

**Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Strukturaufklärung  
mesostrukturierter Aluminiumphosphate**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Ingenieur  
Marcus Fritz Schulz  
geboren am 04. Juli 1969 in Groß-Gerau

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Robl (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Christian Jäger (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
3. Prof. Dr. Berthold Thomas (TU Bergakademie Freiberg)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 04.12.2002





**Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:**

Herrn Prof. Dr. C. Robl für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die wissenschaftlichen Freiräume in der Bearbeitung der Thematik.

Herrn Prof. Dr. C. Jäger für die Unterstützung bei der Durchführung neuer NMR-Experimente, die sehr gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. B. Thomas (Bergakademie Freiberg) für die Übernahme der Aufgabe als Gutachter.

Herrn Prof. Dr. M. Fröba (Justus-Liebig-Universität Gießen) und Herrn Dr. M. Tiemann (Åbo Akademi University) für die exzellente Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms.

Herrn Dipl.-Ing. F. Perner für die Betreuung der NMR-Spektrometer und die Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.

Herrn Dr. C. Pophal für die Bereitstellung der Proben und die sehr gute Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Festkörperchemie sowie der Arbeitsgruppe Hochfrequenzspektroskopie für das tolle Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie und meiner Freundin für den gewährten Rückhalt.



## *Inhaltsverzeichnis*

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 M41S-Materialien.....	1
1.2 Bildungsmechanismen.....	2
1.3 Aufgabenstellung.....	5
1.3.1 Lamellares Aluminiumphosphat mit Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid (HDTMAOH) als Templat .....	6
1.3.2 Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat .....	8
1.3.3 Tubulär ungeordnetes Aluminiumphosphat mit Hexadecylamin als Templat.....	11
<b>2. Festkörper-NMR-Spektroskopie .....</b>	<b>13</b>
2.1 Spinwechselwirkungen.....	13
2.1.1 Zeemann-Wechselwirkung .....	13
2.1.2 Chemische Verschiebung.....	16
2.1.3 Dipolare Kopplung.....	19
2.1.4 Quadrupolwechselwirkung .....	20
2.2 Relaxation.....	22
2.3 Methoden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	23
2.3.1 Magic Angle Spinning (MAS).....	23
2.3.2 Heteronukleare dipolare Entkopplung .....	25
2.3.3 Kreuzpolarisation .....	26
2.4 Verwendete Festkörper-NMR-Experimente.....	27
2.4.1 Dipolares Filter.....	27
2.4.2 HETCOR-Experiment.....	28
2.4.3 TEDOR-Experiment .....	29
2.4.4 Doppelquanten-Experiment .....	30
2.4.5 RFDR-Experiment .....	31
2.4.6 2D-Multiquanten-MAS-Experiment .....	32
<b>3. Lamellares Aluminiumphosphat mit Hexadecyltrimethylammonium- hydroxid (HDTMAOH) als Templat.....</b>	<b>34</b>
3.1 Charakterisierung des Templatmoleküls .....	34
3.1.1 <sup>1</sup> H-MAS-Spektren .....	34
3.1.2 <sup>13</sup> C-CP-MAS-Experimente .....	35

3.2 Charakterisierung der Schichtstruktur.....	37
3.2.1 <sup>31</sup> P-MAS-Experimente.....	37
3.2.2 <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P-HETCOR-Experimente.....	38
3.2.3 <sup>31</sup> P-RFDR-Experimente.....	41
3.2.4 <sup>27</sup> Al-MAS- und <sup>27</sup> Al-Triplequanten-Experimente.....	43
3.3 Zusammenfassung.....	46
<b>4.A Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat (Proben von M. Tiemann).....</b>	<b>48</b>
4.1 Charakterisierung des Templatmoleküls.....	48
4.1.1 <sup>1</sup> H-MAS-Experimente.....	48
4.1.2 <sup>13</sup> C-CP-MAS-Experimente.....	49
4.2 Charakterisierung der Schichtstruktur.....	51
4.2.1 <sup>31</sup> P-MAS-Experimente.....	51
4.2.2 <sup>31</sup> P-Doppelquanten-Experimente.....	54
4.2.3 <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P-HETCOR-Experimente.....	56
4.2.4 <sup>27</sup> Al-MAS- und <sup>27</sup> Al-Triplequanten-Experimente.....	57
4.2.5 <sup>31</sup> P- <sup>27</sup> Al-TEDOR-Experiment.....	60
4.3 Zusammenfassung.....	62
<b>4.B Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat (eigene Proben).....</b>	<b>64</b>
4.1 Synthesen.....	65
4.1.1 Synthese der Templatmoleküle.....	65
4.1.2 Synthese der Nebenprodukte.....	65
4.1.3 Synthesen mesostrukturierter Aluminiumphosphate unter Variation des pH-Wertes.....	67
4.2 Phasencharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie.....	70
4.3 Dimension der Schichtsysteme L1 und L2.....	72
4.4 Thermische Analyse der mesostrukturierten Systeme.....	75
4.5 Bestimmung des Al/P-Verhältnisses der Phasen L1 und L2.....	78
4.6 Bildung der mesostrukturierter Phasen.....	79
4.6.1 Bildung der Phase L1.....	79
4.6.2 Bildung der Phase L2.....	80
4.6.3 Bildung der Phase UT.....	80
4.7 Phasenumwandlungen der Systeme L1 und L2.....	81



4.8 Strukturelle Charakterisierung der Phase L1 <sub>170</sub> .....	82
4.8.1 <sup>31</sup> P-MAS-Experiment.....	82
4.8.2 <sup>27</sup> Al-MAS-Experiment.....	83
4.8.3 <sup>1</sup> H <sup>31</sup> P-HETCOR-Experiment.....	84
4.8.4 <sup>31</sup> P-Doppelquanten-Experiment.....	85
4.8.5 Zusammenfassung.....	86
4.9 Strukturelle Charakterisierung der Phase UT.....	87
4.9.1 Charakterisierung des Templatmoleküls.....	87
4.9.2 Charakterisierung der Wandstruktur.....	89
4.9.3 Zusammenfassung.....	90
4.10 Zusammenfassung.....	90
<b>5. Tubulär ungeordnetes Aluminiumphosphat mit Hexadecylamin als Templat.....</b>	<b>92</b>
5.1 Charakterisierung des Templatmoleküls.....	92
5.1.1 <sup>1</sup> H-MAS-Experimente.....	92
5.1.2 <sup>13</sup> C-CP-MAS-Experimente.....	94
5.2 Charakterisierung der Wandstruktur.....	95
5.2.1 <sup>31</sup> P-MAS-Experimente.....	95
5.2.2 <sup>27</sup> Al-MAS-Experimente.....	97
5.3 Zusammenfassung.....	99
<b>6. Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.....</b>	<b>100</b>
<b>7. Literatur.....</b>	<b>106</b>



## ***1. Einleitung***

### ***1.1 M41S-Materialien***

Die Synthese organischer bzw. anorganischer polymerer Materialien mit kontrollierter Porenstruktur sind von größtem Interesse für industrielle Anwendungen [1, 2]. Hierbei steht die genaue Steuerung der Porendimension im Vordergrund. Zeolithe, Molekularsiebe, pillared clays, poröse Kohlenstoffe und Polymere sind Beispiele solcher Materialien. Idealerweise besitzt ein poröses Material eine enge Porenradienverteilung, die wichtig ist für Anwendungen wie die formselektive Katalyse oder die Trennung von Gas- bzw. Flüssigkeitsgemischen sowie eine über einen großen Bereich veränderbare Porengröße, die es ermöglicht, das Material den gegebenen Anforderungen anzupassen. Zusätzlich hierzu werden Eigenschaften wie hohe chemische, thermische und mechanische Beständigkeit sowie eine geeignete Partikelgröße und große Oberfläche gefordert. Zeolithe und andere zeolithartige Molekularsiebe erfüllen häufig die genannten Anforderungen. Sie finden daher Anwendung bei der Adsorption und Gasseparation [3, 4], dem Ionenaustausch [5] und der Katalyse [6, 7].

Während zeolithartige Molekularsiebe mit Porenweiten zwischen 3-13 Å bereits in verschiedenen technischen Prozessen verwendet werden, besteht ein großes Interesse an der Synthese neuer, kristalliner mesoporöser Materialien. Gemäß der IUPAC-Empfehlung [8] werden Materialien, die einen Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm aufweisen als mesoporös bezeichnet.

1992 nutzten die Forscher der Mobil R&D Corporation die Synthesestrategie zur Zeolithsynthese für die Darstellung einer neuen Familie von periodischen mesoporösen Silicaten und Alumosilicaten [9, 10], die als M41S-Materialien bezeichnet werden. Hierzu verwendeten sie organische Amphiphile wie beispielsweise quartäre Ammoniumsalze als strukturdirigierende Spezies. In einem ersten Schritt entsteht ein Produkt, in dem die organische Komponente periodisch zwischen der anorganischen Silicatmatrix angeordnet ist. Abschließend wird das Templatmolekül durch Calcinierung oder Extraktion entfernt. Analog den verschiedenen Phasen, die bei lyotropen, flüssigkristallinen Systemen existieren, konnten unterschiedliche silicatische und alumosilicatische Mesostrukturen

dargestellt werden. Hierzu gehören die hexagonale Phase (MCM-41), die kubische Phase (MCM-48) und die instabile lamellare Phase (MCM-50). Die Abkürzung MCM steht dabei für „**M**obil’s **C**omposition of **M**atter“.

Kurz nach Entdeckung der M41S-Materialien zeigten Stucky et al. [11-13], daß diese Synthesestrategie auch zur Darstellung nichtsilicatischer mesostrukturierter Verbindungen angewendet werden kann. Daraufhin fand eine starke Entwicklung auf diesem Gebiet statt, in deren Folge eine Reihe weiterer mesostrukturierter Materialien, basierend auf Metalloxiden [14-26], Chalkogeniden [27-30] und Aluminiumphosphaten [31-68], dargestellt wurden.

## 1.2 Bildungsmechanismen

Aus der Ähnlichkeit zwischen dem periodischen Porensystem der M41S-Verbindungen und vergleichbarer Morphologien flüssigkristalliner Phasen von Tensid/Wasser-Systemen, postulieren Beck et al. [9, 10] den LCT-Mechanismus (**L**iquid **C**ystal **T**emplating) für die Bildung der M41S-Materialien. Für den LCT-Mechanismus (s. Abb. 1-1) werden zwei Reaktionswege beschrieben. Im ersten Weg findet eine Selbstorganisation der

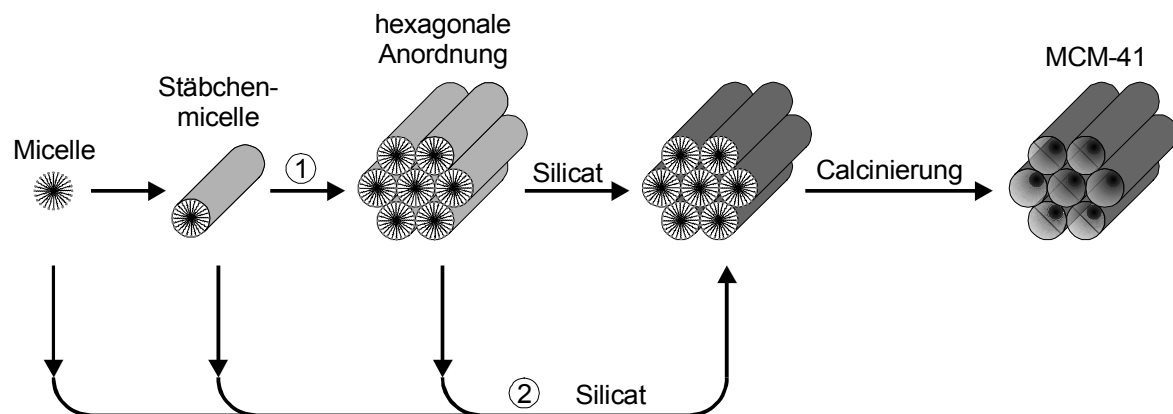


Abb. 1-1. Bildungsmechanismus von MCM-41 (nach Beck et al. [9]).

- 1) Produktbildung durch flüssigkristalline Phase gesteuert
- 2) Produktbildung durch Silicatzugabe gesteuert

Tensidmoleküle zu einer flüssigkristallinen Phase statt. Anschließend erfolgt die Zugabe der Silicatspezies, die um die hydrophilen Bereiche dieser Templataggregate zu einer starren Hülle kondensiert. Im zweiten Weg spielt die Silicatspezies eine aktivere Rolle,

indem sie durch Wechselwirkung mit den Tensidionen die Bildung der organisch-anorganischen Mesophase steuert. Zusätzlich weist die erfolgreiche Anwendung organischer Expander-moleküle zur Synthese von Mesostrukturen mit größerem Porenradius auf einen micellengesteuerten Verlauf der Reaktion hin.

Allerdings lieferten weitere Untersuchungen dieser und anderer Arbeitsgruppen folgende Belege dafür, daß keine flüssigkristalline Phase zur Bildung der M41S-Silicate notwendig ist:

- Mesoporöse Materialien sind bei Tensidkonzentrationen unter der kritischen Micellbildungskonzentration zugänglich
- M41S-Silicate können mit kurz-kettigen Tensiden wie  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3OH$  synthetisiert werden, obwohl diese in Wasser keine Stäbchenmicellen bilden
- Allein durch die Variation der Menge an Silicatquelle lassen sich, unter Beibehaltung der anderen Syntheseparameter, alle drei Phasen erhalten
- MCM-41 und MCM-48 lassen sich bei Temperaturen über  $70^\circ C$  herstellen, obwohl ab dieser Temperatur stäbchenförmige Micellen nicht mehr stabil sind

Einen der wichtigsten Beiträge zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von mesoporösen Silicaten lieferten Stucky et al. [11, 12, 69] mit dem sogenannten kooperativen Templatisierungsmechanismus (s. Abb. 1-2). Hierbei wurde ein kationisches Tensid ( $S^+$ ) bei Bedingungen eingesetzt, unter denen die anorganische Spezies als Anion ( $I^-$ ) vorliegt. Vor der Silicatzugabe befindet sich das Tensid im dynamischen Gleichgewicht zwischen kugelförmigen bzw. zylindrischen Micellen und Einzelmolekülen. Nach der Zugabe der Silicatquelle ersetzen die mehrfach geladenen Silicatspezies die Tensidgegenionen und bilden organisch-anorganische Ionenpaare, die sich wiederum in eine silicathaltige Mesophase reorganisieren. Anschließend erfolgt die Verknüpfung der Silicatbaueinheiten. Dieser Bildungsmechanismus beschränkt sich nicht nur auf Ionenpaare des Typs  $S^+I^-$ , sondern er kann ebenso auf Synthesen mit anionischen Tensiden und kationischen anorganischen Spezies angewendet werden ( $SI^+$ ). Weiterhin existieren noch zwei Reaktionswege, bei denen Tenside und anorganische Precursor gleicher Ladung eingesetzt werden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch entsprechende Gegenionen. Diese Wege werden als  $S^+X^-I^+$  ( $X^- = Cl^-, Br^-$ ) und  $S^-M^+I^-$  ( $M^+ = Na^+, K^+$ ) bezeichnet.

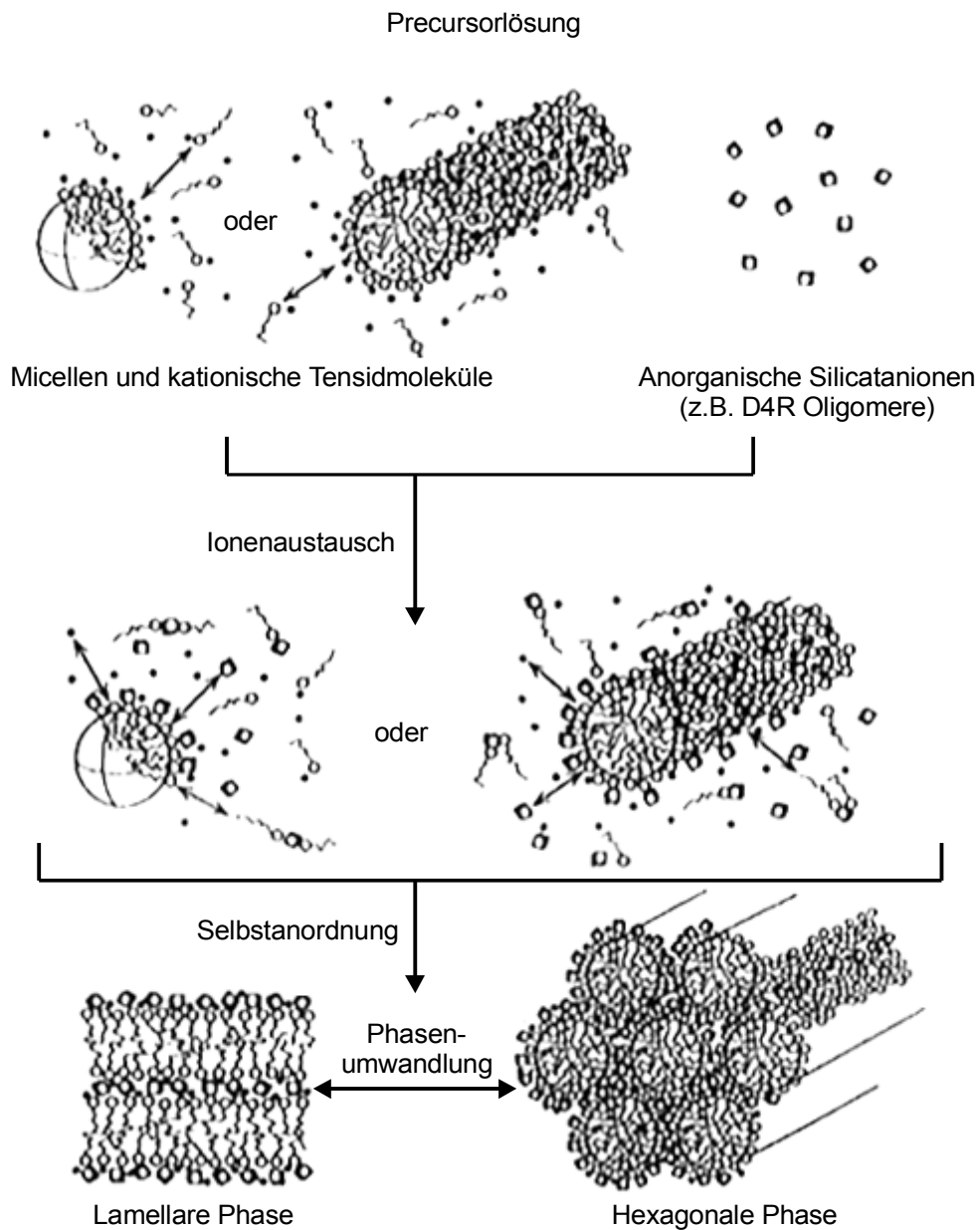


Abb. 1-2. Kooperativer Templatisierungsmechanismus (nach Stucky et al. [12]).

Zusätzlich zu diesem, auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhendem Reaktionsmechanismus beschrieben Pinnavaia et al. [70, 71] den neutralen Templatisierungsmechanismus ein ( $S^{0I^0}$ ). Hierzu wurden nichtionische Tenside, wie z. B. primäre Amine eingesetzt. Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Reaktionswegen, bei denen der ganze Bildungsprozess auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, gewinnt im Falle neutraler Tensidmoleküle die Wasserstoffbrückenbindung an Bedeutung.

In erster Näherung kann die Morphologie der Mesophase mit Hilfe des Packungsfaktors  $g$  [72, 73] vorhergesagt werden.

$$g = \frac{V}{a_0 l} \quad (1)$$

Hierbei ist  $V$  das Gesamtvolumen der Tensidkette und das Gesamtvolumen der organischen Moleküle des Co-Solvents,  $a_0$  der Kopfgruppenplatzbedarf auf der Micellenoberfläche und  $l$  die Länge der Alkylkette des Tensidmoleküls. Der Zusammenhang zwischen der Art der Tensidaggregate, der Morphologie der zugehörigen Mesophasen und dem Packungsfaktor  $g$  ist in der Tabelle 1-1 aufgeführt.

*Tab. 1-1. Abhängigkeit der Struktur der Mesophase und der Tensidaggregate vom g-Faktor.*

g-Faktor	Tensidaggregate	Mesophase
< 1/3	Kugelmicellen	kubisch, hexagonal
1/3-1/2	Stäbchenmicellen	hexagonal
1/2-1	Vesikel oder Doppelschichten	kubisch, lamellar

Nach welchem der dargestellten Reaktionsmechanismen die Bildung der meso-strukturierten Verbindungen abläuft ist stark von den Synthesebedingungen abhängig. Bei geringen Templatkonzentrationen ist der kooperative Mechanismus am wahrscheinlichsten. Auf der anderen Seite führt eine hohe Tensidkonzentration zum LCT-Mechanismus, wobei hier das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung darstellt.

### **1.3 Aufgabenstellung**

Die Methoden, die zur strukturellen Charakterisierung mesostrukturierter Systeme eingesetzt werden, sind im wesentlichen Röntgendiffraktometrie, Transmissions

elektronenmikroskopie (TEM) und die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie läßt sich die Phase, sowie die Dimension der mesostrukturierten Systeme bestimmen [75-78]. Durch TEM-Aufnahmen können die Morphologien sichtbar gemacht werden, die ebenfalls eine Abschätzung der Dimension ermöglichen [9, 10]. Weitere Aussagen zum strukturellen Aufbau sind mit diesen Methoden aber nicht möglich. Die Methode der Festkörper-NMR-Spektroskopie eignet sich hervorragend zur Untersuchung der Nahordnung amorpher Festkörper und wird beispielsweise bei der Strukturuntersuchung von Gläsern bereits erfolgreich angewendet [74]. Mit dieser Methode ist es möglich, die Koordinationszahl von Atomen zu bestimmen. Weiterhin kann man die räumliche Nähe gleicher bzw. unterschiedlicher Atomkerne untersuchen und somit Rückschlüsse auf die Verknüpfung der unterschiedlichen Baueinheiten der Struktur ziehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe verschiedener ein- und zweidimensionaler Festkörper-NMR-Techniken die Schicht- bzw. Wandstruktur mesostrukturierter Aluminiumphosphate zu charakterisieren, sowie die Wechselwirkung zwischen dem Templatmolekül und der Wandstruktur zu untersuchen. Bisherige NMR-Untersuchungen an diesen Systemen beschränkten sich ausschließlich auf einfache eindimensionale NMR-Experimente [36, 38-41, 44, 46, 51, 53, 57, 59, 79-81]. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme werden im Folgenden vorgestellt.

### ***1.3.1 Lamellares Aluminiumphosphat mit Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid (HDTMAOH) als Templat***

C. Pophal (TU-Darmstadt) synthetisierte erstmals dieses System [82] und führte alle nachfolgend dargestellten Untersuchungen durch.

Ausgehend von einem Synthesegel, bestehend aus Pseudoböhmit und ortho-Phosphorsäure (85 %) im Verhältnis 1/1 und Alkyltrimethylammoniumhydroxid (20 % in Wasser), welches als Templatmolekül diente, wurde nach hydrothormaler Umsetzung das mesolamellare Produkt erhalten. Zur Synthese wurden Templatmoleküle mit Alkylketten, bestehend aus 12, 14 bzw. 16 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Weiterhin erfolgten Synthesen, bei denen das Tensid/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)-Verhältnis zwischen 0,1 und 0,8 variiert wurde.



Die Phasenidentifikation der Produkte erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Aufgrund der Schichtstruktur weisen die Diffraktogramme nur (00l)-Reflexe auf. Analog den M41S-Materialien besitzen die aluminiumphosphatischen Phasen keine Fernordnung innerhalb der Schichten. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sowie die Probenzuordnung sind in Tab. 1-2 dargestellt.

Aufgrund der mechanistischen Betrachtungen von Monnier et al. [69] ist es möglich, eine hexagonale Phase durch thermische Behandlung einer lamellaren Phase zu erhalten. Daher wurde lamellares Aluminiumphosphat einer Hochtemperaturbehandlung unter Luftatmosphäre unterzogen. Der Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie in situ verfolgt. Hierbei zeigte sich eine Verringerung des mittleren Schichtabstandes für die Probe 0,5-L<sub>AS</sub>(C<sub>16</sub>TMAOH) im Temperaturbereich von 180 bis 200°C um 9 auf 23 Å. Dieser Wert blieb auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Die Verringerung des d-Wertes wird im wesentlichen auf eine Umorientierung der Alkylketten des Templatmoleküls zurückgeführt und nicht auf eine temperaturinduzierte Kondensation der Aluminiumphosphatschicht. Eine hexagonale Struktur konnte nicht erhalten werden.

Tab. 1-2. Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Probe	Tensid/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mesostruktur	d-Wert [nm]
L <sub>AS</sub> (C <sub>12</sub> -TMAOH)	0,3	–	–
L <sub>AS</sub> (C <sub>12</sub> -TMAOH)	0,4-0,8	lamellar	2,9
L <sub>AS</sub> (C <sub>14</sub> -TMAOH)	0,3-0,4	–	–
L <sub>AS</sub> (C <sub>14</sub> -TMAOH)	0,5-0,8	lamellar	3,1
L <sub>AS</sub> (C <sub>16</sub> -TMAOH)	0,1-0,2	–	–
L <sub>AS</sub> (C <sub>16</sub> -TMAOH)	0,3-0,8	lamellar	3,2

Für die eigenen Untersuchungen stand eine Probe mit einem Tensid/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis von 0,6 zur Verfügung, die in dieser Arbeit als L<sub>AS</sub>, bezeichnet wird. Durch Tempern dieser Probe bei 200 °C wurde eine weitere Probe, mit der Bezeichnung L<sub>200</sub>, erhalten.

### 1.3.2 Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat

Die Synthese dieses Systems sowie alle in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen wurden von M. Tiemann [83, 84] an der Universität Hamburg durchgeführt.

Zur Synthese wurde eine Lösung, bestehend aus mono-n-Dodecylphosphat (Lancaster) und entionisiertem Wasser, hergestellt und 1 h gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Aluminiumtriisopropylat (Fluka) und  $H_3PO_4$  (Fluka). Das Synthesegel wurde 12 h gerührt, in einen statischen Autoklaven gefüllt und für 24 h bei  $120^\circ C$  gehalten. Abschließend wurde das weiße Produkt zentrifugiert, jeweils dreimal mit entionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Nach dieser Synthesevorschrift wurden unterschiedliche Probenreihen hergestellt. Diese Synthese wurde mit gleichen molaren Verhältnissen der Edukte durchgeführt, wobei die Konzentration der Templatlösung zwischen  $w = 1 - 13 \%$  variiert wurde. Außerdem erfolgten Synthesen ohne den Einsatz von Phosphorsäure. Die Proben, die aus der Synthese mit Phosphorsäure resultieren, werden als Proben A, die bei deren Synthese keine Phosphorsäure eingesetzt wurde, als Proben B bezeichnet. Alle Proben dieser Synthesereihe sind in Tabelle 1-3 aufgeführt.

*Tab. 1-3. Probenbezeichnung, Proben die für NMR-Messungen zur Verfügung standen sind grau hinterlegt.*

Templatkonz.		Probe	d-Wert [nm]		Probe	d-Wert [nm]	
w [%]	c [mol/l]		Phase L1	Phase L2		Phase L1	Phase L2
1	0,05	A1	3,55	(2,68)	B1		2,71
2	0,09	A2	3,54	(2,69)	B2		2,71
5	0,18	A3	3,52		B3		2,69
7	0,28	A4	3,52		B4		2,71
9	0,37	A5	3,56		B5	(3,58)	2,70
13	0,55	A6	3,52		B6	3,55	(2,70)
16	0,74	A7	3,52		B7	3,54	(2,69)
23	1,11	A8	3,55		B8	3,55	(2,69)

Die Pulverdiffraktogramme der A-Proben dieser Syntheseriehe zeigen drei (001)-Reflexe, die einer lamellaren Phase L1 ( $d_{001} = 3,55$  nm) zugeordnet werden können, wobei die Proben, die mit einer geringen Templatkonzentration synthetisiert wurden, zusätzlich noch eine zweite lamellare Phase L2 ( $d_{001} = 2,69$  nm) enthalten.

Die B-Proben, die bei geringen Tensidkonzentrationen synthetisiert wurden, bestehen nur aus der Phase L2 mit einem d-Wert von 2,70 nm. Weiterhin tritt die Phase L1 ( $d_{001} = 3,55$  nm) auf, die bei höheren Tensidkonzentrationen dominiert.

Ebenso wurden Synthesen mit gleichen molaren Verhältnissen der Edukte aber unterschiedlicher Konzentration der Templatlösung durchgeführt. Die Proben dieser Syntheseriehe sind in Tabelle 1-4 zusammengefaßt.

*Tab. 1-4. Probenbezeichnung, Proben die für NMR-Messungen zur Verfügung standen sind grau hinterlegt.*

Probe	Eduktverhältnisse			d-Wert [nm]	
	Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> -PO <sub>4</sub>	Phase L1	Phase L2
A9	0,5	1	1	3,53	
A10	1	1	1	3,52	
A11	1,5	1	1	3,49	
A12	2	1	1	(3,44)	2,68
A13	3	1	1	(3,65)	2,71
A14	8	1	1		2,69
B9	0,25	0	1	3,56	(2,76)
B10	0,5	0	1	3,56	
B11	1	0	1	3,55	(2,70)
B12	1,25	0	1	3,56	(2,71)
B13	1,5	0	1		2,73
B14	2	0	1	(3,51)	2,72
B15	4	0	1		2,73

Röntgenuntersuchungen zeigen für diese Produkte jeweils lamellare Phasen mit den bekannten d-Werten von 3,55 und 2,70 nm, wobei das Verhältnis der Phasen zueinander vom eingesetzten Al/P-Verhältnis abhängig ist. Bei kleinen Al/P-Verhältnissen dominiert die Phase L1 und wird schließlich bei großen Al/P-Verhältnissen von der Phase L2 abgelöst.

Beide Synthesereihen führen zu röntgenamorphen Produkten, wenn zur Synthese kein Tensid oder  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  eingesetzt wird. Wird die Synthese nur mit  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  durchgeführt, erhält man  $\gamma$ -AlOOH (Böhmit).

Zur Bestimmung der Koordinationszahl des Aluminiums in den mesolamellaren Verbindungen führte M. Tiemann XANES-Messungen durch. Diese zeigen eine Korrelation zwischen der relativen Menge an tetraedrisch koordiniertem Aluminium und dem Al/P-Verhältnis in den Proben. Bei einem Al/P-Verhältnis  $\leq 1$  dominiert tetraedrisch koordiniertes Aluminium, übersteigt das Al/P-Verhältnis diesen Wert, nimmt die relative Menge an oktaedrisch koordiniertem Aluminium zu. Basierend auf diesen Resultaten werden von M. Tiemann drei Strukturmodelle postuliert. Gemäß diesen Strukturmodellen besteht der Kern der Schicht aus  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern und die Oberfläche der Schicht aus  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern. Der Unterschied zwischen den drei Strukturmodellen liegt in der Art der Bindung der Templatmoleküle an die Schichtstruktur.

Gemäß dem Strukturmodell A (Phase L1), das für die Proben der Syntheserieihe A gültig ist, erfolgt kein Einbau der Phosphatkopfgruppe des Tensidmoleküls in die Schichtstruktur (s. Abb. 1-3).

Für das Strukturmodell B (Phase L2), das die Proben der Syntheserieihe B mit geringer Templatkonzentration beschreibt, wird ein Einbau der Phosphatkopfgruppe in die Schicht angenommen, woraus die Abnahme des d-Wertes gegenüber der Phase L1 resultiert. In diesem Falle dient das Templatmolekül sowohl als struktudirigierendes Agens als auch als Reaktand. Für die Proben der Syntheserieihe B mit hohen Templatkonzentrationen wird das Modell C postuliert, nach dem die Phosphatkopfgruppen abwechselnd in die Schicht eingebaut bzw. nicht eingebaut sind, da ein Einbau aller Templatmoleküle aus Platzgründen nicht möglich ist.

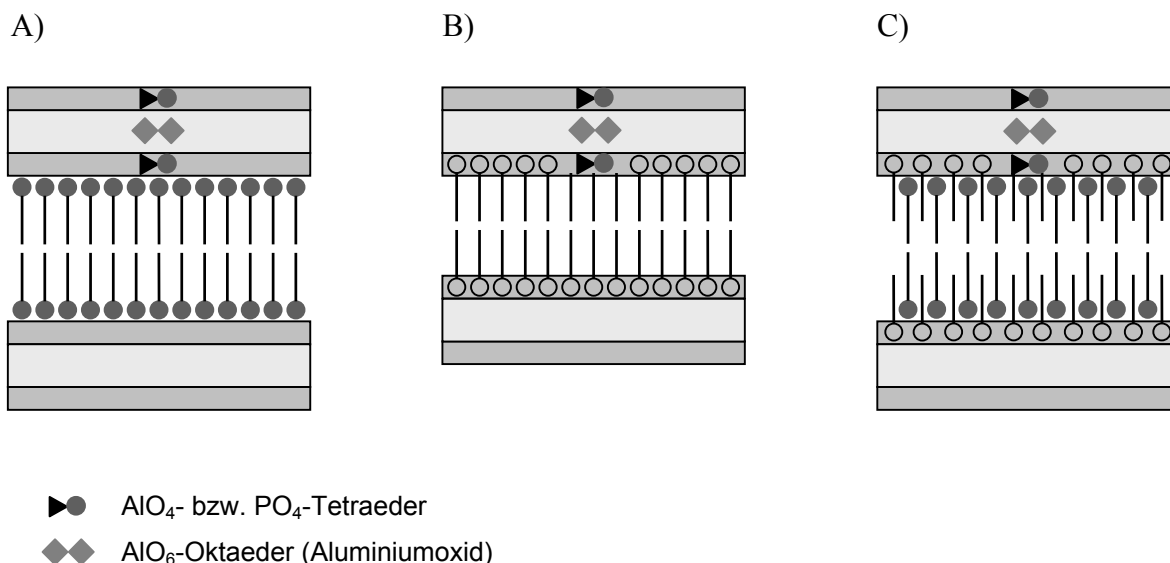


Abb. 1-3. A) Strukturmodell für Synthesereihe A, B) Strukturmodell für Synthesereihe B mit geringer Templatkonzentration, C) Strukturmodell für Synthesereihe B mit hoher Templatkonzentration.

### 1.3.3 Tubulär ungeordnetes Aluminiumphosphat mit Hexadecylamin als Templat

Die Synthese dieses Systems [84, 85] wurde von M. Tiemann (Universität Hamburg) durchgeführt. Hierzu wurde ein Synthesegel aus  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in einem Ethanol-Wasser-Gemisch hergestellt und mit Hexadecylamin templatisiert. Das Verhältnis der Edukte  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Hexadecylamin}/\text{Ethanol}/\text{Wasser}$  betrug  $1/1/0,5/32/3$ . Danach wurde die Reaktionsmischung für 48 h bei  $90^\circ\text{C}$  in einem statischen Autoklaven gehalten. Zur Stabilisierung der Mesostruktur wurde das getrocknete Produkt für 12 h bei  $90^\circ\text{C}$  einer Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt. Abschließend erfolgte die Entfernung des Templatmoleküls durch Extraktion mit 1 m HCl in Methanol.

Das Röntgendiffraktogramm der Produkte zeigt nur einen breiten Reflex, der charakteristisch für regellos tubuläre Strukturen ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die as-synthesized Probe als  $\text{UT}_{\text{AS}}$ , die thermisch behandelte als  $\text{UT}_{\text{T}}$  und die extrahierte Probe als  $\text{UT}_{\text{EX}}$  bezeichnet. Die Abkürzung UT steht hierbei für die ungeordnet tubuläre Struktur der Phasen.

Zur Untersuchung der Koordinationszahl des Aluminiums wurden XANES-Messungen durchgeführt, die zeigen, daß in der as-synthesized Probe 20 % des Aluminiums

oktaedrisch koordiniert ist. Dieser Gehalt nimmt durch die thermische Behandlung auf 30 % zu, welches durch zusätzliche Koordination von Wasser an das vorher tetraedrisch koordinierte Aluminium erklärt wird. Die Extraktion des Templatmoleküls bewirkt wieder ein Absinken des Gehaltes an oktaedrisch koordiniertem Aluminium auf 20 %.

Adsorptionsmessungen ergeben für das mesoporöse Endprodukt eine spezifische Oberfläche von 690 m<sup>2</sup>/g. Das Maximum der Porenradienverteilung liegt bei 3,33 nm.

## 2. Festkörper-NMR-Spektroskopie

### 2.1 Spinwechselwirkungen

Manche Atomkerne, deren Kernspin  $I$  ungleich Null ist, besitzen ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  und können dadurch sowohl mit externen als auch mit internen magnetischen Feldern in Wechselwirkung treten.

Die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeldern wird als Zeemann-Wechselwirkung bezeichnet, die die NMR-Spektroskopie erst ermöglicht. Zu den wichtigen internen Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie zählen die dipolare Kopplung, die chemische Verschiebung und die Quadrupolwechselwirkung [86-89]. Die quantenmechanische Beschreibung der verschiedenen Wechselwirkungen  $i$  erfolgt durch den Hamiltonoperator  $H_i$  mit der allgemeinen Form

$$H_i = C_i \vec{I} \overline{\overline{T}}_i \vec{K}. \quad (2)$$

Hierbei beschreibt  $C_i$  eine für die Wechselwirkung  $i$  charakteristische Konstante.  $\vec{I}$  repräsentiert einen Kernspinvektor und  $\vec{K}$  einen weiteren Kernspinvektor oder ein externes Magnetfeld. Der Tensor  $\overline{\overline{T}}_i$  repräsentiert die, im allgemeinen Fall anisotropen Wechselwirkungen, zwischen den beiden Vektoren.

Im Folgenden wird auf die einzelnen Wechselwirkungen und deren Bedeutung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie im Detail eingegangen.

