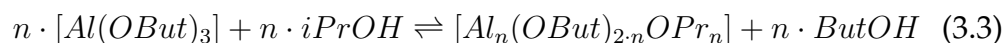


### 3. Ergebnisse und Diskussion

Nr	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	D [ $10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	Zuordnung
2-Butanol				
1	10,10	0,93	5,5	f-B-C4
2	23,13	1,16	4,0	f-B-C1
3	32,30	1,48	4,5	f-B-C3
4	69,22	3,70	4,8	f-B-C2
2-Butoxyrest				
6	10,28	0,86	1,8	t-B-C4
7	24,97	1,11	1,8	t-B-C1
8	34,50	1,34	2,0	t-B-C3-a
9	34,50	1,54	1,9	t-B-C3-b
10	66,60	3,93	1,8	t-B-C2
5	–	3,20	6,2	R-OH
iso-Propoxyethanolreste				
11	22,21	1,15	1,8	Pr-C4
12	66,64	3,59	1,5	Pr-C3
13	62,42	3,91	1,8	X-Pr-C1
14	71,80	3,47	—	X-Pr-C2
15	62,80	4,00	1,5	Y-Pr-C1
16	68,48	3,62	1,6	Y-Pr-C2
17	62,97	4,07	1,5	Z-Pr-C1
18	68,48	3,62	1,6	Z-Pr-C2

Tabelle 3.3.: Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale des  $[\text{Al}(\text{O}Bu)_{2n}(\text{iPrEtO})_n]$  aus den TOCSY und HMQC Spektren.

Die Umsetzung könnte gemäß Gleichung 3.3 stattfinden.



Die Bestimmung des Faktors  $n$  in Gleichung 3.3 erweist sich als schwierig. Gesucht ist im einfachsten Fall eine Struktur, die doppelt so viele endständige Positionen wie verbrückende Positionen aufweist. Desweiteren sollten sich in ihr die verbrückenden Positionen unterscheiden und Aluminium der Koordinationszahlen 6 und 4 vorkommen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

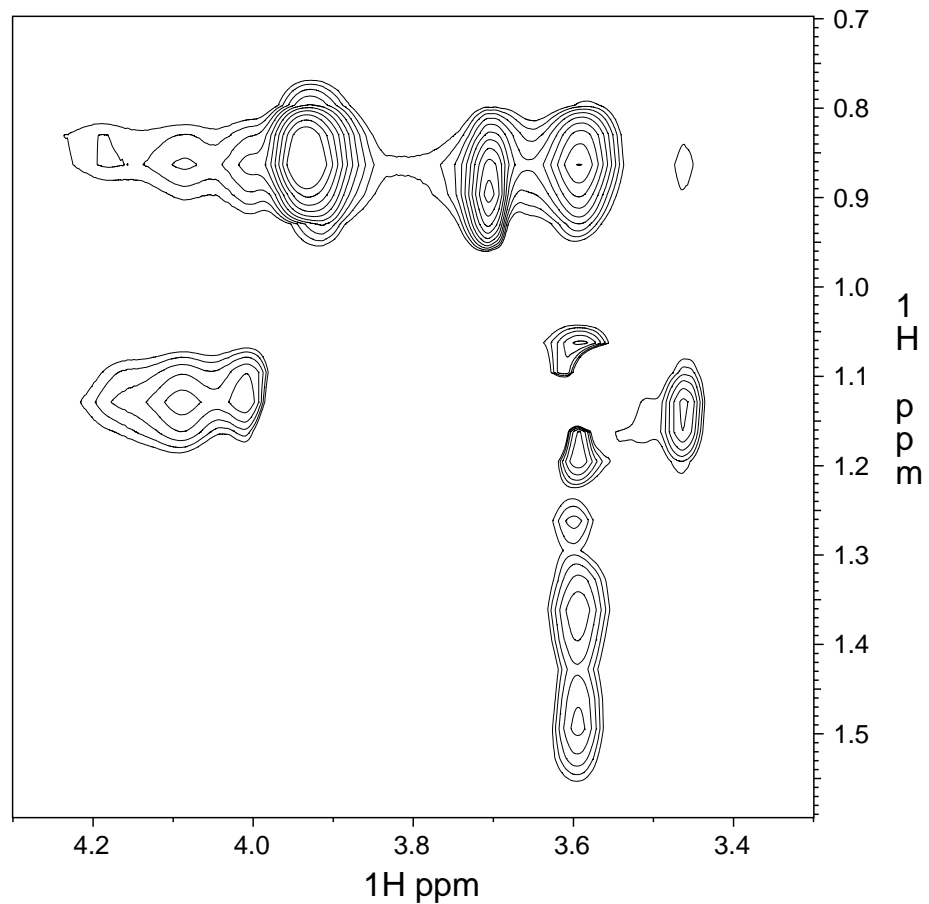


Abbildung 3.9.: Ausschnitt aus dem ROESY-Spektrum des  $[Al(OBu)_2(iPrEtO)]_1$ . Dargestellt sind nur negative Signale.

Das erste Kriterium erfüllt sowohl ein zweikerniger Komplex als auch ein dreikerniger, zyklischer Komplex. Im Dimer sind die verbrückenden Positionen gleich, im zyklischen Tetramer jedoch nicht. Allerdings sind in einem solchen dreikernigen Komplex alle Aluminiumzentren vierfach koordiniert.

Möglich ist jedoch auch eine Anordnung, in der 2-Butanolreste an den terminierenden Stellen sitzen, die iso-Propoxyethanolreste jedoch alle Positionen statistisch besetzen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Aus dem  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum (Abbildung 3.8 oben) geht jedoch hervor, daß die Aluminiumzentren mit sechsfacher Koordination die Struktur bestimmen. Das  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum deutet auf die Existenz einer weiteren, wahrscheinlich polymeren Struktur hin. Unter der Resonanz des sechsfach koordinierten Aluminiums beobachtet man eine weitere, breite (ca.  $10000\text{Hz}$ ) Resonanz mit einem Maximum bei 50 ppm. Dies weist auf eine tetramere Struktur ähnlich der des  $[\text{Al}(\text{iPrEtO})_3]_4$  hin.

Im ROESY-Spektrum (Abbildung 3.9) kann man ein intensives, negatives Signal zwischen Pr-C3 (3,59 ppm) und t-B-C4 (0,86 ppm) beobachten. Daraus folgt, daß diese beide Protonen einen Abstand kleiner 5 Å einnehmen. Eine solche Entfernung ist gegeben, wenn 2-Butanolreste, wie oben gezeigt, die terminalen Positionen und iso-Propoxyethanolreste die verbrückenden Positionen im Komplex besetzen. Die restlichen negativen Signale im ROESY-Spektrum lassen sich auf eine Wechselwirkung über den Raum innerhalb der verschiedenen Liganden zurückführen.

Messungen der Diffusionskonstanten, deren Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.3 dargestellt, liefern einen klaren Hinweis darauf, daß in der Probe mindestens zwei isolierte Moleküle vorliegen. Zum einen 2-Butanol mit einer Diffusionskonstanten von etwa  $5,5 \cdot 10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ , zum anderen betragen die Diffusionskonstanten aller anderen beobachteten Kerne etwa  $1,8 \cdot 10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Dies deutet darauf hin, daß die in Tabelle 3.3 mit X, Y und Z bezeichneten iso-Propoxyethanolreste sowie die terminierenden 2-Butanolreste Teile eines größeren Verbandes sind. Möglich ist jedoch auch, daß es sich dabei um verschiedene Komplexe ähnlicher Größe und Zusammensetzung handelt, obwohl dies wegen der kleinen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Streuung der Diffusionswerte unwahrscheinlich ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß  $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$  in Lösung ein äußerst komplexes System darstellt. Ein Strukturelement stellt das zwei Aluminiumzentren verknüpfende iso-Propoxyethanol dar. Der Komplex wird durch 2-Butoxyreste nach außen abgeschlossen. Im Zentrum stehen sechsfach und wohl auch vierfach koordinierte Aluminiumatome. Gemeinsam bilden sie wahrscheinlich eine supramolekulare Komponente der Zusammensetzung  $[Al(OR)_{3-q}(OR')_q]_n$ . Das bei der Umsetzung frei werdende 2-Butanol läßt sich anhand seiner chemischen Verschiebung sowie der Diffusionskonstanten nachweisen.

#### **3.3.2. Das System Aluminiumsekundärbutylat, i-Propoxyethanol, Propionsäure und Tetraethoxysilan**

In der Synthese des Endproduktes (siehe den folgenden Abschnitt) wird die Mischung aus Aluminiumsekundärbutylat, iso-Propoxyethanol, Propionsäure und Tetraethoxysilan mit einer wässrigen Aluminiumnitrat Lösung hydrolysiert. Es wurde die Rolle des Wassers und des Aluminiumsalzes bei dieser Umsetzung untersucht. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Mischung der genannten Komponenten ohne Hydrolyse hergestellt (Probe A) und vermessen. Anschließend wurde eine weitere Probe dargestellt, mit reinem Wasser hydrolysiert (Probe B) und untersucht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Probenbereitung A** 0,1 Mol (24,63 g)  $Al(^sBuO)_3$  wurden mit 0,1 Mol (10,4 g)  $iPrOEtOH$  unter Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden 0,5 Mol (37,04 g) Propionsäure langsam hinzugegossen. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wurden 0,3 Mol (6,25 g) Tetraethoxysilan hinzugegeben. 1,3 g der Probe wurden in 1,3 g deuteriertem Chloroform aufgenommen und mit 0,2 ml Tetramethylsilan versetzt.

**Probenbereitung B** Probe B wurde analog zur Probe A hergestellt. Jedoch wurde vor der Aufnahme in Chloroform mit 0,106 Mol (1,9 g) Wasser hydrolysiert.

In den TOCSY Spektren von Probe A und B (Abbildung A.6) erkennt man die in Tabelle 3.4 gezeigten vier Spinsysteme. Es fällt auf, daß sich durch die Zugabe von Wasser das TOCSY Spektrum nicht ändert. Insbesondere ist, wie auch im  $^{29}Si$ -Spektrum zu sehen, keine Hydrolyse des Tetraethoxysilans eingetreten. Bei einer solchen Hydrolyse wäre mit dem Auftreten von mindestens einem zusätzlichen Spinsystem, dem des freiwerdenden Ethanol, zu rechnen.

Die im Zwischenprodukt  $[Al(OBu)_2n(iPrEtO)_n]$  beobachteten breiten Protonenresonanzen, die einer polymere Form zugeordnet wurden, lassen sich nicht mehr beobachten, d.h. diese Komponente hat sich komplett aufgelöst. Auch die mit Y-Pr bezeichneten Signale aus dem vorherigen Abschnitt sind verschwunden, und es sind keine neuen Signale zu beobachten.