#### 2.1.1 Zeemann-Wechselwirkung

Die Zeemann-Wechselwirkung beruht auf der Wechselwirkung der kernmagnetischen Momente  $\vec{\mu}$  mit einem von außen angelegten Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . Das magnetische Moment ist über

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3)$$

mit dem Drehimpulsvektor  $\vec{I}$  verknüpft. Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist eine kernspezifische Konstante. Bei quantenmechanischer Betrachtung führt das Anlegen eines Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  zu  $2I+1$  unterschiedlichen Ausrichtungen der Kernspins zum angelegten  $\vec{B}_0$ -Feld. Jede Orientierung der Kernspins zum  $\vec{B}_0$ -Feld besitzt eine andere Energie und bewirkt eine Aufspaltung der zuvor entarteten Zustände in  $2I+1$  äquidistante Energieniveaus. Für einen Kern mit  $I=1/2$  ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus von

$$\Delta E = \hbar\gamma I B_0 = \hbar\omega_0. \quad (4)$$

Die Besetzung der Energieniveaus wird durch das Boltzmann-Gesetz beschrieben. Für einen Kern mit  $I=1/2$  ergibt sich

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right]. \quad (5)$$

$N_\alpha$  und  $N_\beta$  sind die Besetzungszahlen der beiden Energieniveaus,  $\omega_0$  die Larmorfrequenz,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Da eine bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente bezüglich  $\vec{B}_0$  auftritt, heben sich nicht alle magnetischen Momente gegenseitig auf und es resultiert eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$ . Diese ist, aufgrund der Präzessionsbewegung von  $\vec{\mu}$  um  $\vec{B}_0$  und der statistischen Verteilung aller kernmagnetischen Momente, im Gleichgewicht um den Magnetfeldvektor, parallel zu  $\vec{B}_0$  gerichtet.

Wählt man die z-Achse des Koordinatensystems parallel zu  $\vec{B}_0$ , so ergibt sich der Hamiltonoperator  $H_z$  für die z-Komponente der Zeemann-Wechselwirkung zu

$$H_z = -\gamma \hbar I_z B_0. \quad (6)$$

Hierbei sind  $I_z$  die z-Komponente des Spinvektors  $\vec{I}$  und  $B_0$  die z-Komponente des Magnetfeldvektors  $\vec{B}_0$ .

Strahlt man ein zeitabhängiges, mit der Frequenz  $\omega$  oszillierendes Radiofrequenzfeld (RF-Feld)  $\vec{B}_1$  senkrecht zum  $\vec{B}_0$ -Feld ein, so kann ein Übergang zwischen den einzelnen



Energieniveaus ausgelöst werden. Dazu muß die Einstrahlfrequenz nahe der Larmorfrequenz  $\omega_0$  des anzuregenden Kernspins liegen und entsprechend eine Leistung in der Größenordnung der Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus der Zeemann-Wechselwirkung besitzen.

Eine anschauliche Erklärung der Wirkungsweise eines RF-Feldes erfolgt mit Hilfe des rotierenden Koordinatensystems. Hierbei wird das Koordinatensystem  $(x, y, z)$  mit der Einstrahlfrequenz des  $\vec{B}_1$ -Feldes permanent um seine  $z$ -Achse gedreht (s. Abb. 2-1). Es entsteht ein neues Koordinatensystem  $(x', y', z')$ , in dem das  $\vec{B}_1$ -Feld statisch erscheint. Betrachtet man den Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$ , nachdem der aus seiner Gleichgewichtslage parallel zu  $\vec{B}_0$  gebracht wurde, so rotiert er im Laborkoordinatensystem mit der Frequenz  $\omega_0$  um  $\vec{B}_0$ . Aus der Sicht des rotierenden Koordinatensystems, welches im Resonanzfall ebenfalls mit  $\omega_0$  um  $\vec{B}_0$  rotiert, erscheint der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  statisch bezüglich seiner Präzession um  $\vec{B}_0$ .

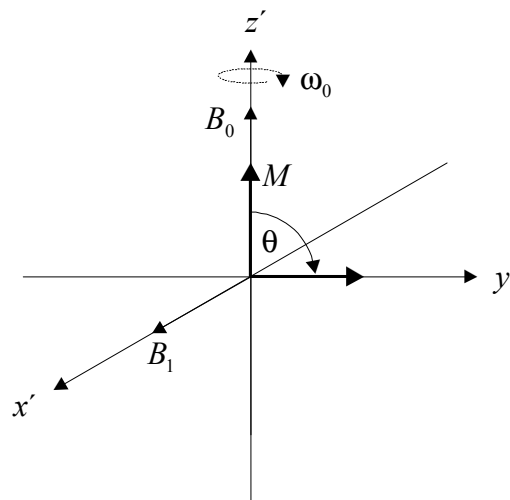


Abb. 2-1. Verhalten des Magnetisierungsvektors  $M$  im rotierenden Koordinatensystems bei Einstrahlen eines oszillierenden  $B_1$ -Feldes unter Resonanzbedingungen.

Wird das  $\vec{B}_1$ -Feld aus  $x'$ -Richtung eingestrahlt, präzediert  $\vec{M}$  um  $\vec{B}_1$  in der  $y', z'$ -Ebene. Der Winkel  $\theta$ , den der Magnetisierungsvektor dabei in der Zeit  $\tau$  überstreicht, ist gegeben durch

$$\theta = \gamma_I \vec{B}_1 \tau \quad (7)$$

In der NMR-Spektroskopie wird das Einstrahlen eines zeitlich begrenzten  $\vec{B}_1$ -Feldes als Puls bezeichnet. Wird durch Einstrahlen eines  $\vec{B}_1$ -Feldes der Magnetisierungsvektor um  $90^\circ$  in die  $x', y'$ -Ebene gedreht, spricht man von einem  $90^\circ$ -Impuls. Wie aus Gleichung (7) ersichtlich, ist dabei die Pulsdauer umgekehrt proportional der eingestrahlenen  $\vec{B}_1$ -Feldstärke.

### 2.1.2 Chemische Verschiebung

Ein weiterer Grund für die Linienverbreiterung in der Festkörper-NMR ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CV). Durch die Wechselwirkung des angelegten  $\vec{B}_0$ -Feldes mit den Elektronen eines Kernes wird ein lokales Magnetfeld  $\vec{B}'$  induziert, das dem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  entgegengerichtet ist und das effektiv am Kern wirksame Magnetfeld  $\vec{B}_{eff}$  abschwächt

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \vec{B}' = (1 - \overline{\sigma}) \vec{B}_0. \quad (8)$$

Hierbei ist  $\overline{\sigma}$  der Abschirmungstensor, ein Tensor zweiter Ordnung der von der chemischen Umgebung und der damit verbundenen Elektronendichte am betreffenden Kern abhängig ist.

Durch die Abschwächung des äußeren Magnetfeldes ändert sich die Resonanzfrequenz des beobachteten Kernes. Zur Normierung der Resonanzfrequenzen wurde die chemische Verschiebung  $\delta$  mit der Einheit ppm (engl. **p**arts **p**er **m**illion) eingeführt, die definiert ist über

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6. \quad (9)$$

Hierbei ist  $\nu$  die Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns und  $\nu_{ref}$  die Resonanzfrequenz der Eichsubstanz. Die Eichsubstanzen für die in dieser Arbeit untersuchten Kern sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1. Verwendete Eichsubstanzen.

Kern	Eichsubstanz	$\delta_{iso}$ [ppm]
$^1\text{H}$	Adamantan	1,78
$^{13}\text{C}$	Adamantan	38,50 (linke Linie)
$^{27}\text{Al}$	YAG	0,60 (rechte Linie)
$^{31}\text{P}$	Apatit	2,30

Da die Elektronenverteilung an einem Kern nicht kugelsymmetrisch ist, stellt die chemische Verschiebung eine anisotrope Größe dar. Die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung wird durch den Abschirmungstensor beschrieben, wodurch sich der Hamiltonoperator  $H_{CS}$  für die chemische Verschiebung wie folgt ergibt:

$$H_{CS} = \gamma_I \hbar \vec{I} \vec{\sigma} \vec{B}_0. \quad (10)$$

Wählt man die z-Achse des Koordinatensystems parallel zu  $\vec{B}_0$ , so gilt:

$$H_{CS} = \gamma_I \hbar (I_x, I_y, I_z) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \gamma_I \hbar (I_x \sigma_{xz} + I_y \sigma_{yz} + I_z \sigma_{zz}) B_0. \quad (11)$$

Nach Anwendung der zeitunabhängigen Störungstheorie erster Ordnung verbleibt nur noch der  $I_z$ -Term und Gleichung (11) vereinfacht sich zu

$$H_{CS} = \gamma_I \hbar I_z \sigma_{zz} \vec{B}_0. \quad (12)$$

Wählt man das Koordinatensystem derart, daß die z-Achse parallel zu  $\vec{B}_0$  liegt, ist die chemische Verschiebung nur noch von der zz-Komponente des Abschirmungstensors abhängig.

Wird der Abschirmungstensor, wie in der NMR-Spektroskopie üblich, im sogenannten Hauptachsensystem betrachtet, besteht er nur noch aus den Hauptachsenwerten wie Gleichung (13) zeigt:

$$\sigma^{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{PAS} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^{PAS} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{PAS} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Durch eine Auswertung der Rotationsseitenbänder (s. Kap. 2.3.1) nach der Methode von Herzfeld und Berger erhält man die Hauptachsenwerte des Abschirmungstensors. Definitionsgemäß gilt:

$$\left| \sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso} \right| \geq \left| \sigma_{xx}^{PAS} - \sigma_{iso} \right| \geq \left| \sigma_{yy}^{PAS} - \sigma_{iso} \right|, \quad (14)$$

wobei sich der isotrope Wert der chemischen Verschiebung  $\sigma_{iso}$  nach

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \left( \sigma_{xx}^{PAS} + \sigma_{yy}^{PAS} + \sigma_{zz}^{PAS} \right) \quad (15)$$

ergibt. In Flüssigkeiten wird, durch die schnellen molekularen Bewegungen, die Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt und nur der isotrope Wert der chemischen Verschiebung erhalten.

Der sogenannte Asymmetrieparameter  $\eta$  berechnet sich nach

$$\eta = \frac{\left( \sigma_{xx}^{PAS} - \sigma_{yy}^{PAS} \right)}{\left( \sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso} \right)}, \quad (16)$$

und der Anisotropieparameter  $\delta_{aniso}$  ergibt sich zu

$$\delta_{aniso} = \sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso}. \quad (17)$$

### 2.1.3 Dipolare Kopplung

Als dipolare Kopplung wird die direkte magnetische Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kernen durch den freien Raum bezeichnet. Dabei generiert ein Kern S an einem Kern I ein lokales Magnetfeld, welches gegeben ist durch

$$\vec{B}_{loc} = \frac{\vec{\mu}_S}{r_{IS}^3} (3 \cos^2 \Theta_{IS} - 1). \quad (18)$$

Hierbei ist  $\vec{\mu}_S$  das magnetische Moment des Kernes S und  $r_{IS}$  der Abstand der Atomkerne zueinander.  $\Theta_{IS}$  ist der Winkel zwischen der Kernverbindungsachse und dem  $\vec{B}_0$ -Feld. Wie Formel (18) zeigt, ist das lokal generierte Magnetfeld proportional  $r^{-3}$ . Dies hat zur Folge, daß die dipolare Kopplung nur über kurze Distanzen ( $<10 \text{ \AA}$ ) wirksam ist. Durch die unterschiedlichen Nachbarkerne erfährt ein Atomkern ein charakteristisches, von der Art und Orientierung der Nachbarkerne abhängiges, lokales Magnetfeld. Dieses lokale Magnetfeld kann die Resonanzfrequenz des Kernes sowohl erhöhen als auch erniedrigen und führt somit zu einer Linienverbreiterung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Der Hamiltonoperator für die homonukleare Kopplung  $H_D''$  mit den Spinvektoren  $\vec{I}_1$  und  $\vec{I}_2$  ergibt sich zu

$$H_D'' = \frac{\mu_0 \gamma_I^2 \hbar^2}{4\pi r_{II}^3} \vec{I}_1 \overline{\overline{D}} \vec{I}_2. \quad (19)$$

Hierbei ist  $\overline{\overline{D}}$  der dipolare Kopplungstensor, der die Orientierungsabhängigkeit der dipolaren Kopplung widerspiegelt, und  $\mu_0$  ist die Permeabilitätskonstante im Vakuum. Analog zum homonuklearen Fall ergibt sich für den heteronuklearen Fall mit den Spinvektoren  $\vec{I}$  und  $\vec{S}$  der Hamiltonoperator  $H_D^{IS}$  zu

$$H_D^{IS} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} \vec{I} \vec{D} \vec{S}, \quad (20)$$

mit den gyromagnetischen Verhältnissen  $\gamma_I$  und  $\gamma_S$  der Kerne I und S.

Die Orientierungsabhängigkeit der dipolaren Kopplung ist im dipolaren Kopplungstensor enthalten. Gibt man den Hamiltonoperator in Polarkoordinaten an, läßt sich zeigen, daß die dipolare Kopplung nur vom Winkel  $\theta$  abhängt. Für den homonuklearen Fall gilt

$$H_D^{II} = \frac{\mu_0 \gamma_I^2 \hbar^2}{4\pi r_{II}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (\vec{I}_1 \vec{I}_2 - 3 I_{z1} I_{z2}), \quad (21)$$

wobei  $I_{z1}$  und  $I_{z2}$  die z-Komponenten der Spinvektoren  $\vec{I}_1$  und  $\vec{I}_2$  darstellen. Im heteronuklearen Fall ergibt sich der Hamiltonoperator zu

$$H_D^{IS} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) I_z S_z, \quad (22)$$

mit den z-Komponenten  $I_z$  und  $S_z$  der Spinvektoren  $\vec{I}$  und  $\vec{S}$ .

Es zeigt sich, daß der Hamiltonoperator der dipolaren Kopplung sowohl einen winkel- als auch einen spinabhängigen Term beinhaltet. Dies kann man sich zur Beseitigung der durch die dipolaren Kopplung verursachte Linienverbreiterung zunutze machen

#### 2.1.4 Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einer Kernspinqantenzahl  $I > 1/2$  besitzen ein Quadrupolmoment  $Q$ , welches mit inhomogenen elektrischen Feldern wechselwirkt. Da diese, als Quadrupolwechselwirkung bezeichnete Wechselwirkung, gewöhnlich stärker ist als die Anisotropie der chemischen Verschiebung oder die Dipolwechselwirkung, beeinflußt diese sehr stark die Linienintensität und -form. Der Hamiltonoperator für die Quadrupolwechselwirkung im Hauptachsensystem ist gegeben durch:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)], \quad (23)$$

wobei  $eq$  die Z-Komponente  $V_{ZZ}$  des elektrischen Feldgradienten im Hauptachsensystem beschreibt. Das Kernquadrupolmoment wird durch  $eQ$  repräsentiert. Der Asymmetrieparameter  $\eta$  beschreibt die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Zylindersymmetrie und ist definiert durch:

$$\eta = \frac{(V_{YY} - V_{XX})}{V_{ZZ}}, \quad (24)$$

wobei die Konvention

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}| \quad (25)$$

gilt.

Das Spektrum wird durch die Quadrupolkopplungskonstante  $QCC$  (Quadrupol Coupling Constant), die über

$$QCC = \frac{e^2 q Q}{\hbar}, \quad (26)$$

definiert ist, den Asymmetrieparameter  $\eta$  und den Schwerpunkt des experimentellen Spektrums  $\delta_{CG}^{\text{exp}}$  bestimmt. Hierbei stellt die Quadrupolkopplungskonstante ein Maß für die Stärke der Quadrupolkopplung dar. Der Zusammenhang zwischen der isotropen chemischen Verschiebung und diesen Parametern ist durch

$$\delta_{CS} = \delta_{CG}^{\text{exp}} + \frac{1}{30} \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[ \frac{3QCC}{2I(2I-1)\omega_0} \right] \quad (27)$$

gegeben. Aufgrund der Quadrupolkopplung kommt es sehr häufig zu Überlagerungen der Resonanzlinien, die zweidimensionale NMR-Experimente zur Auflösung der Resonanzen erforderlich machen (s. Kap. 2.4.6).

## 2.2 Relaxation

Als Relaxation bezeichnet man das Zurückkehren eines Systems in den Gleichgewichtszustand. Ein Maß für die Geschwindigkeit eines Relaxationsprozesses  $i$  ist die Relaxationszeit  $T_i$ . In der NMR-Spektroskopie sind im wesentlichen zwei Relaxationsprozesse von Bedeutung.

Wird der Gleichgewichtszustand eines Spinsystems beispielsweise durch einen RF-Impuls gestört, versucht das System die dabei aufgenommene Energie wieder an das Gitter abzugeben um den Gleichgewichtszustand wieder zu erreichen.

Dieser Relaxationsprozess wird als Spin-Gitter- oder auch longitudinale Relaxation bezeichnet. Die Rückkehr der Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand wird mathematisch in den Bloch'schen Gleichungen ausgedrückt durch

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\frac{M_{z'} - M_0}{T_1}. \quad (28)$$

In der Praxis ist die  $T_1$ -Relaxationszeit von großer Bedeutung, da sie die Wartezeit (recycle delay) zwischen zwei Experimenten bestimmt. Als Faustregel gilt für die Wartezeit zwischen zwei Experimenten die fünffache  $T_1$ -Relaxationszeit.

Ein weiterer Relaxationsprozeß ist die Spin-Spin-Relaxation, die auch als transversale Relaxation bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um einen energierhaltenden Prozeß, bei dem sich nur die Entropie des Spinsystems ändert. Direkt nach einem  $90^\circ$ -Impuls in  $x'$ -Richtung liegen die einzelnen Spins phasenkohärent auf der  $y'$ -Achse im rotierenden Koordinatensystem vor und bilden die Quermagnetisierung  $M_{y'}$ . Durch den Verlust der Phasenkohärenz kommt es zu einer Auffächerung des Magnetisierungsvektors, wodurch die effektive Magnetisierung in der  $y'$ -Richtung abnimmt.

Der Verlust an Quermagnetisierung wird durch die Relaxationszeit  $T_2$  beschrieben.

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (29)$$



Die praktische Bedeutung der  $T_2$ -Relaxationszeiten liegt vor allem in ihrer Beziehung zur Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  der NMR-Signale.

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (30)$$

## 2.3 Methoden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie

### 2.3.1 Magic Angle Spinning (MAS)

Wie Gleichung (21) zeigt, ist die Stärke der dipolaren Kopplung von dem Term  $(3\cos^2\theta_{IS} - 1)$  abhängig. Hierbei beschreibt der Winkel  $\theta_{IS}$  den Winkel zwischen der Kernverbindungsachse der Kerne I und S und dem Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . Bei einem Winkel von  $54,7^\circ$ , dem sogenannten magischen Winkel, ist das Ergebnis dieses Terms Null und der Beitrag der dipolaren Kopplung wird somit eliminiert.

Apparativ wird dies durch die Rotation des Probenbehälters um den magischen Winkel zum Magnetfeld  $\vec{B}_0$  realisiert. Eine vollkommene Ausmittelung der dipolaren Kopplung wird nur dann erreicht, wenn die Rotationsfrequenz  $\nu_R$  sehr viel größer ist als die Stärke der dipolaren Kopplung.

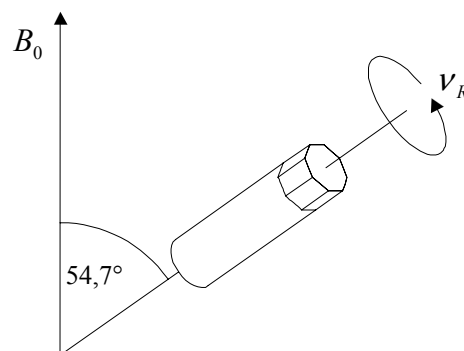


Abb. 2-2. Probenanordnung beim MAS-Experiment.

Zu beachten ist, daß durch die Probenrotation besonders bei hohen Rotationsfrequenzen eine signifikante Erwärmung der Probe eintritt [90, 91]. Die kommerziell erhältlichen

Rotorsysteme sowie die Proben temperatur bei unterschiedlichen Probenrotationsfrequenzen sind in Tabelle 2-2 dargestellt.

*Tab. 2-2. Proben temperatur in Abhängigkeit des Rotorsystems sowie der Rotationsfrequenz.*

Durchmesser Rotorsystem [mm]	max. Rotationsfrequenz [kHz]	Proben temperatur bei max. Rotationsfrequenz [K]
2,5	35	347
4,0	14	303
7,0	7	298

Wie die dipolare Kopplung so hängt auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung von dem Term  $(3 \cos^2 \theta_{MAS} - 1)$  ab. Das Aussehen des Spektrums eines MAS-Experiments hängt von der Größe des Tensors der chemischen Verschiebung und der Rotationsfrequenz ab (s. Abb. 2-2). Ist die Rotationsfrequenz größer als die Anisotropie der chemischen Verschiebung wird diese Wechselwirkung vollständig ausgemittelt und das Spektrum weist nur noch das isotrope Signal auf. Reicht hingegen die Rotationsfrequenz nicht aus, die Anisotropie der chemischen Verschiebung vollständig auszumitteln, treten weitere Signale im Abstand  $Nv_R$  (mit  $N = 1, 2, 3, \dots$ ) zum isotropen Signal auf, die als Rotationsseitenbanden bezeichnet werden. Durch Bestimmung der Seitenbandintensitäten und einer anschließenden Auswertung nach Hertzfeld und Berger [92] lassen sich die Hauptachsenwerte des Abschirmungstensors bestimmen und daraus leicht der Asymmetrieparameter  $\eta$ , sowie der Anisotropieparameter  $\delta_{aniso}$  nach den in Kap. 2.1.2 angegebenen Formeln berechnen.

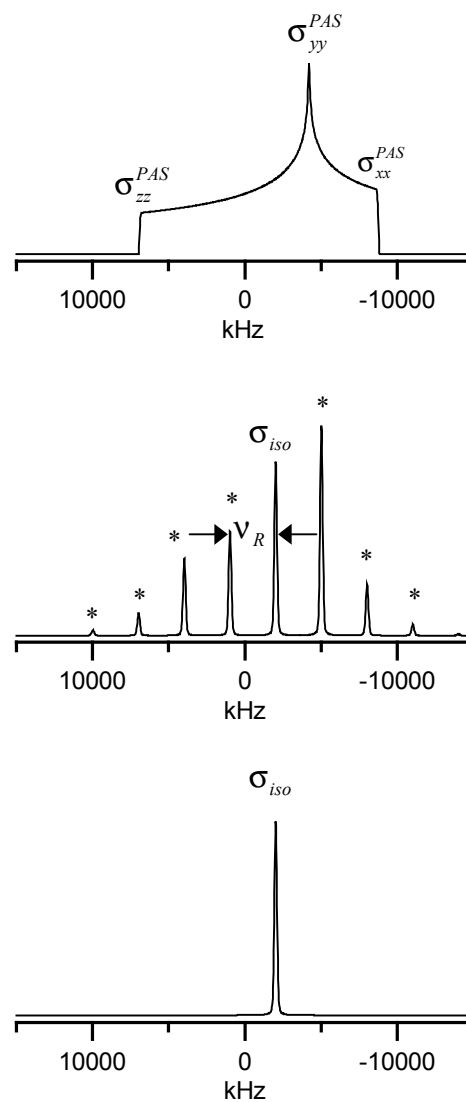


Abb. 2-3. Signalentwicklung bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten.

### 2.3.2 Heteronukleare dipolare Entkopplung

Mit Hilfe der Hochleistungsentkopplung ist es möglich, die Auflösung von Spektren, die durch heteronukleare dipolare Kopplung verbreitert sind, zu verbessern. Hierzu wird ein RF-Puls auf die Kernsorte I senkrecht zu  $B_0$  eingestrahlt, die mit dem zu beobachtenden Kern S koppelt. Die Anwendung dieses RF-Feldes führt zu einem kontinuierliches Ändern der Spin-Zustände der Kernsorte I und mittelt somit die z-Komponente des lokalen Feldes

dieser Spins zu Null. Dadurch erfährt der Kern S kein lokales Magnetfeld durch den Kern I und die heteronukleare Kopplung ist ausgeschaltet. Für eine effiziente Entkopplung muß die Stärke des RF-Feldes größer als die dipolare Kopplung sein. Zusätzlich müssen die Resonanzfrequenzen der beiden Kerne weit genug auseinander liegen, um eine Beeinflussung des Kerns I durch die Einstrahlung auf den Kern S zu vermeiden. Da diese Bedingung für gleiche Kerne nicht erfüllt ist, kann die Technik der Hochleistungsentkopplung nicht zur Unterdrückung der homonuklearen Entkopplung herangezogen werden.

### 2.3.3 Kreuzpolarisation

Die Kreuzpolarisation (Cross Polarization) ist eine experimentelle Technik zur Steigerung der Empfindlichkeit von Kernen S mit geringer natürlicher Häufigkeit ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) durch Ausnutzen der Wechselwirkung mit Kernen I hoher natürlicher Häufigkeit ( $^1\text{H}$ ). Erreicht wird dies durch zwei Mechanismen. Zum einen wird durch die Kreuzpolarisation der Populationsunterschied der Spinzustände erhöht und zum anderen die Wiederholzeit des Experimentes verkürzt, da diese durch die kürzere  $T_1$ -Relaxationszeit der Protonen bestimmt wird.

Das Experiment beginnt mit ein  $90^\circ$ -Impuls entlang der x-Achse des rotierenden Koordinatensystems. Hierbei wird die Magnetisierung von der z-Achse zur y-Achse gedreht. Anschließend erfolgt die kontinuierliche Einstrahlung entlang der y-Achse, so daß die Magnetisierung entlang der y-Achse gehalten wird. Dieser sog. Kontaktpuls wird auch als spin-lock-Puls bezeichnet, da er die Dephasierung der I-Spins verhindert. Die Magnetisierung fällt dabei mit der Zeitkonstanten  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  ab. Gleichzeitig erfolgt auf der Seite der seltenen Kerne eine kontinuierliche Einstrahlung, so daß die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem mit der Winkelfrequenz  $\omega = \gamma_{1S} B_{1S}$  um  $B_{1S}$  präzediert. Werden die Winkelfrequenzen durch Variation der Amplituden des oszillierenden Feldes so eingestellt, daß sie der Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma_S B_{1S} = \gamma_I B_{1I} \quad (31)$$

genügen, besitzen die z-Komponenten der Magnetisierung beider Systeme die gleiche Zeitabhängigkeit, und ein Energieaustausch zwischen den beiden Spinsystemen findet statt. Abschließend erfolgt die Signalaufnahme. Das Pulsschema der Kreuzpolarisation ist in Abb. 2-4 dargestellt.

Die Effizienz der Kreuzpolarisation ist von Faktoren abhängig wie der Kontaktzeit und der chemischen Umgebung der beobachteten Kerne. Längere Kontaktzeiten führen in der Regel zu einer höheren Effizienz wird die Kontaktzeit aber zu lange gewählt, gewinnt die Zeitkonstante  $T_{1\rho}$  an Bedeutung, und die Magnetisierung nimmt wieder ab. Typische Kontaktzeiten liegen zwischen 100  $\mu\text{s}$  und 10 ms.

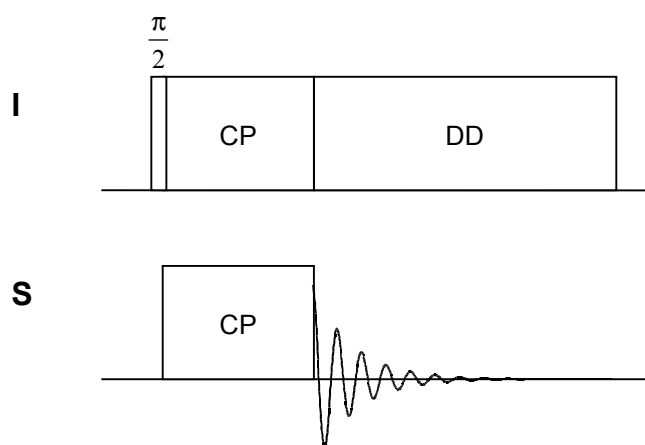


Abb. 2-4. Pulsschema des Kreuzpolarisationsexperiments.

## 2.4 Verwendete Festkörper-NMR-Experimente

### 2.4.1 Dipolares Filter

Die Pulssequenz des dipolaren Filters [93] dient zur selektiven Anregung mobiler Protonen. Diese Multipulssequenz besteht aus zwölf  $90^\circ$ -Impulsen, die durch einen Zeitintervall  $d$  voneinander getrennt sind. Sowohl dipolare Kopplungen als auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung werden durch das polare Filter ausgemittelt. Wird ein Wert für  $d$  von 7-20  $\mu\text{s}$  gewählt, ist diese Ausmittlung nicht effektiv für Protonen mit großer dipolarer Kopplung und die Magnetisierung dieser Protonen relaxiert. Die verbleibende Magnetisierung stammt von Protonen, deren dipolare Kopplung aufgrund

ihrer hohen Dynamik klein ist. Auf diese Weise werden nur die mobilen Protonen einer Probe angeregt. Zur Verbesserung der selektiven Anregung mobiler Protonen kann diese Pulssequenz mehrmals wiederholt werden.

#### ***2.4.2 HETCOR-Experiment***

Das HETCOR-Experiment [96, 97] ist ein zweidimensionales NMR- Experiment und eröffnet die Möglichkeit, die räumliche Nähe unterschiedlicher Kerne zu untersuchen. Es beginnt mit einem  $90^\circ$ -Impuls auf der Protonenseite, gefolgt von einer inkrementierten Protonenevolutionszeit  $t_1$ . Durch die Kreuzpolarisation am Ende der Evolutionszeit wird die Protonenmagnetisierung in ein amplitudenmoduliertes Signal des beobachteten Kernes (z.B.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) transformiert, das in der  $t_2$ -Domäne des Experiments detektiert wird. Nach einer 2-dim. FFT erhält man in der F1-Dimension ein Protonenspektrum, das in der F2-Dimension gegen die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen aufgelöst ist.

Für dieses Experiment wurden Kontaktzeiten von  $128\ \mu\text{s}$  gewählt, um Spindiffusion zu vermeiden.

In Abhängigkeit der Probenrotationsfrequenzen lassen sich mit Hilfe dieses Experimentes Informationen über die Struktur sowie die Dynamik gewinnen. Rotationsfrequenzen bis 12 kHz reichen nicht aus, um starke dipolare Kopplungen starrer Protonen auszumitteln, und man erhält ein Protonenspektrum in der F1-Dimension mit ausgeprägten Rotationsseitenbanden. Bei Rotationsfrequenzen von 28 kHz kommt es zu einer weitgehenden Ausmittelung der dipolaren Kopplung, und man erhält ein hochaufgelöstes Protonenspektrum. Aus den chemischen Verschiebung der aufgelösten Protonensignale lassen sich Aussagen über die Art dieser Protonen treffen.

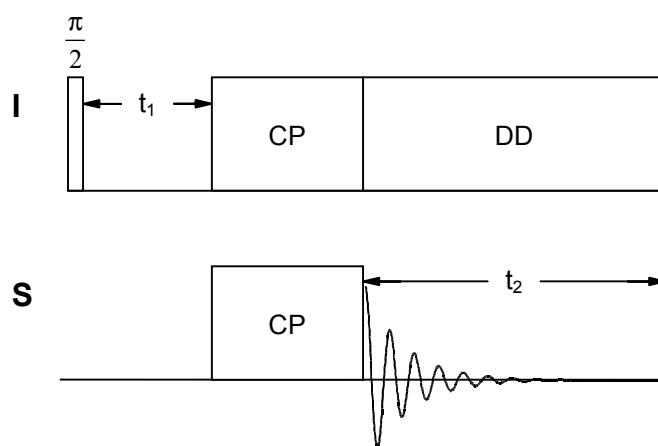


Abb. 2-5. Pulsschema des HETCOR-Experimentes (CP = Kreuzpolarisation, DD = dipolare Entkopplung).

### 2.4.3 TEDOR-Experiment

Das TEDOR-Experiment [98] (Transferred-Echo **D**ouble-**R**esonance) nutzt den Magnetisierungstransfer zwischen unterschiedlichen Kernen über die heteronukleare dipolare Kopplung. Es ermöglicht, wie das HETCOR-Experiment, die Messung von zweidimensionalen Korrelationsspektren.

Das TEDOR-Experiment beginnt mit einem  $90^\circ$ -Impuls auf den I-Spins, gefolgt von der Evolutionszeit  $t_1$ , die durch einen weiteren  $90^\circ$ -Impuls abgeschlossen wird. Danach erfolgt die Einstrahlung von  $180^\circ$ -Dephasierungspulsen bei  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  einer Rotorperiode. Zur Erzeugung eines Spinechos werden auf beiden Kanälen  $180^\circ$ -Pulse zum Zeitpunkt  $t = n\tau_r / 2$  eingestrahlt.

Zur Übertragung der Antiphasenmagnetisierung auf das S-Spinsystem werden auf dem Maximum des Spinechos simultan  $90^\circ$ -Pulse auf beide Spinsysteme eingestrahlt. Abschließend erfolgt nach  $m$  Rotorperioden und weiteren Dephasierungspulsen auf das S-Spinsystem direkt die Aufnahme des TEDOR-Signals. Als Resultat wird ein zweidimensionales Korrelationsspektrum der dipolar gekoppelten Kerne erhalten.

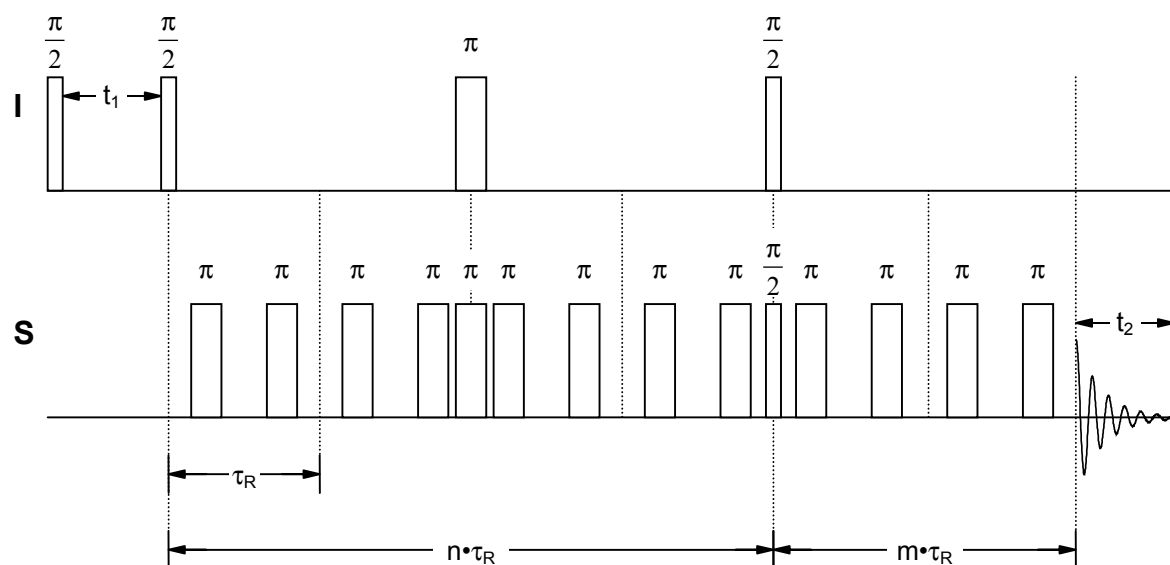


Abb. 2-6. Pulsschema des TEDOR-Experimentes.

#### 2.4.4 Doppelquanten-Experiment

Das zweidimensionale Doppelquanten-Experiment teilt sich in vier Zeitabschnitte: Anregung, Entwicklung, Rekonversion und Detektion. Für dieses Experiment wurde die in Abbildung 2-7 dargestellte BABA-Pulsfolge (**Back-To-Back**) [99] angewandt. Während der Anregungszeit werden die Mehrquanten-Kohärenzen erzeugt und einem Phasenzklus unterworfen, der allein die Doppelquanten-Kohärenzen selektiert. In der Evolutionsphase entwickeln sich die erzeugten Kohärenzen unter dem Einfluß der durch MAS beeinflussten Wechselwirkungen. Hierzu zählt im wesentlichen die isotrope chemische Verschiebung. Da Multiquantenkohärenzen nicht unmittelbar detektierbar sind, erfolgt in der Rekonversionsphase eine Zeitumkehr, und es wird eine Magnetisierung erhalten, die die einzelnen Quantenordnungen spektral aufgelöst in sich trägt. Die Anregung sowie die Rekonversion der Doppelquantenkohärenzen erfolgen durch rotorsynchronisierte  $90^\circ$ -Impulse, die jeweils zu Beginn und am Ende einer halben Rotorperiode ( $\tau_R/2$ ) eingestrahlt werden, wobei die Mindestdauer der Anregungszeit zwei Rotorperioden beträgt. Die  $90^\circ$ -Pulse in der Mitte der Pulssequenz sind somit „Rücken an Rücken“ (back to back), d.h. sie sind nur durch sehr kurze Zeitintervalle voneinander getrennt. In der Praxis wird die Dauer der Zeitintervalle durch die Phasenschaltzeiten des Phasenschiebers bestimmt, die für



digitalen Phasenschieber ca. 2  $\mu\text{s}$  und für den analogen Phasenschieber  $<100$  ns betragen. Vor dem Ausleseimpuls wird noch eine Wartezeit  $\tau_D$  eingeführt, um Reste transversaler Magnetisierung abklingen zu lassen, die durch experimentelle Imperfektionen entstehen. Als Resultat erhält man ein zweidimensionales Spektrum, bei dem die Einquantendimension (F2-Dimension) gegen die Doppelquantendimension (F1-Dimension) aufgelöst ist. Hierbei liegen die Doppelquantensignale von Kernen, die in räumlicher Nähe zu sich selbst stehen, auf der Doppelquantendiagonalen, die die Steigung zwei besitzt. Die Doppelquantensignale zwischen Kernen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung liegen parallel zur F2-Dimension jeweils rechts und links der Doppelquantendiagonalen. Dabei ist die Intensität der Doppelquantenpeaks von der Stärke der dipolaren Kopplung und somit vom Abstand der koppelnden Kerne abhängig. Zur Anregung schwacher dipolarer Kopplung kann die Doppelquantenanregungszeit durch mehrmaliges Wiederholen ( $2n\tau_R$  mit  $N = 1, 2, 3, \dots$ ) der Anregungssequenz verlängert werden.

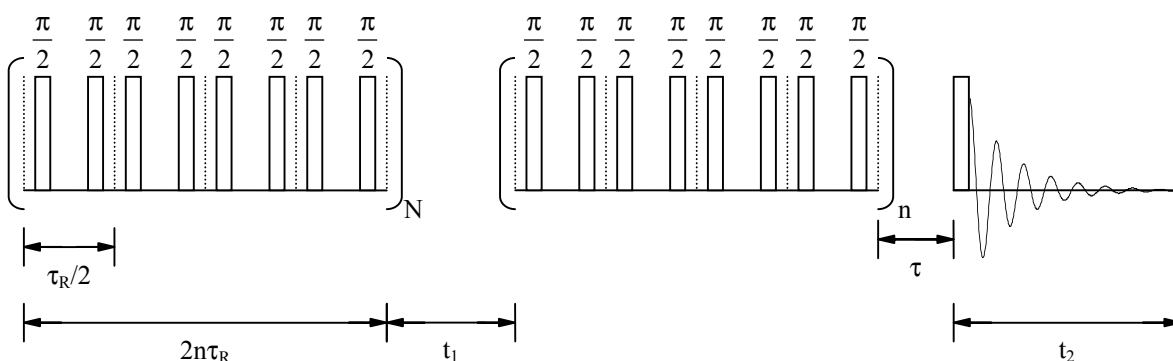


Abb. 2-7. Pulsschema des Doppelquanten-Experimentes.

#### 2.4.5 RFDR-Experiment

Im zweidimensionalen RFDR-Experiment (**R**adiofrequency-Driven **D**ipolar **R**ecoupling) [100] wird die homonukleare dipolare Kopplung ausgenutzt, um die räumliche Nähe gleicher Kerne zu untersuchen.

Die Pulssequenz beginnt mit einer Kreuzpolarisationssequenz zur Erzeugung transversaler Magnetisierung in den S-Kernen. Während der  $t_1$ -Zeit entwickeln sich diese Spins entsprechend ihrer chemischen Verschiebung. Ein  $90^\circ$ -Puls dreht die Magnetisierung der

Spins in z-Richtung. Die  $180^\circ$ -Pulse in der Mischzeit bewirken einen Austausch der longitudinalen Magnetisierung der koppelnden Spins. Schließlich wird durch einen zweiten  $90^\circ$ -Impuls die longitudinale Magnetisierung wieder in transversale umgewandelt und das Signal aufgenommen.

Die Abhängigkeit der Amplituden der Austauschpeaks von der Mischzeit kann zur Bestimmung von Kernabständen und räumlichen Verknüpfungen herangezogen werden.

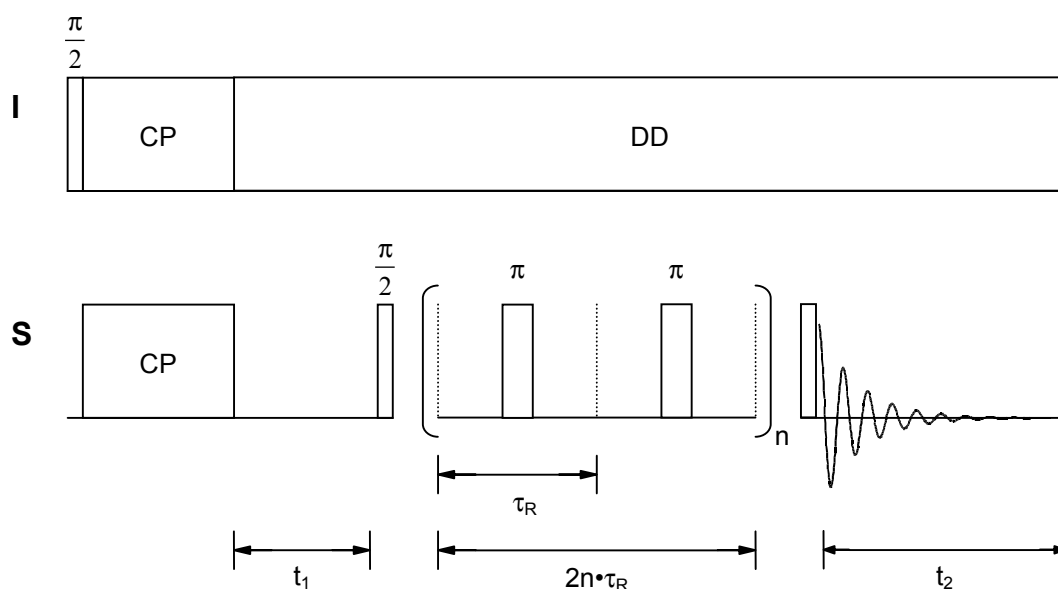


Abb. 2-8. Pulsschema des RFDR-Experimentes (CP = Kreuzpolarisation, DD = dipolare Entkopplung).

#### 2.4.6 2D-Multiquanten-MAS-Experiment

1995 wurde von Frydman et al. [101-103] ein Experiment veröffentlicht, das neue Möglichkeiten zur Messung an Quadrupolkernen eröffnet. Mit diesem MQMAS-Experiment (**M**ultiple **Q**uantum **M**agic **A**ngle **S**pinning) ist es möglich, die Auflösung von Spektren halbzahliger Quadrupolkerne zu verbessern, indem die Quadrupolfrequenzen des Zentralübergangs denen der Multiquantenübergängen korreliert werden.

Die Pulssequenz beginnt mit einem Impuls, der die Multiquanten-Übergänge anregt, gefolgt von der Entwicklungszeit  $t_1$ , in der sich die Multiquanten-Kohärenzen entwickeln. Ein zweiter Puls konvertiert die Multiquanten-Kohärenzen in Nullquanten-Kohärenzen. Diese Pulse werden mit hoher RF-Leistung eingestrahlt. Abschließend wird ein selektiver

schwacher RF-Puls eingestrahlt, der die Nullquanten-Kohärenzen wieder in beobachtbare Einquanten-Kohärenzen überführt.

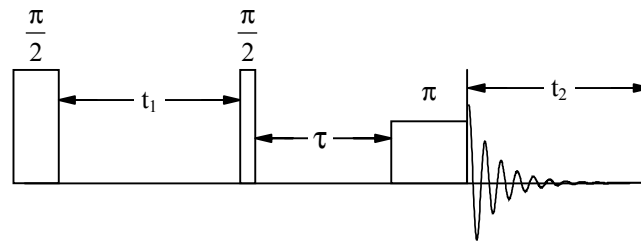


Abb. 2-9. Pulsschema des Multiquanten-Experimentes.

### ***3. Lamellares Aluminiumphosphat mit Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid (HDTMAOH) als Templat***

Dieses System wurde von C. Pophal, gemäß folgender Synthesevorschrift, dargestellt.

Synthese:

Zu einer Suspension von 8,44 g Pseudoböhmit in 30 ml entionisiertem Wasser wurden, unter ständigem Rühren, 14,32 g Phosphorsäure (85 %) zugetropft. Das entstehende Synthesegel wurde 30 min langsam gerührt und anschließend einem Alterungsprozeß von 24 h ausgesetzt. Zum gealterten Synthesegel wurde unter Rühren 111,97 g Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid (20 % in Wasser) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 70°C erwärmt und für weitere 10 min gerührt. Danach wurde das viskose Gemisch in einen Autoklaven gefüllt und für 72 h bei 140°C gehalten. Abschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit entionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Das Eduktverhältnis Tensid/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  betrug 1,2/1/1.

Die aus dieser Synthese resultierende Probe wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Probe  $L_{AS}$  bezeichnet. Eine weitere Probe, die durch Tempern der Probe  $L_{AS}$  bei 200°C erhalten wurde, trägt die Probenbezeichnung  $L_{200}$ .

Das Anliegen der Festkörper-NMR-Untersuchungen war es, detaillierte Informationen über den Aufbau der Schichtstrukturen dieser beiden Proben zu erlangen, sowie das Templatmolekül bezüglich der Konformation zu charakterisieren.

#### ***3.1 Charakterisierung des Templatmoleküls***

##### ***3.1.1 $^1\text{H}$ -MAS-Spektren***

Die  $^1\text{H}$ -MAS-Spektren der Probe  $L_{AS}$  und  $L_{200}$  zeigen im wesentlichen drei gut aufgelöste Signale bei 0,9, 1,3 und 3,2 ppm, die alle dem Templatmolekül [104] zugeordnet werden können (s. Abb. 3-1).

Zusätzlich zu den Protonensignalen des Templatmoleküls weist das Spektrum der as-synthesized Probe noch eine sehr breite Resonanzlinie von ca. 10 ppm bis 0 ppm auf, die durch P-OH- bzw. Al-OH<sub>2</sub>-Gruppen und zwischen den Schichten intercaliertes Wasser verursacht sein könnten. Bei der getemperten Probe L<sub>200</sub> ist die Intensität dieser Resonanz stark reduziert. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß durch das Erhitzen der as-synthesized Probe Wasser aus der Probe entfernt wird, und eine weitere Kondensation der anorganischen Schichtstruktur stattfindet. An dieser Stelle ist es allerdings schwierig, konkrete Aussagen zur Herkunft dieser <sup>1</sup>H-Resonanz zu machen, so daß auf diesen Aspekt bei der Diskussion der <sup>31</sup>P-MAS-Experimente (s. 3.2.1) noch näher eingegangen wird.

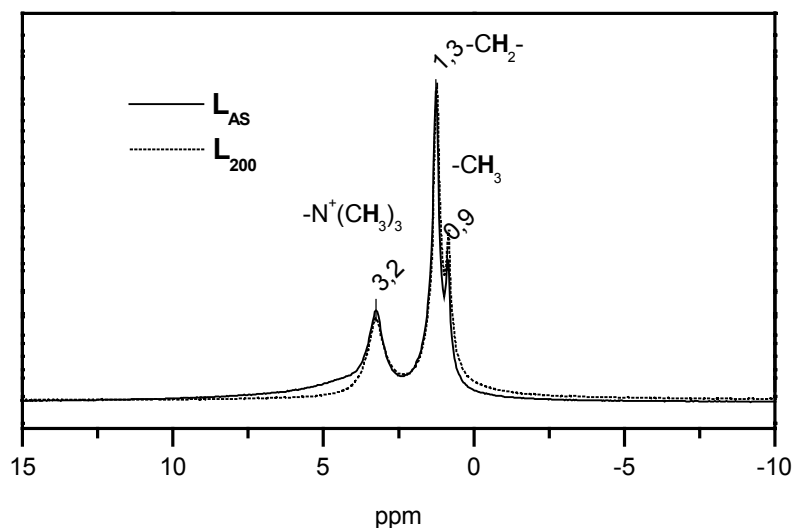


Abb. 3-1. <sup>1</sup>H-MAS-Spektren ( $\nu_R = 28$  kHz).

### 3.1.2 <sup>13</sup>C-CP-MAS-Experimente

Zur Charakterisierung des Templatmoleküls wurden <sup>13</sup>C-CP-MAS-Spektren aufgenommen, die es ermöglichen, die Konformation des Templatmoleküls zu bestimmen. Die <sup>13</sup>C-CP-MAS-Spektren (s. Abb. 3-2) der mesolamellaren AlPO's sind denen vergleichbar, die für C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>-Kationen in Hybridmaterialien veröffentlicht wurden [105, 106].

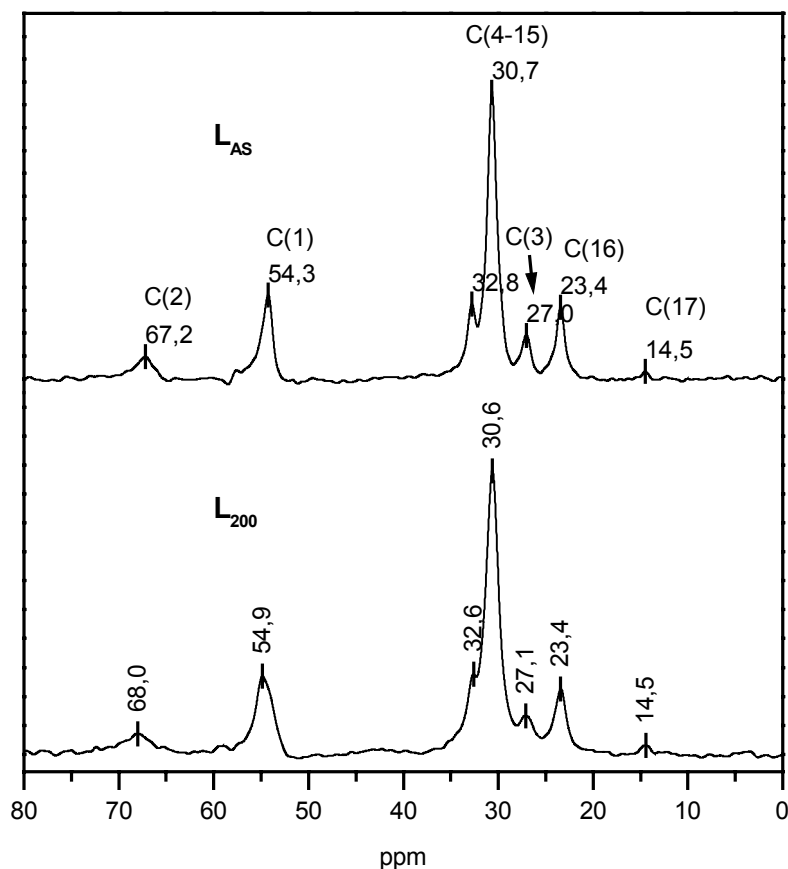


Abb. 3-2.  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz).

Anhand der Intensitätsverhältnisse der Signale der Methylengruppen bei 32,6 ppm und 30,7 ppm lassen sich Aussagen über die Konformation der Alkylkette des Templatmoleküls treffen. Hierbei steht das Signal bei 32,6 ppm für eine all-trans Konformation und das Signal bei 30,7 ppm für eine trans-gauche-Konformation der Alkylkette des Templatmoleküls [81, 89]. Wie aus den Spektren ersichtlich, liegt sowohl für die as-synthesized als auch für die getemperte Probe hauptsächlich eine trans-gauche-Konformation der Alkylkette vor. Durch das Tempern der as-synthesized Probe findet keine Konformationsänderung des Templatmoleküls statt. Weiterhin wird das Templatmolekül durch das Tempern nicht zerstört. Allerdings kommt es bei der getemperten Probe zu einer Verbreiterung der Resonanzen im Bereich zwischen 30,6 ppm und 32,6 ppm, die auf eine abnehmende Ordnung bzw. eine eingeschränkte Dynamik der Templatmoleküle zurückzuführen ist.

### 3.2 Charakterisierung der Schichtstruktur

#### 3.2.1 $^{31}\text{P}$ -MAS-Experimente

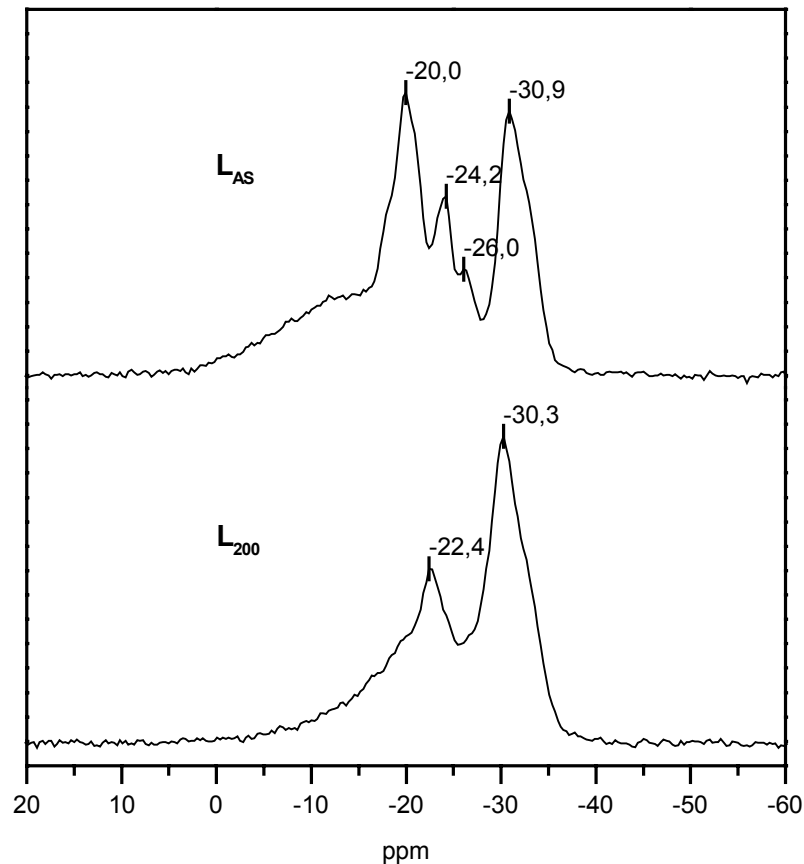


Abb. 3-3.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10$  kHz).

Im  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum der Probe  $L_{AS}$  (s. Abb. 3-3) sind drei Resonanzgruppen zu sehen. Die erste Resonanzgruppe ist im Spektrum als breites Signal von 0 ppm bis -30 ppm sichtbar und repräsentiert eine amorphe Phase, bestehend aus tetraedrisch koordiniertem Phosphor der sowohl OH-Gruppen trägt als auch über Sauerstoff an tetraedrisch ( $\text{Al}_t$ ) bzw. oktaedrisch ( $\text{Al}_o$ ) koordiniertes Aluminium gebunden ist. Solche amorphen Phasen entstehen häufig bei der Synthese mesostrukturierter Aluminiumphosphate, wenn während der Synthese nicht für eine ausreichende Homogenisierung des Synthesegels gesorgt wird [41]. Für diese amorphe Phase kann die allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OH})_{4-x}(\text{OAl}_{t,o})_x$  für  $x = 1-4$  angegeben werden.

Aus den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren kristalliner Aluminiumphosphate ist bekannt, daß die Bindung von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern an Phosphor zu einer Hochfeldverschiebung des entsprechenden

Phosphorsignals führt. Umgekehrt bewirkt die Koordination eines  $\text{AlO}_6$ -Oktaeders an Phosphor eine Tieffeldverschiebung der Phosphoresonanz. Aufgrund dieser Kenntnis können die nachfolgend beschriebenen Signalzuordnungen getroffen werden.

Die Resonanzen von  $-15$  ppm bis  $-28$  ppm gehören zu tetraedrisch koordiniertem Phosphor, der über Sauerstoff sowohl an tetraedrisches als auch an oktaedrisch koordiniertes Aluminium gebunden ist. Hierfür kann die allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OAl}_o)_{4-x}(\text{OAl}_t)_x$  für  $x = 0-3$  formuliert werden. Die letzte Signalgruppe zwischen  $-28$  ppm bis  $-36$  ppm stammt von Phosphor, der ausschließlich an tetraedrisch koordiniertes Aluminium gebunden ist ( $\text{P}(\text{OAl}_t)_4$ ). Durch das Erhitzen der Probe tritt eine Kondensationsreaktion zwischen  $\text{Al-OH}_2$  und  $\text{P-OH}$  Baueinheiten ein, wodurch sich im Spektrum der Probe  $\text{L}_{200}$  das breite Signal zwischen  $0$  ppm und  $-30$  ppm verschmälert und an Intensität verliert. Weiterhin wandeln sich oktaedrisch koordinierte Al-Baueinheiten  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , durch den Verlust von Wasser, in tetraedrische Baueinheiten  $\text{Al}(\text{OP})_4$  um, und die Phosphorsignale zwischen  $-15$  ppm bis  $-28$  ppm, die für Phosphoratome stehen, die an oktaedrisch koordiniertes Aluminium gebunden sind, verlieren an Intensität. Dafür nimmt entsprechend die Intensität der Signale der  $\text{P}(\text{OAl}_t)_4$ -Baueinheiten zu.

### 3.2.2 $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Experimente

Durch das HETCOR-Experiment (s. Abb. 3-4) läßt sich das sehr komplexe  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum der Probe  $\text{L}_{\text{AS}}$  in zwei Resonanzgruppen aufteilen. Die eine Gruppe wird aus Resonanzen gebildet, die mit dem Protonensignal der Methylprotonen der Templatkopfgruppe bei  $3,2$  ppm korrelieren und somit am Aufbau der Mesostruktur beteiligt sind. Die andere Gruppe besteht aus  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen, die zu dem sehr breiten Protonensignal bei ca.  $8$  ppm korrelieren, welches durch Wasser verursacht wird, das an Aluminium koordiniert ist. Allein durch die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen lassen sich diese den kristallinen Aluminiumphosphaten Metavariscit und  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  zuordnen.

Ein Problem stellte der Nachweis der Korrelation zwischen den  $^1\text{H}$  bzw.  $^{31}\text{P}$ -Signalen der  $\text{P-OH}$ -Gruppen dar, wie er in Kapitel 3.2.1 postuliert wurde. Da sich die Intensität des entsprechenden  $^1\text{H}$ -Signals in der Phosphordimension über einen Bereich von ca.  $30$  ppm



erstreckt, ist das Signal/Rausch-Verhältnis nicht ausreichend, diese Korrelation nachzuweisen.

Die aus dem HETCOR-Spektrum erhaltenen Korrelationen sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

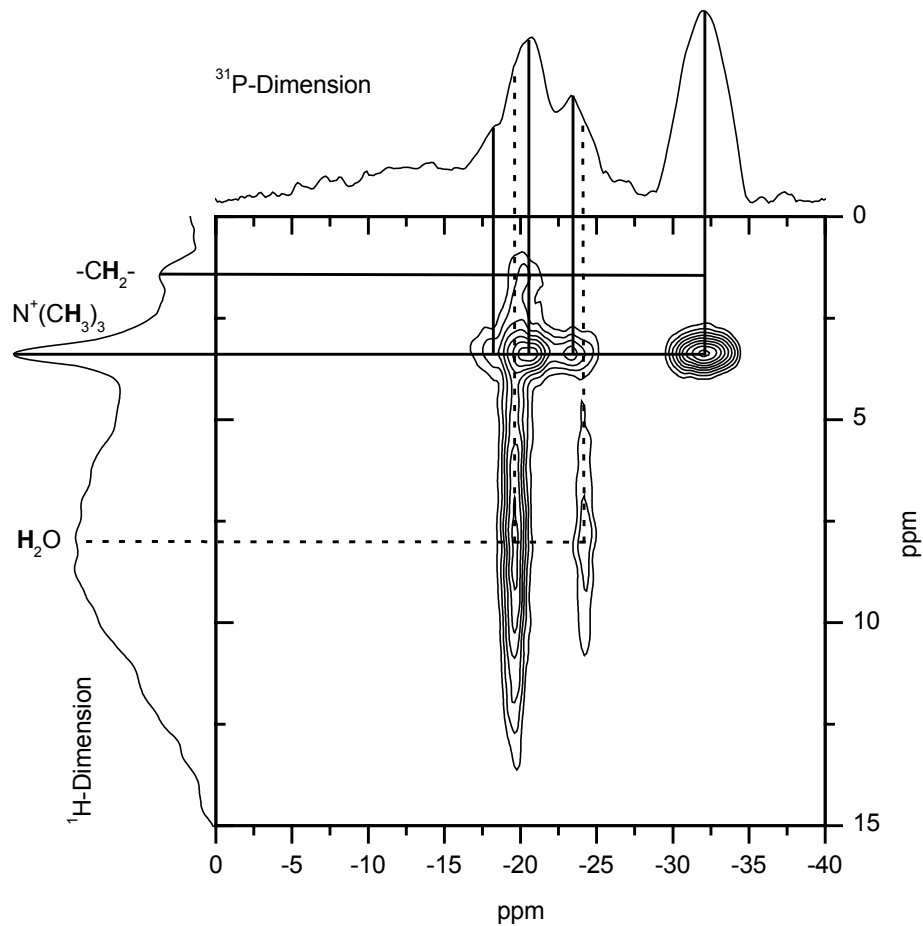


Abb. 3-4.  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Spektrum der Probe  $L_{AS}$  bei  $\nu_R = 28$  kHz mit den Projektionen in der  $^1\text{H}$  bzw.  $^{31}\text{P}$ -Dimension.

Tab. 3-1. Phasenzuordnung der einzelnen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen, sowie Korrelation der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen.

Phase	$^{31}\text{P}$ -Resonanzen [ppm]	$^1\text{H}$ -Resonanzen [ppm]
$\text{AlPO}_4\text{-H3}$	-24,4/ -26,5	8
Metavariscit	-19,3	8
Mesophase	-17,8/-20,9/-23,5/ -31,5/-33,4	3,2/1,2

Zur Aufnahme des HETCOR-Spektrums für die getemperte Probe L<sub>200</sub> wurde dem Experiment die Pulssequenz des dipolaren Filters vorgeschaltet mit dem Ziel, ausschließlich die Protonenmagnetisierung der Protonen des Templatmoleküls anzuregen. Als Resultat erhält man ein HETCOR-Spektrum, in dem nur die <sup>31</sup>P-Resonanzen auftreten, die mit den Protonenresonanzen des Templatmoleküls korrelieren. Für die Probe L<sub>200</sub> zeigt das entsprechende Spektrum (s. Abb. 3-5), abgesehen von einer breiten Komponente, eine Korrelation der <sup>1</sup>H-Resonanzen des Templats zu drei <sup>31</sup>P-Linien bei -22,4 ppm, -30,3 ppm und -33,8 ppm. Dieses Resultat belegt, daß der Aufbau der lamellaren Schichtstruktur aus drei Phosphorbaueneinheiten erfolgt.

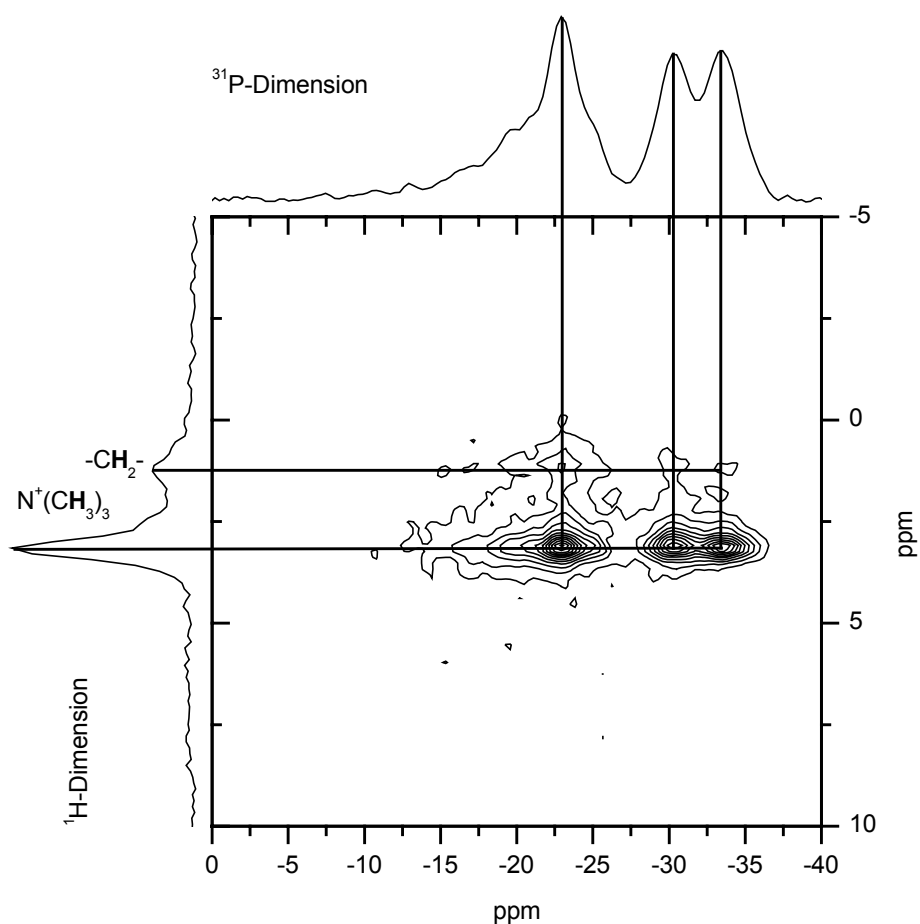


Abb. 3-5. <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-HETCOR-Spektrum der Probe L<sub>200</sub> bei  $\nu_R = 10$  kHz mit den Projektionen in der <sup>1</sup>H bzw. <sup>31</sup>P-Dimension.

### 3.2.3 $^{31}\text{P}$ -RFDR-Experimente

Zur Untersuchung der räumlichen Nähe der verschiedenen Phosphorbaueinheiten wurden RFDR-Experimente durchgeführt.

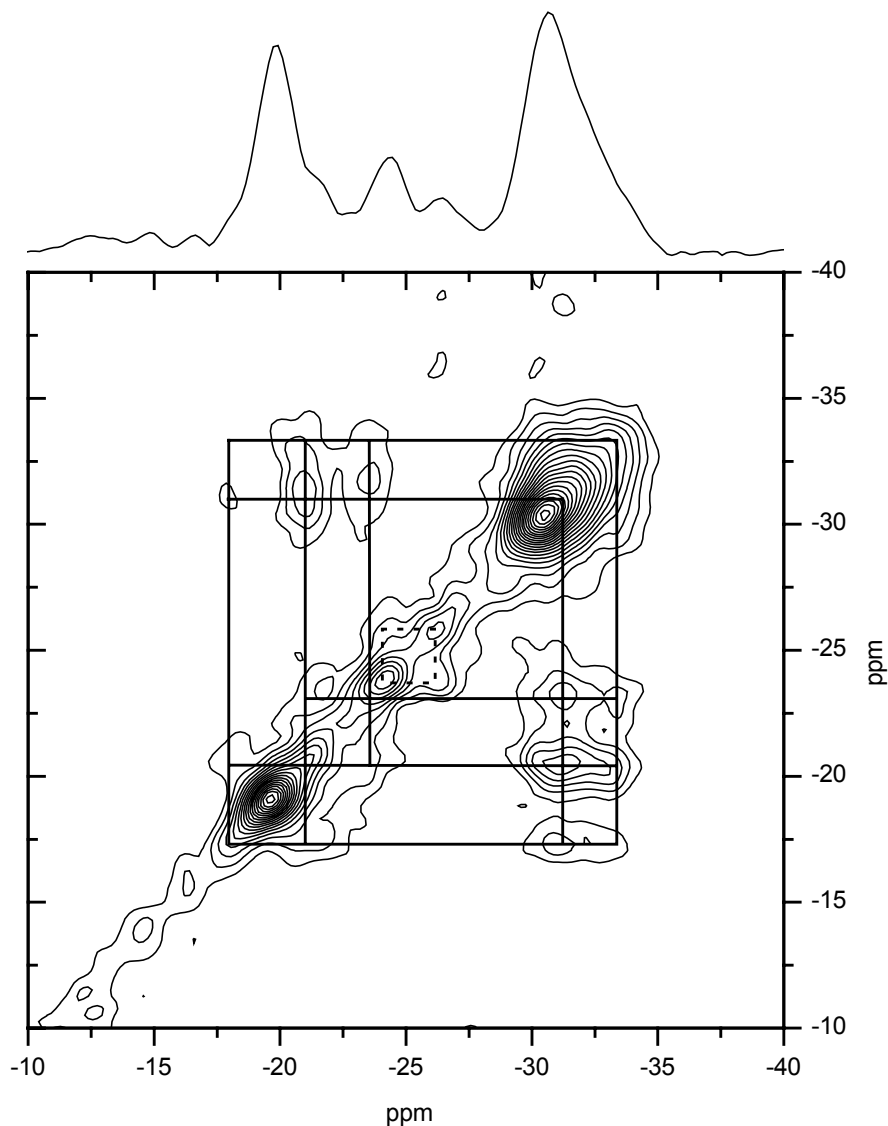


Abb. 3-6.  $^{31}\text{P}$ -RFDR-Spektrum der Probe  $L_{AS}$  bei  $\nu_R = 10$  kHz mit der Projektion in der  $^{31}\text{P}$ -Dimension; Austauschsignale der einzelnen Resonanzen untereinander sind über Quadrate miteinander verknüpft.

Im RFDR-Spektrum der Probe  $L_{AS}$  existieren nur Austauschsignale zwischen den  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen, die im HETCOR-Spektrum mit den Protonenresonanzen des Templatmoleküls korrelieren (s. Abb. 3-6, Tab. 3-1). Zudem treten Austauschpeaks zwischen den Resonanzen des  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  bei  $-24,5$  ppm und  $-26,5$  ppm auf. Somit

bestätigt dieses Experiment die, durch das HETCOR-Experiment der Probe  $L_{AS}$  (s. Abb. 3-4), getroffenen Linienzuordnungen und zeigt außerdem die räumliche Nähe der einzelnen Phosphor-Baueinheiten der zur lamellaren Phase zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen. Die Nebenprodukte Metavariscit ( $\delta^{31}\text{P} = -19,3 \text{ ppm}$ ) und  $\text{AlPO}_4$ -Tridymit bilden keine Austauschpeaks, da diese Verbindungen jeweils aus nur einer Phosphorbaueinheit bestehen.

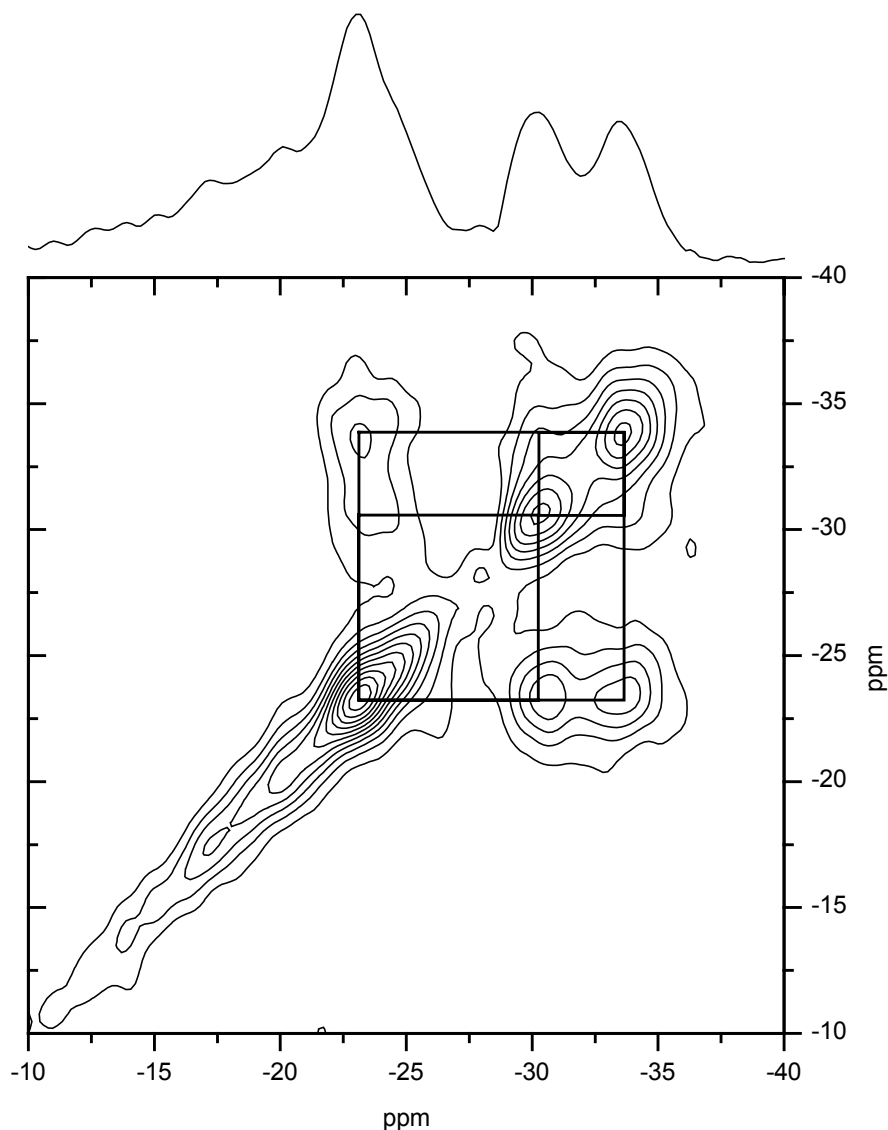


Abb. 3-7.  $^{31}\text{P}$ -RFDR-Spektrum der Probe  $L_{200}$  bei  $\nu_R = 10 \text{ kHz}$  mit der Projektion in der  $^{31}\text{P}$ -Dimension.

Um die Verknüpfung der einzelnen Phosphorbaueinheiten zu untersuchen, die in räumlicher Nähe zur Kopfgruppe des Templatmoleküls stehen, wurde für die Probe  $L_{200}$

ein speziell designtes RFDR-Experiment durchgeführt. Hierzu erfolgte zuerst die selektive Anregung der Methylprotonen der Templatkopfgruppe mit Hilfe des dipolaren Filters. Danach wurde mit der Kreuzpolarisationssequenz diese Magnetisierung auf die Phosphoratome übertragen und abschließend das RFDR-Experiment durchgeführt.

Wie aus dem Spektrum ersichtlich (s. Abb. 3-7), bilden die Resonanzen bei  $-22,4$  ppm,  $-30,3$  ppm und  $-33,8$  ppm jeweils alle untereinander Austauschpeaks, woraus die räumliche Nähe der, diesen Resonanzen entsprechenden Baueinheiten, hervorgeht. Im Vergleich zur Probe  $L_{AS}$  hat sich die Anzahl der am Aufbau beteiligten Phosphorbaueinheiten in der Probe  $L_{200}$  von fünf auf drei verringert. Weiterhin ist im Spektrum eine breite Resonanz von  $-5$  ppm bis  $-30$  ppm zu sehen, die im  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum der Baueinheit  $\text{P}(\text{OH})_{4-x}(\text{OAl}_{t,o})_x$  ( $x = 1-3$ ) zugeordnet wurde und keine Austauschpeaks bildet. Die Baueinheiten dieser Resonanz gehören zur amorphen Phase und sind nicht am Aufbau der Schichtstruktur des lamellaren Systems beteiligt.