Alle gebundenen 2-Butoxyreste sind aus dem Molekül verdrängt wor-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Nr	Probe A		Probe B	Zuordnung
	$^{13}\text{C}$ [ppm]	$^1\text{H}$ [ppm]	$^1\text{H}$ [ppm]	
1	10,12	0,91	0,92	f-B-C4
2	22,47	1,17	1,17	f-B-C1
3	31,88	1,45	1,45	f-B-C3-a
4	31,88	1,53	1,53	f-B-C3-b
5	69,60	3,74	3,75	f-B-C2
6	22,10	1,17	1,18	X-Pr-C4
7	72,44	3,65	3,66	X-Pr-C3
8	9,37	1,11	1,13	P-C4
9	30,44	2,31	2,34	P-C3
9a	28,02	2,33		P-C3
10	69,46	3,56	3,56	X-Pr-C2
11	61,81	3,73	3,73	X-Pr-C1
12	18,27	1,24	1,24	T-C1
13	59,39	3,85	3,86	T-C2

Tabelle 3.4.: Zuordnung der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Signale aus den TOCSY und HMQC Spektren von Probe A und B. *f-B*: freies 2-Butanol, *X-Pr*: iso-Propoxyethanolrest an Al gebunden, *P*: Propionsäurerest, *T*: Tetraethoxysilan

den und liegen als freies 2-Butanol in Lösung vor. Das  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum (Abbildung A.7, unten) deutet nach Kriz [22] auf eine tetramere Struktur.

Etwa zwei Fünftel der zugefügten Propionsäure dienen im vorliegenden Fall als Lösungsmittel, während die restlichen drei Fünftel der Propionsäure an Aluminiumzentren koordiniert werden. Dabei lassen sich vier verschiedene Carbonylgruppen bei 184, 183, 182,6 und 181,9 ppm unterscheiden.

Die Zugabe von 1 Moläquivalent Wasser bewirkt eine fast vollständige Freisetzung der gebundenen Propionsäure, zu erkennen am einem deutlichen Intensitätsverlust der Linien im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 3.11) bei 184, 183, 182,6 und 181,9 ppm im Vergleich zur Carbonylresonanz der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

freien Säure bei 178,5 ppm. Es wird also offensichtlich zunächst die Aluminiumkomponente bei der Hydrolyse mit Aluminiumsalzfreien Wasser hydrolysiert. Tetraethoxysilan liegt auch weiterhin in seiner ursprünglichen Form vor, und nimmt nicht am molekularen Geschehen an den Aluminiumzentren teil. Dafür spricht auch das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum, welches dem des Tetraethoxysilans entspricht.

Bemerkenswert ist auch, daß das noch im vorherigen Reaktionsschritt beobachtete Signal der Hydroxylgruppe des freien 2-Butanols bei 3,2 ppm vollständig verschwunden ist. Demzufolge könnte 2-Butanol im Zuge der Reaktion deprotoniert worden sein. Eine wahrscheinlichere Erklärung ist jedoch eine Verbreiterung der Linie durch Ausbilden einer starken Wasserstoffbrückenbindung, etwa zur freien Propionsäure.

Im  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum (Abbildung A.7, unten) von Probe B beobachtet man ein starkes Signal bei 1,5 und ein schwächeres Signal bei -7 ppm. Aufgrund der chemischen Verschiebung dieser beiden Signale ist anzunehmen, daß es sich dabei um zwei Aluminiumzentren mit Koordinationszahl 6 handelt, die sich jedoch in der Art ihrer Liganden unterscheiden. Daneben wird noch eine breite Linie bei 60 ppm beobachtet. Diese Linie könnte von vierfach koordinierten Aluminium stammen, allerdings entspricht sie in Intensität und Form weitgehend dem Signal einer reinen Lösungsmittelprobe. Daher ist davon auszugehen, daß es sich bei der beobachteten Resonanz im wesentlichen um ein Signal aus dem Probenkopf handelt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

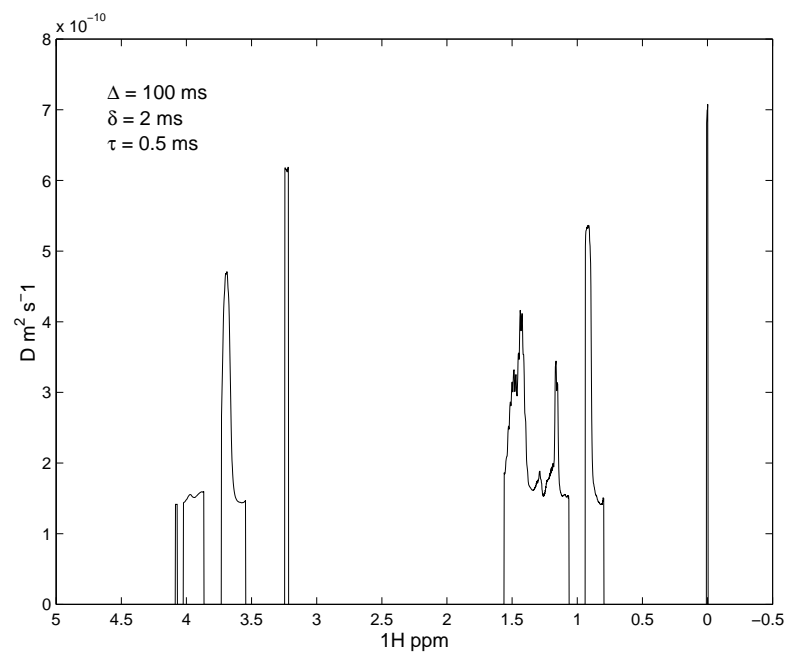
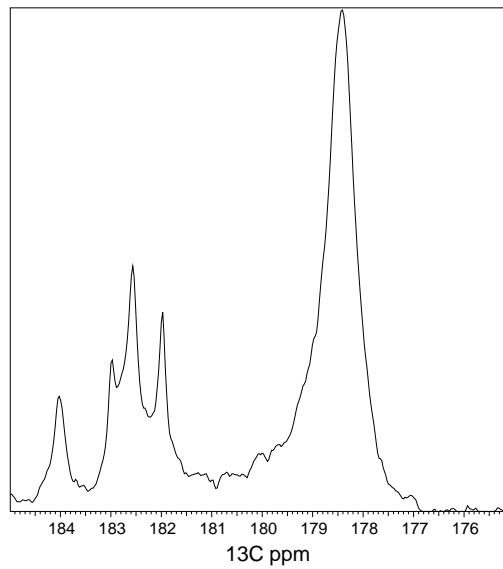


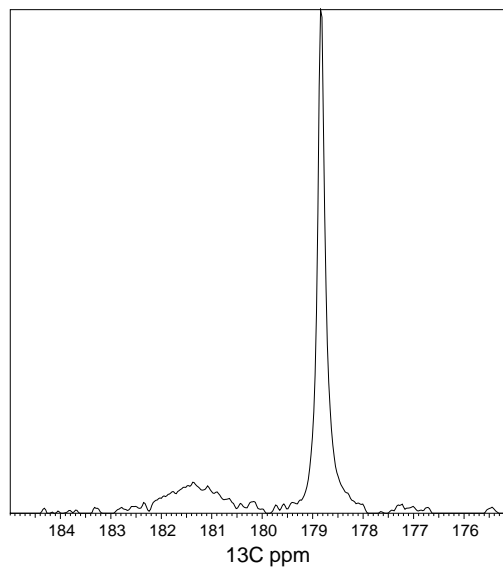
Abbildung 3.10.:  $^1\text{H}$ -Diffusions-Spektrum des  $[\text{Al}(\text{OBu})_{2n}(\text{iPrEtO})_n]$ .



### 3. Ergebnisse und Diskussion



(a) Unhydrolysiert



(b) Hydrolysiert

Abbildung 3.11.: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der unhydrolysierten Probe A (oben) und der hydrolysierten Probe B (unten). Durch Hydrolyse reduziert sich die Anzahl der Resonanzen der Carbonylgruppen von mindestens fünf (Probe A) auf eine in Probe B. Die in Probe A an Aluminiumzentren koordinierte Propionsäure wird in diesem Schritt freigesetzt.

### 3.4. Charakterisierung des Endproduktes

**Probenbereitung** Zu 25,65 g (0,104 Mol)  $Al(^sButO)_3$  wurden unter Rühren 10,83 g (0,104 Mol) iso-Propoxyethanol hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wurden 38,52 g (0,520 Mol) Propionsäure hinzugegeben. 1,83 g (0,03 Mol) Tetraethoxysilan wurden nach dem Abkühlen zugefügt. In 1,98 g (0,11 Mol) Wasser wurden 3,5 g (0,009 Mol) Aluminiumnitrat gelöst und dem Ansatz nach dem Abkühlen zugesetzt.

Im TOCSY -Spektrum (Abbildung A.11) der Probe beobachtet man sieben verschiedene Spinsysteme, welche sich folgenden Resten zuordnen lassen: Freies 2-Butanol (f-B), gebundenes Tetraethoxysilan (T), Ethanol (Et-OH), freies und gebundenes iso-Propoxyethanol (Pr, X-Pr) sowie koordinierte Propionsäure (P).

Im  $^{27}Al$ -Spektrum (Abbildung 3.12) des Systems erkennt man zwei Resonanzen mit einer Breite von etwa 4000 Hz bei 1 ppm und bei 54 ppm. Dies deutet auf Aluminium der KZ 6 und 4 hin, wobei die KZ 6 deutlich überwiegt. Die Linie bei 1 ppm besitzt eine Schulter bei etwa 4 ppm, was auf verschiedene Konfigurationen des sechsfach koordinierten Aluminiums hinweist. Die für sechsfache Koordination ungewöhnlich breite Linie im  $^{27}Al$ -Spektrum ist ein Hinweis auf eine extrem verzerrte Koordinationsgeometrie an diesen Zentren.

In  $^{27}Al - MAS$  NMR-Messungen des getrockneten Gels wird eine solche vierfache Koordination jedoch nicht beobachtet [6]. Während der Gel-trocknung müssen sich alle vierfach koordinierten Zentren in solche mit sechsfacher Koordination umgewandelt haben. Propionsäure, die den

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Nr	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	D [ $10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	Zuordnung
1	10,13	0,91	7,9	f-B-C4
2	22,50	1,18		f-B-C1
3	31,88	1,45	8,3	f-B-C3-a
4	31,88	1,53	8,3	f-B-C3-b
5	69,73	3,75	8,4	f-B-C2
6	59,48	3,85	6,9	T-C1
7	18,30	1,24	6,9	T-C2
8	58,06	3,72	7,9	Et-OH-C1
9	17,81	1,21	8,0	Et-OH-C2
10	27,60	2,33	5,5	P-C2
11	9,13	1,13	5,7	P-C3
12	—	6,9	6,5	P-COOH
13	72,51	3,66	8,0	Pr-C3
14	22,08	1,17	7,8	Pr-C4
15	69,81	3,76	7,4	X-Pr-C3
16	22,08	1,17	6,9	X-Pr-C4
17	61,88	3,73	7,3	X-Pr-C1
18	69,52	3,56	7,5	X-Pr-C2

Tabelle 3.5.: Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale des Endproduktes und die gemessenen Diffusionskonstanten. *f-B*: freies 2-Butanol, *X-Pr*: iso-Propoxyethanolrest an Al gebunden, *P*: Propionsäurerest, *T*: Tetraethoxysilan, *Et*: Ethylrest

höchsten Siedepunkt im vorliegenden System besitzt, wird sich während des Trockenvorgangs im Gel anreichern. Daher ist zu vermuten, daß die sechsfache Koordinationssphäre der Aluminiums aus Propionsäure gebildet wird.

Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum (Abbildung A.8) zeigt deutlich die Hydrolyse des Tetraethoxysilans. Die einzelne Resonanz des TEOS bei 82,5 ppm ist weitgehend zugunsten von zahlreichen Resonanzen zwischen -78 und 92 ppm verschwunden. Es könnte sich dabei nach [5] sowohl um von Silizium als auch von Aluminium umgebene  $\text{SiO}_4$ -Gruppen handeln.

Daneben läßt sich auch noch unhydrolysiertes Tetraethoxysilan nach-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

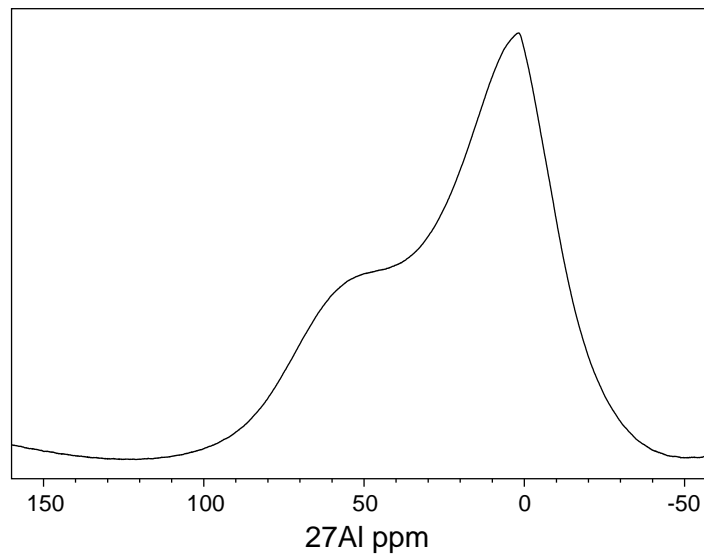


Abbildung 3.12.:  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum des Endproduktes bei 300 K in 50%  $\text{CDCl}_3$

weisen (Die Signale 6 und 7 in Tabelle 3.5). Im Gegensatz zur Aluminiumnitratfreien Hydrolyse (siehe vorhergehenden Abschnitt) ändert sich die Konfiguration der Carbonylgruppen der Propionsäure durch die Hydrolyse nicht. Offensichtlich werden durch die Hydrolyse nur die 2-Butanolreste aus dem Komplex verdrängt. Die frei werdenden Positionen werden durch Propionsäure besetzt.

Bei dem bisher noch nicht beobachteten AB-Spinsystem (die Signale 13 und 14 in Tabelle 3.5) handelt sich um freigesetztes iso-Propoxyethanol. Die Signale des C-1 und C-2 bei 3,7 und 3,5 ppm dieser Verbindung werden durch andere Signale überlagert. Bei 7,2 ppm beobachtet man im  $^1\text{H}$ -Spektrum die Resonanz des Säureprotons der Carbonsäure.

Somit läuft die Hydrolyse ohne zusätzliche Gabe von Aluminium nach einem gänzlich anderen Muster. Während bei der Hydrolyse mit reinem Wasser Propionsäure aus dem Komplex freigesetzt wird und Wasser mit

### 3. Ergebnisse und Diskussion

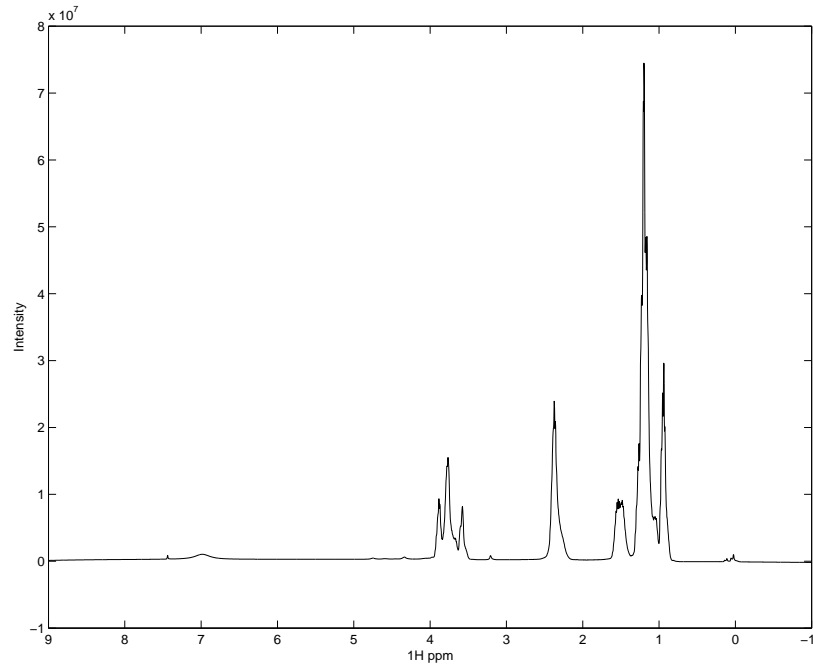
der Aluminiumkomponente reagiert, wird in der vorliegenden Probe sowohl Tetraethoxysilan als auch der Aluminiumkomplex hydrolysiert. Ersteres erkennt man am freigesetzten Ethanol, letzteres am freigesetzten iso-Propoxyethanol.

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen, dargestellt in Abbildung 3.13, zeigen, daß in Lösung freies 2-Butanol ( $D=8,2 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ) und freies iso-Propoxyethanol ( $D=7,9 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ) vorhanden sind. Die restlichen Komponenten weisen mit Ausnahme der Propionsäure eine Diffusionskonstante von etwa  $7,0 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$  auf. Für Propionsäure wird eine Diffusionskonstante von  $6,0 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$  beobachtet. Insgesamt sind jedoch alle Diffusionskonstanten ähnlich.

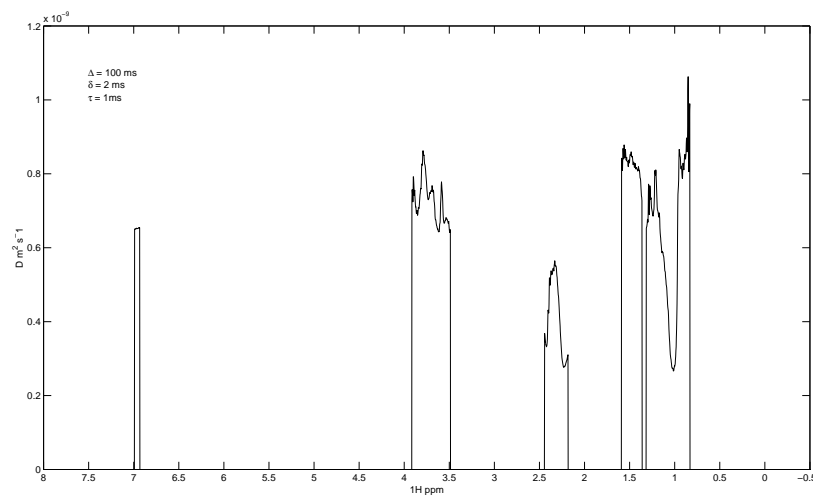
Im  $[Al(OBu)_2(iPrEtO)_n]$  unterschieden sich die Diffusionskonstanten um einen Faktor von zwei, hier nur um etwa 30 Prozent. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß sich ein raumausfüllendes Netzwerk, stabilisiert durch nichtkovalente Wechselwirkungen, gebildet hat.

In einer möglichen supramolekularen Struktur (Abbildung 3.14) werden die Silizium- und Aluminiumkomponenten getrennt vorliegen. Diese beiden Elemente werden durch Propionsäureeinheiten über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. In den sich dabei bildenden Lücken können 2-Butanol und iso-Propoxyethanol eingebaut werden. Ein solches Modell erklärt sowohl die insgesamt homogene Verteilung der Diffusionskonstanten als auch die etwas schnellere Diffusion von iso-Propoxyethanol und 2-Butanol. Neben dem oktaedrisch von Propionsäure umgebenen Aluminium liegt auch noch ein Teil tetraedrisch koordiniert vor.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



(a) Protonen



(b) Diffusion

Abbildung 3.13.: Protonen- und Diffusionsspektrum der Vorstufe Mullitischer Keramiken.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

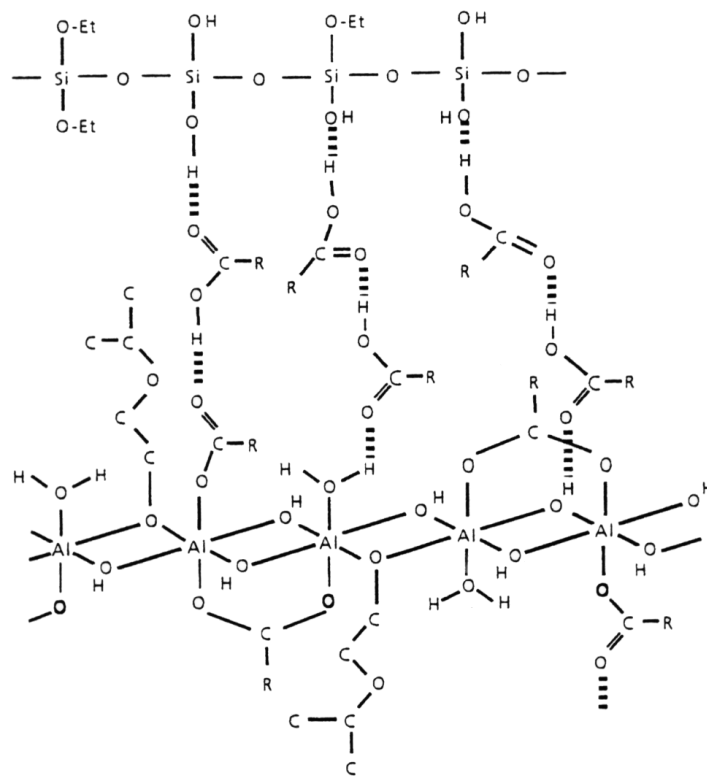


Abbildung 3.14.: Strukturmodell der supramolekularen Vorstufe einer multilayered Keramik nach [6].

## 4. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die strukturellen Eigenschaften einer flüssigen Vorstufe einer Mullitkeramik mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die fertige Keramik soll später im Triebwerksbau in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt werden.

Dazu wurden NMR-Messungen an den Kernen  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{27}Al$  und  $^{29}Si$  durchgeführt. Als Experimente kamen dabei sowohl eindimensionale als auch zweidimensionale Methoden der NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Zur Bildung von Strukturhypothesen wurden verschiedene Modellsysteme im Rechner simuliert.