### 3.2.4 $^{27}\text{Al}$ -MAS- und $^{27}\text{Al}$ -Triplequanten-Experimente

Das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektrum (s. Abb. 3-8) der as-synthesized Probe zeigt drei, bedingt durch die Quadrupolwechselwirkung des Aluminiums, breite Liniengruppen bei 40 ppm, ca. 6 ppm und zwischen  $-5$  ppm und  $-30$  ppm. Die Liniengruppe bei 40 ppm liegt in dem für tetraedrisch koordiniertes Aluminium, das über Sauerstoff an Phosphor gebunden ist ( $\text{Al}(\text{OP})_4$ ), typischen Bereich der chemischen Verschiebung. Das Signal bei 6 ppm kann Böhmit zugeordnet werden, das sich bei der Reaktion nicht umgesetzt hat und somit ein Nebenprodukt darstellt. Die Signalgruppe zwischen  $-5$  ppm und  $-30$  ppm wird durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium verursacht, das über Sauerstoff an Phosphor gebunden ist, und zusätzlich noch Wassermoleküle als Liganden besitzt. Als allgemeine Formel für diese Baueinheit kann die Summenformel  $\text{Al}(\text{OP})_{4+x}(\text{H}_2\text{O})_{2-x}$  ( $x = 0-2$ ) angegeben werden.

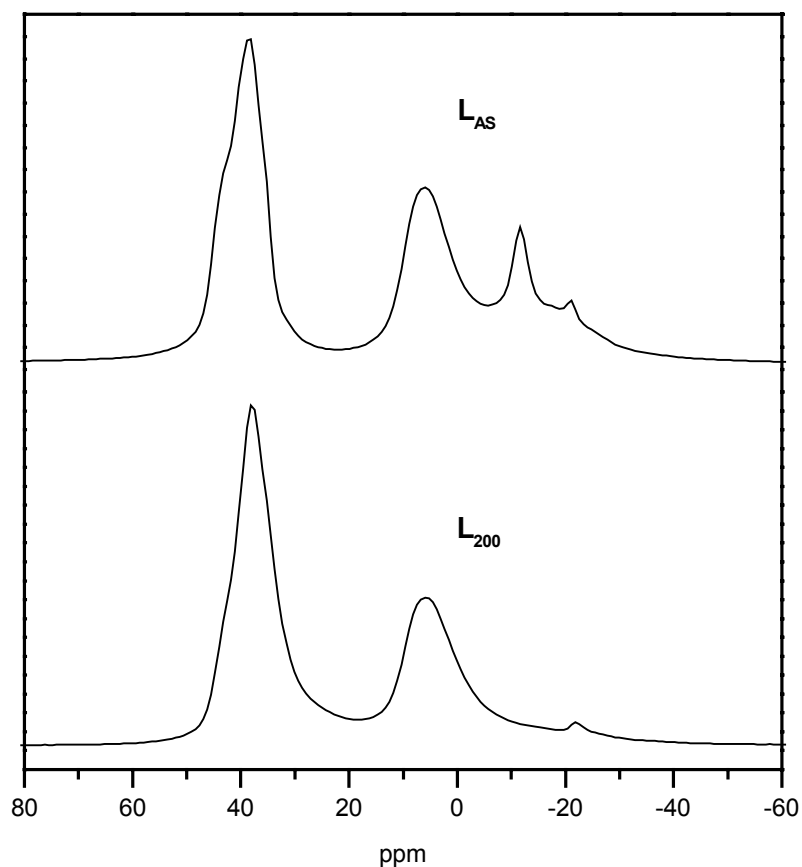


Abb. 3-8.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Durch das Tempern der Probe findet weitere Kondensation der Al-OH<sub>2</sub>-Gruppen in der anorganischen Schicht statt und entsprechend nimmt das Signal des sechsfach koordinierten Aluminiums zu Gunsten des vierfach koordinierten Aluminiums ab. Außerdem verschmälert sich die Resonanz bei 40 ppm durch das Erhitzen der Probe, was auf eine höhere Ordnung innerhalb der Schicht hinweist. Das Signal von Böhmit bleibt durch den Tempervorgang unbeeinflusst.

Da die Quadrupolwechselwirkung des Aluminiums zu Überlagerungen einzelner Resonanzen im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektrum führen kann, wurde für beide Proben jeweils ein  $^{27}\text{Al}$ -Triplequantenspektrum aufgenommen, das es ermöglicht, einzelne Resonanzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Quadrupolwechselwirkung zu trennen.

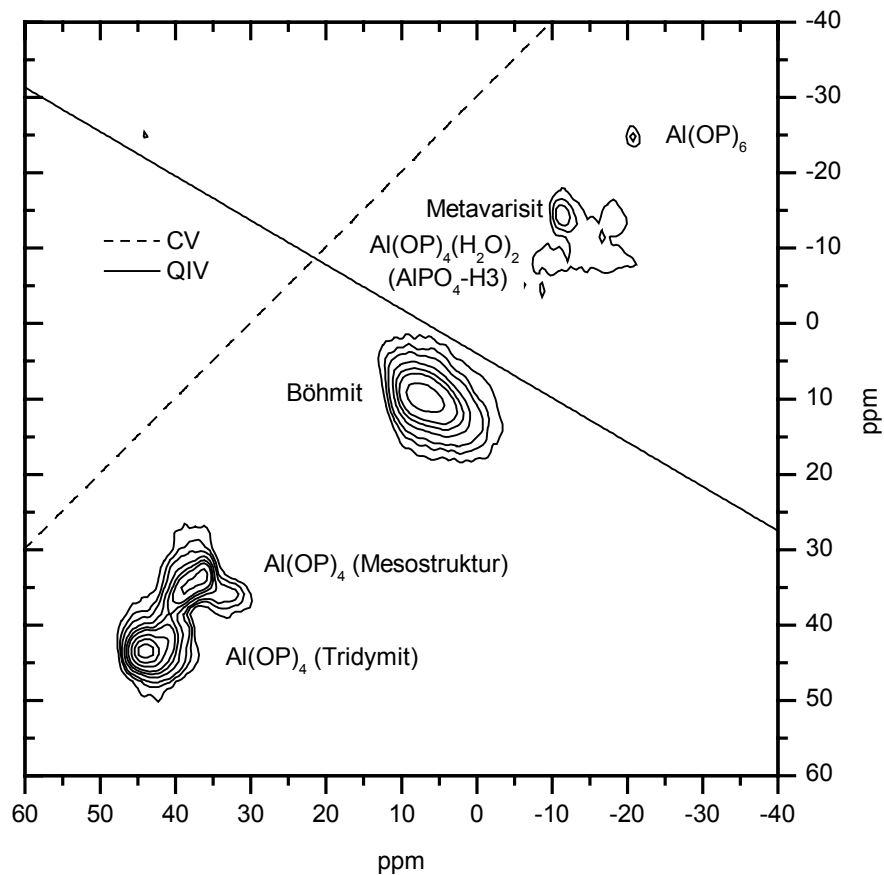


Abb. 3-9.  $^{27}\text{Al}$ -TQMAS-Spektrum der Probe  $L_{AS}$  bei  $\nu_R = 10$  kHz, (CV = chemische Verschiebung, QIV = quadrupolinduzierte Verschiebung).

Das  $^{27}\text{Al}$ -Triplequantenspektrum der as-synthesized Probe zeigt (s. Abb. 3-9), daß die Signalgruppe bei ca. 40 ppm aus zwei verschiedenen Resonanzen besteht. Dabei steht die  $^{27}\text{Al}$ -Resonanz bei ca. 44 ppm für  $\text{AlPO}_4$ -Tridymit und das Signal bei ca. 38 ppm für Aluminiumbaueinheiten der mesostrukturierten Verbindung. Im Bereich zwischen ca. 0 ppm und  $-20$  ppm können im  $^{27}\text{Al}$ -TQ-Spektrum die Aluminiumsignale für die Mesostruktur und die kristallinen Nebenprodukte Metavariscit sowie  $\text{AlPO}_4$ -H3 aufgelöst werden. Außerdem ist noch ein Signal bei  $-20$  ppm sichtbar, daß für  $\text{Al}(\text{OP})_6$  steht. Durch den Tempervorgang erfahren die Aluminiumphosphate  $\text{AlPO}_4$ -H3 sowie Metavariscit eine Phasenumwandlung, und es entsteht jeweils  $\text{AlPO}_4$ -Tridymit. Entsprechend treten diese Signale im TQ-MAS-Spektrum der Probe  $L_{200}$  (s. Abb. 3-10) nicht mehr auf.

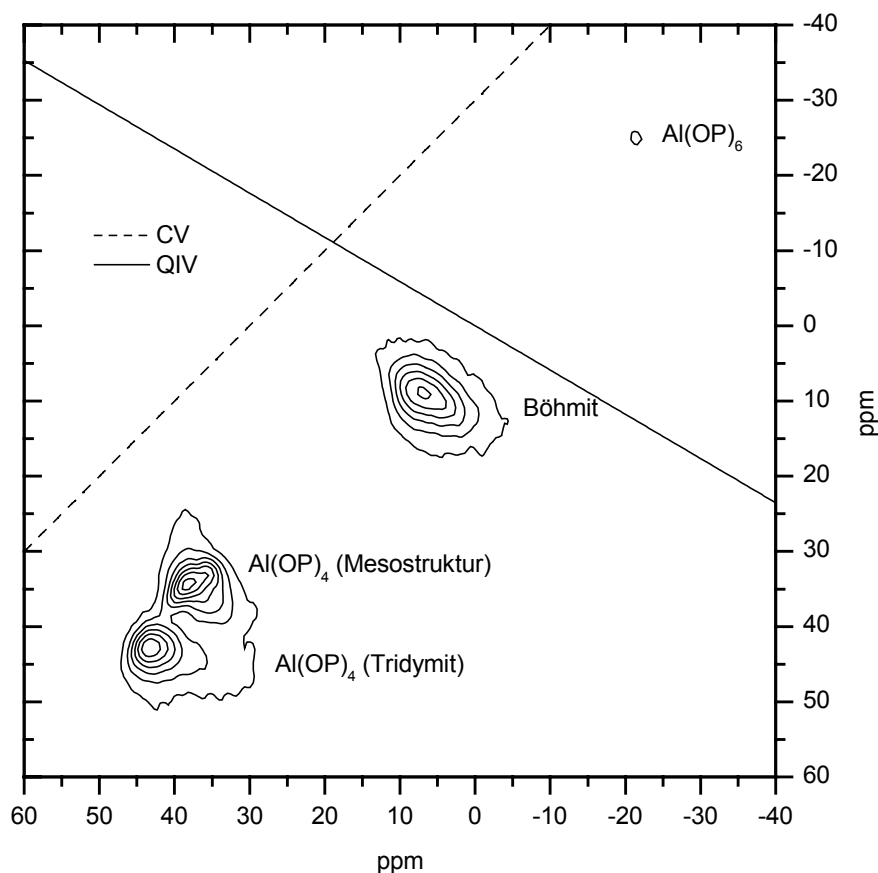


Abb. 3-10.  $^{27}\text{Al}$ -TQMAS-Spektrum der Probe  $L_{200}$  bei  $\nu_R = 10$  kHz, (CV = chemische Verschiebung, QIV = quadrupolinduzierte Verschiebung).

### 3.3 Zusammenfassung

Basierend auf den durchgeführten  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HETCOR- bzw.  $^{31}\text{P}$ -RFDR-Experimenten lässt sich die Probe  $L_{AS}$  als ein mehrphasiges Produkt bezeichnen. Hierbei besteht die Probe  $L_{AS}$  aus einer lamellaren Phase, kristallinen Nebenprodukten sowie einer amorphen Phase.

Die Struktur der lamellaren Phase setzt sich aus tetraedrisch koordinierten Phosphor- als auch Aluminiumbaueinheiten zusammen, so daß für die Schichtstruktur eine ungeordnete  $\text{AlPO}_4$ -Struktur angenommen werden kann. Als kristalline Nebenprodukte treten Metavariscit,  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  und  $\text{AlPO}_4\text{-Tridymit}$  auf. Zudem enthält die Probe  $L_{AS}$  Böhmit, das während der Reaktion nicht umgesetzt wurde. Die amorphe Phase wird strukturell durch Phosphatbaueinheiten unterschiedlichen Kondensationsgrades charakterisiert, für die die allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OH})_{4-x}(\text{OAl})_x$  ( $x = 1-3$ ) angegeben werden kann. Solche



Phasen entstehen häufig, wenn während der Bildung des Synthesegels keine ausreichende Homogenisierung gewährleistet wird.

Das Tempern der Probe hat verschiedene strukturelle Veränderungen zur Folge. Die Anzahl der Phosphorbaueinheiten, die am Aufbau der lamellaren Struktur beteiligt sind, wird reduziert. Dies weist auf einen höheren Ordnungsgrad in der ausgeheizten Probe  $L_{200}$ , im Gegensatz zur Probe  $L_{AS}$ , hin. Weiterhin verringert sich der Anteil der amorphen Phase durch weitere Kondensation der P-OH-Gruppen. Die kristallinen Aluminiumphosphate  $AlPO_4-H_3$  und Metavariscit wandeln sich in  $AlPO_4$ -Tridymit um. Das Templatmolekül bleibt durch den Tempervorgang unbeeinflusst.

## ***4.A Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat (Proben von M. Tiemann)***

Ziel der in diesem Abschnitt A dargestellten NMR-Untersuchungen war es, basierend auf den von M. Tiemann aufgestellten Strukturmodellen (s. Abb. 1-3), verfeinerte Strukturmodelle zu erarbeiten. Hierzu sind in Abschnitt 4.1 dieses Kapitels die NMR-Experimente zur Charakterisierung des Templatmoleküls und in Abschnitt 4.2 die NMR-Experimente zur Charakterisierung der Schichtstruktur dargestellt.

Die für die Messungen von M. Tiemann hergestellten Proben sowie deren Bezeichnung sind in den Tabellen 1-3 und 1-4. aufgeführt. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, diesen Proben, jeweils in Abhängigkeit ihres Basalabstandes, die Phasenbezeichnungen L1 (3,55 nm) und L2 (2,71 nm) zuzuordnen. Der Buchstabe L steht für die lamellare Struktur der Proben.

Aufgrund der Resultate, die durch die NMR-Messungen an den Proben von M. Tiemann erhalten wurden, ergaben sich neue Fragestellungen, zu deren Klärung eigene Synthesen notwendig waren. Diese sind in Kapitel 4B dargestellt.

### ***4.1 Charakterisierung des Templatmoleküls***

#### ***4.1.1 <sup>1</sup>H-MAS-Experimente***

Das <sup>1</sup>H-MAS-Spektrum des Tensidmoleküls zeigt eine sehr gute Auflösung, und es können die in Abbildung 4-1 dargestellten Signalzuordnungen getroffen werden. Bei der Probe A10 ist die Auflösung der Protonenresonanzen wesentlich geringer. Dies kann auf eine eingeschränkte Dynamik des Templatmoleküls in dieser Probe, im Vergleich zum reinen Templatmolekül, zurückgeführt werden. Für die Probe B13 zeigt das <sup>1</sup>H-Spektrum eine sehr gute Auflösung, wobei im Gegensatz zur Probe A10 das Signal bei 7,8 ppm fehlt, und damit keine P-OH-Gruppen in der Struktur der Phase L2 enthalten sind.

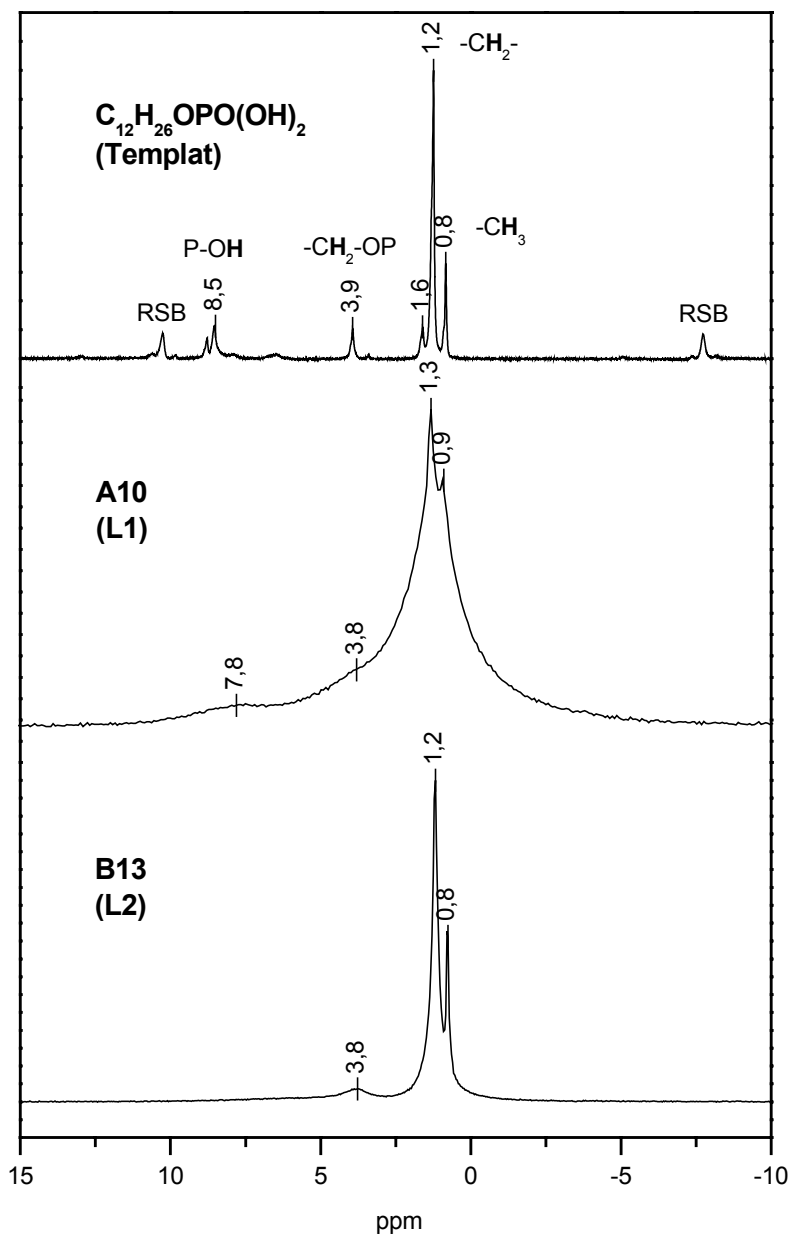


Abb. 4-1.  $^1\text{H}$ -MAS-Spektren; Templat bei  $\nu_R = 3 \text{ kHz}$ , Probe A10 und B13 bei  $\nu_R = 28 \text{ kHz}$  (RSB = Rotationsseitenbanden).

#### 4.1.2 $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Experimente

Zur Charakterisierung des Templatmoleküls wurden  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-Spektren aufgenommen, die in Abb. 4-2 dargestellt sind. Die Signalzuordnungen sind im Spektrum des reinen Dodecylphosphats aufgeführt. Ein Vergleich der Spektren zeigt eine Verschiebung des

C1-Signals der lamellaren Phasen gegenüber des reinen Templatmoleküls um ca. 3 ppm zu höherem Feld. Dies ist mit dem Einbau der Kopfgruppe des Templatmoleküls in die Schichtstruktur zu begründen. Zudem beeinflusst der Einbau der Kopfgruppe die chemische Verschiebung des C2-Signals in Richtung hohen Feldes, so daß in den mesostrukturierten Phasen dieses Signal bei ca. 27 ppm auftritt.

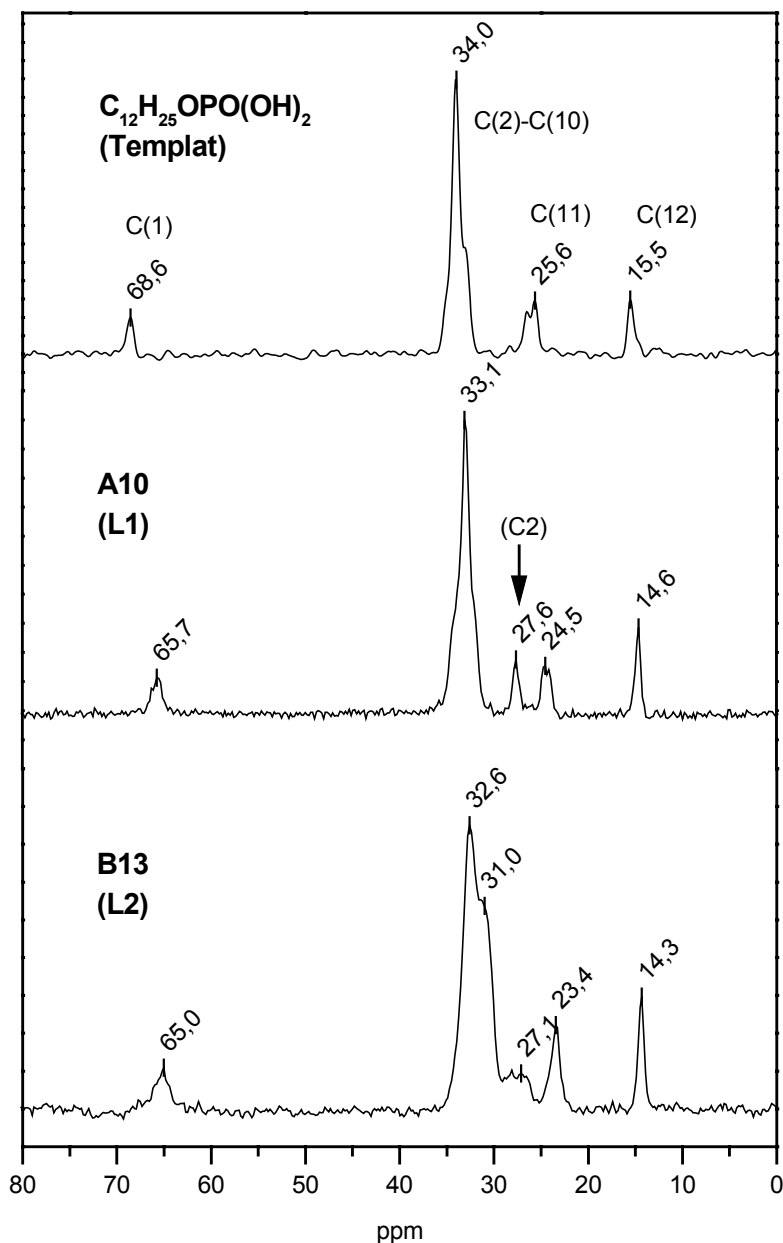


Abb. 4-2.  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz, Kontaktpuls = 128  $\mu\text{s}$ ).

Hinsichtlich der Konformation der Alkylkette des Templatmoleküls ergibt die Auswertung der Spektren hauptsächlich eine all-trans-Konformation für das reine Templatmolekül und dem Templatmolekül in der Phase L1. Belegt wird dies durch die starke Intensität der Resonanz bei ca. 33 ppm, die für die all-trans Konformation steht, im Vergleich zur Resonanz bei ca. 31 ppm, die durch die trans-gauche-Konformation der Alkylkette verursacht wird. In der Phase L2 nimmt der Anteil der trans-gauche-Konformation im Vergleich zur Phase L1 stark zu, wobei aber noch immer die all-trans-Konformation der Alkylkette des Templatmoleküls überwiegt.

## ***4.2 Charakterisierung der Schichtstruktur***

### ***4.2.1 <sup>31</sup>P-MAS-Experimente***

Um nähere Information zum Aufbau der Schichtstruktur zu erhalten, wurden zunächst <sup>31</sup>P-MAS-Spektren aufgenommen, die in Abb. 4-3 dargestellt sind. Allein aus dem Vergleich der Spektren kann eine Einteilung der Resonanzen in Gruppen vorgenommen werden. Die Resonanzen von -9,8 bis -12,5 ppm (P1), -15,1 bis -22,7 ppm (P2) sowie von -24,4 bis -26,5 ppm (P3) treten immer gruppenweise auf. Darüber hinaus läßt sich eine Korrelation zwischen dem Auftreten bestimmter Resonanzgruppen und den beiden lamellaren Phasen der Probe ableiten. Die Proben A13, B5, B7 und B13 enthalten alle die Phase L2 und weisen im <sup>31</sup>P-Spektrum alle die Resonanzgruppe P1 auf. Alle Proben, die die Phase L1 besitzen (A8, A10, B7), zeigen im <sup>31</sup>P-MAS-Spektrum die Resonanzgruppe P2. Demnach bilden die Baueinheiten der Resonanzgruppe P1 die lamellare Struktur der Phase L2 und die der Resonanzgruppe P2 die lamellare Schicht L1. Bei einem Vergleich der Spektren der Probe A10 und B7 fällt auf, daß die Liniengruppe P3 im Spektrum der Probe B7 nicht auftritt, obwohl diese Probe ebenfalls die Phase L1 enthält. Offensichtlich tragen die P-Baueinheiten dieser Resonanzgruppe P3 nicht zum Schichtaufbau der Phase L1 bei. Von Canesson et al. [107] wurde ein <sup>31</sup>P-MAS-Spektrum von AlPO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>, einem kristallinen Aluminiumphosphat, veröffentlicht, das zwei Resonanzen im Verhältnis 1/1 bei -24,2 und -26,2 ppm zeigt. Die Signallage sowie die Linienform sind vergleichbar mit denen, die für die Signalgruppe P3 gefunden wurden. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß

in den Proben A8 und A10  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  als Nebenprodukt enthalten ist. Verwunderlich ist hingegen, daß von M. Tiemann in den Röntgendiffraktogrammen dieser Proben keine Reflexe gefunden wurden, die auf diese kristalline Phase hindeuten, obwohl das Nebenprodukt  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  zu ca. 40 % in der Probe A10 enthalten ist.

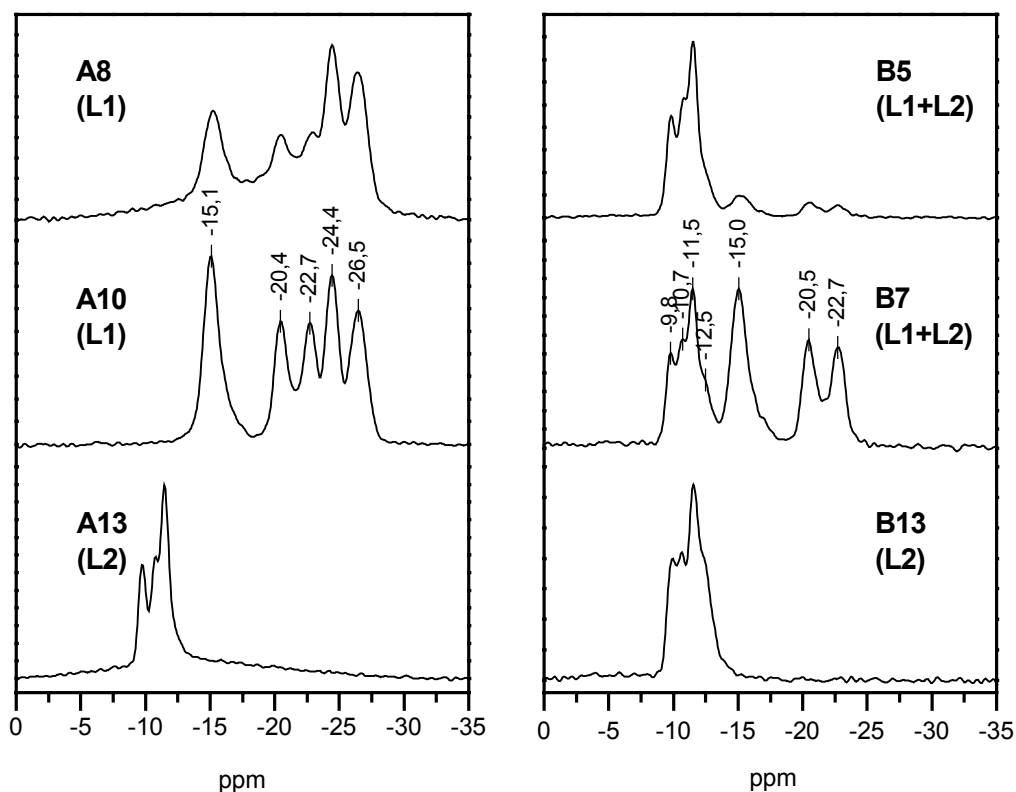


Abb. 4-3.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz).

Zusätzlich zu den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Experimenten bei  $\nu_R = 10$  kHz wurden weitere Experimente mit  $\nu_R = 20$  und  $28$  kHz mit dem Ziel durchgeführt, durch die höheren Rotationsfrequenzen Spektren mit verbesserter Linienauflösung zu erhalten. Zu beachten ist, daß bei hohen Rotationsfrequenzen eine deutliche Erwärmung der Proben eintritt [90, 91]. Für Rotationsfrequenzen von  $10$ ,  $20$  und  $28$  kHz beträgt die Proben­temperatur  $300$ ,  $315$  bzw.  $335$  K. Dieser Temperatureffekt zeigt sich deutlich in den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren der Proben A10 und B13 (s. Abb. 4-4). Bei der Probe A10 bleiben die Resonanzen der Signalgruppe P3 unbeeinflusst von der Temperaturerhöhung; und die Linie bei  $-15,1$  ppm ( $300$  K) erfährt nur eine kleine Verschiebung nach  $-15,5$  ppm ( $335$  K). Die Signale bei  $-20,4$  und  $-22,7$  ppm ( $300$  K) hingegen verschieben sich nach  $-21,1$  bzw.  $-21,9$  ppm ( $335$  K) und

bilden zwei sich stark überlagernde Signale. Auch in der Probe B13 verhalten sich die einzelnen Signale unterschiedlich. Das Signal bei  $-12,5$  ppm bleibt in seiner Lage unverändert, wohingegen sich die Resonanz bei  $-11,5$  ppm (300 K) auf  $-11,9$  ppm (335 K) verschiebt. Auffällig ist die Temperaturabhängigkeit der beiden Linien bei  $-10,0$  und  $-10,6$  ppm (300 K). Diese Linien bilden nach der Temperaturerhöhung nur noch ein Signal bei  $-10,4$  ppm. Um zu zeigen, daß die Änderung der Signallagen in den Spektren tatsächlich durch die Erhöhung der Proben temperatur aufgrund der hohen Rotationsfrequenz verursacht wird, wurden die Proben bei 335 K und einer Rotationsfrequenz von 10 kHz gemessen. Die aus dieser Messung resultierenden Spektren sind identisch mit denen, die bei einer Rotationsfrequenz von 28 kHz gemessen wurden. Ein Grund für die hier beobachteten Linienverschiebung kann in der durch die erhöhte Temperatur induzierte Moleküldynamik und der damit verknüpften Änderung der Bindungswinkeln und Bindungslängen liegen. Der Effekt der Linienverschiebung ist reversibel.

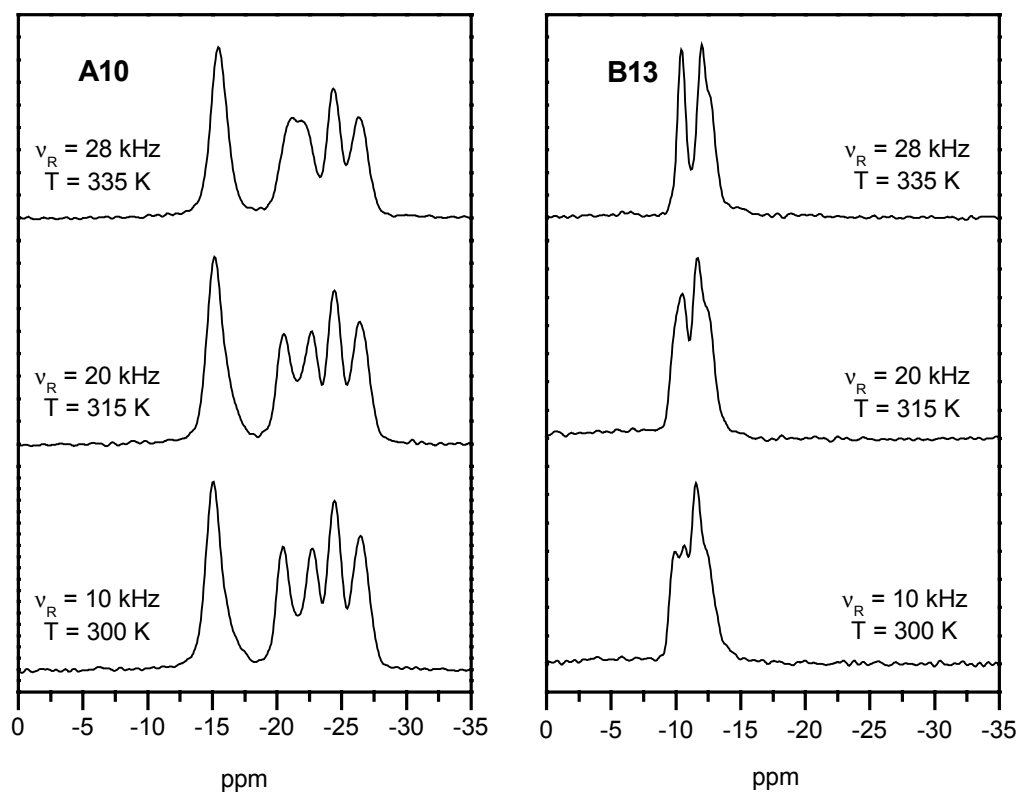


Abb. 4-4.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren der Probe A10 (linke Seite) und der Probe B13 (rechte Seite) mit Protonenentkopplung bei unterschiedlichen Probenrotationsfrequenzen.

### 4.2.2 $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-Experimente

Allein aus der Lage der  $^{31}\text{P}$ -Signale können noch keine Aussage über die Art und die Verknüpfung der Phosphorbaueinheiten gemacht werden. Um diese Fragestellungen zu klären, wurden  $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-Experimente durchgeführt.

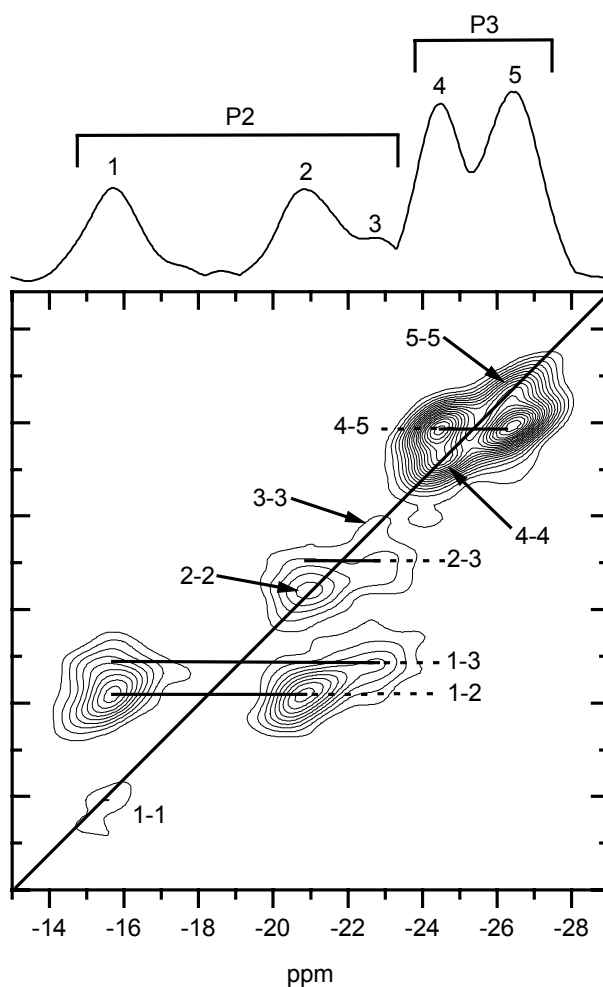


Abb. 4-5.  $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-Spektrum der Probe A10 mit Protonenkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ , Mischzeit = 0,4 ms).

Zur Auswertung der Doppelquantenspektren wird zuerst die Doppelquantendiagonale in das Spektrum eingezeichnet. Diese Gerade besitzt die Steigung zwei und verbindet die Signale der Phosphorbaueinheiten, die in räumlicher Nähe zu sich selbst stehen. Diese Signale werden als Diagonalpeaks bezeichnet. Die Doppelquantensignale jeweils links und rechts der Doppelquantendiagonalen deuten die räumliche Nähe unterschiedlicher



Phosphorbaueinheiten an. Die Doppelquantenpeaks unterschiedlicher Signale liegen auf einer Horizontalen, die genau in der Mitte zwischen den Diagonalpeaks der jeweiligen Signale liegt. Die Lage der Doppelquantenpeaks in der Einquantendimension wird durch die chemische Verschiebung der an den Austauschpeaks beteiligten Signalen bestimmt.

Für die Probe A10 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -Doppelquantenspektrum (s. Abb. 4-5) Doppelquantenpeaks der einzelnen Resonanzen jeweils mit sich selbst und zusätzlich Doppelquantenpeaks zwischen den einzelnen Signalen der Resonanzgruppen P2 und P3 untereinander. Es existieren keine Austauschpeaks zwischen den beiden Resonanzgruppen P2 und P3. Dieser Befund beweist, daß die Baugruppen der Resonanzen bei  $-22,4$  und  $-26,4$  ppm eine separate Phase, nämlich das kristalline Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ , bilden.

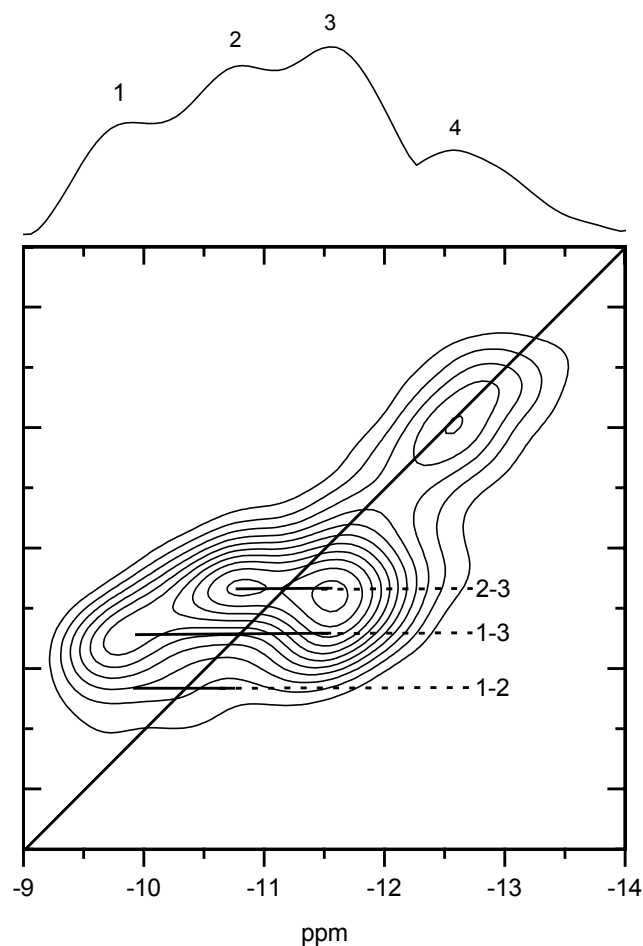


Abb. 4-6.  $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-Spektrum der Probe B13 mit Protonenkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz, Mischzeit = 0,4 ms).