Eine besondere Herausforderung bei der Messung und Interpretation der Spektren stellte die hohe Viskosität der verwendeten Proben dar. Diese hohe Viskosität der Proben führte zu einer starken Verbreiterung der Resonanzlinien in den NMR-Spektren und zu den gezeigten Schwierigkeiten bei den Diffusionsmessungen.

Die in der Literatur beschriebene strukturelle Vielfalt der Aluminiumal-



#### 4. Zusammenfassung

koholate konnte nicht nur, wie in der Literatur bekannt, mit Hilfe von Aluminiumspektren, sondern auch über Protonen- und Kohlenstoffspektren nachgewiesen und beschrieben werden. Insbesondere konnten Struktureinheiten jenseits der bekannten dimeren, trimeren und tertameren Strukturen der Aluminiumkoholate beschrieben werden.

Das trimere Aluminiumsekundärbutylat steht mit einer dimeren Form im Gleichgewicht. Durch Temperaturerhöhung wird dieses Gleichgewicht in Richtung der dimeren Form verschoben.

Im Falle der Verbindung  $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$  konnte die direkte Nachbarschaft der 2-Butanol und iso-Propoxyethanolreste im Komplex über Signale im ROESY-Spektrum aufgezeigt werden.

Es konnte eine sehr exakte und reproduzierbare Methode zur Bestimmung von Diffusionskonstanten in viskosen, gelartigen Lösungen mittels NMR-Messungen gefunden und erfolgreich auf die zu beobachtenden Systeme adaptiert und verwendet werden.

Nur mit Hilfe dieser Methode war es möglich, den supramolekularen Charakter der Vorstufen einer Mullit-Keramik nachzuweisen. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß das vorgestellte System eine hochgeordnete Struktur aufweist, und daß die einzelnen molekularen Einheiten über nicht kovalente Wechselwirkungen miteinander verbunden sind.

# A. Spektren und Strukturen

In diesem Anhang werden die im Hauptteil der Arbeit beschriebenen Spektren gezeigt. Die gezeigten Spektren wurden bei 300 K in 50% Chloroform an einem Bruker DMX-500 Spektrometer aufgenommen.

Die Strukturenabbildungen wurden mit den Programmen "Molscript" [27] und "Raster3D" [29, 30] auf einem handelsüblichen PC unter dem Betriebssystem Linux erzeugt.

## A.1. Spektren

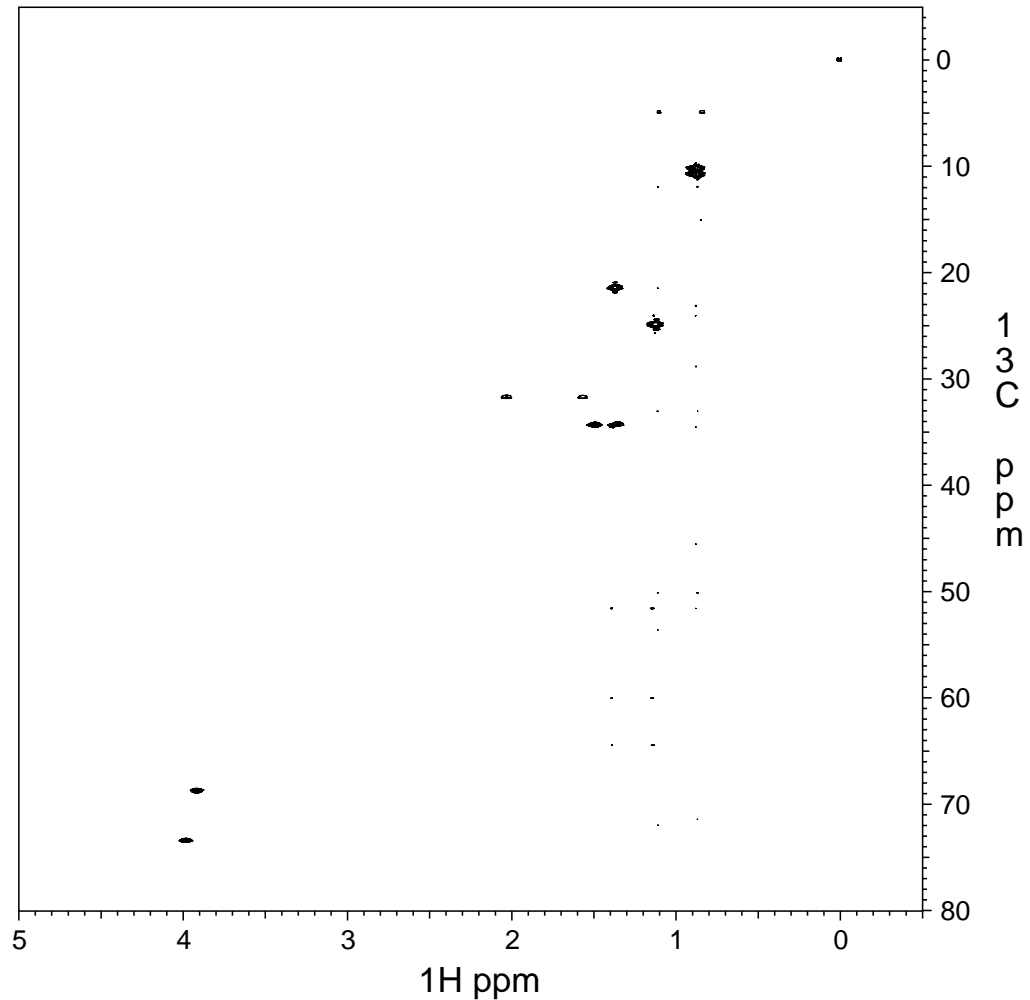


Abbildung A.1.:  $^{13}\text{C}$ -HMQC des trimeren Aluminiumsekundärbutylates. Man erkennt entlang der  $^{13}\text{C}$ -Achse die Resonanzen der verbrückenden 2-Butanolreste bei 10,2, 21,5, 31,5 und 73 ppm, die Resonanzen des terminierenden Restes bei 10,0, 24,5, 34,0 und 69,4 ppm. In der Protonendimension beobachtet man die beiden Protonen des C-3 des verbrückenden Restes bei 1,56 und 2,03 ppm. Diese beiden Resonanzen sind charakteristisch für 2-Butanolreste in einer solchen zwei Aluminiumzentren verbrückenden Situation.

## Aluminiumsekundärbutylat

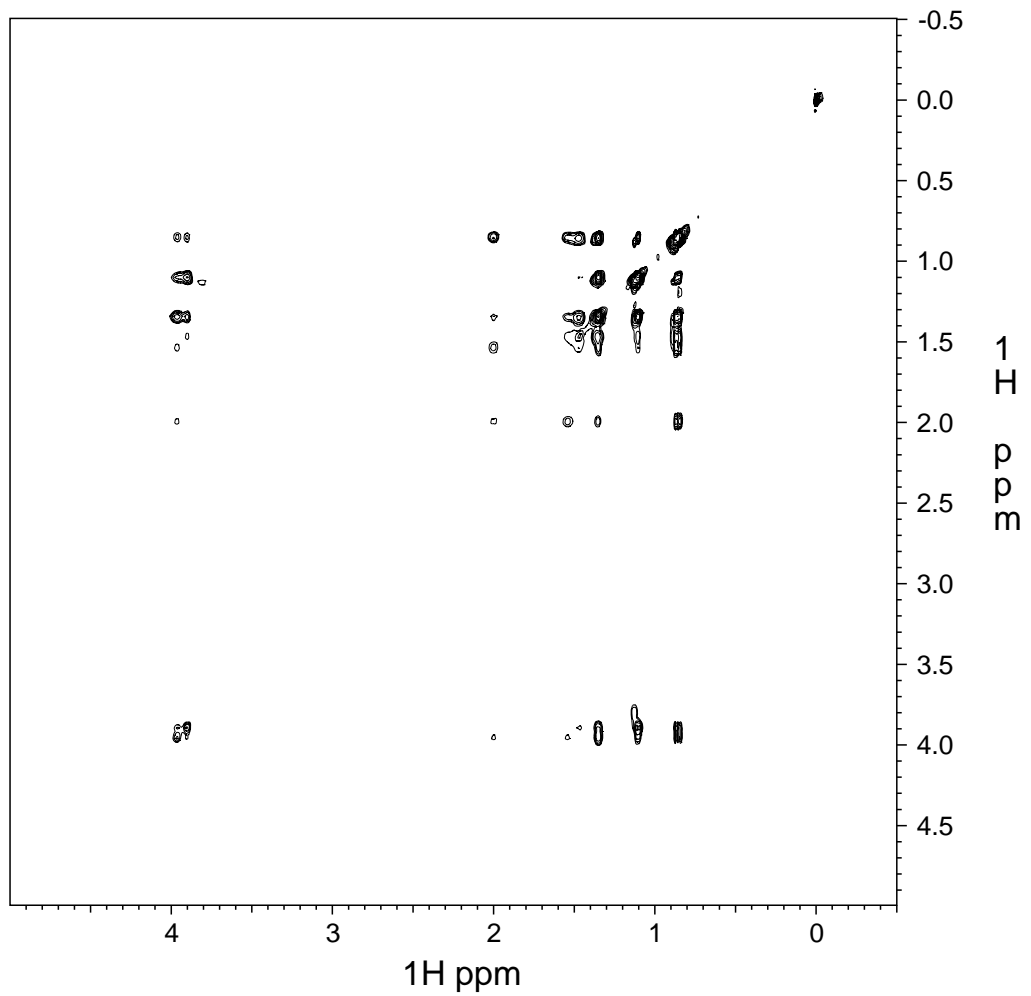


Abbildung A.2.: TOCSY des Aluminiumsekundärbutylates, aufgenommen mit einer Mischzeit 100 ms. Auch im TOCSY lassen sich die verbrückenden und terminierenden Gruppen als zwei Spinsysteme unterscheiden.