Im Doppelquanten-Spektrum der Probe B13 (s. Abb. 4-6) weisen nur die Phosphorsignale 1-3 Doppelquantensignale untereinander auf. Die Resonanz 4 bei  $-12,5$  ppm ist daran nicht beteiligt und zeigt statt dessen nur einen Doppelquantenpeak auf der Doppelquantendiagonalen, der die räumliche Nähe der Phosphorbaugruppe mit sich selbst belegt. Dies zeigt, daß die Phosphorbaueinheit dieses Signal nicht zum Aufbau der Schichtstruktur der Phase L2 beiträgt. Ein weiterer Beleg für diese Annahme ist die Variation der Intensität der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz 4, in Bezug auf die Resonanzen 1-3. Wären alle Resonanzen Bestandteil einer gemeinsamen Phase, müßten die Intensitätsverhältnisse aller Linien immer konstant sein. Dies ist aber nicht der Fall, wie die  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren in Abb. 4-3 zeigen. Demnach erfolgt der Aufbau der Schichtstruktur der Phase L2 nur aus den Phosphorbaugruppen der  $^{31}\text{P}$ -Signale 1-3.

#### 4.2.3 $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Experimente

Das  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Spektrum (s. Abb. 4-7) zeigt eine Korrelation aller  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Phase L1 zu den  $^1\text{H}$ -Signalen des Templatmoleküls bei 1,2 und 3,8 ppm. Zudem existiert eine Korrelation zwischen diesen Phosphorresonanzen und zwei weiteren  $^1\text{H}$ -Resonanzen bei 7,8 und 9,2 ppm, die P-OH-Gruppen zugeordnet werden können. Auffällig ist hier die wesentlich höhere Effizienz der Kreuzpolarisation für die  $^{31}\text{P}$ -Linie bei  $-15,5$  ppm gegenüber den  $^{31}\text{P}$ -Linien bei  $-20,9$  und  $-22,4$  ppm. Diese wird durch zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen steigert eine große Anzahl an Protonen in räumlicher Nähe zur beobachteten Phosphorbaugruppe die Kreuzpolarisationseffizienz, zum anderen trägt ein kurzer Abstand zwischen den Protonen und der entsprechenden Phosphorbaugruppe ebenfalls zur Steigerung der Effizienz der Kreuzpolarisation bei. Im Falle der Resonanz bei  $-15,5$  ppm ist an dieser Baugruppe eine OH-Gruppe gebunden.

Für die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Phase L2 zeigt das Spektrum, analog der Phase L1, eine Korrelation der Protonenresonanzen zu allen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen. Weiterhin besteht eine Korrelation der  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $-10,4$  und  $-11,9$  ppm zu der  $^1\text{H}$ -Linie bei 6,5 ppm, die von einer OH-Gruppe oder Wasser, das an Aluminium koordiniert ist, herrühren kann. Dies trifft nicht für die Phosphorlinie bei  $-12,5$  ppm zu, deren Phosphorbaueinheit, wie im Doppelquantenspektrum deutlich wurde, nicht Bestandteil der Phase L2 ist.

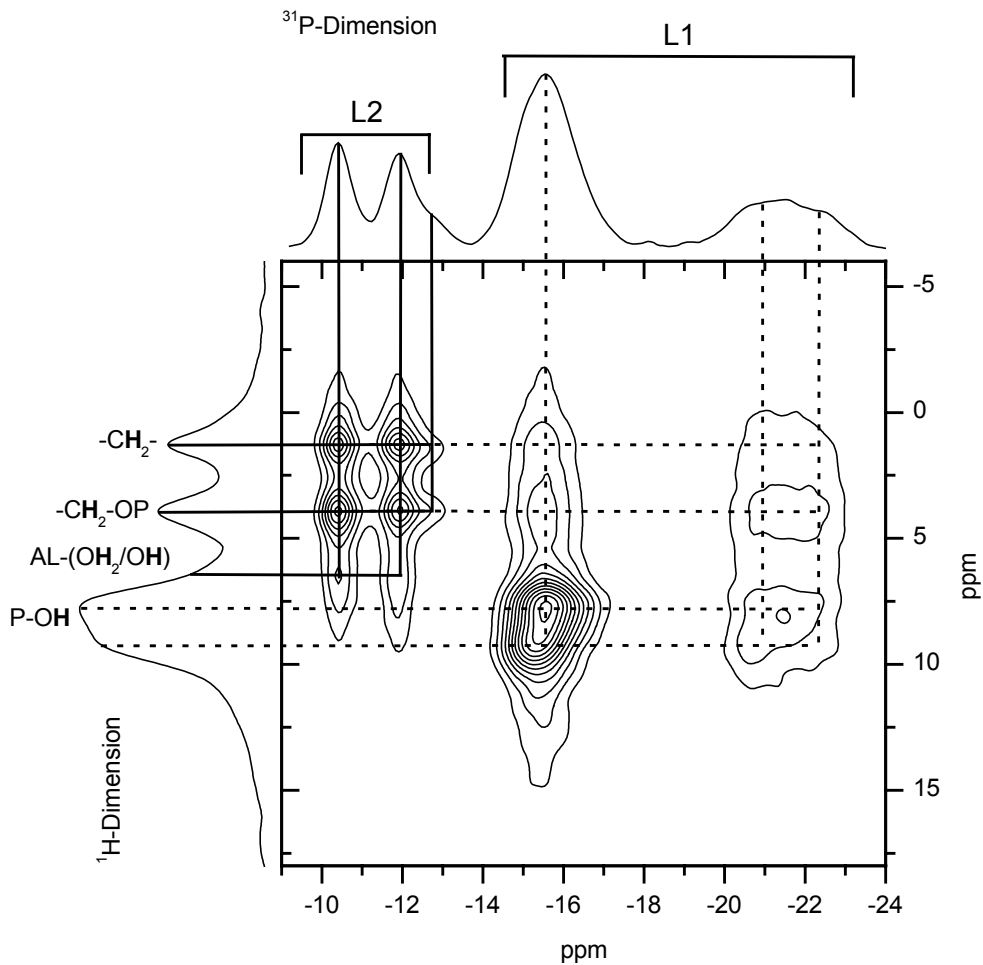


Abb. 4-7.  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Spektrum der Probe B7 mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 28 \text{ kHz}$ , Kontaktpuls  $128 \mu\text{s}$ ).

#### 4.2.4 $^{27}\text{Al}$ -MAS- und $^{27}\text{Al}$ -Triplequanten-Experimente

Analog wie bei den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren läßt sich auch hier aus dem Vergleich der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren (s. Abb. 4-8) eine Einteilung der Resonanzen in drei Gruppen vornehmen. Die Liniengruppe Al-1 tritt nur bei den Proben A8 und A10 auf und besteht aus zwei Resonanzen bei 40,4 und  $-16,7 \text{ ppm}$ . Das Signal bei 40,4 ppm besteht aus nur einer Linie, und kann der vierfach koordinierten Baugruppe  $\text{Al}(\text{OP})_4$  zugeordnet werden und stammt von  $\text{AlPO}_4\text{-H3}$  [1]. Wie das MQMAS-Spektrum zeigt, besteht die Resonanz bei  $-16,7 \text{ ppm}$  aus zwei verschiedenen Resonanzen (s. Abb. 4-9), die jeweils sechsfach koordiniertem Aluminium zugeschrieben werden können. Dabei wird das Signal mit der größeren

Quadrupolverbreiterung als Al-1b und das andere als Al-2a bezeichnet. Strukturell handelt es sich hierbei jeweils um oktaedrisch koordiniertes Aluminium, das in der zweiten Koordinationssphäre von Phosphor umgeben ist und zusätzlich noch Hydroxylgruppen oder Wassermoleküle trägt. Das Signal Al-1b stammt von  $\text{AlPO}_4\text{-H3}$  und wird durch die Baugruppe  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  bedingt [4].

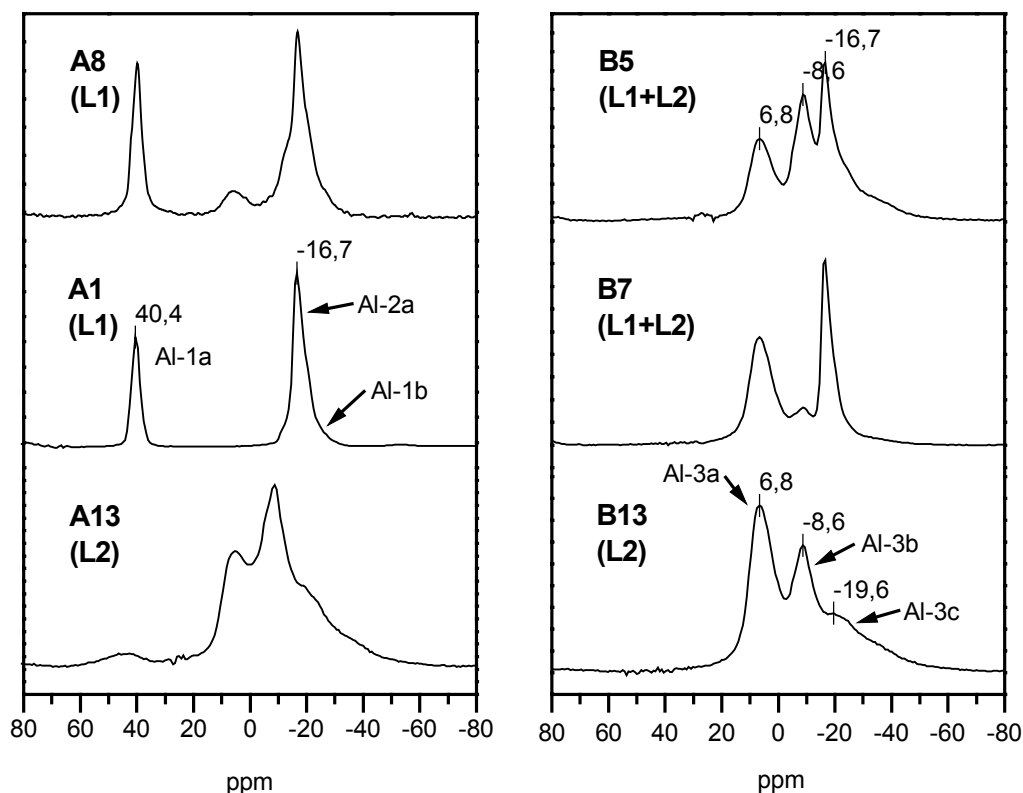


Abb. 4-8.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Die dritte Signalgruppe besteht aus drei sehr breiten, asymmetrischen Signalen und ist in den Spektren der Proben A13, B5, B7 und B13 zu sehen. Diese Signale liegen bei 7, -9, und -20 ppm (s. Abb. 4-10) und sind somit typisch für oktaedrisch koordiniertes Aluminium. Solche breiten und asymmetrischen Linienformen sind charakteristisch für Quadrupolverbreiterungen zweiter Ordnung und einer Verteilung der Quadrupolparameter sowie der Parameter der chemischen Verschiebung. Das bedeutet, daß in den Aluminium-Sauerstoff-Polyedern eine Verteilung der Al-O-Abstände und O-Al-O-Bindungswinkel vorliegt. Eine strukturelle Zuordnung der Signale Al-3b und Al-3c ist an dieser Stelle schwierig, allerdings kann das Signal Al-3a bei ca. 6 ppm Böhmit zugeordnet werden

[108]. Vergleicht man das Auftreten der  $^{27}\text{Al}$ -Signalgruppen mit der Phasenzusammensetzung der einzelnen Proben und bezieht gleichzeitig die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -MAS-Untersuchungen mit ein, läßt sich die in Tab. 4-1 dargestellte Korrelation ableiten.

Tab. 4-1. Korrelation zwischen den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzen in den einzelnen Proben.

Phase	$^{31}\text{P}$ -Resonanzgruppe	$^{27}\text{Al}$ -Resonanzgruppe	Probe
L1	P-2	Al-2a	A8, A10, B5, B7
L2	P-1	Al-3b, Al-3c	A13, B5, B7, B13

Demnach ist die Phase L1 aus drei P-Baugruppen und nur einer Al-Baugruppe aufgebaut, und die Phase L2 besteht aus drei P-Baugruppen und zwei Al-Baueinheiten.

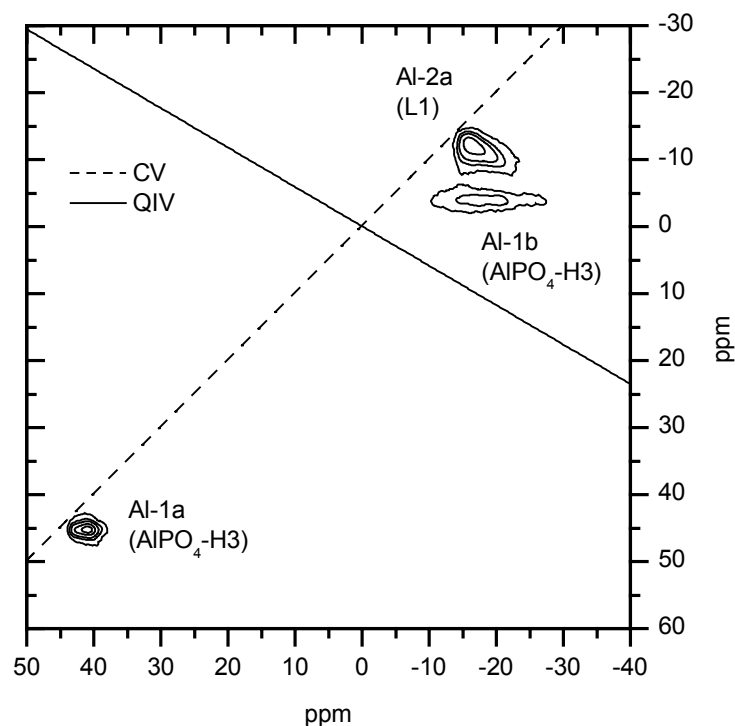


Abb. 4-9.  $^{27}\text{Al}$ -TQMAS-Spektrum der Probe A10 bei  $\nu_R = 10$  kHz, (CV = chemische Verschiebung, QIV = quadrupolinduzierte Verschiebung).

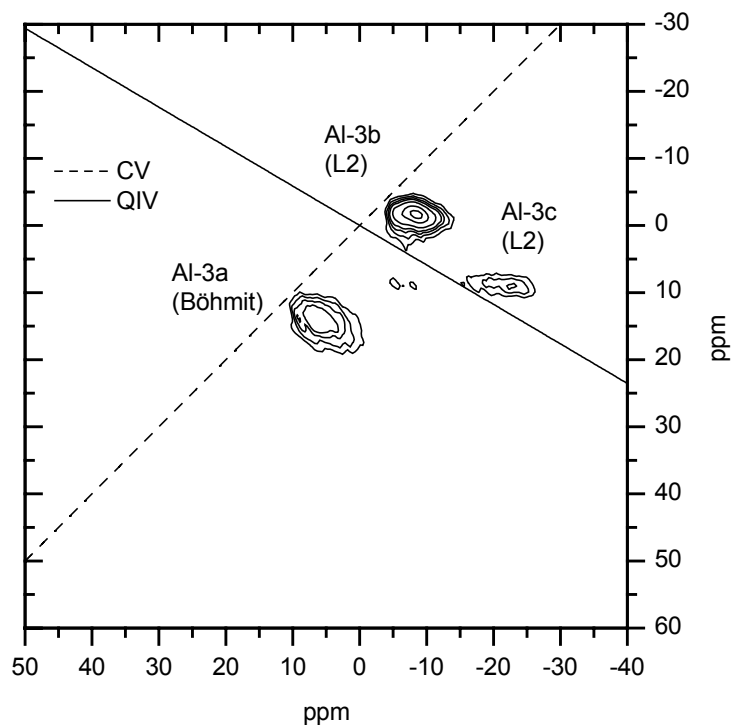


Abb. 4-10.  $^{27}\text{Al}$ -TQMAS-Spektrum der Probe A13 bei  $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ , (CV = chemische Verschiebung, QIV = quadrupolinduzierte Verschiebung).

#### 4.2.5 $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$ -TEDOR-Experiment

Um die Verknüpfung der P- bzw. Al-Baueinheiten zu untersuchen, wurde ein  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$ -Tedor-Experiment für die Probe A10 durchgeführt (s. Abb. 4-11).

Aus den Schnitten entlang der  $^{31}\text{P}$ -Dimension lassen sich die Verknüpfungen der Al-Baueinheit mit den entsprechenden P-Baueinheiten ermitteln. Umgekehrt zeigen die Schnitte entlang der  $^{27}\text{Al}$ -Dimension die Verknüpfung der entsprechenden P-Baueinheit mit den Al-Baueinheiten.

Wie aus den vorangegangenen Untersuchungen bereits bekannt ist, stammen die  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $-24,4 \text{ ppm}$  und  $-26,5 \text{ ppm}$  sowie die  $^{27}\text{Al}$ -Signale bei  $40,4 \text{ ppm}$  und ca.  $-17 \text{ ppm}$  vom kristallinen Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ . Entsprechend wird auch in diesem Experiment die Korrelation dieser Signale gefunden, wie die Schnitte 1 und 2 zeigen (s. Abb. 4-12). Zusätzlich korrelieren sämtliche der Phase L1 zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen mit der  $^{27}\text{Al}$ -Resonanz bei ca.  $-17 \text{ ppm}$  (s. Schnitt 2). Vergleicht man die Schnitte 3 und 4 wird deutlich, daß die  $^{31}\text{P}$ -Signale der Phase L1 zu dem  $^{27}\text{Al}$ -Signal bei

ca. -17 ppm korrelieren das eine kleinere Quadrupolverbreiterung aufweist als das  $^{27}\text{Al}$ -Signal, das zu den  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen korreliert, die vom  $\text{AlPO}_4\text{-H3}$  herrühren. Dies stimmt mit der Linienzuordnung, die im  $^{27}\text{Al}$ -Triplequanten-Spektrum getroffen wurde, überein.

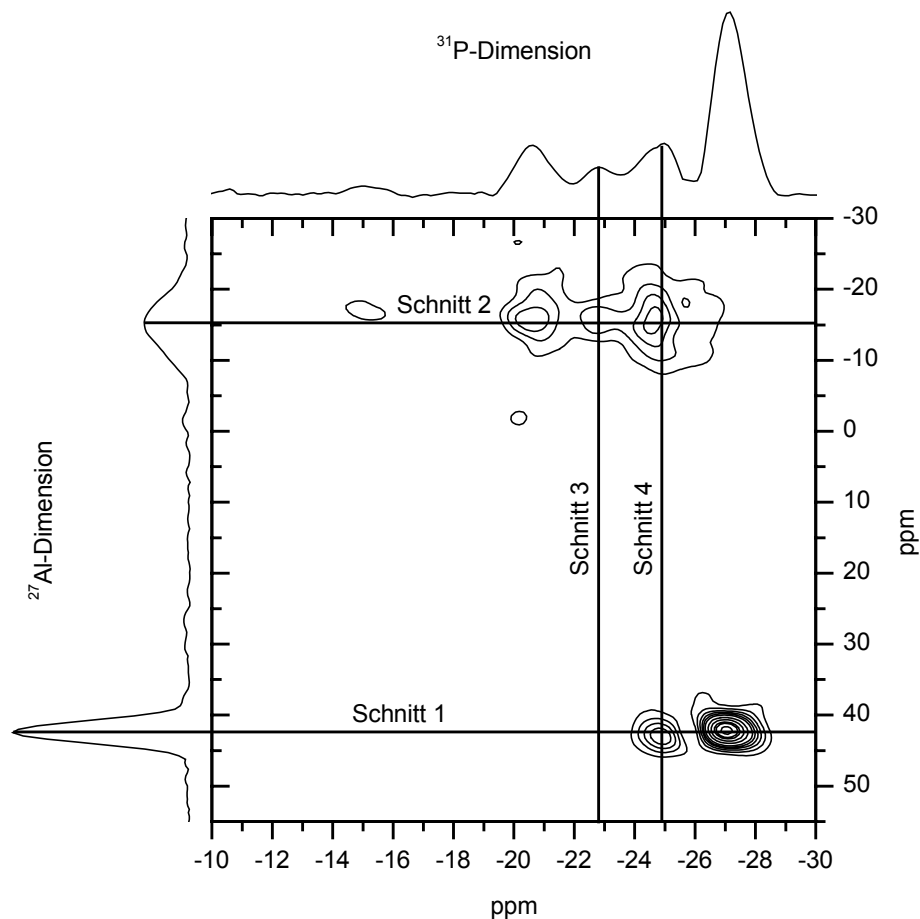


Abb. 4-11.  $^{27}\text{Al}^{31}\text{P}$ -TEDOR-Spektrum der Probe A10 mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 6,5 \text{ kHz}$ ).

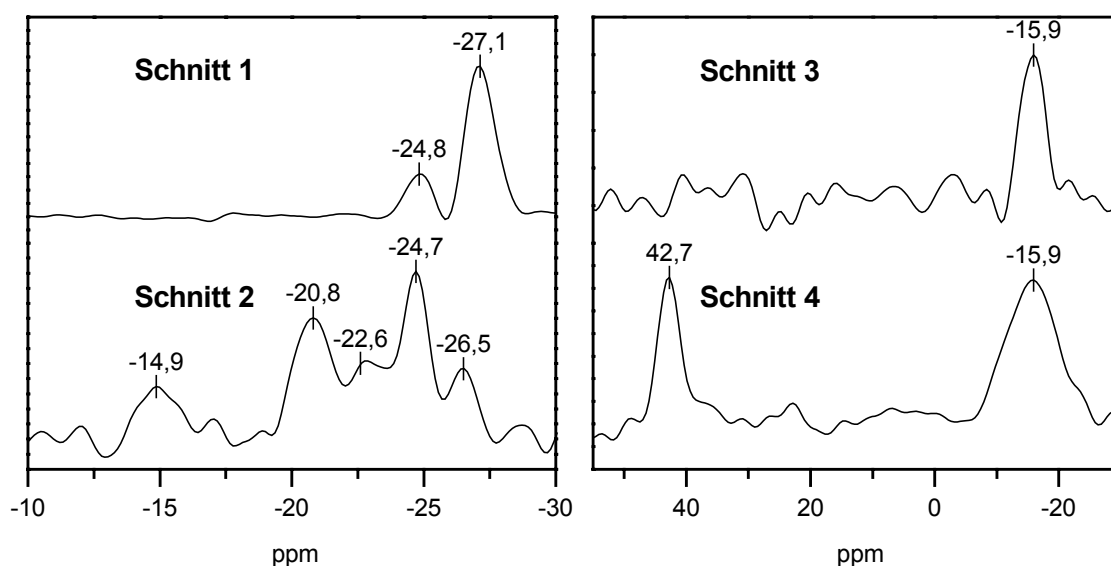


Abb. 4-12. Linke Seite: Schnitte aus dem TEDOR-Spektrum entlang der  $^{31}\text{P}$ -Dimension; Rechte Seite: Schnitte aus dem TEDOR-Spektrum entlang der  $^{27}\text{Al}$ -Dimension.

### 4.3 Zusammenfassung

Die Phase L1 besteht aus drei Phosphorbaueinheiten im Verhältnis 2/1/1 und wird durch die drei Phosphorresonanzen bei  $-15,1$ ,  $-20,4$  und  $-22,7$  ppm repräsentiert. Dabei trägt die Baueinheit der Resonanz bei  $-15,1$  ppm eine OH-Gruppe, die anderen hingegen nicht. Ein weiterer Unterschied liegt in der Anzahl der Bindungen, die diese Baueinheiten mit der



Aluminiumbaueinheit ausbilden. Je mehr Bindungen Phosphor zu Aluminium ausbildet desto weiter erfolgt eine Verschiebung der entsprechenden Resonanz zu höherem Feld. Das bedeutet, daß die Baueinheiten der Resonanzen bei  $-20,4$  und  $-22,7$  ppm mehr Bindungen zur Aluminiumbaueinheit ausbilden als die Baueinheit der Resonanz bei  $-15,1$  ppm. Aus den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen wird deutlich, daß die Schichtstruktur aus nur einer oktaedrisch koordinierten Aluminiumbaueinheit gebildet wird. Unklar bleibt aber die Anzahl der Bindungen zwischen dem Aluminium und den Phosphatkopfgruppen bzw. anderen Liganden wie OH-Gruppen oder Wasser.

Die zur Synthese eingesetzte Phosphorsäure nimmt nicht an der Bildung der lamellaren Phasen teil sondern bildet  $\text{AlPO}_4\cdot\text{H}_3\text{O}$  als Nebenprodukt. Außerdem führt überschüssig eingesetztes  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  zur Bildung von Böhmit.

Der Aufbau der Schichtstruktur der Phase L2 erfolgt ebenfalls über drei Phosphorbaugruppen in einem Verhältnis von 1/1/2. Diese Baugruppen enthalten keine P-OH-Gruppen. Auch hier kann keine Aussage über die Anzahl der Bindungen zu Aluminium gemacht werden. Auf der Aluminiumseite erfolgt der Aufbau der Schichtstruktur über zwei oktaedrisch koordinierte Baueinheiten. Für diese Baueinheiten kann nur die allgemeine Formel  $\text{Al}(\text{OP})_{6-x}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})_x$  mit  $x = 0-2$  angegeben werden.

### ***4.B Lamellares Aluminiumphosphat mit Dodecylphosphat als Templat (eigene Proben)***

Basierend auf den Erkenntnissen, die durch die in Kap. 4.A dargestellten NMR-Untersuchungen gewonnen werden konnten, ergaben sich neue Zielstellungen, zu deren Realisierung, die Durchführung eigener Synthesen notwendig wurde. Diese Ziele sind hier kurz aufgeführt:

- Aus den Untersuchungen in Kap. 4A wurde deutlich, daß die Phosphorsäure nicht am Aufbau der Schichtstruktur teilnimmt und statt dessen mit überschüssigem  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  das kristalline Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  als Nebenprodukt bildet. Es wurde daher versucht, dieses Aluminiumphosphat direkt aus Phosphorsäure und  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  zu synthetisieren.
- Die Synthesen von M. Tiemann zeigen (s. Tab. 1-4), daß nur dann bevorzugt die Phase L1 entsteht, wenn das Al/P-Verhältnis den Wert 1 nicht übersteigt. Bei einem höheren Al/P-Verhältnis wird die Bildung der Phase L2 favorisiert. Da bei einem kleinen Al/P-Verhältnis der relative Anteil der Verbindungen groß ist, die den pH-Wert senken, sollte bei kleinen pH-Werten die Phase L1 bevorzugt gebildet werden. Umgekehrt ist der pH-Wert bei größeren Al/P-Verhältnissen höher und es entsteht hauptsächlich die Phase L2. Zur Überprüfung dieser These wurden Synthesen unter Variation des pH-Wertes durchgeführt.
- Zur Bestimmung der Dicke der Schichtstruktur sowie des Neigungswinkels der Templatmoleküle in den lamellaren Phasen L1 und L2 wurden Synthesen, unter Verwendung von Alkylphosphaten mit unterschiedlicher Länge der Alkylkette, durchgeführt.
- Kristalline, kristallwasserhaltige Aluminiumphosphate zeigen bei thermischer Behandlung oft Phasenumwandlungen. Beispielsweise wandelt sich VPI-5 bei  $100^\circ\text{C}$  in  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  um. Aufgrund des strukturellen Aufbaus der Phase L1 wäre auch in dieser Verbindung eine, durch thermische Behandlung bedingte, Phasenumwandlung denkbar. Zur Untersuchung dieses Aspektes wurden TG- bzw. DSC-Untersuchungen durchgeführt und das erhaltene Produkt mittels NMR-Experimenten strukturell charakterisiert.

## 4.1 Synthesen

### 4.1.1 Synthese der Templatmoleküle

Synthese von mono-n-Alkylphosphaten [109]

Zu einer Lösung von 3,07 g (20 mmol) Phosphorylchlorid (Aldrich) und 3,60 g Triethylamin (Aldrich) in 25 mL Tetrahydrofuran (Aldrich) wurde tropfenweise eine Lösung von 3,72 g (20 mmol) Dodecanol in 25 mL Tetrahydrofuran bei 0 °C zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 10 min bei 0 °C gerührt, mit 5 mL H<sub>2</sub>O hydrolysiert und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 30 mL Diethylether verdünnt, die organische Phase mit 10 % NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt in Petrolether (Aldrich) umkristallisiert.

### 4.1.2 Synthese der Nebenprodukte

Wie in den NMR-Untersuchungen in Abschnitt 4.2 A deutlich wurde, enthalten die Proben A8 und A10 das kristalline Aluminiumphosphat AlPO<sub>4</sub>-H3 als Nebenprodukt. Da dieses Nebenprodukt nur in den Proben auftritt, die mit Phosphorsäure synthetisiert wurden, folgt die Annahme, daß die Phosphorsäure mit überschüssigem Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> zu AlPO<sub>4</sub>-H3 reagiert. Zur Überprüfung dieser These wurde eine Synthese mit äquimolaren Mengen an Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durchgeführt. Das <sup>31</sup>P-MAS-Spektrum (s. Abb. 4-1) dieses Produktes zeigt im wesentlichen zwei Resonanzen bei -24,5 und -26,6 ppm, die von AlPO<sub>4</sub>-H3 stammen. Weiterhin sind im Spektrum noch zwei Resonanzen bei -19,6 und -30,1 ppm zu sehen, die den kristallinen Aluminiumphosphaten Metavariscit [110] und AlPO<sub>4</sub> (Tridymit-Modifikation) [111] zugeordnet werden können. Das entsprechende <sup>27</sup>Al-MAS-Spektrum ist in Abb. 4-1 dargestellt.

Setzt man Aluminiumtriisopropylat gemäß den Synthesebedingungen um, erhält man Böhmit. Das entsprechende <sup>27</sup>Al-MAS-Spektrum (s. Abb. 4-1) zeigt eine breite Resonanz bei ca. 6 ppm, die von ihrer Form und Lage vergleichbar der Resonanz im <sup>27</sup>Al-Spektrum der Probe B7 ist. Dieser Befund zeigt, daß bei der Synthese überschüssiges Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> zu Böhmit reagiert.

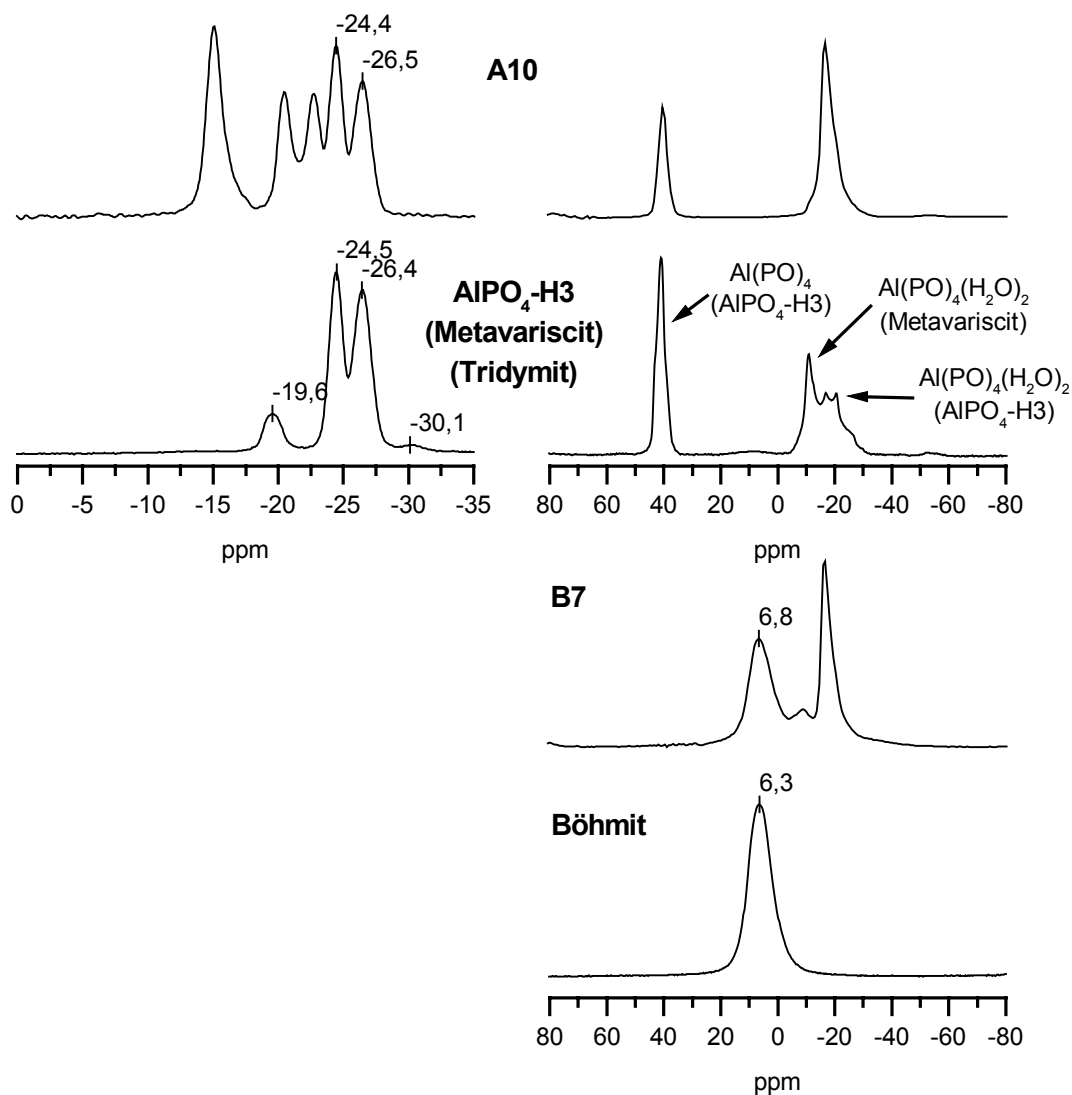


Abb. 4-1. Linke Seite:  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ); Rechte Seite:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Zur Bestimmung der Linienparameter der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzen des  $\text{AlPO}_4\text{-H3}$  wurden Linienfits durchgeführt, da diese bisher noch nicht veröffentlicht wurden. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 4-1 bzw. 4-2 aufgeführt.

Tab. 4-1. Linienparameter der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen.

Verbindung	$\delta_{\text{iso}} (^{31}\text{P})$ [ppm]	Linienbreite [kHz]
$\text{AlPO}_4\text{-H3}$	-24,5	0,197
$\text{AlPO}_4\text{-H3}$	-26,5	0,279

Tab. 4-2. Linienparameter der  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzen.

Verbindung	$\delta_{\text{iso}} (^{27}\text{Al})$ [ppm]	CQ [MHz]	$\eta$
$\text{AlPO}_4\text{-H3}$	43,3	2,0	0,69
$\text{AlPO}_4\text{-H3}$	-9,1	3,8	0,66

#### 4.1.3 Synthesen mesostrukturierter Aluminiumphosphate unter Variation des pH-Wertes

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Phasenbildung wurden Synthesen mit unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Hierbei stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann der pH-Wert durch die Zugabe von Säure bzw. Base beeinflusst werden und zum anderen durch die Erhöhung des Anteils an  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Die Verwendung von Säure bzw. Base verändert direkt den pH-Wert des Synthesegels, wohingegen die Zugabe von  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ein Ansteigen des pH-Wertes durch die Hydrolyse des  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  während der Synthese bewirkt. Die aus den Synthesen erhaltenen Proben sind in Tab. 4-3 dargestellt.

Tab. 4-3. Molare Zusammensetzung des Synthesegels, pH-Wert der Mutterlauge und die daraus resultierende Phase.

Al(OiPr) <sub>3</sub> [mol]	Tensid [mol]	HCl [mol]	TMAOH [mol]	pH-Wert (Mutterlauge)	Phase
1	1	1	–	1	L1
1,5	1	–	–	5	L1/L2
2	1	–	–	7	L2
1	1	–	0,5	8	L2/UT
1	1	–	1	10	UT

Zur Charakterisierung der Produkte wurden <sup>31</sup>P- bzw. <sup>27</sup>Al-MAS-Spektren aufgenommen, die in Abb. 4-2 dargestellt sind.

Bei einem pH-Wert von 1 entsteht nur die Phase L1, ohne jegliche Nebenprodukte. Wird der pH-Wert durch die Zugabe von Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> auf 5 erhöht, entsteht zusätzlich die Phase L2, wobei Böhmit als Nebenprodukt auftritt. Durch eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf 7 entsteht ausschließlich die Phase L2, allerdings mit einem zunehmenden Anteil an Böhmit. Ab einem pH-Wert von 7 kann eine weitere pH-Wert Erhöhung nur noch durch die Zugabe von Base erreicht werden. Wird der pH-Wert mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) auf 8 eingestellt, tritt neben der Phase L2 eine neue Phase UT auf, die im <sup>31</sup>P-Spektrum durch eine Resonanz bei ca. –1 ppm repräsentiert wird. Schließlich dominiert diese Phase UT bei einem pH-Wert von 10. Die strukturelle Charakterisierung dieser Phase ist in Kap. 4.9 dargestellt.