Aluminiumsekundärbutylat und iso-Propoxyethanol

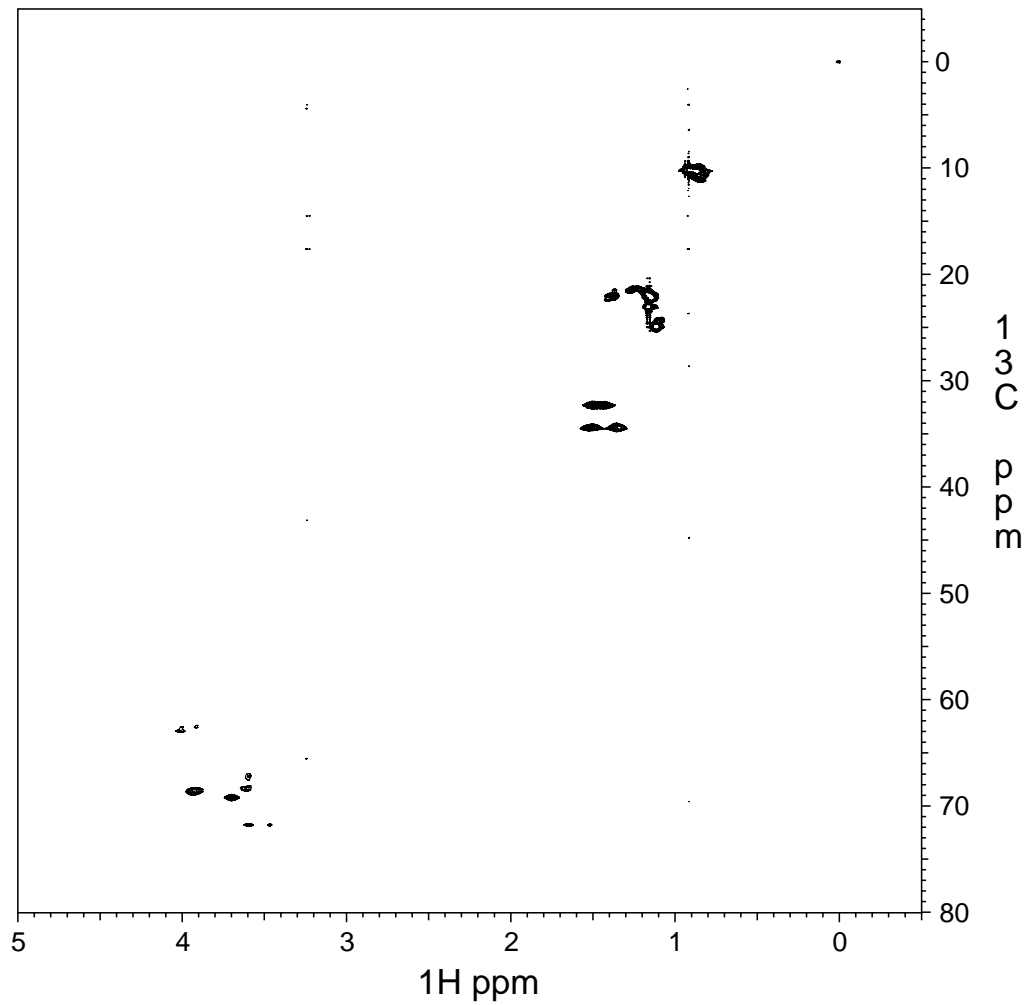


Abbildung A.3.: <sup>13</sup>C-HMQC des  $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$ . Im Vergleich zu dem HMQC -Spektrum des  $Al(^sButO)_3$  fällt unter anderem auf, daß die Protonensignale bei 1,56 und 2,03 ppm bei 1,5 ppm annähernd zusammenfallen - es liegen keine verbrückenden 2-Butanolreste vor. Zur detaillierte Zuordnung siehe Tabelle 3.3.

## Zwischenprodukte

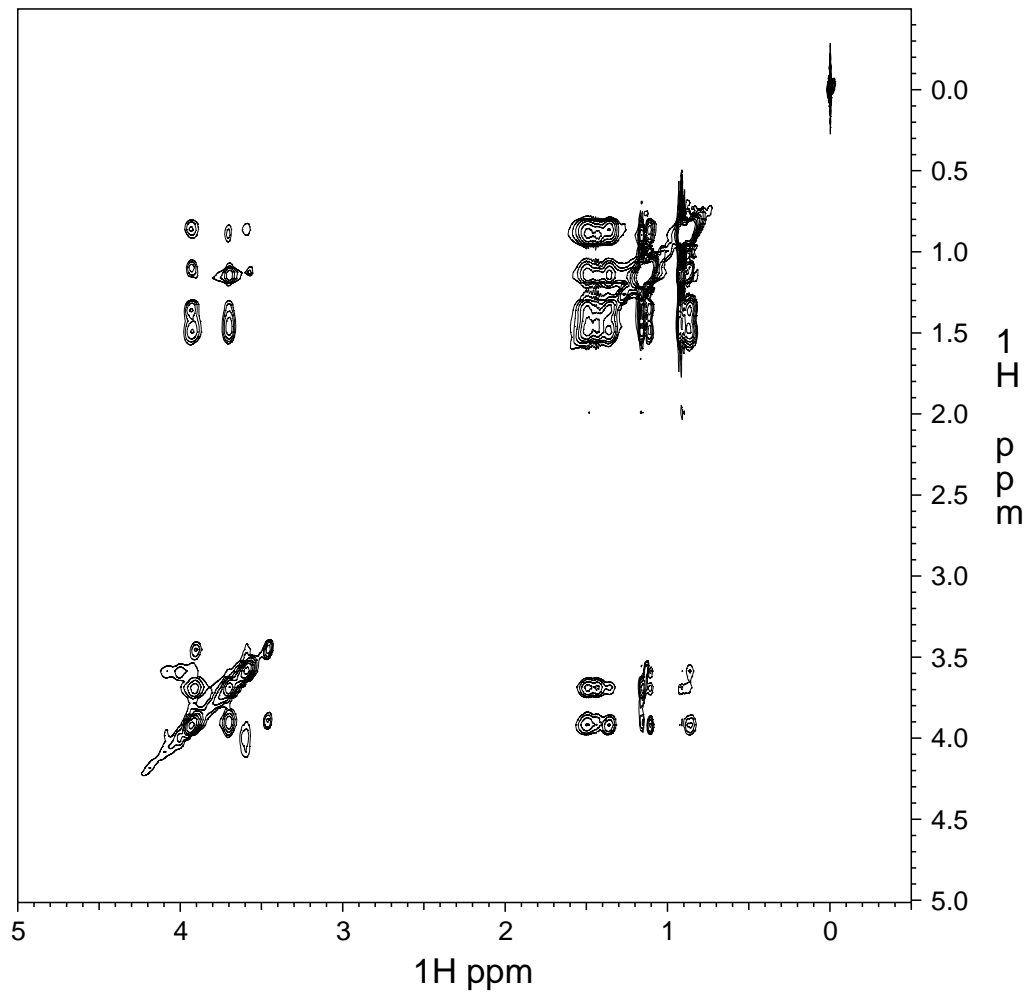


Abbildung A.4.: Mit einer Mischzeit von 800 ms aufgenommenes ROESY-Spektrum des  $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$ . Das starke negative Signal zwischen Pr-C3 (3,59 ppm) und t-B-C4 (0,86 ppm) zeigt die räumliche Nähe der iso-Propoxyethoxygruppe und des terminierenden 2-Butanolrests. Die restlichen negativen Signale des ROESY-Spektrums lassen sich auf eine Wechselwirkung über den Raum innerhalb der verschiedenen Liganden zurückführen.

## Zwischenprodukte

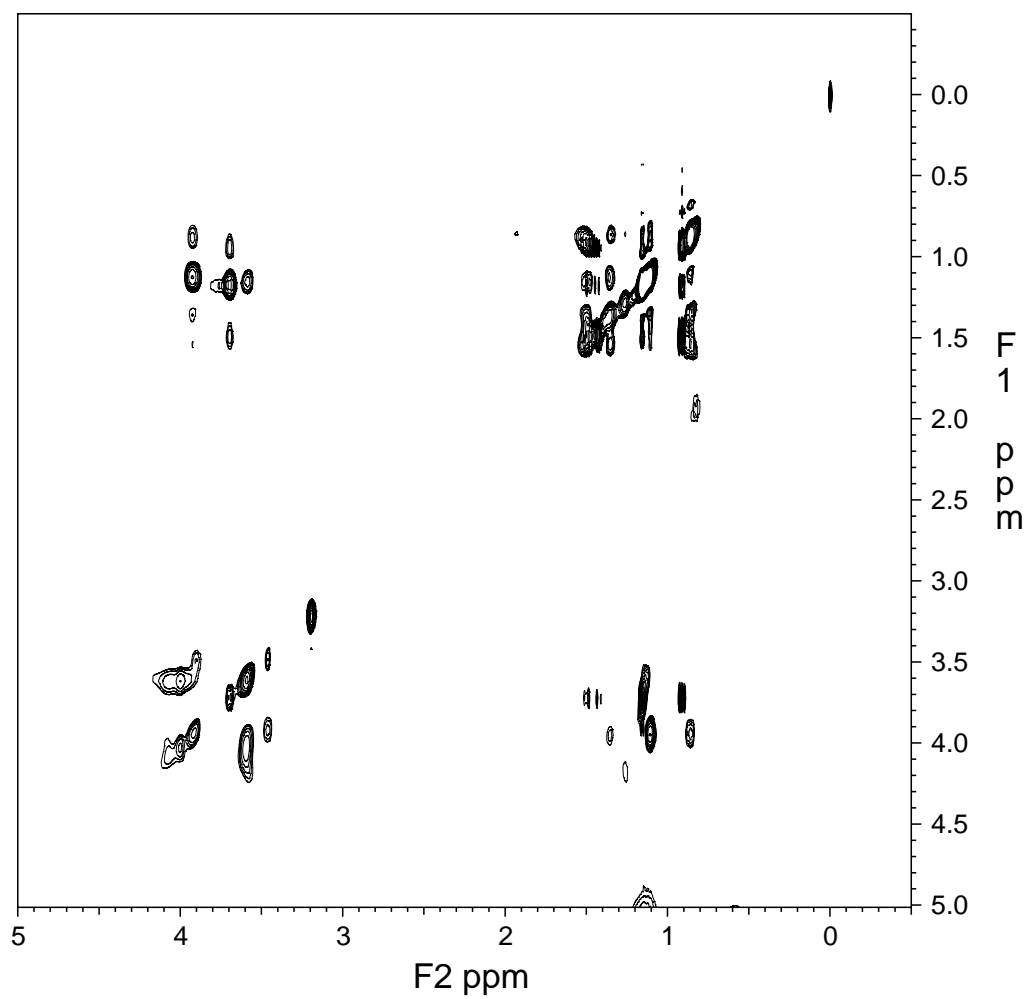
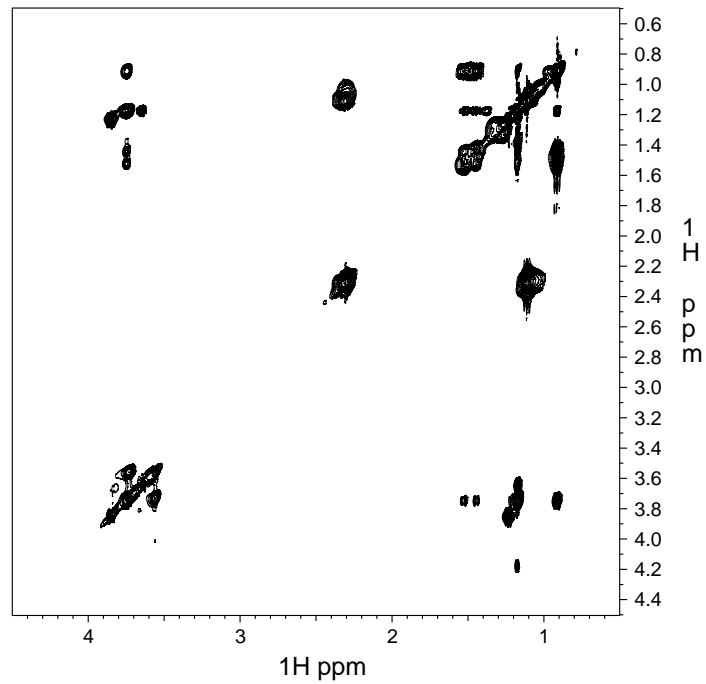
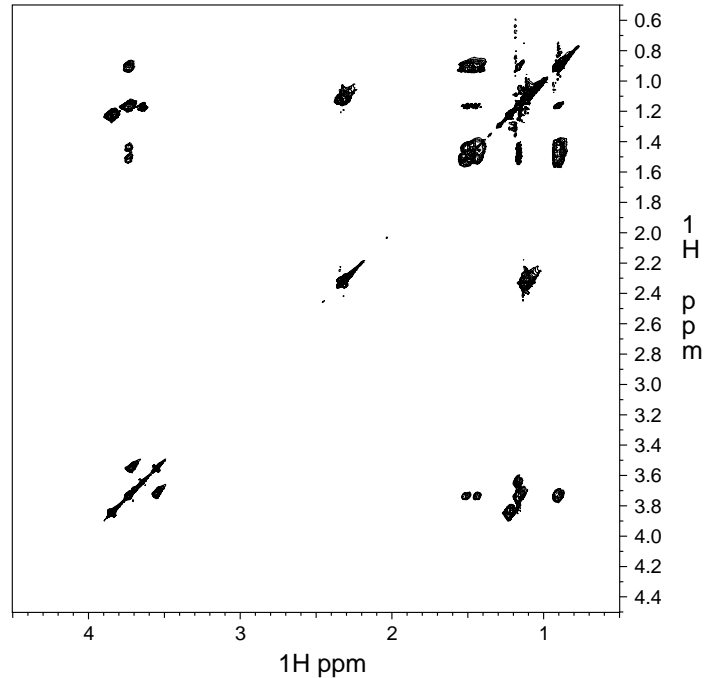