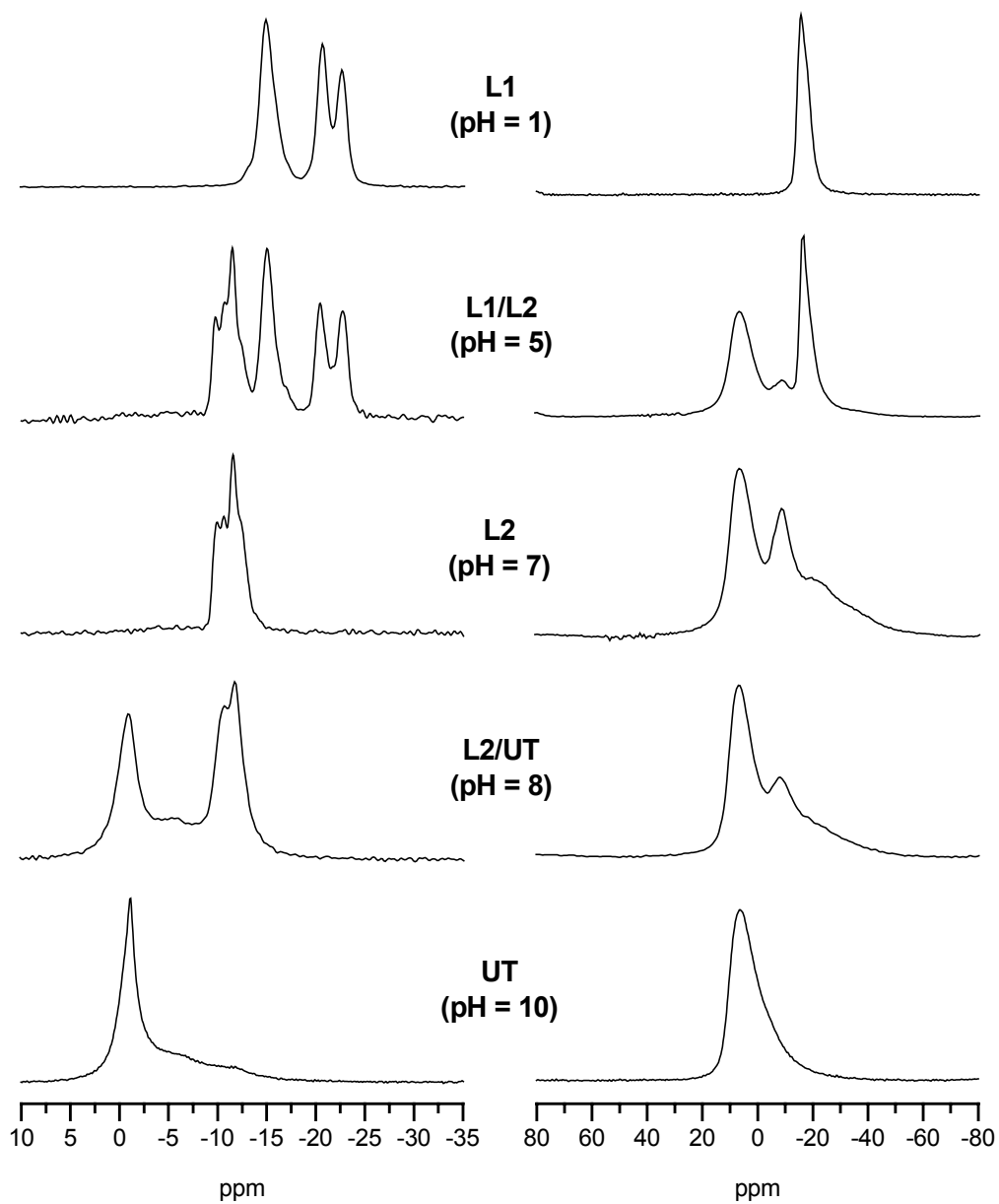


Abb. 4-2. Linke Seite:  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz); Rechte Seite:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10$  kHz).

Diese Resultate zeigen, daß über die Variation des pH-Wertes die einzelnen Phasen gezielt synthetisiert werden können.

## 4.2 Phasencharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Diese Messungen wurden von M. Tiemann (Universität Hamburg) an einem PW 1050/25 Diffraktometer der Firma Philips, unter der Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, durchgeführt. Charakteristisch für die Diffraktogramme mesostrukturierter Phasen ist das Auftreten von, im Vergleich zu kristallinen Verbindungen, breiten Reflexen bei kleinen  $2\theta$ -Werten. Durch die Indizierung der Reflexe läßt sich die Symmetrie der mesostrukturierten Phasen ermitteln und aus der Lage der Reflexe über die Bragg'sche Gleichung der d-Wert berechnen.

Das Diffraktogramm der Phase L1 zeigt eine außerordentlich hohe Qualität der Probe, die durch die große Anzahl von (00l)-Reflexen belegt wird (s. Abb. 4-3). Im Gegensatz hierzu enthält das Diffraktogramm der Phase L2 (s. Abb. 4-3) weniger Reflexe, die zusätzlich noch verbreitert sind. Dieser Befund läßt sich durch Verunreinigung dieses Produktes mit Böhmit begründen.

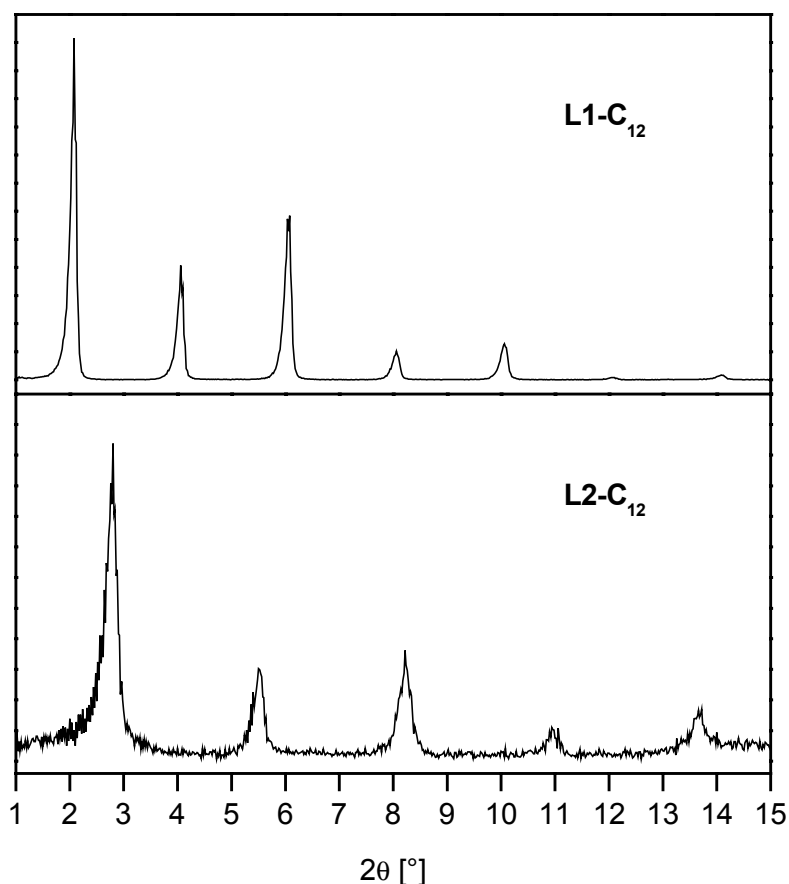


Abb. 4-3. Pulverdiffraktogramme der Phasen L1-C<sub>12</sub> und L2-C<sub>12</sub>.



Das unter basischen Synthesebedingungen entstandene Produkt zeigt nur einen sehr breiten (100)-Reflex (s. Abb. 4-4) bei einem kleinen  $2\theta$ -Wert und ist charakteristisch für eine ungeordnet tubuläre Mesostruktur [52-54, 63].

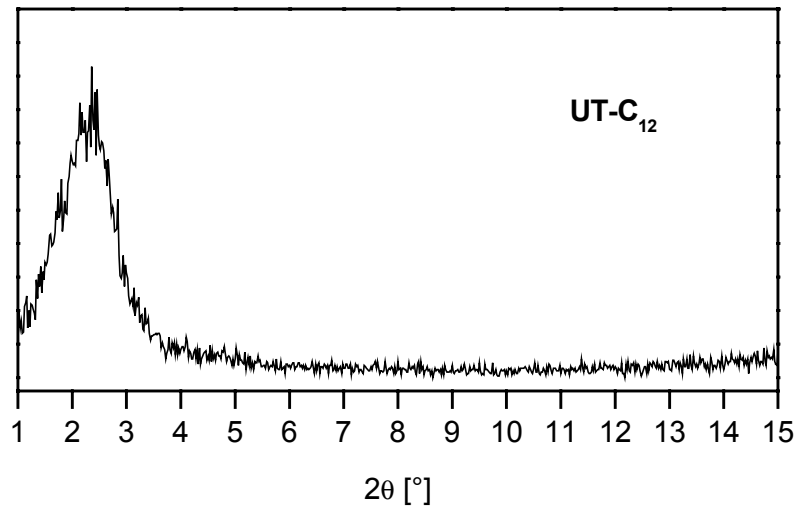


Abb. 4-4. Pulverdiffraktogramm der ungeordnet tubulären Phase UT-C<sub>12</sub>.

Bei der Probe L1<sub>170</sub> handelt es sich um eine lamellare Phase, die durch thermische Behandlung der Phase L1 bei 170°C entstanden ist (s. Kap. 4.4). Das Diffraktogramm dieser Probe (s. Abb. 4-5) zeigt nur die für lamellare Phasen typischen äquidistanten Reflexe, wobei sich der d-Wert durch die thermische Behandlung gegenüber der Phase L1 verringert hat. Auf die Struktur der Phase L1<sub>170</sub> wird in Kapitel 4.8 im Detail eingegangen.

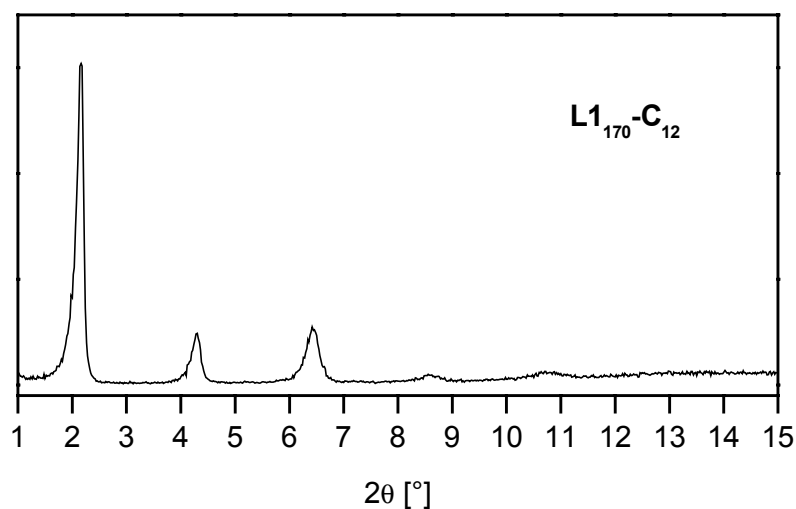


Abb. 4-5. Pulverdiffraktogramm Phase L1<sub>170</sub>-C<sub>12</sub>.

### 4.3 Dimension der Schichtsysteme L1 und L2

Der d-Wert der Schichtsysteme ergibt sich aus der Summe der Schichtdicke und der Dicke der Tensiddoppelschicht, die wiederum stark vom Neigungswinkel der Alkylkette des Tensids abhängt. Um Kenntnis über die Schichtdicke und den Neigungswinkel der Alkylkette des Tensids zu erhalten, ist es notwendig einen dieser Parameter zu bestimmen. Hierzu wurden die beiden Phasen L1 und L2 mit Templatmolekülen mit einer Länge der Alkylkette von 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen synthetisiert und anschließend die d-Werte der Produkte mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (s. Tab. 4-4).

Tab. 4-4. d-Werte der mesostrukturierten Aluminiumphosphaten in Abhängigkeit der Länge der Templatmoleküle.

Templatmolekül	d-Wert [nm]			
	Phase L1	Phase L2	Phase L1 <sub>170</sub>	Phase UT
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OPO(OH) <sub>2</sub>	3,55	2,70	3,27	3,74
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OPO(OH) <sub>2</sub>	3,98	2,99	3,61	–
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OPO(OH) <sub>2</sub>	4,39	3,29	4,13	–

Durch Auftragung des d-Wertes gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome und anschließende lineare Regression erhält man aus der Steigung  $m$  der Regressionsgeraden die Zunahme des d-Wertes pro C-Atom. Unter der Annahme des idealen Tetraederwinkels und einer C-C-Bindungslänge von 0,154 nm ergibt sich bei einer senkrecht zur Schicht stehenden Alkylkette eine Zunahme des d-Wertes von  $m_0 = 0,2520$  nm/C-Atom. Der Neigungswinkel  $\alpha$  läßt sich nach

$$\alpha = \cos\left(\frac{m}{m_0}\right)^{-1} \quad (32)$$

berechnen. Als Neigungswinkel wird der Winkel zwischen der Alkylkette des Templatmoleküls und einer zur Schicht stehenden Senkrechten bezeichnet. Die

Schichtdicke der Systeme läßt sich aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden bestimmen. Die Resultate sind in Abbildung 4-6 bzw. Tab. 4-5 dargestellt.

Es zeigt sich nur eine sehr kleine Differenz zwischen den Schichtdicken der beiden Phasen L1 und L2. Somit wird ersichtlich, daß der Unterschied im Basalabstand zwischen den Phasen L1 und L2 durch den unterschiedlichen Neigungswinkel der Alkylketten verursacht wird und nicht durch unterschiedliche Schichtdicken. In Abb. 4-7 sind die maßstäblichen Modelle der beiden Phasen dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die Phosphatkopfgruppen, für die ein Durchmesser von 0,4 nm angenommen wurde, der Schicht zugeordnet werden.

*Tab. 4-5. Dicke der Schichtstruktur und Neigungswinkel der Alkylkette des Templatmoleküls der einzelnen Phasen.*

Phase	Steigung [nm/C -Atom]	Neigungswinkel [°]	Schichtdicke [nm]
L1	0,21	34	1,03
L2	0,15	54	0,93
L1 <sub>170</sub>	0,22	31	0,66

Die aus der thermischen Behandlung der Phase L1 hervorgegangenen Phase L1<sub>170</sub> weist eine geringere Schichtdicke auf als die Phase L1, wohingegen der Neigungswinkel der Alkylkette des Templatmoleküls nahezu unverändert bleibt.

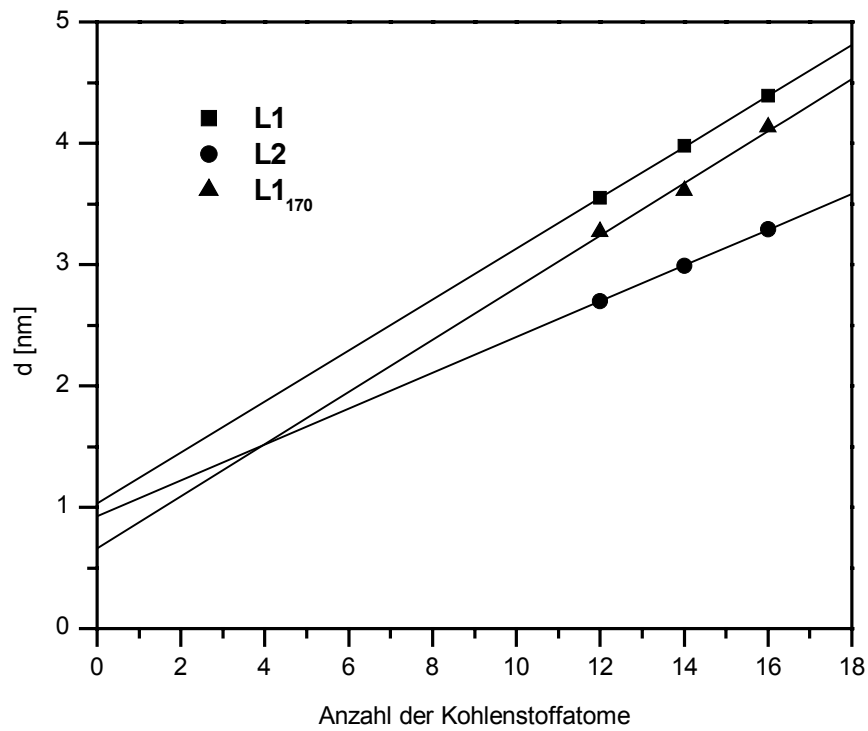


Abb. 4-6. Korrelation zwischen dem Basalabstand und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette des Templatmoleküls der lamellaren Phasen.

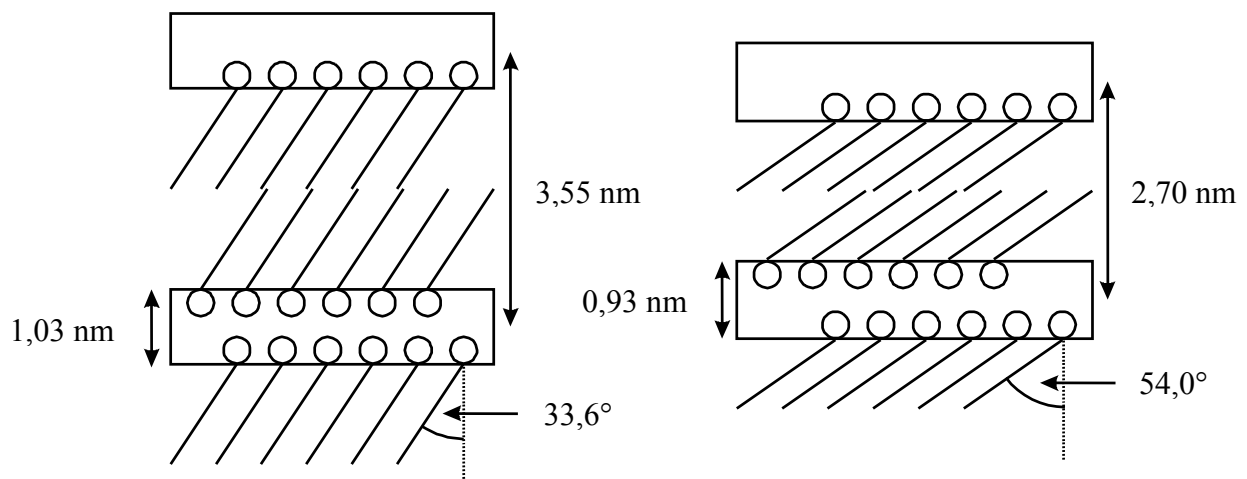


Abb. 4-7. Maßstäbliches Modell der Phasen L1-C<sub>12</sub> (linke Seite) und L2-C<sub>12</sub> (rechte Seite).

#### 4.4 Thermische Analyse der mesostrukturierten Systeme

Die Thermische Analyse dient zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Produkte, sowie der Detektion von Phasenumwandlungen. Diese Untersuchungen wurden an einem STA 429 durchgeführt und erfolgten in einem Korundtiegel unter Luftatmosphäre bei einer Heizrate von 5 K/min.

Das TG/DTA-Diagramm der Probe L1-C<sub>16</sub> (s. Abb. 4-8) ist charakteristisch für die Proben der Phase L1 und läßt sich in drei Bereiche einteilen. Im ersten Schritt erfolgt ein Gewichtsverlust von ca. 3 %, in einem Temperaturbereich von 100-140 °C. Hierbei handelt sich physisorbiertes Wasser sowie Wasser, das durch Kondensation der Schichtstruktur entstanden ist. In einem Temperaturbereich von 200-300 °C tritt ein Masseverlust von 60 % ein, der auf die Zersetzung des Templatmoleküls zurückzuführen ist und sich zwischen 300-600 °C fortsetzt.

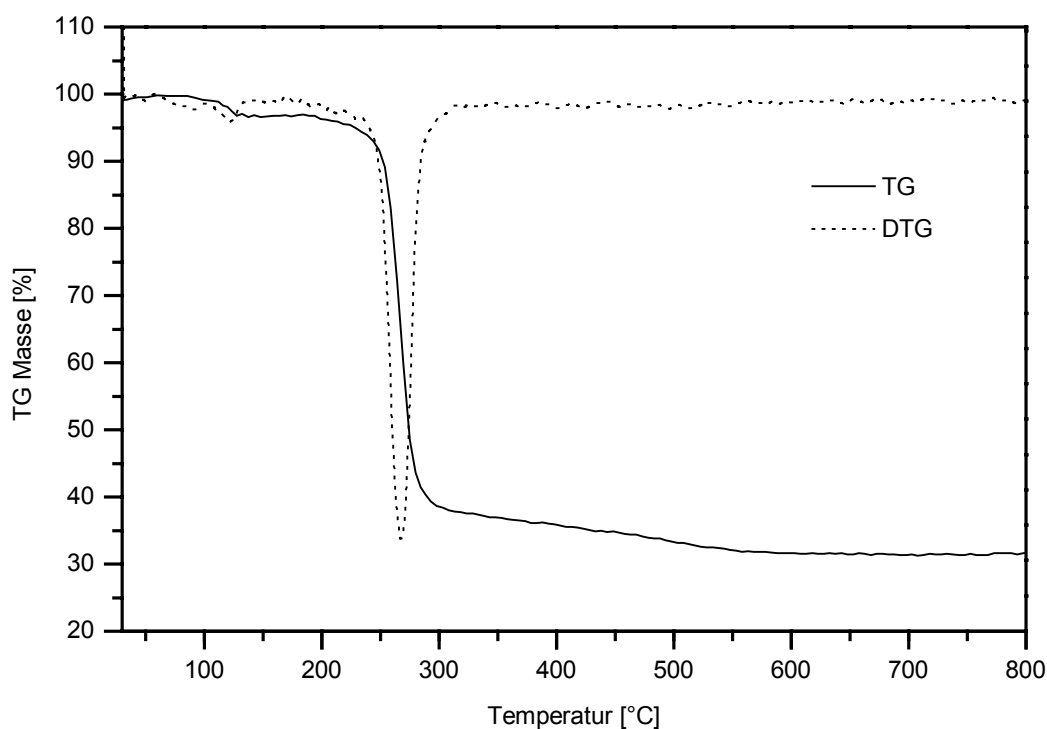


Abb. 4-8. TG- bzw. DTG-Kurve der Probe L1-C<sub>16</sub>.

Das DSC-Diagramm dieser Probe (s. Abb. 4-9) zeigt bei ca. 170 °C eine endotherme Reaktion, die ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung darstellt. Es wurde daher die Phase L1 für 5 min in einem Trockenschrank bei 170 °C getempert und anschließend mit

verschiedenen NMR-Experimenten charakterisiert (s. Kap. 4.8). Das entstandene Produkt wird im weiteren Verlauf der Arbeit als  $L1_{170}$  bezeichnet.

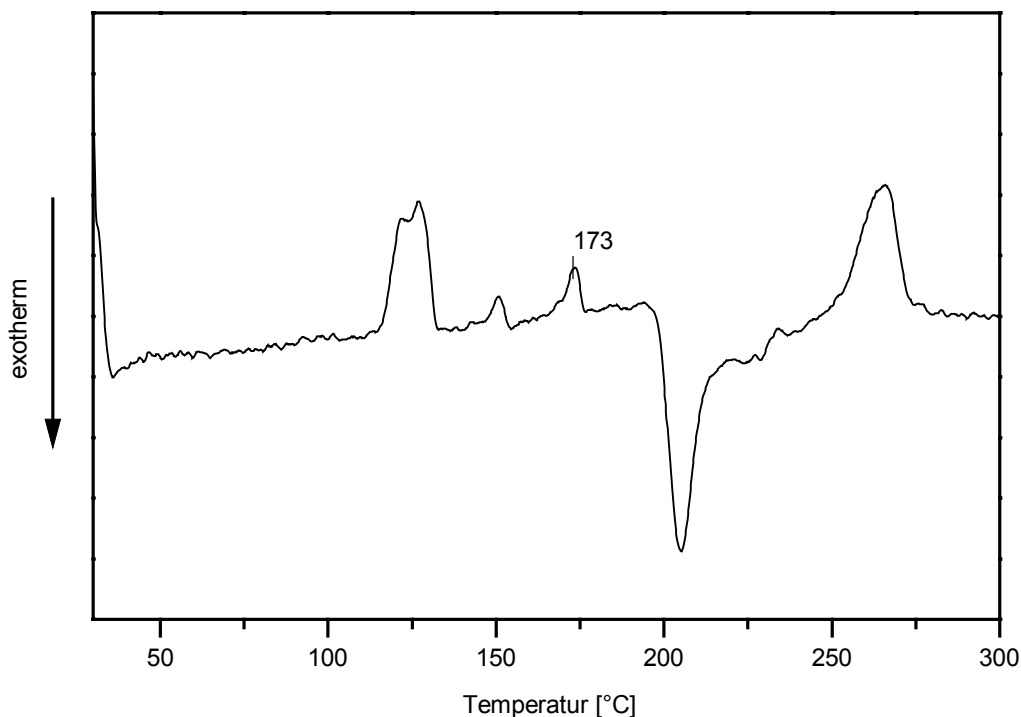


Abb. 4-9. DSC-Diagramm der Probe  $L1-C_{16}$ .

Der Masseverlust der Probe  $L2-C_{16}$  (s. Abb. 4-10) erstreckt sich über einen großen Temperaturbereich zwischen 100-650 °C und kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Zuerst erfolgt der Verlust (7 %) von physisorbiertem Wasser zwischen 50 und 180°C. Abschließend erfolgt die Zersetzung des Templatmoleküls in zwei aufeinanderfolgenden Schritten in den Temperaturbereichen von 250-470°C sowie 470-640°C.

Im Vergleich zur Phase L1 tritt hier die Zersetzung des Templatmoleküls später ein. Außerdem erstreckt sich der Wasserverlust bei Phase L2 über einen größeren Temperaturbereich, was durch den Gehalt an Böhmit bedingt ist. Beim Vergleich der TG-DTA-Diagramme der Phasen L1 und L2 zeigt sich, daß bei der Phase L2 die Zersetzung des Templatmoleküls etwas verzögert eintritt.

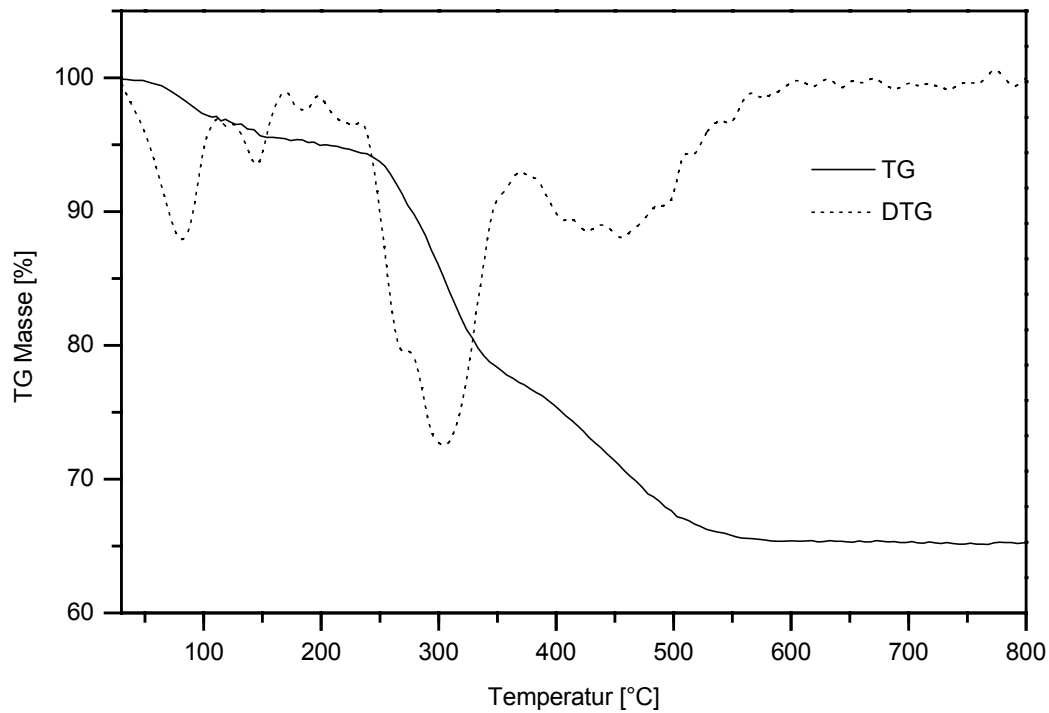


Abb. 4-10. TG- bzw. DTG-Kurve der Probe L2-C<sub>16</sub>.

Das TG/DTG-Diagramm der Phase UT (s. Abb. 4-11) verhält sich ähnlich dem der Phase L2, allerdings mit dem Unterschied, daß der Wasserverlust zwischen 50 und 220 °C mit ca. 20 % sehr viel größer ist. Dieses Resultat läßt sich mit der porösen Struktur der Phase UT begründen, aufgrund dieser eine größere Menge an Wasser aufgenommen werden kann. Der Masseverlust, der durch die Zersetzung des Templatmoleküls bedingt ist, verhält sich analog dem der Phase L2.

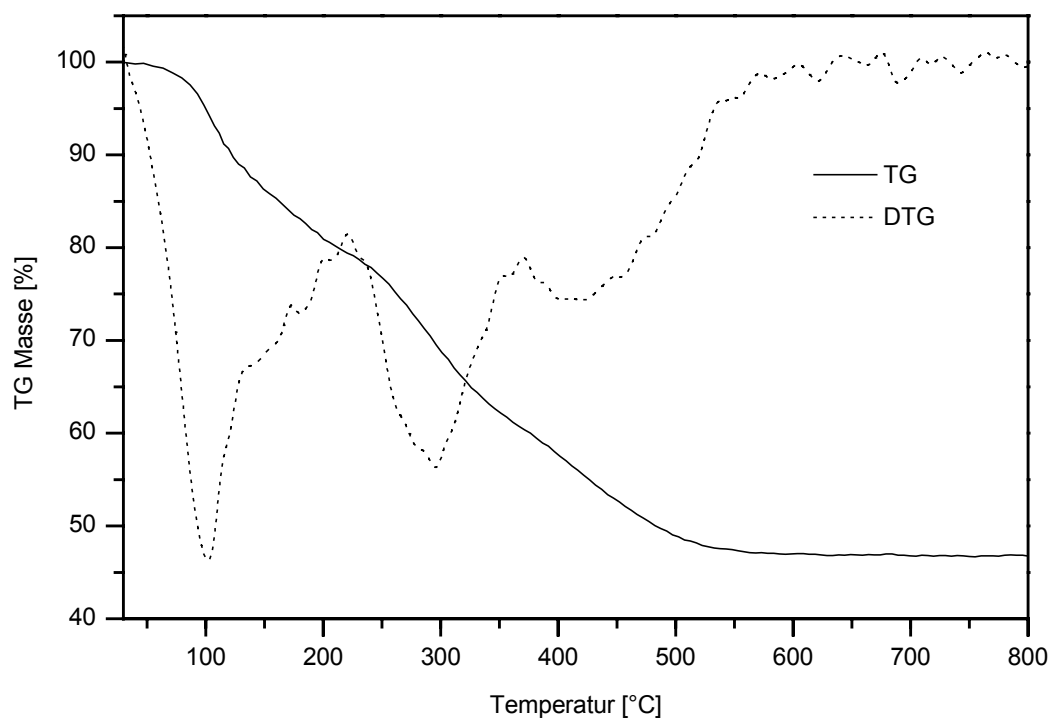


Abb. 4-11. TG- bzw. DTG-Kurve der Probe UT-C<sub>12</sub>.

#### 4.5 Bestimmung des Al/P-Verhältnisses der Phasen L1 und L2

Diese Analysen wurden am Institut der Anorganischen und Angewandten Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Zur Bestimmung des Al/P-Verhältnisses erfolgte ein Aufschluß der Proben mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Perchlorsäure. Anschließend wurde Aluminium mittels ICP und Phosphor photometrisch nach der Molybdän-Blau-Methode bestimmt. Die Analyse von kristallinem  $\text{AlPO}_4$ , das als Testsubstanz diente, ergab ein Al:P-Verhältnis von 0,973. Es wurden daher alle Ergebnisse mit diesem Faktor korrigiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 4-6 dargestellt. Das zur Synthese eingesetzte Al/P-Verhältnis betrug für alle Proben 2/1.



Tab. 4-6. Analyseergebnisse der Bestimmung des Al/P-Verhältnisses.

Probe	w(Al) [%]		w(P) [%]		Al/P	
	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung
L1-C <sub>14</sub>	4.14	4.10	9.57	9.72	0,51	0,50
L1-C <sub>16</sub>	3.82	3.98	8.87	8.86	0,51	0,53
L2-C <sub>14</sub>	11.99	12.31	7.00	7.07	2,02	2,06
L2-C <sub>16</sub>	13.01	13.21	7.03	7.16	2,18	2,17

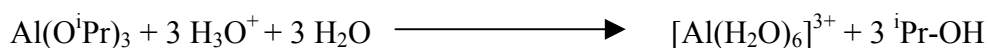
Für die Phase L1 ergibt die Analyse ein Al/P-Verhältnis von 1/2 und ist damit kleiner als das zur Synthese eingesetzte. Durch die sauren Synthesebedingungen liegt das im Überschuß eingesetzte Aluminium nach der Reaktion als  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  vor und wird mit der Mutterlauge aus dem Produkt entfernt.

Das Al/P-Verhältnis der Phase L2 beträgt 2/1 und ist identisch mit der zur Synthese eingesetzten Stöchiometrie. Allerdings enthalten die Proben der Phase L2 alle Böhmit als Nebenprodukt, so daß die Stöchiometrie der reinen Phasen L2 ein Al/P-Verhältnis kleiner 2/1 aufweisen. Eine Auswertung der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren ergibt ein Al/P-Verhältnis von 2/3.

## 4.6 Bildung der mesostrukturierten Phasen

### 4.6.1 Bildung der Phase L1

Zur Synthese der Phase L1 werden  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und Dodecylphosphat in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1/1 eingesetzt. Durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure beträgt der pH-Wert des Synthesegels während der gesamten Reaktion 1. Im ersten Schritt der Reaktion findet die Hydrolyse des  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  gemäß



statt. Im zweiten Schritt bildet sich die lamellare Phase L1 durch die Reaktion zwischen dem Templatmolekül und  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Dabei reagieren, bedingt durch den niedrigen pH-Wert, zuerst das terminale Sauerstoffatom der Phosphatkopfgruppe und erst anschließend die OH-Gruppen der Phosphatkopfgruppe.

#### 4.6.2 Bildung der Phase L2

Bei der Synthese der Phase L2 wird  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und Dodecylphosphat in einem Verhältnis von 2:1 eingesetzt. Zu Beginn der Reaktion beträgt der pH-Wert 1, und es entsteht zuerst Phase L1. Durch die weitere Hydrolyse des Aluminiumtriisopropylats steigt der pH-Wert während der Synthese an, und es wird die Phase L2 aus L1 gebildet. Belegt wird dies durch das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum (s. Abb. 4-12) des entsprechenden Synthesegels, das die für die Phase L1 typischen Resonanzen zeigt, im Vergleich zum  $^{31}\text{P}$ -Spektrum des Produktes nach der hydrothermalen Synthese. Bedingt durch höheren pH-Wert während der Synthese erfolgt erst eine Reaktion zwischen den P-OH-Gruppen und den Aluminiumkationen, so daß im Endprodukt keine P-OH-Gruppen mehr vorhanden sind.

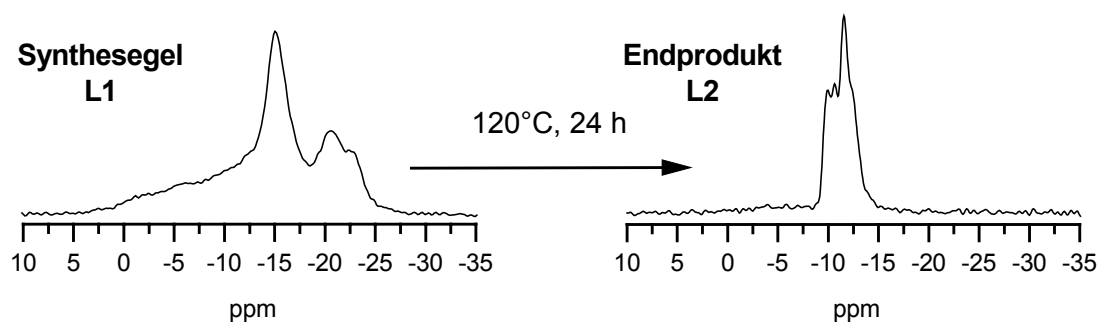


Abb. 4-12.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz), vor und nach der hydrothermalen Umsetzung.

#### 4.6.3 Bildung der Phase UT

Im ersten Reaktionsschritt bildet sich Ammoniumphosphat. Durch diese Reaktion vergrößert sich die Kopfgruppenoberfläche des Templatmoleküls und gemäß Gleichung 1

(s. Kap. 1.2) verkleinert sich der  $g$ -Wert, so daß die Ausbildung einer tubulären (nichtlamellaren) Mesostruktur bevorzugt wird.

Die Entfernung des Templatmoleküls durch Calcinierung führte zum Zusammenbruch der mesostrukturierten Verbindung. Auch die Entfernung des Templatmoleküls durch Extraktion mit einer 1m NaOH-Lösung, bei Erhalt der Mesostruktur, konnte nicht realisiert werden.

#### 4.7 Phasenumwandlungen der Systeme L1 und L2

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde, erfolgt die Bildung der Phase L2 über die Phase L1. Demnach stellt die Phase L1 eine Vorstufe der Phase L2 dar. Hieraus ergibt sich der Ansatz, daß eine gegenseitige Umwandlung der beiden Phasen ineinander möglich ist. Es wurden daher Versuche zur Phasenumwandlung durchgeführt.

Zur Darstellung der Phase L1 aus der Phase L2 wurde das Edukt unter sauren Bedingungen hydrothermal umgesetzt. Wie Abbildung 4-13 zeigt, treten im  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum die für die Phase L1 charakteristischen Resonanzen auf.

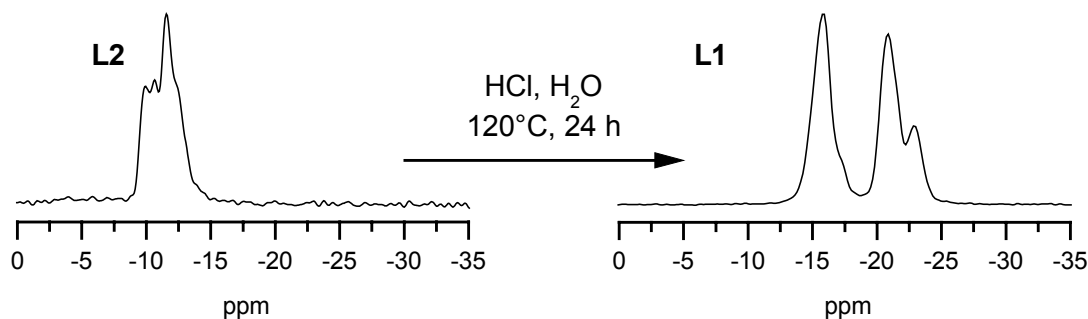


Abb. 4-13.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ), vor und nach der Phasenumwandlung.