Abbildung A.5.: TOCSY-Spektrum des  $[Al(OBu)_{2n}(iPrEtO)_n]$  (Mischzeit 100 ms). Zur Zuordnung der Signale siehe Tabelle 3.3.

Zwischenprodukte



(a) Probe A, Unhydrolysiert

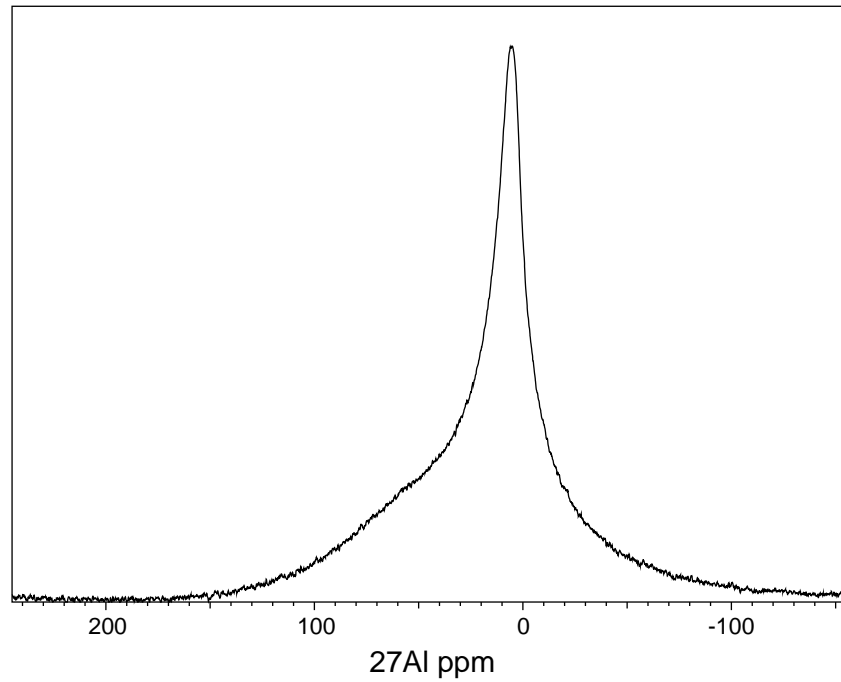


(b) Probe B, Hydrolysiert

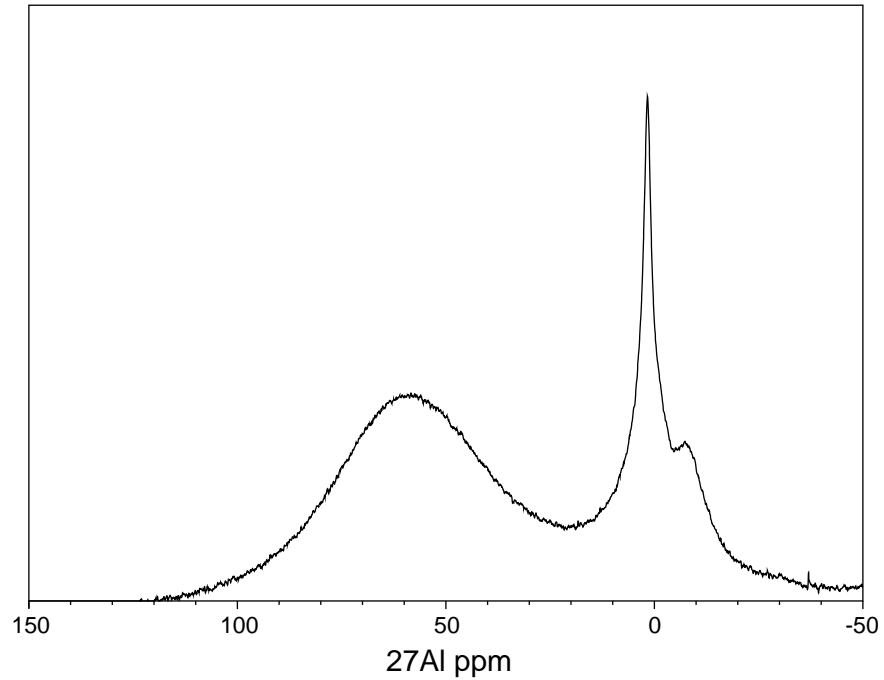
Abbildung A.6.: TOCSY Spektren (Mischzeit 50 ms) der nicht hydrolysierten Probe A (oben) und der hydrolysierten Probe B (unten) aus Abschnitt 3.3.2. Trotz Hydrolyse unterscheiden sich die beiden TOCSY -Spektren kaum.



## Zwischenprodukte



(a) Probe A, Unhydrolysiert



(b) Probe B, Hydrolysiert

Abbildung A.7.:  $^{27}\text{Al}$ -Spektren der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Proben A und B. Die Hydrolyse bewirkt eine Auflösung der in Probe A vorhandenen tetrameren Struktur.

## Endprodukt

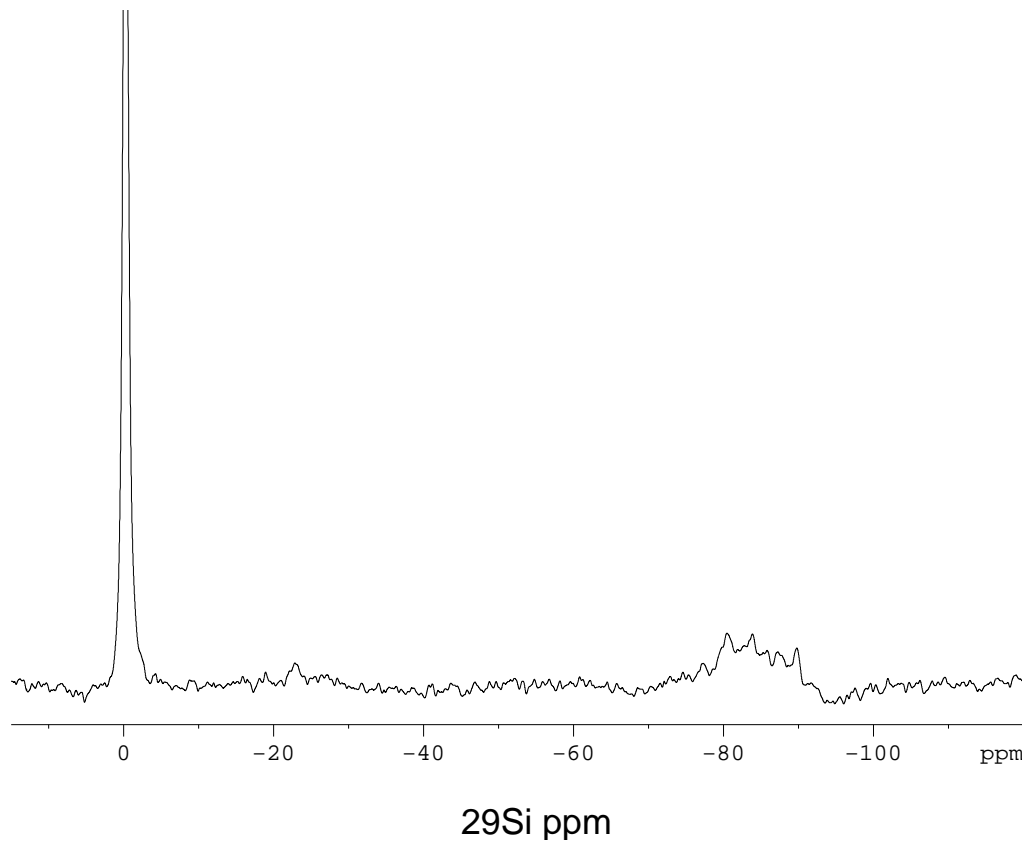


Abbildung A.8.:  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum des Endproduktes. Die Hydrolyse des TEOS ist sehr weit fortgeschritten. Die einzelne Resonanzlinie des TEOS bei 82,5 ppm ist weitgehend zugunsten von zahlreichen Resonanzen zwischen -78 und 92 ppm verschwunden. Es könnte dabei sich nach [5] sowohl um von Silizium als auch von Aluminium umgebene  $\text{SiO}_4$ -Gruppen handeln.

*Endprodukt*

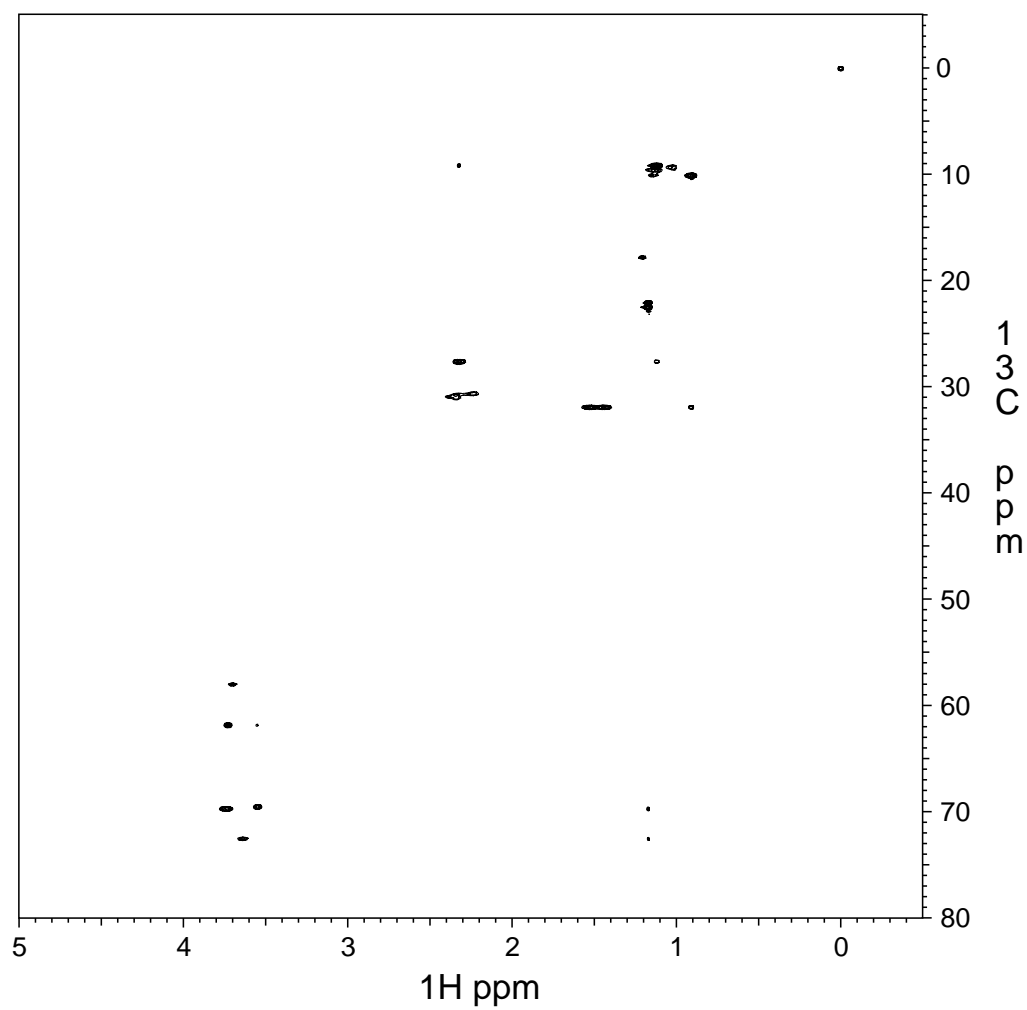


Abbildung A.9.: Gradientenselektiertes  $^{13}\text{C}$ -HSQC einer frischen Probe des Endproduktes.

## Endprodukt

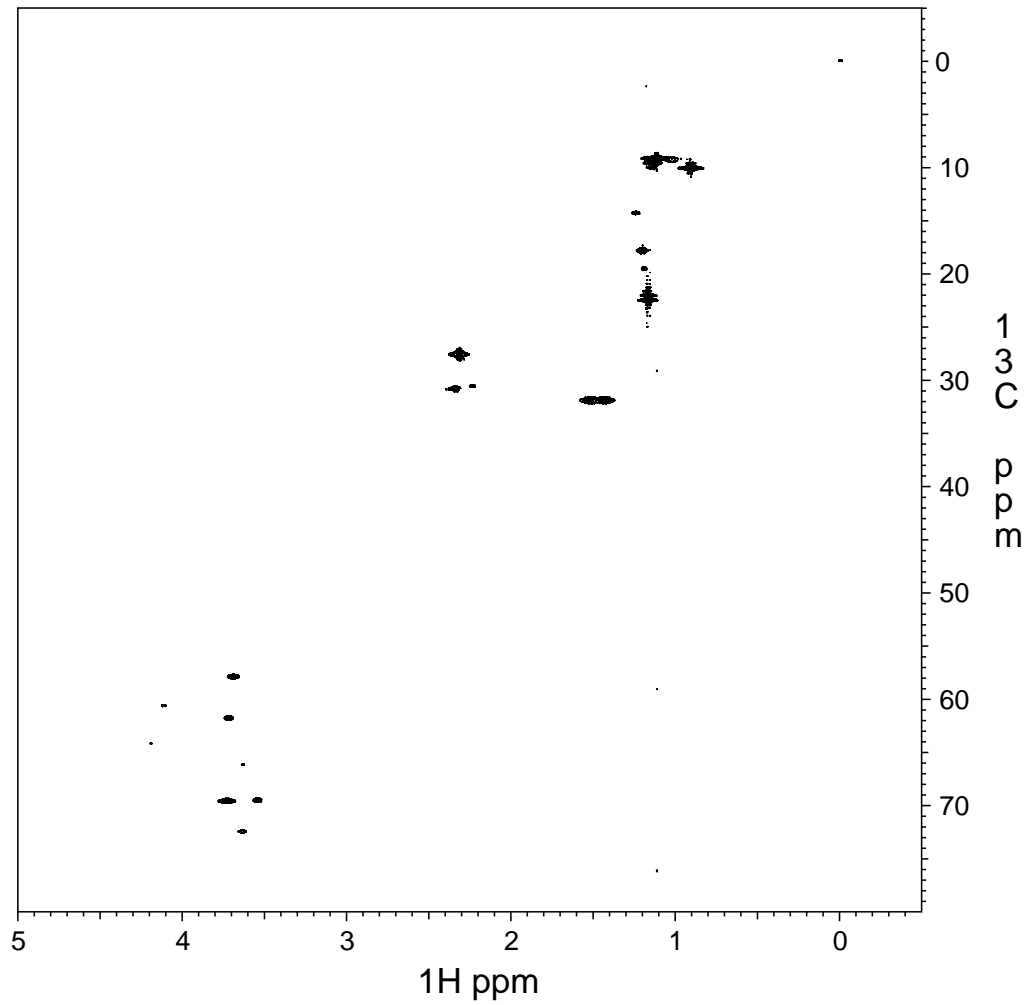


Abbildung A.10.:  $^{13}\text{C}$ -HMQC eine drei Monate gealterten Probe des Endprodukts. Im Vergleich zu dem Spektrum der frischen Probe fällt auf, daß die Probe weiter reagiert hat.

Endprodukt

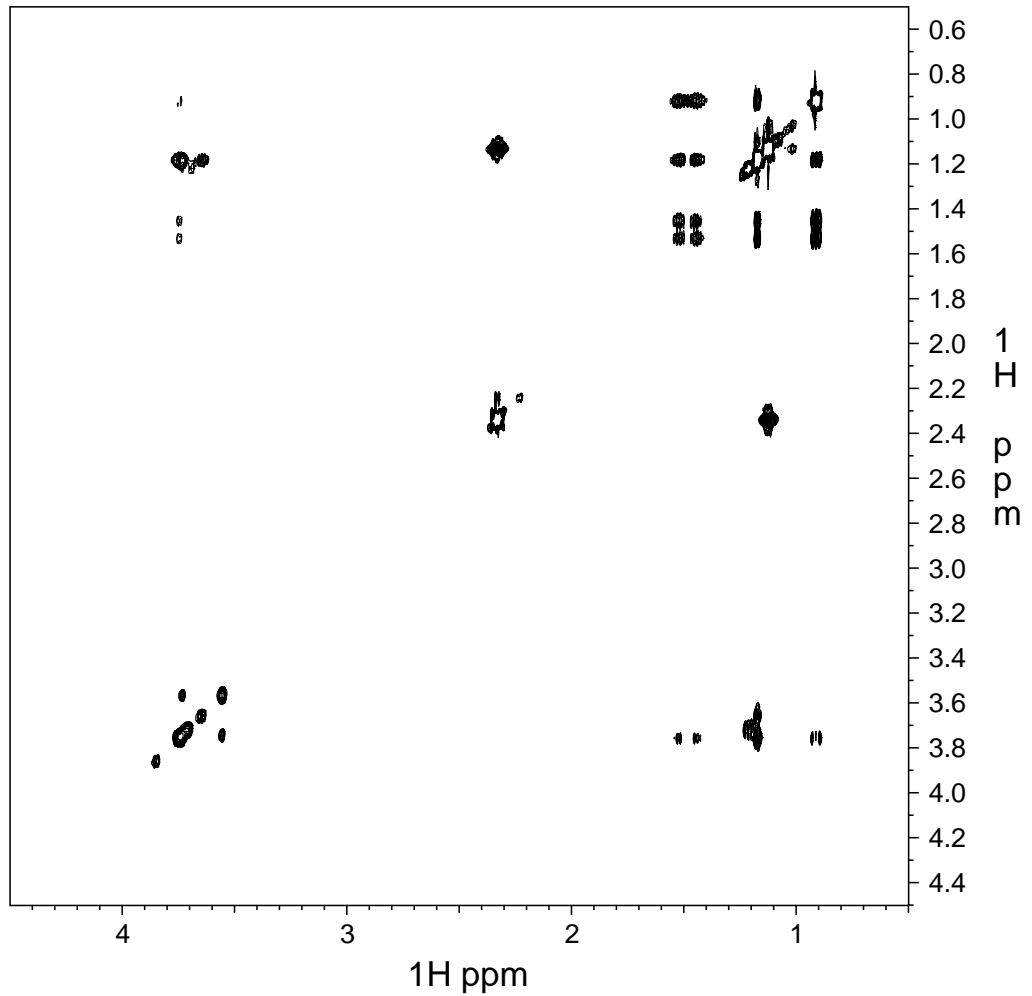


Abbildung A.11.: Zur Zuordnung der Protonensignale aufgenommenes TOCSY (Mischzeit 50 ms) des Endproduktes. Zur Zuordnung siehe Tabelle 3.5

## A.2. Ergebnisse der Simulationsrechnungen - Strukturen

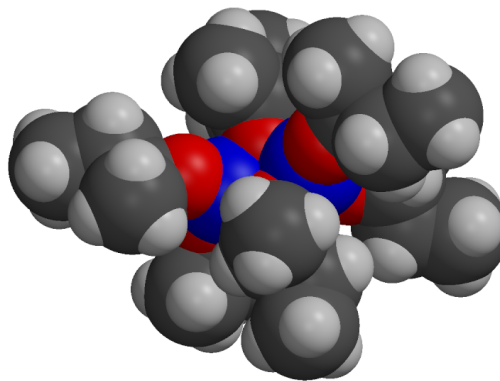
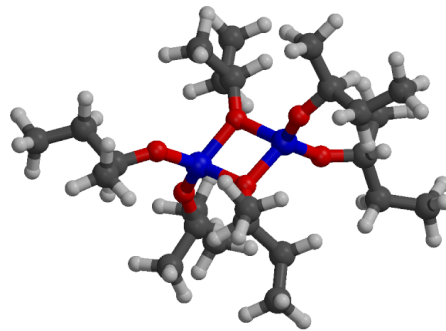


Abbildung A.12.: Struktur des dimeren Aluminiumsekundärbutylats in CPK und Ball-and-Stick Darstellung.

*Aluminiumsekundärbuthylat*

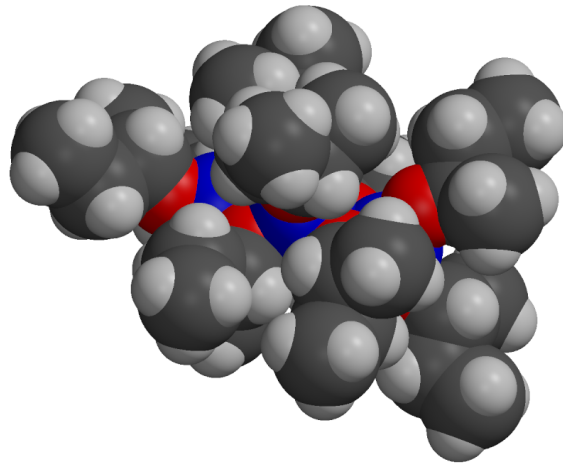
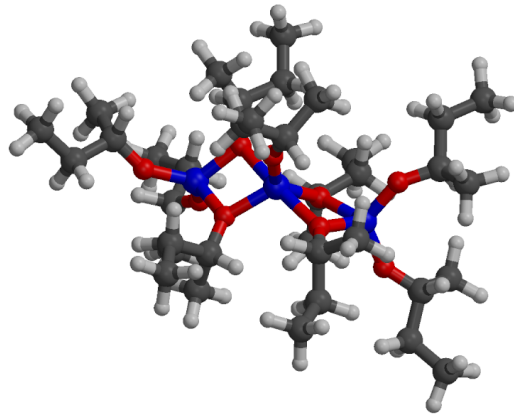


Abbildung A.13.: Struktur des trimeren Aluminiumsekundärbuthylat in CPK und Ball-and-Stick Darstellung

*Aluminiumsekundärbuthylat*

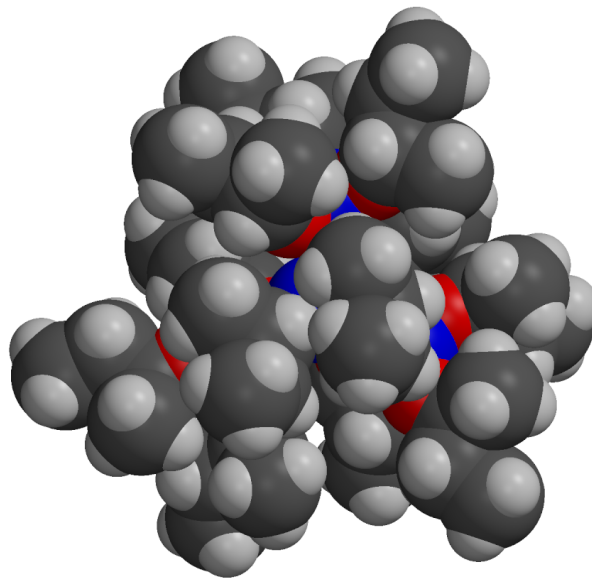
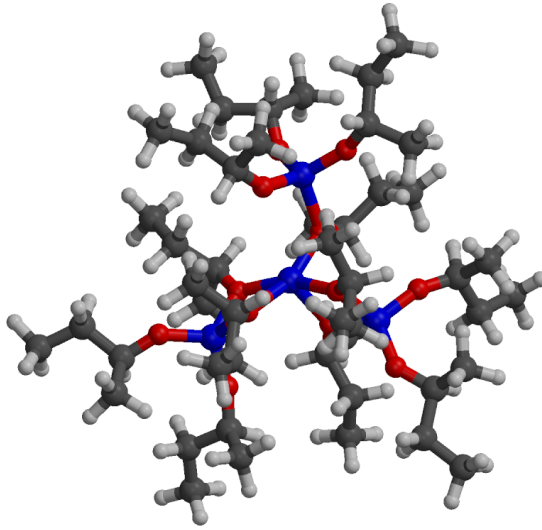


Abbildung A.14.: Struktur des tetrameren Aluminiumsekundärbutylats  
in CPK und Ball-and-Stick Darstellung



# Literaturverzeichnis

- [1] Monika Oswald. . PhD thesis, Universität Würzburg, Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.
- [2] Jürgen Falbe and Manfred Regitz, editors. *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9 edition, 1992.
- [3] A. Putnis. *Introduction to mineral sciences*, chapter 6.3.3 The  $Al_2SiO_5$  minerals: kyanite, andalusite and sillimanite, pages 147–150. Cambridge University Press, 1992.
- [4] B. Saruhan, U. Voß, and H. Schneider. Solid-solution range of mullite up to 1880 °C and microstructural development of ceramics. *Journal of Material Sciences*, 29:3261–3268, 1994.
- [5] Petra Rehak. *Untersuchung der Hydrolyse, der Precursorstadien und der Struktur von Sol-Gel präparierten Mulliten mittels NMR*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996.
- [6] Herstellung Supramolekularer System mit der Chemischen endzusammensetzung  $3Al_2O_3 * 2SiO_2$  als Vorstufen für Keramiken. Sachbericht zum Forschungsprojekt Nr. 03D0046A, Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, NMR-Zentrum der J.W. Goethe Universität, Frankfurt/Main, Daimler Benz Aerospace, Dornier GmbH, Friedrichshafen, Fraunhofer Institut für Silikatforschung (ISC), Würzburg, 1999.
- [7] DECHEMA e.V. *Statussemnari: Funktionale supramolekulare Systeme*, Juni 1999.
- [8] M. Sacks and H-W Lee. A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite. *Ceram. Trans*, 6:167–207, 1990.
- [9] D. X. Li and J. Thomson. Effects of hydrolysis in the kinetics of high-temperatur transformation in alumosilicate gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74:574–578, 1991.

## Literaturverzeichnis

- [10] B. E. Yoldas. Effect of ultrastructure of crystallization of mullite. *Journal of Matrial Sciences*, 27:6667–6672, 1992.
- [11] J. Hulin and G.L. Messing. Chemistry-crystallization relations in molecular mullite gels. *J. Non-Cryt. Solids*, 152:1–17, 1993.
- [12] Frau Kayser. Persönliche Gespräche. Firma Dornier, Friedrichshafen.
- [13] C. J. Brinker and C.W. Scherer. *Sol-Gel-Science*. Academic Press, New York, 1990.
- [14] Horst Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH, 1992.
- [15] A. Derome. *Modern NMR-Techniques for chemistry Research*. Pergamon Press, 1987.
- [16] Bruker Almanac 1996. Bruker analytische Messtechnik GmbH, Silberstreifen, D-7687 Rheinstetten/ Karlsruhe, 1996.
- [17] L.W. Kelts, N.J. Effinger, and S.M. Melpolder. Sol-gel chemistry studied by <sup>1</sup>-h and <sup>29</sup>-si nuclear magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 83:353–374, 1985.
- [18] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, and J.Y. Lallemand. NMR study of the sol/gel polymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89:345–360, 1987.
- [19] F. Delaglio, S. Grzesiek, G. Vuister, G. Zhu, and J. Pfeifer. NMRPipe: a multidimensional spectral processing system based on unix pipes. *J. Biomol. NMR*, 6:277–293, 1995.
- [20] K. Peter C. Vollhardt. *Organische Chemie*. VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990.
- [21] J. W. Akitt and R. H. Duncan. Multinuclear study of aluminium isopropoxide. fourier transform NMR of a quadrupolar nucleus. *Journal of magnetic resonance*, 15:162–165, 1974.
- [22] O. Kriz, B. Cassensky, A. Lycka, J. Fusek, and S. Hermanek. <sup>27</sup> Al NMR behaviour of aluminum alkoxides. *Journal of nuclear magnetic resonance*, 60:375–381, 1984.
- [23] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependet field gradient. *The journal of chemical physics*, 41(1):288–292, 1965.

## Literaturverzeichnis

- [24] Donghui Wu, Aidi Chen, and Charles Johnson Jr. An improved diffusion ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses. *Journal of Magnetic Resonance*, 115:260–264, 1995.
- [25] Roland W. Kunz. *Molecular Modelling für Anwender*. Teubner, 1991.
- [26] James J.P. Stewart. *MOPAC sixth Edition*. Frank J Seiler Research Laboratory, US Air Force academy, Colorado Springs, CO 80840-6528, mopac for linux v 7.0 edition, 1995.
- [27] Per j. Kraulis. MOLSCRIPT a program to produce both detailed and schematic plots of protein structures. *Journal of Applied Crystallography*, 24:946–950, 1991.
- [28] J. H. Wengrovius, M. F. Garbaskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, and J. F. Smith. Aluminum alkoxide chemistry revisited: Synthesis, structures, and characterization of several aluminum alkoxide and siloxide complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 108:982–989, 1986.
- [29] E.A. Merrit and M.E.P. Murphy. Raster3D Version 2.0: A Program for Photorealistic Molecular Graphics, <http://www.bmsc.washington.edu/raster3d/raster3d.html>. *Acta. Cryst.*, D50:869–873, 1994.
- [30] E. A. Merritt and D.J. Bacon. Raster3D: Photorealistic molecular graphics. *Methods in Enzymology*, 277:505–524, 1997.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

**Name** Michael Weimer  
**Anschrift** Frankfurter Straße 48  
64293 Darmstadt  
**Geboren** 14. November 1970 in Limburg an der Lahn

## Schulausbildung und Wehrdienst

08/ 77 – 07/ 81 Grundschule in Hadamar  
08/ 81 – 07/ 90 Gymnasium in Hadamar, Abschluß Abitur mit Note 1,8  
07/ 90 – 06/ 91 Stabsdienstsoldat in Wetzlar

## Studium

04/ 91 – 09/ 93 Grundstudium Chemie, Technische Hochschule Darmstadt (THD)  
09/ 93 Vordiplom mit der Note "gut"  
10/ 93 – 08/ 96 Hauptstudium Chemie, THD  
10/ 94 – 12/ 94 Vertiefung in physikalischer Chemie bei Prof. Brickmann an der THD. Untersuchungen zum Protonentransfer wurden bei Dr. C.A.G.O. Varma an der Rijksuniversiteit te Leiden in den Niederlanden durchgeführt  
03/ 96 – 08/ 96 Diplomarbeit bei Prof. Brickmann, THD, in Kooperation mit Dr. Krug von der Merck KGaA:  
*Untersuchungen zur Klassifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen*  
08/ 96 Abschluß als Diplom-Ingenieur der Fachrichtung Chemie  
01/ 97 – 08/ 00 Dissertation bei Prof. Rüterjans an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt:  
*Multinukleare NMR Untersuchungen an flüssigen Vorstufen Mullitischer Verbindungen*

## **Berufserfahrung**

09/ 95 - 12/ 95    Freier Mitarbeiter der Merck KGaA in Darmstadt  
09/ 99 - heute    Consultant der KPMG Consulting GmbH