Um die Phase L2 aus der Phase L1 zu erhalten, genügt es nicht, die Synthese bei höherem pH-Wert durchzuführen, da die Phase L2 ein größeres Al/P-Verhältnis besitzt und somit nur eine unvollständige Phasenumwandlung stattfinden kann. Es wurde daher zur Phase L1 zusätzlich  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  zugegeben und dieses Gemisch den hydrothermalen Synthesbedingungen ausgesetzt. Als Produkt wurde die Phase L2 erhalten, wie das  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum in Abb. 4-14 belegt.

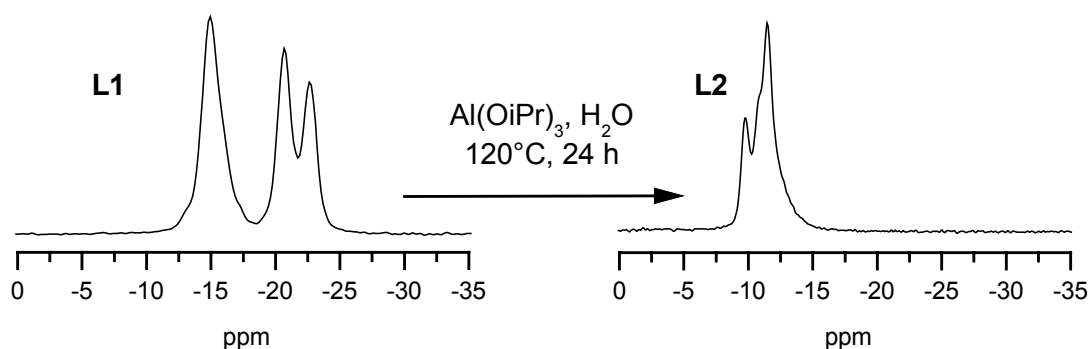


Abb. 4-14.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ), vor und nach der Phasenumwandlung.

Verglichen mit den Produkten, die aus der direkten Synthese erhalten wurden, ist die Qualität der Produkte, die über die Phasenumwandlung synthetisiert wurden, geringer.

## 4.8 Strukturelle Charakterisierung der Phase $\text{L1}_{170}$

### 4.8.1 $^{31}\text{P}$ -MAS-Experiment

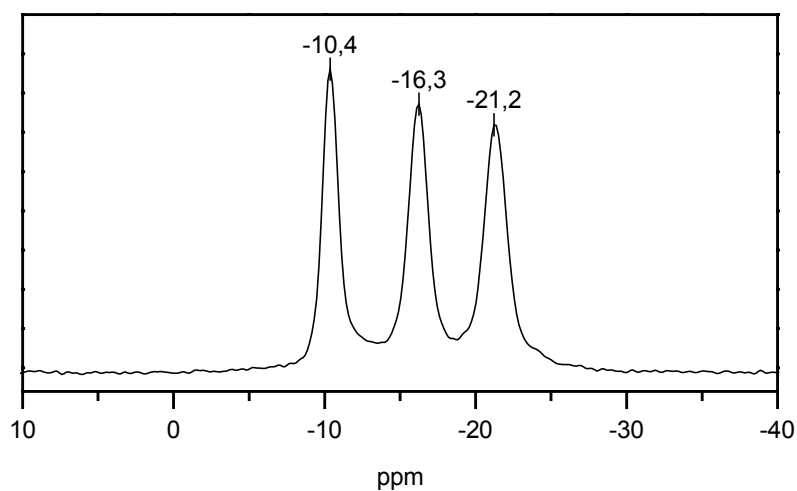


Abb. 4-15.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Wie das  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum zeigt (s. Abb. 4-15), entstehen durch den Tempervorgang drei neue Linien bei  $-10,4$ ,  $-16,3$  und  $-21,4$  ppm, mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1/1/1. Durch einen Linienfit wurden die in Tabelle 4-7 dargestellten Linienparameter erhalten.

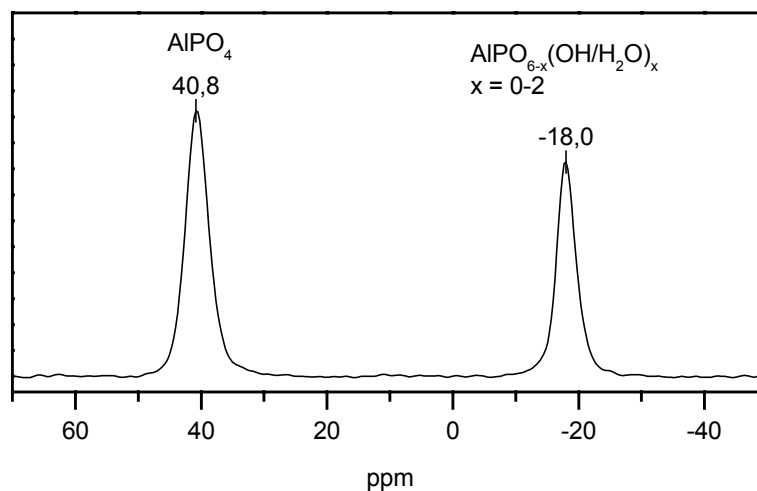
Tab. 4-7. Linienparameter der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Phase  $\text{LI}_{170}$ .

$\delta_{\text{iso}}$ [ppm]	Linienbreite [kHz]	Anteil [%]
-10,3	0,195	33
-16,1	0,226	31
-21,2	0,269	36

#### 4.8.2 $^{27}\text{Al}$ -MAS-Experiment

Die Schichtstruktur ist sowohl aus tetraedrisch als auch aus oktaedrisch koordiniertem Aluminium aufgebaut, wie das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektrum in Abbildung 4-16 zeigt. Eine quantitative Auswertung dieses Spektrums ergibt für das vierfach koordinierte Aluminium einen relativen Anteil von 60 % und für das sechsfach koordinierte Aluminium einen relativen Anteil von 40 %.

Die Anzahl, der über Sauerstoff an das oktaedrisch koordinierte Aluminium gebundenen Phosphorbaueneinheiten, kann anhand der chemischen Verschiebung nicht festgelegt werden. Diese kann zwischen vier und sechs Phosphorbaueneinheiten variieren. Die verbleibenden Liganden können durch OH-Gruppen oder Wassermoleküle gebildet werden.

Abb. 4-16.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektrum bei  $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ .

### 4.8.3 $^1\text{H}^31\text{P}$ -HETCOR-Experiment

Zur weiteren Charakterisierung dieser Resonanzen wurde ein  $^1\text{H}$ - $^31\text{P}$ -HETCOR-Spektrum aufgenommen (s. Abb. 4-17).

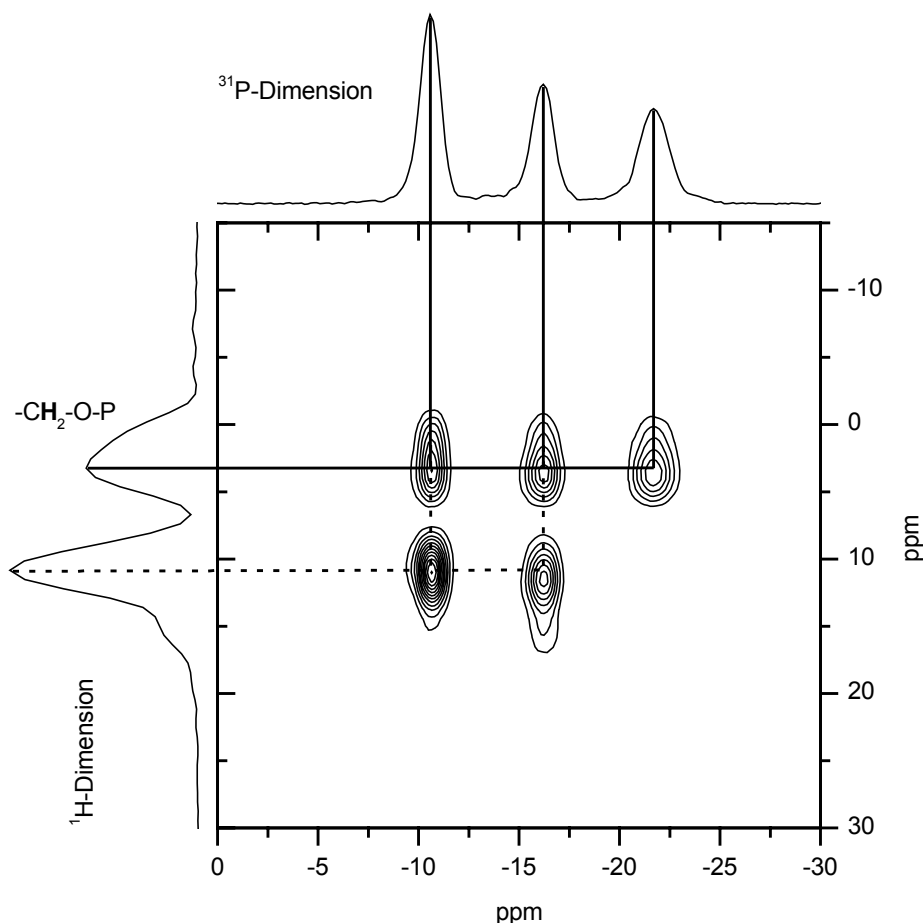


Abb. 4-17.  $^1\text{H}^31\text{P}$ -HETCOR-Spektrum mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 28 \text{ kHz}$ , Kontaktpuls =  $128 \mu\text{s}$ ).

Dieses Spektrum zeigt eine Korrelation aller  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen zu den Methylenprotonen an der Phosphatkopfgruppe ( $-\text{CH}_2\text{-OP}$ ) bei 3,8 ppm. Zusätzlich besteht eine Korrelation zwischen den  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen bei -10,4 und -16,3 ppm und dem Protonensignal bei ca. 10 ppm, die bei der Phosphorresonanz bei -21,2 ppm nicht auftritt. Die Protonenresonanz bei ca. 10 ppm kann einer OH-Gruppe oder Wasser zugeordnet werden, das an das oktaedrisch koordiniertes Aluminium gebunden ist. Aus diesen Korrelationen kann abgeleitet werden, daß die Phosphorbauereinheit der  $^{31}\text{P}$ -Linie bei -10,4 ppm ausschließlich an das vierfach koordinierte Aluminium gebunden ist und die

Phosphorbaueinheit der  $^{31}\text{P}$ -Linie bei  $-21,2$  ppm ausschließlich an das sechsfach koordinierte Aluminium. Die der Resonanz bei  $-16,3$  ppm zugehörige Phosphorbaueinheit ist sowohl an vierfach als auch an sechsfach koordiniertes Aluminium gebunden.

#### 4.8.4 $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-Experiment

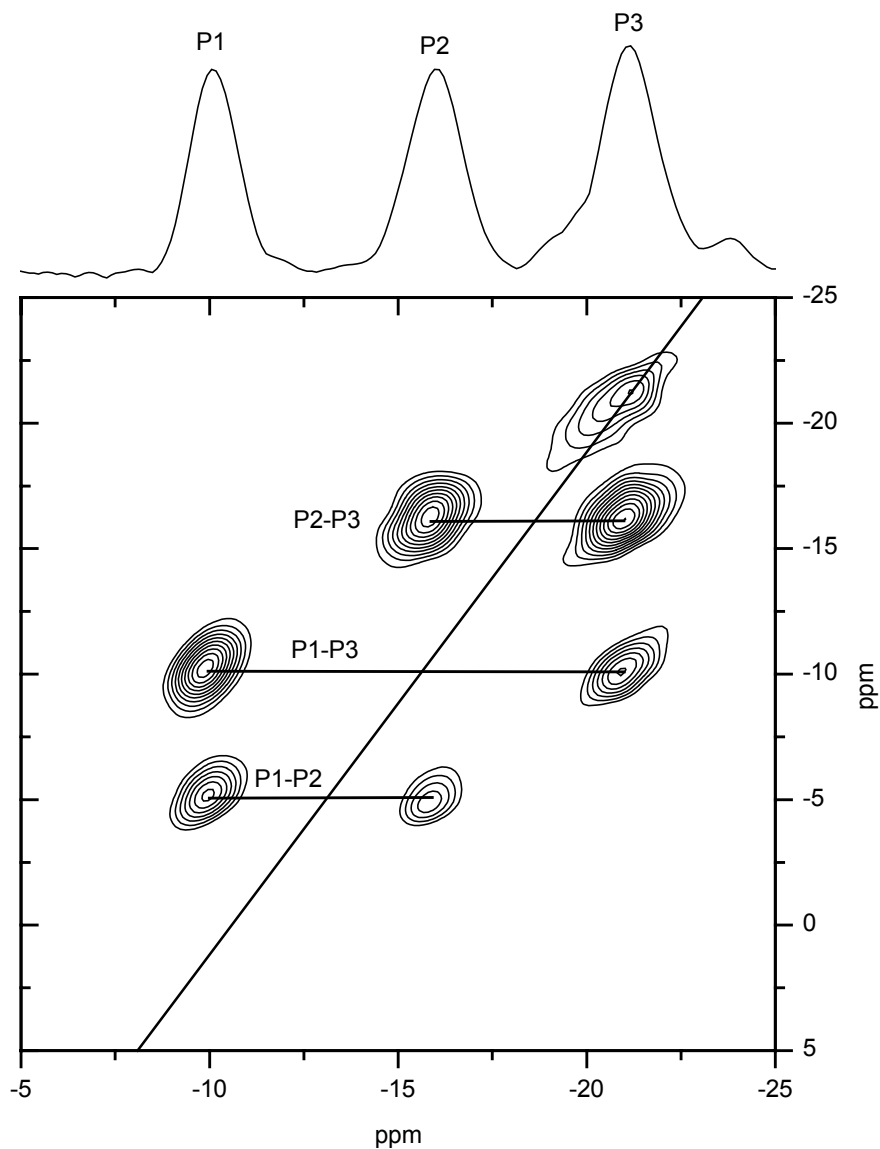


Abb. 4-18.  $^{31}\text{P}$ -Doppelquantenspektrum mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz, Mischzeit = 0,4 ms)

Weitere Informationen zum Aufbau der Schichtstruktur liefert das  $^{31}\text{P}$ -Doppelquantenspektrum (s Abb. 4-18). Hieraus geht die räumliche Nähe aller Phosphor-Baugruppen untereinander hervor, wobei aber nur die Baugruppe der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz bei  $-21,2$  ppm in räumlicher Nähe zu sich selbst steht.

#### **4.8.5 Zusammenfassung**

Aufgrund der zu kristallinen Aluminiumphosphaten vergleichbaren geringen Linienbreiten sowie der exakten Intensitätsverhältnisse der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzen kann auf eine kristalline Schichtstruktur dieser mesostrukturierten Phase geschlossen werden. Der Aufbau erfolgt auf der Aluminiumseite über tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Aluminium, wobei der Anteil an tetraedrisch koordiniertem Aluminium überwiegt. Auf der Phosphorseite wird die Schichtstruktur aus drei Phosphorbaueinheiten gebildet. Dabei ist die Phosphorbaueinheit der  $^{31}\text{P}$ -Linie bei  $-21,2$  ppm ausschließlich an tetraedrisch koordiniertes Aluminium gebunden, die der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz bei  $-10,3$  ppm ausschließlich an oktaedrisch koordiniertes Aluminium. Die Baueinheit der Resonanz bei  $-16,1$  ppm ist sowohl an tetraedrisch als auch an oktaedrisch koordiniertes Aluminium gebunden. Begründen läßt sich dies durch die Resultate des  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HETCOR-Experimentes. Hier zeigt sich, daß die Phosphorresonanz bei  $-10,3$  ppm sehr stark zur  $^1\text{H}$ -Resonanz bei ca.  $10$  ppm korreliert, die von Protonen herrührt, die in räumlicher Nähe zum oktaedrisch koordinierten Aluminium stehen. Diese Korrelation ist bei der Phosphorresonanz bei  $-16,1$  ppm schwächer ausgeprägt und tritt bei der Phosphorresonanz bei  $-21,2$  ppm überhaupt nicht mehr auf.

Eine vollständige Strukturaufklärung ist, trotz der sehr detaillierten Ergebnisse der NMR-Untersuchungen, aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten des strukturellen Aufbaus nicht möglich.

Die Stabilität dieser Phase ist gering, da nach ca. 4 Wochen Zersetzung eintritt. Setzt man die Phase  $L_{170}$  in saurem Medium den hydrothermalen Bedingungen aus, wird wieder die Phase L1 erhalten; der Phasenübergang ist somit reversibel.



## 4.9 Strukturelle Charakterisierung der Phase UT

### 4.9.1 Charakterisierung des Templatmoleküls

Das  $^1\text{H}$ -Spektrum der Probe UT besteht im wesentlichen aus drei Signalen, die dem Templatmolekül bzw. TMAOH zugeordnet werden können (s. Abb. 4-19). Auffällig ist die schlechtere Auflösung der Protonensignale, verglichen mit denen der Phasen L1 und L2. Dies ist auf die eingeschränkte Dynamik der Templatmoleküle in dieser Verbindung zurückzuführen.

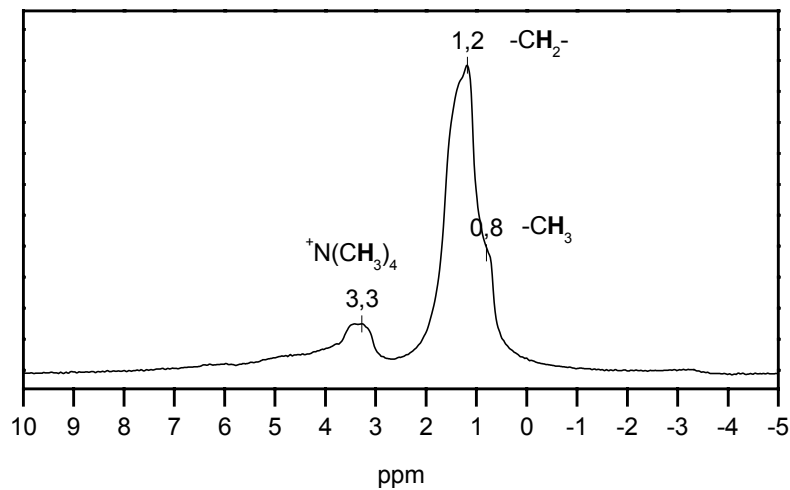


Abb. 4-19.  $^1\text{H}$ -MAS-Spektrum bei  $\nu_R = 10$  kHz.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum hingegen ist sehr gut aufgelöst (s. Abb. 4-20), und die Signalzuordnung ist analog der bereits beschriebenen Phase L1. Zusätzlich tritt noch ein Signal bei  $-56,5$  ppm auf, das von der Methylgruppe des TMAOH herrührt. Wie bereits beschrieben (s. Kap. 3.1.2) kann aus der Lage der Signale für C(3)-C(10) auf die Konformation der Alkylkette geschlossen werden. In diesem Fall liegt die für mesoporöse Phasen typische gauche-Konformation vor [81].

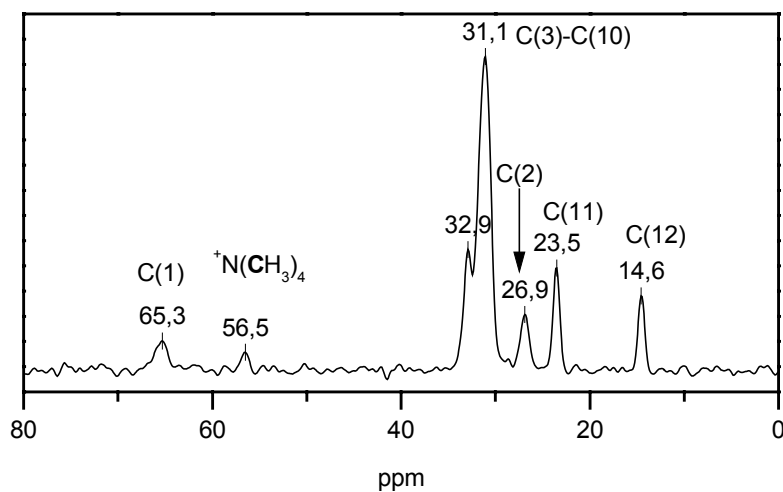


Abb. 4-20.  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektrum mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ , Kontaktpuls =  $128 \mu\text{s}$ ).

Bei dieser mesoporösen Phase UT dient das Templatmolekül ausschließlich als strukturdirektierendes Agens und trägt nicht zum Schichtaufbau bei, wie dies bei den lamellaren Phasen L1, L2 und L1<sub>170</sub> der Fall ist. Das wird im  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum (s. Abb. 4-21) deutlich, welches von einer breiten Linie bei ca.  $-1 \text{ ppm}$  dominiert wird.

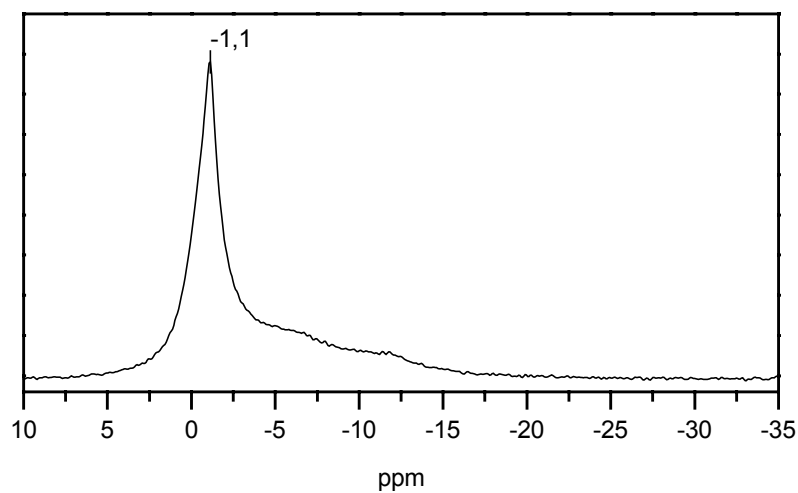


Abb. 4-21.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Aufgrund der Lage dieses Signals kann eine Bindung der Phosphatkopfgruppe zu Aluminium ausgeschlossen werden. Stattdessen bildet das Templat mit der Base ein Ammoniumphosphat [112]. Gemäß den eingesetzten stöchiometrischen Verhältnissen des

Templatmoleküls und der Base kann für den Komplex die Summenformel  $C_{12}H_{25}OPOHO_2^-TMA^+$  angegeben werden.

#### 4.9.2 Charakterisierung der Wandstruktur

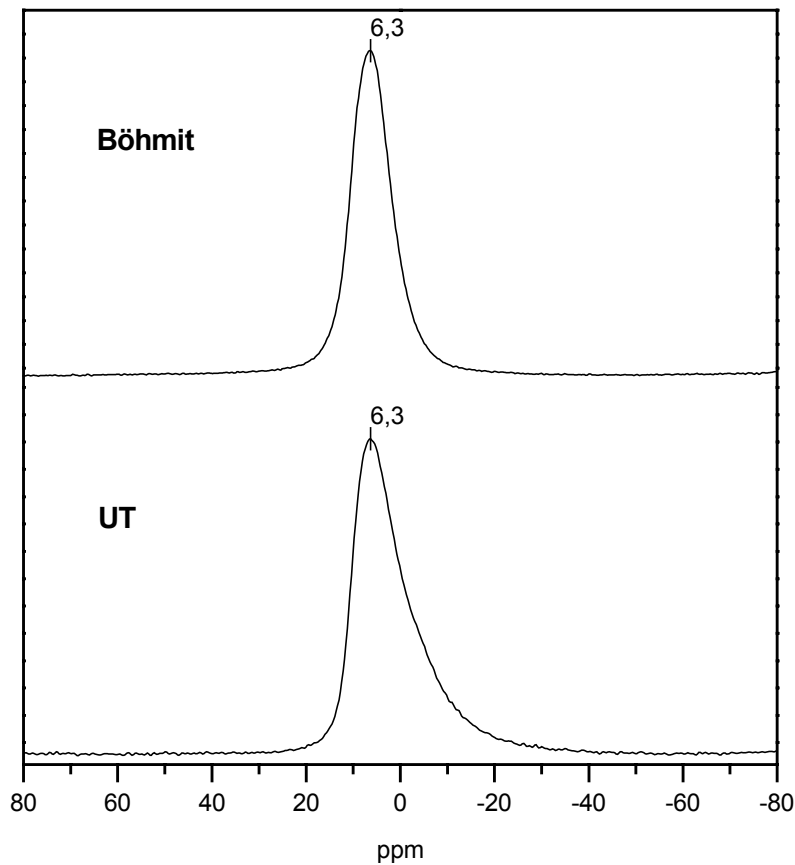


Abb. 4-22.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren bei  $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ .

Die Wandstruktur dieser mesoporösen Phase besteht aus oktaedrisch koordinierten Aluminiumbaueinheiten. Aus der Ähnlichkeit der Linienform und -lage der  $^{27}\text{Al}$ -Resonanz, im Vergleich zu Böhmit (s. Abb. 4-22), könnte für die Wandstruktur eine böhmitähnliche Struktur angenommen werden.

### ***4.9.3 Zusammenfassung***

Wie die NMR-Untersuchungen zeigen, erfolgt der Aufbau der Wandstruktur dieses Systems ausschließlich über oktaedrisch koordinierte Aluminiumbaueinheiten, so daß dieses Produkt als mesoporöses Aluminat bezeichnet werden kann.

Ein vergleichbares System wurde von Valange et al. [113] unter der Verwendung von Carbonsäuren bzw. Alkylsulfaten als Templatmoleküle synthetisiert. In diesen Systemen erfolgt der Aufbau der Wandstruktur ebenfalls ausschließlich über oktaedrisch koordinierte Al-Baueinheiten.

Die Komplexbildung zwischen dem Tensidmolekül und der Base führt zu einer Abschirmung der Phosphatkopfgruppe und verhindert somit die Ausbildung von Al-P-Bindungen. Zudem vergrößert sich durch diese Komplexbildung die Kopfgruppe des strukturdirigierenden Agens und demnach der  $g$ -Wert (s. Kap. 1.2). Somit wird die Ausbildung einer nichtlamellaren Mesostruktur bevorzugt.

Die Entfernung des Tensids durch Calcinierung bzw. durch Extraktion mit 1 m NaOH führt zur Zerstörung der Mesostruktur.

### ***4.10 Zusammenfassung***

Die Synthesen zeigen, daß durch die Variation des pH-Wertes die einzelnen mesostrukturierten Phasen gezielt synthetisiert werden können. Bei einem pH-Wert von 1 entsteht ausschließlich die Phase L1 und bei einem pH-Wert von 7 nur die Phase L2. Durch die Erhöhung des pH-Wertes auf 10, unter Verwendung von TMAOH als Base, konnte eine neue mesostrukturierte Verbindung dargestellt werden. Allerdings führt die Entfernung des Templatmoleküls durch Calcinierung bzw. Extraktion, zur Zerstörung der Mesostruktur. Wie die NMR-Untersuchungen zeigen, wird die Wandstruktur dieser ungeordnet tubulären Verbindung ausschließlich aus Aluminiumbaueinheiten gebildet.

Bei der Synthese der lamellaren Phasen unter Verwendung von Phosphorsäure entsteht  $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$  als Nebenprodukt. Die Phosphorsäure trägt somit nicht zum Schichtaufbau bei, statt dessen senkt sie nur den pH-Wert des Synthesegels und favorisiert damit die Bildung der Phase L1. In der Synthesereihe B führt überschüssiges  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  zur Bildung von Böhmit als Nebenprodukt.

Durch die Synthese der lamellaren Phasen unter Verwendung von Alkylphosphaten unterschiedlicher Kettenlänge konnte sowohl die Schichtdicke als auch der Neigungswinkel der Alkylkette des Templatmoleküls der beiden Phasen L1 und L2 bestimmt werden. Hierbei weisen die Phasen L1 und L2 mit ca. 1 nm Schichtdicken auf, die im gleichen Bereich liegen wie sie für andere mesostrukturierte Systeme bestimmt wurden.

Die lamellaren Phasen L1 und L2 lassen sich ineinander überführen. Aus einer hydrothermalen Umsetzung der Phase L2 in saurem Medium entsteht die Phase L1. Umgekehrt erhält man durch hydrothermale Umsetzung der Phase L1 mit  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  die Phase L2.

Die thermische Behandlung der Phase L1 bei  $170^\circ\text{C}$  führt zu einer weiteren lamellaren Phase, die durch eine kristalline Schichtstruktur charakterisiert wird. Dieser Phasenübergang ist reversibel, wie durch eine hydrothermale Umsetzung unter sauren Bedingungen gezeigt werden konnte.

Aus der quantitativen Analyse ergibt sich für die Phase L1 ein Al/P-Verhältnis von 1/2 und für die Phase L2 ein Al/P-Verhältnis von 2/3. Aufgrund der Stöchiometrie sowie der exakten Linienverhältnisse in den  $^{31}\text{P}$ -Spektren der lamellaren Phasen kann für die Schicht eine kristalline Struktur postuliert werden.

## ***5. Tubulär ungeordnetes Aluminiumphosphat mit Hexadecylamin als Templat***

### ***5.1 Charakterisierung des Templatmoleküls***

#### ***5.1.1 <sup>1</sup>H-MAS-Experimente***

Die <sup>1</sup>H-Resonanzen des Templatmoleküls sind sehr gut aufgelöst und den entsprechenden Protonen des Hexadecylamins leicht zuzuordnen (s. Abb. 5-1). Im Gegensatz zum Spektrum des reinen Templatmoleküls ist die Auflösung im Spektrum der Probe UT<sub>AS</sub> geringer und liegt in der eingeschränkten Dynamik des Templatmoleküls in der mesostrukturierten Verbindung begründet. Außerdem tritt eine Verschiebung der Resonanz der NH<sub>2</sub>-Protonen von 5,3 ppm nach 3,6 ppm, durch die Protonierung der Aminofunktion ein. Zusätzlich ist noch ein sehr breites Signal bei ca. 6 ppm zu sehen, das von Al(OH/H<sub>2</sub>O) bzw. P(OH)-Gruppen stammt. Die Intensität dieser Resonanz nimmt im Spektrum der Probe UT<sub>T</sub> durch zusätzliche Al(OH/H<sub>2</sub>O)-Gruppen, die bei der thermischen Behandlung entstehen, signifikant zu.

Das <sup>1</sup>H-Spektrum der Probe UT<sub>EX</sub> zeigt, daß die Tensidmoleküle durch die Extraktion nicht vollständig entfernt werden konnten. Eine quantitative Auswertung der Spektren der Proben UT<sub>T</sub> und UT<sub>EX</sub> ergibt, daß durch die Extraktion ca. 90 % des Templats entfernt werden. Aufgrund des größeren Freiraumes, der den nach der Extraktion in der mesoporösen Verbindung verbliebenen Tensidmoleküle zur Verfügung steht, nimmt die Dynamik der Tensidmoleküle wieder zu und dementsprechend die spektrale Breite der zugehörigen <sup>1</sup>H-Resonanzen ab.

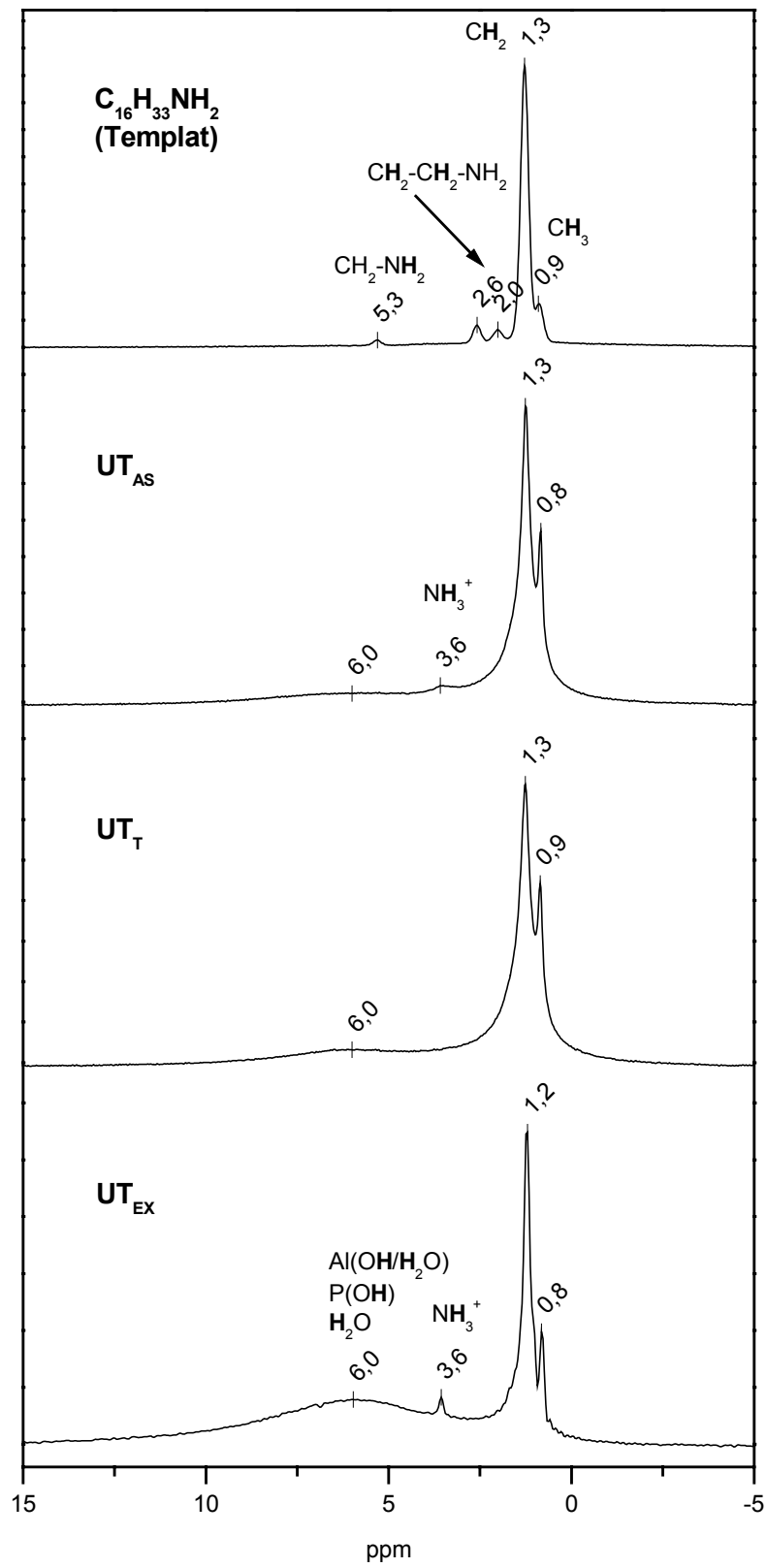


Abb. 5-1. <sup>1</sup>H-MAS-Spektren ( $\nu_R = 28$  kHz).

### 5.1.2 $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Experimente

Das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektrum des Templatmoleküls (s. Abb. 5-2) ist sehr gut aufgelöst und die Resonanzen können den entsprechenden C-Atomen der Alkylkette zugeordnet werden [114].

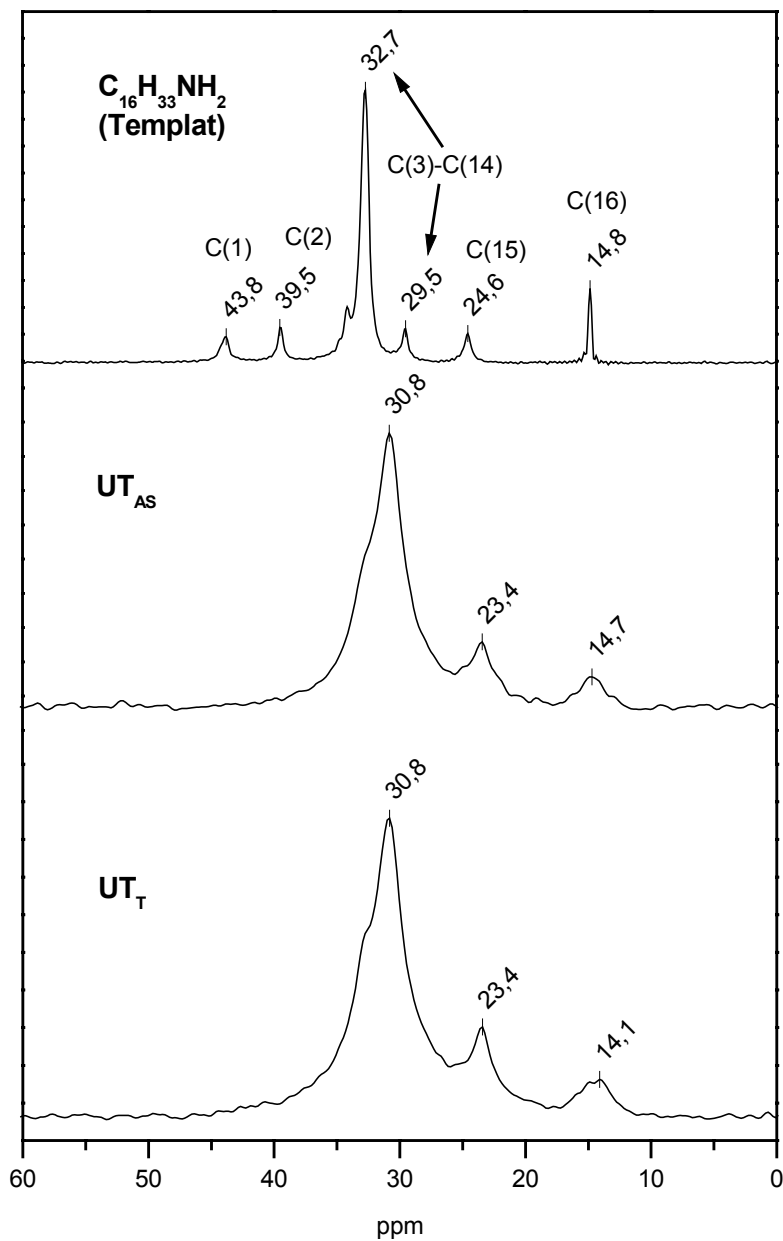


Abb. 5-2.  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10$  kHz).



Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Probe  $\text{UT}_{\text{AS}}$  zeigt gravierende Unterschiede zum Spektrum des reinen Templatmoleküls. Am auffälligsten ist die starke Verbreiterung aller  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen. Diese ist auf die geringe Ordnung der Templatmoleküle zurückzuführen, die wiederum eine unterschiedliche chemische Umgebung der Kohlenstoffatome bewirkt und dadurch eine Verbreiterung der  $^{13}\text{C}$ -Signale verursacht. Zusätzlich trägt die eingeschränkte Beweglichkeit der Templatmoleküle in der mesostrukturierten Verbindung ebenfalls zur Linienverbreiterung bei. Ein weiterer Unterschied zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des reinen Templatmoleküls und dem der Probe  $\text{UT}_{\text{AS}}$  ist das Fehlen der Resonanzen der Kohlenstoffatome C(1) und C(2) bei 44 bzw. 40 ppm. Dieser Befund läßt sich durch die Reaktion der Aminogruppe mit der zur Synthese eingesetzten Phosphorsäure und der damit verbundenen Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale in den chemischen Verschiebungsbereich der Methylenkohlenstoffe erklären. Zusätzlich findet während der Synthese eine Konformationsänderung der Kohlenstoffkette von einer trans-Konformation des reinen Templatmoleküls in eine gauche-Konformation in der mesostrukturierten Verbindung, statt. Diese Konformationsänderung ist typisch bei mesoporösen Verbindungen [81]. Die thermische Behandlung der Probe  $\text{UT}_{\text{AS}}$  hat keinen Einfluß auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen.

## ***5.2 Charakterisierung der Wandstruktur***

### ***5.2.1 $^{31}\text{P}$ -MAS-Experimente***

Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren aller Proben sind sehr unstrukturiert und zeigen nur ein breites Signal in einem Bereich zwischen 0 und  $-33$  ppm (s. Abb. 5-3). Der Grund für dieses breite Signal liegt in der großen Variation der chemischen Umgebung der Phosphorbauereinheiten. Des weiteren trägt die Verteilung der Bindungswinkel bzw. Bindungslängen der Phosphorbauereinheiten zur Linienverbreiterung bei. Dadurch bedingt ist gleichzeitig eine Verbreiterung der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Templatmoleküle (s. 5.1.2). Dieses breite Phosphorsignal ist charakteristisch für amorphe Aluminiumphosphate, für deren Phosphorbaugruppen die allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OAl}_{V_0})_{4-x}(\text{OH})_x$  ( $x \leq 3$ ) angegeben

werden kann. Hierbei kann Phosphor sowohl an tetraedrisches als auch an oktaedrisches Aluminium gebunden sein.

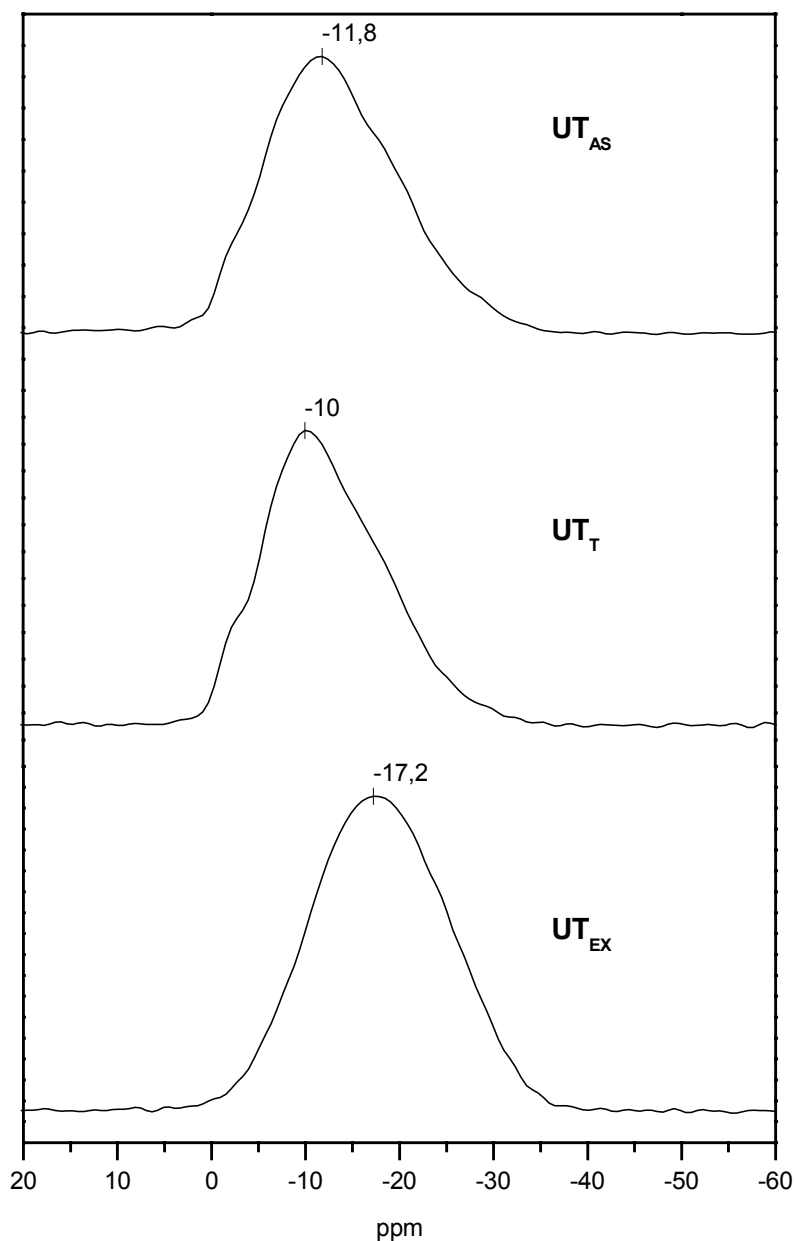


Abb. 5-3.  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren mit Protonenentkopplung ( $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ ).

Die durch die Probenbehandlung hervorgerufenen Unterschiede in den Spektren sind äußerst gering. Durch den Tempervorgang wird der Schwerpunkt des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums leicht Tieffeld verschoben. Verursacht wird dies durch ein Ansteigen des Anteils an sechsfach koordiniertem Aluminium, da die Koordinationszahl des Aluminiums einen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung des Phosphors ausübt. Beispielsweise beträgt die

chemische Verschiebung für Phosphor, der ausschließlich an  $Al_t$  gebunden ist, ca. -30 ppm (Tridymit) [111], und für Phosphor, der nur an  $Al_o$  gebunden ist -19 ppm (Metavariscit) [110]. Nach der Extraktion steigt der Anteil an  $Al_t$  wieder an, und entsprechend verschiebt sich der Schwerpunkt des Spektrums der Probe  $UT_{EX}$  in Richtung kleinerer ppm-Werte.

### 5.2.2 $^{27}Al$ -MAS-Experimente

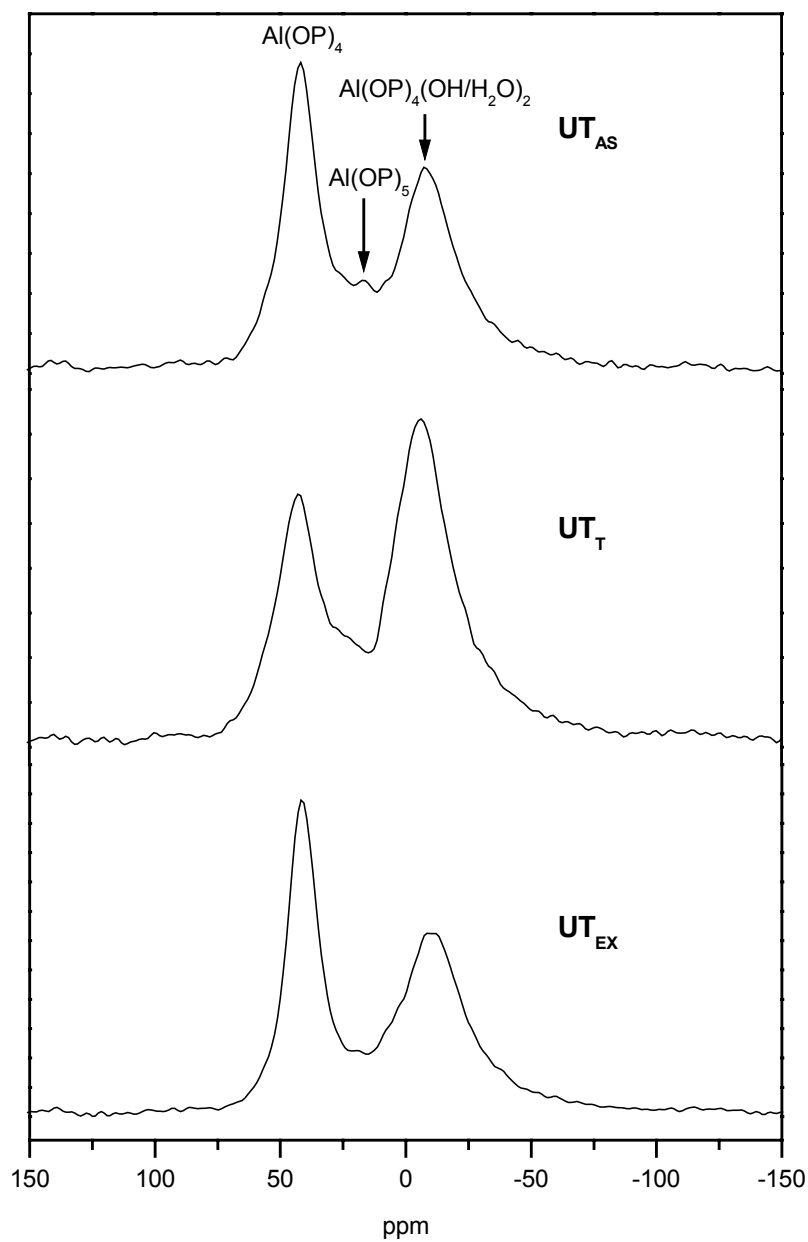


Abb. 5-4.  $^{27}Al$ -MAS-Spektren ( $\nu_R = 10$  kHz).

Im Gegensatz zu den  $^{31}\text{P}$ -Spektren zeigen die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Spektren aller drei Proben (s. Abb. 5-4) eine Resonanz bei ca. 42 ppm, die vierfach koordinierten  $\text{Al}(\text{OP})_4$ -Gruppen entspricht. Bei ca.  $-7$  ppm tritt eine weitere, breite Resonanz auf, die sechsfach koordiniertem Aluminium, mit Phosphor in der zweiten Koordinationssphäre, zugeordnet werden kann. Zusätzlich sind an diese Al-Baueinheit Wassermoleküle oder OH-Gruppen koordiniert, so daß als allgemeine Summenformel  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})_2$  angegeben werden kann. Zusätzlich enthalten alle Proben noch eine schwache, schlecht aufgelöste Resonanz bei ca. 20 ppm, die für fünffach koordiniertes Aluminium steht [115, 116] und erst im TQ-MAS-Spektrum eindeutig aufgelöst werden kann (s. Abb. 5-5). In den MAS-Spektren finden sich keine Hinweise auf Resonanzen, die auf Aluminiumoxyde bzw. -hydroxide hinweisen, so daß Nebenprodukte dieser Art ausgeschlossen werden können.

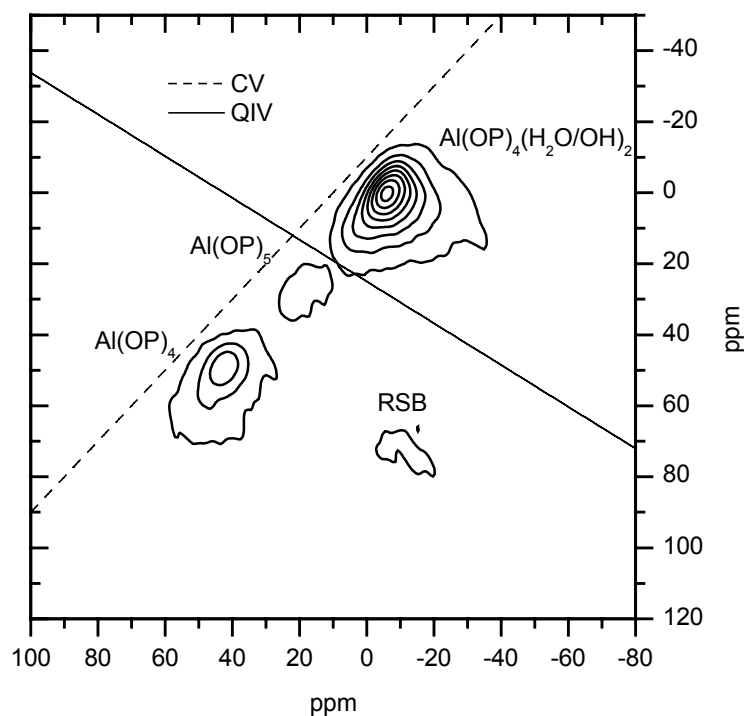


Abb. 5-5.  $^{27}\text{Al}$ -TQMAS-Spektrum der Probe  $\text{UT}_T$  bei  $\nu_R = 10$  kHz, (RSB = Rotationsseitenbanden, CV = chemische Verschiebung, QIV = Quadrupol induzierte Verschiebung).

Durch die thermische Behandlung der  $\text{UT}_{AS}$  Probe ist eine starke Zunahme des oktaedrisch koordinierten Aluminiums von 20 auf 30 % zu verzeichnen. Erklären läßt sich dieser Befund durch die Koordination von Wassermolekülen an tetraedrisch koordiniertem Aluminium, die während der thermischen Behandlung unter Wasserdampf-atmosphäre

eintritt. Die Extraktion des Templatmoleküls hat zur Folge, daß der Anteil des oktaedrisch koordinierten Aluminiums wieder auf 20 % abnimmt.

### 5.3 Zusammenfassung

Wie die  $^{31}\text{P}$ -MAS-Experimente zeigen, ist die Wandstruktur dieses Systems sehr ungeordnet. Es lassen sich hier keine einzelnen Resonanzen identifizieren und konkreten Baugruppen zuordnen. Statt dessen kann nur die allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OAl}_{\text{V}(\text{o})})_{4-x}(\text{OH})_x$  ( $x \leq 3$ ) für die Phosphor-Struktureinheiten angegeben werden. Im Gegensatz hierzu ist die strukturelle Ordnung auf der Aluminiumseite wesentlich höher. Hier ist eine Unterscheidung zwischen vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Aluminium möglich. Dies ist ein Phänomen, das bereits in anderen Systemen beobachtet werden konnte. Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, daß die Reaktion zuerst mit der Koordination des Aluminiums mit Phosphorsäure beginnt und anschließend eine weitere Kondensation dieser Baueinheiten  $(\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x)^{(x-3)-}$  ( $x = 4-6$ ) stattfindet.

Die Charakterisierung des Templatmoleküls mittels  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Experimenten ergibt eine gauche-Konformation der Alkylkette, da aus sterischen Gründen bei einer tubulären Anordnung der Tensidmoleküle eine all-trans Konfiguration nicht möglich ist.

Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen kann gezeigt werden, daß das Tensidmolekül in protonierter Form im mesostrukturierten Produkt vorliegt und so über die positiv geladenen Kopfgruppe an den negativ geladenen Baueinheiten wie beispielsweise  $\text{C}_{16}\text{NH}_3^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$  an der Wandstruktur angreift.

Obwohl die von M. Tiemann aufgenommenen IR-Spektren der Probe  $\text{UT}_{\text{EX}}$  keine CH-Schwingungsbanden des Tensids aufweisen, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Probe noch Resonanzen des Templatmoleküls. Dieser Befund demonstriert die Sensitivität der Methode der Festkörper-NMR, die selbst die Detektion geringer Phasenanteile erlaubt.

## ***6. Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit***

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Anwendung verschiedener Festkörper-NMR-Experimente detaillierte Kenntnisse der Struktur mesostrukturierter Aluminiumphosphate zu erhalten. Zur Untersuchung standen zwei lamellare Systeme und ein hexagonales System zur Verfügung.

Das in Kapitel 3 dargestellte mesolamellare Aluminiumphosphat wurde von C. Pophal, ausgehend von Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid, welches als Templatmolekül diente, sowie Pseudoböhmit und Phosphorsäure nach hydrothormaler Umsetzung erhalten. Die aus dieser Synthese resultierende Probe wurde als  $L_{AS}$  bezeichnet. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde der d-Wert der Probe  $L_{AS}$  zu 32 Å bestimmt. Das Tempern dieser Probe bei 200°C führte zu einer weiteren lamellaren Phase ( $L_{200}$ ) mit einem d-Wert von 23 Å. Die durch den Tempervorgang induzierte Verringerung des d-Wertes im wesentlichen auf eine Umorientierung der Alkylketten des Templatmoleküls zurückgeführt und nicht auf eine Kondensation der Aluminiumphosphatschicht. Weitere Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierungen erfolgten nicht.

Das Anliegen der Untersuchungen war es, mit Hilfe von Festkörper-NMR-Experimenten detaillierte Kenntnisse bezüglich der Schichtstruktur sowie der Konformation des Templatmoleküls der beiden Proben  $L_{AS}$  bzw.  $L_{200}$ , zu erhalten. Zudem waren auch die, durch den Tempervorgang hervorgerufenen strukturellen Unterschiede, Gegenstand der Untersuchungen. Die NMR-Untersuchungen zeigten, daß die Probe  $L_{AS}$  aus mehreren Phasen besteht. Der größte Anteil der Probe wird aus der lamellaren Phase gebildet, die strukturell durch tetraedrisch koordinierte Phosphor- und Aluminiumbaueinheiten gekennzeichnet ist. Ein weiterer Phasenanteil besteht aus einer amorphen Phase, die durch Phosphatbaueinheiten unterschiedlichen Kondensationsgrades charakterisiert wird und für die die allgemeine Summenformel  $P(OH)_{4-x}(OAl)_x$  ( $x = 1-4$ ) angegeben werden kann. Weiterhin enthält die Probe  $L_{AS}$  noch die kristallinen Aluminiumphosphate Metavariscit,  $AlPO_4-H3$  und  $AlPO_4$ -Tridymit als Nebenprodukte. Ein weiterer Phasenanteil wird von Böhmit gebildet, das sich während der Synthese nicht umgesetzt hat.

Die NMR-Untersuchungen an der Probe L<sub>200</sub> zeigen verschiedene, durch den Tempervorgang bedingte, strukturelle Veränderungen. Hierzu gehört die Phasenumwandlung der kristallinen Aluminiumphosphate Metavariscit und AlPO<sub>4</sub>-H3 in AlPO<sub>4</sub>-Tridymit. Zudem verringert sich der Anteil der amorphen Phase durch weitere Kondensationsreaktionen. Auch die lamellare Phase erfährt durch das Tempern strukturelle Veränderungen, die sich in der Reduzierung, der am Aufbau der Schichtstruktur beteiligten Phosphorbaueinheiten, widerspiegelt. Dieser Befund läßt auf einen höheren Ordnungsgrad in der getemperten Probe L<sub>200</sub>, im Gegensatz zur Probe L<sub>AS</sub>, schließen. Das Templatmolekül bleibt durch die Temperaturbehandlung unbeeinflusst und weist, wie in der unbehandelten Probe, eine trans-gauche-Konformation der Alkylkette auf.

Die in Kapitel 4 A untersuchten lamellaren Systeme wurden von M. Tiemann aus Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> und Phosphorsäure sowie dem Templatmolekül Dodecylphosphat hergestellt. Weiterhin erfolgten Synthesen ohne Phosphorsäure. Aus den Synthesen resultierten Produkte mit einem d-Wert von 2,70 nm oder 3,55 nm. Zudem wurden Produkte erhalten, die beide d-Werte gleichzeitig aufwiesen. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie und XANES-Messungen. Aufgrund dieser Resultate leitete M. Tiemann drei Strukturmodelle (s. 1.3.2) zur Beschreibung der lamellaren Phasen ab. Gemäß diesen Modellen besteht der Kern aller drei Schichtstrukturen aus einer aluminiumoxidähnlichen AlO<sub>6</sub>-Schicht und die Oberfläche der Schicht aus AlO<sub>4</sub>- und PO<sub>4</sub>-Tetraedern. Der Unterschied zwischen den drei Modellen besteht in der Art des Angriffs der Phosphatkopfgruppe des Templatmoleküls an die Schicht. Demnach erfolgt in den Proben, bei denen keine Phosphorsäure verwendet wurde, ein Einbau der Phosphatkopfgruppe des Templatmoleküls in die Schicht (Modell B). Wird die Synthese ohne Phosphorsäure durchgeführt, findet kein Einbau des Templatmoleküls in die Schicht statt (Modell A). Gemäß dem dritten Modell, erfolgt bei hohen Templatkonzentrationen nur ein teilweiser Einbau der Phosphatkopfgruppe in die Schicht (Modell C).

In Kapitel 4A war es das Ziel, aufbauend auf diesen drei Strukturmodellen, mit Hilfe von Festkörper-NMR-Experimenten die Struktur der lamellaren Phasen detailliert zu charakterisieren. Bereits die ersten NMR-Untersuchungen ergaben, daß die Proben aus nur zwei Phasen bestehen, die als Phase L1 (d = 3,55 nm) und Phase L2 (d = 3,55 nm)

bezeichnet werden. Die Proben, die beide d-Werte gleichzeitig aufweisen, stellen nur ein Phasengemisch, bestehend aus der Phase L1 und L2, dar.

Die zur Untersuchung der Schichtstruktur durchgeführten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messungen zeigen, daß die Schichtstrukturen der Phase L1 und L2 aus einer bzw. zwei sechsfach koordinierten Aluminiumbaueinheiten bestehen, wobei die zweite Koordinationssphäre aus den Phosphatkopfguppen der Templatmoleküle sowie OH- bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen gebildet werden. Es konnten keine  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzen gefunden werden, die eine aluminiumoxidähnliche Schicht in den lamellaren Systemen belegen. In den Phasen L2 ist häufig Böhmit als Nebenprodukt enthalten, das aus überschüssigem  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  entstanden ist.

Wie aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen deutlich wurde, nimmt die Phosphorsäure nicht am Aufbau der Schichtstruktur teil sondern bildet statt dessen das kristalline Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\cdot\text{H}_3\text{O}$  als Nebenprodukt. In beiden lamellaren Phasen wird die Phosphatkopfguppe des Templatmoleküls in die Schicht eingebaut und bildet mit den sechsfach koordinierten Aluminiumbaueinheiten jeweils eine aluminiumphosphatische Schichtstruktur aus. Trotz der detaillierten Resultate aus den NMR-Untersuchungen reichen diese aber nicht aus, daraus ein Strukturmodell zu entwickeln. Das Hauptproblem stellt die Bestimmung der Anzahl der Bindungen der Phosphatkopfguppe zu den Aluminiumbaueinheiten dar bzw. umgekehrt. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Unterscheidung zwischen OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen, die an Aluminium gebunden sind. Erst wenn diese Fragen gelöst werden können, ist es möglich, zuverlässige Strukturmodelle zu erstellen.

Die in Kapitel 4 A erhaltenen Resultate warfen eine Reihe neuer Fragen auf, zu deren Beantwortung *eigene* Synthesen durchgeführt und in Kapitel 4B dargestellt wurden. Zu diesen Fragen gehörten beispielsweise die nach den Synthesebedingungen zur gezielten Darstellung der Phasen L1 und L2, oder auch die nach den Dimensionen der beiden lamellaren Systeme.

Durch die Variation des pH-Wertes des Synthesegels konnten die einzelnen Phasen L1 und L2 gezielt dargestellt werden. Bei einem pH-Wert von 1 entsteht die Phase L1 und bei einem pH-Wert von 7 die Phase L2. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 10 führte zu einer neuen ungeordnet tubulären Phase, die strukturell durch eine böhmitähnliche Wandstruktur charakterisiert ist, wobei das Templatmolekül nicht am Aufbau der Wandstruktur



teilnimmt. In dieser ungeordnet tubulären Phase nehmen die Alkylketten des Templatmoleküls eine gauche-Konformation ein. Die Entfernung des Templatmoleküls führte zur Zerstörung der Mesostruktur.

Durch die Synthese der lamellaren Phasen mit Alkylphosphaten unterschiedlicher Länge der Kohlenstoffkette konnte der Neigungswinkel der Alkylkette als auch die Dicke der Schichtstruktur bestimmt werden. Hierbei ergab sich eine Dicke der Schichtstruktur für beide Phasen von ca. 1 nm. Dieser Wert ist vergleichbar zu denen, wie sie in kristallinen Aluminiumphosphate gefunden wurden. Zudem zeigt sich, daß der Unterschied im d-Wert der Phasen L1 und L2 durch die verschiedenen Neigungswinkel der Alkylketten der Templatmoleküle in den beiden Phasen verursacht wird. In der Phase L1 beträgt der Neigungswinkel  $34^\circ$  und in der Phase L2  $54^\circ$ .

Die quantitative Analyse ergibt für die Phase L1 ein Al/P-Verhältniss von 1/2 und für die Phase L2 von 2/3.

Beide Phasen können durch eine hydrothermale Synthese ineinander umgewandelt werden. Durch eine Umsetzung der Phase L2 bei  $\text{pH} = 1$  wird die Phase L1 erhalten, aus Umsetzung der Phase L1 mit  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $\text{pH} = 7$  wird die Phase L2 erhalten.

Die thermische Behandlung der Phase L1 bei  $170^\circ\text{C}$  führt zu einer weiteren lamellaren Phase  $\text{L1}_{170}$ , die im Gegensatz zur Phase L1, außer oktaedrisch auch tetraedrisch koordiniertes Aluminium enthält. Das Templatmolekül bildet in der Phase  $\text{L1}_{170}$  drei verschiedene Phosphorbaugruppen im Verhältnis 1/1/1, wobei jeweils eine Baugruppe ausschließlich an oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordiniertes Aluminium gebunden ist und eine, die beide Aluminiumbaugruppen verknüpft. Auch hier kann, aus den gleichen Gründen wie bei den Phasen L1 und L2, kein Strukturmodell entwickelt werden.

Das in Kapitel 5 vorgestellte hexagonale Aluminiumphosphat wurde von M. Tiemann aus Phosphorsäure,  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und Hexadecylamin, das als Templatmolekül diente, synthetisiert. Mittels XANES-Messungen wurde die Koordinationszahl des Aluminiums bestimmt. Die quantitative Auswertung ergab, daß das tetraedrisch koordinierte Aluminium mit einen Anteil von ca. 80 % gegenüber dem tetraedrisch koordinierten Aluminium, mit einem Anteil von 20 %, überwiegt. Das Ziel war auch hier, mit Hilfe von NMR-Experimenten nähere Aussagen zum strukturellen Aufbau dieses Systems treffen zu können.

Die Resultate aus den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Experimenten weichen von denen, die M. Tiemann aus den XANES-Messungen erhielt, stark ab. Zum einen konnte außer vier- und sechsfach koordiniertem Aluminium auch noch fünffach koordiniertes Aluminium gefunden werden. Zum anderen ergibt die quantitative Auswertung der  $^{27}\text{Al}$ -Spektren mit einem Anteil von 55 % für das sechs- sowie 40 % für das vierfach koordinierte Aluminium einen erheblichen Unterschied zu den Werten aus den XANES-Messungen.

Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-Experimente zeigen eine ungeordnete Wandstruktur dieses Systems. Die Phosphorstruktureinheiten können mit der allgemeine Summenformel  $\text{P}(\text{OAl}_{1/2})_{4-x}(\text{OH})_x$  ( $x \leq 3$ ) beschrieben werden. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Wandstruktur dieses Systems als amorph zu bezeichnen. Das Templatmolekül nimmt die, für diese Phase typische, gauche-Konformation ein.

Die in dieser Arbeit erstmals an mesostrukturierten Aluminiumphosphaten angewendeten zweidimensionalen NMR-Methoden zeigen das Potential der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung von Festkörpern. Wie in dieser Arbeit dargestellt wurde, lassen sich mit Doppelquantenexperimenten unterschiedliche Phasen in einer Probe detektieren und zudem noch die räumliche Nähe von Baueinheiten gleicher Kerne ermitteln. Einen Zugang zur Bestimmung der räumlichen Nähe unterschiedlicher Kerne bietet das HETCOR- bzw. das TEDOR-Experiment. Selbst einfache eindimensionale Experimente erlauben beispielsweise die Quantifizierung von Phasenanteilen, die Bestimmung der Koordinationszahl oder auch die Konformation von Alkylketten. In der Gesamtheit der Experimente bietet die Festkörper-NMR-Spektroskopie Zugang zu strukturellen Details amorpher und kristalliner Festkörper, die keine andere Methode zur Strukturaufklärung bietet.

Um in der Zukunft noch tiefer in den strukturellen Aufbau der mesostrukturierten Aluminiumphosphaten vordringen zu können, wäre die Durchführung von NMR-Messungen an  $^{17}\text{O}$  erfolgversprechend. Hiermit ist es möglich, anhand der chemischen Verschiebung der  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen beispielsweise zwischen verschiedenen Al-O-P-Bindungen zu unterscheiden. Außerdem ließen sich damit leichter OH- bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen unterscheiden. Allerdings machen solche Untersuchungen eine kostspielige Anreicherung mit  $^{17}\text{O}$  notwendig, da die natürliche Häufigkeit dieses Isotops von 0,038 % für NMR-Messungen nicht ausreicht. Weiterhin wäre eine systematische Untersuchung kristalliner

Aluminiumphosphate bekannter Struktur mittels der in dieser Arbeit angewendeten NMR-Experimenten sinnvoll. Aus diesen Resultaten könnte aufgrund der an bekannten Strukturen erhaltenen Ergebnisse auf die Struktur unbekannter Systeme geschlossen werden.

## 7. Literatur

- [1] S. Komerneni, D. M. Smith, J. S. Beck (Eds.) *Advances in Porous Materials*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [2] T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe (Eds.), *Access in Nanoporous Materials*, Plenum Press, New York, 1995.
- [3] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Chapter 7 Wiley Chichester, 1988.
- [4] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [5] R. P. Townsend, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991), 571.
- [6] S. T. Sie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85** (1994), 587-631.
- [7] W. F. Hölderlich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991), 631.
- [8] IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology, Pure and Appl. Chem.*, **31** (1972), 578-591.
- [9] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 10834-10841.
- [10] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992), 710-712.
- [11] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **368** (1994), 317-321.
- [12] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994), 1176-1191.
- [13] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. M. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **11** (1994), 1387-1388.
- [14] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **7** (1995), 304-313.
- [15] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **19** (1996), 1685-1686.
- [16] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **34** (1995), 2014-2017.
- [17] V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.* **7** (1995), 2220.

- [18] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **7** (1995), 1429-1430.
- [19] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.* **14** (1996), 1635-1636.
- [20] A. Sayari, P. Liu, J. S. Reddy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **431** (1996), 101.
- [21] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **38** (1996) 219-223.
- [22] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996), 541-543.
- [23] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem* **6** (1996), 89-95.
- [24] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarow, J. J. Fripiat, *Chem. Commun.* **5** (1997), 491-492.
- [25] G. Larsen, E. Lotero, M. Nabity, L. M. Petkovic, D. S. Shobe, *J. Catal.* **164** (1996), 246-248.
- [26] Z. R. Tian, W. Tong, J. Y. Wang, N. G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **276** (1997), 926-930.
- [27] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Strupp, *Nature* **380** (1996), 325-328.
- [28] S. Neeraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 279-280.
- [29] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **397** (1999), 681-684.
- [30] M. Wachold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **152** (2000), 21-36.
- [31] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **378** (1995), 47-50.
- [32] S. Oliver, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **7** (1995), 931-935.
- [33] G. A. Ozin, S. Oliver, *Adv. Mater.* **7** (1995), 943-947.
- [34] G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997), 17-27.
- [35] A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, I. L. Moudrakovski, *Chem. Commun.* **3** (1996), 411-412.
- [36] A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston, *Chem. Mater.* **8** (1996), 2080-2088.
- [37] A. Chenite; Y. Le Page, V. R. Karra, A. Sayari, *Chem. Commun.* **3** (1996), 413-414.
- [38] Q. Gao, R. Xu, J. Chen, R. Li, S. Li, S. Qui, Y. Yue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **15** (1996), 3303-3307.
- [39] Q. Gao, J. Chen, R. Xu, Y. Yue, *Chem. Mater.* **9** (1997), 457-462.
- [40] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998), 2241-2247.

- [41] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski, *Chem. Mater.* **10** (1998), 2258-2265.
- [42] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000), 5275-5285.
- [43] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Phosphorus Res. Bull.* **6** (1996), 205-208.
- [44] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **11** (1999), 508-518.
- [45] C. Pophal, R. Schnell, H. Fuess, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997), 101-108.
- [46] J. O. Perez O., B. B. Borade, A. Clearfield, *J. Mol. Struct.* **470** (1998), 221-228.
- [47] M. Eswaramoorthy, S. Neeraj, C. N. R. Rao, *Microporous Mesoporous Mater.* **28** (1999), 205-210.
- [48] B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, R. J. Dogterom, *Inorg. Chem.* **32** (1993), 5029-5033.
- [49] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **39** (2000), 2-3.
- [50] S. Cheng, J.-N. Tzeng, B.-Y. Hsu, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1788-1796.
- [51] P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **10** (1997), 949-950.
- [52] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.* **11** (1997), 1009-1010.
- [53] Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 1250-1259.
- [54] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 6943-6948.
- [55] Z. Luan, D. Zhao, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* **20** (1998), 93-99.
- [56] Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998), 103-110.
- [57] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **10** (1997), 983-984.
- [58] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **5** (1998), 559-560.
- [59] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.* **22** (1998), 115-126.
- [60] B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Chem. Commun.* **10** (1997), 911-912.
- [61] B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, B. Viswanathan, *Appl. Catal. A* **167** (1998), 173-181.
- [62] D. A. Kron, B. T. Holland, R. Wipson, C. Maleke, A. Stein, *Langmuir* **15** (1999), 8300-8308.
- [63] S. Cabrera, J. E. Haskouri, C. Guillem, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, S. Mendioroz, M. D. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.* **4** (1999), 333-334.

- [64] M. P. Kapoor, A. Raj, *Appl. Catal. A* **203** (2000), 311-319.
- [65] H. Tanaka, M. Chikazawa, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 2923-2927.
- [66] H. Tanaka, M. Chikazawa, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000), 75-84.
- [67] B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 6796-6803.
- [68] B. T. Holland, P. K. Isbester, E. J. Munson, A. Stein, *Mater. Res. Bull.* **34** (1999), 471-482.
- [69] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **261** (1993), 1299-1303.
- [70] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995), 865-867.
- [71] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995), 1242-1244.
- [72] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Chapter 17, Academic Press, London, 1992.
- [73] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **76** (1976), 1527.
- [74] H. Eckert, *Prog. Nucl. Magn. Spectroscopy* **24** (1992), 159-293.
- [75] V. Alfredsson, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **8** (1996), 1141-1146.
- [76] R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. H. Törstad, A. Olsen, *Microporous Mater.* **5** (1995), 1-7.
- [77] Ortlam, A.; Rathousky, J.; Schulz-Ekloff, G.; Zukal, A. *Microporous Mater.* **6** (1996), 171-180.
- [78] Cheng, C. F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995), 117-120.
- [79] A. Sayari, V. R. Karra, S. Reddy, I. L. Moudrakovski, *Chem. Commun.*, **3** (1996), 411-412.
- [80] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 2544-2551.
- [81] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 616-626.
- [82] C. Pophal, Dissertation, Darmstadt 1997, Herstellung, Charakterisierung und Modifizierung mesostruktureller Phasen der M41S Materialien.
- [83] M. Fröba, M. Tiemann, *Chem. Mater.* **10** (1998), 3475-3483.

- [84] M. Tiemann, Dissertation, Hamburg 2001, Mesostructured Aluminium Phosphates Synthesised by Supramolecular Structure-Direction.
- [85] M. Tiemann, M. Schulz, C. Jäger, M. Fröba, *Chem. Mater.* **13** (2001), 2885-2891.
- [86] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1990.
- [87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [88] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [89] Klaus Schmidt-Rohr, Hans Wolfgang Spiess, Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press, London, 1994.
- [90] A.-R. Grimmer; A. Kretschmer; V. C. Cajipe, *Magn. Reson. Chem.* **35** (1997), 86-90.
- [91] B. Langer, I. Schnell, H. W. Spiess, A.-R. Grimmer, *J. Magn. Reson.* **138** (1999), 182-186.
- [92] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **73** (1980), 6021.
- [93] N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Blümich, W.-D. Domke, B. Stapp, *J. Appl. Polymer Science* **44** (1992), 289-295.
- [96] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, A. Adam, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **25** (1992), 5208-5214.
- [97] K. Schmitdt-Rohr, J. Clauss, H. W. Spiess, *Macromolecules* **25** (1992), 3273-3277.
- [98] A. W. Hing, S. Vega, J. Schaefer, *Journal of Magnetic Resonance* **96** (1992), 205-209.
- [99] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. Ser. A* **122** (1996), 214-221.
- [100] A. E. Bennet, J. H. Ok, R. G. Griffin, S. Vega, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 8624-8627.
- [101] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5367-5368.
- [102] A. Medek, J. S. Harwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12779-12787.
- [103] J. P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson. Ser. A* **123** (1996) 116-118.



- [104] I. Blasco, J. Perez Pariente, W. Kolodziejski, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **8** (1997), 185-194.
- [105] Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **8** (1996), 1147-1160.
- [106] L. Q. Wang, J. Liu, G. J. Exarhos, B. C. Bunker, *Langmuir* **12** (1996), 2663-2669.
- [107] L. Canesson, I. Arcon, S. Caldarelli, A. Tuel, *Microporous and Mesoporous Materials* **26** (1998), 117-131.
- [108] Fitzgerald, F. F.; Piedra, G.; Dec, S. F.; Seger, M.; Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 7832-7842.
- [109] M. Koufaki, V. Polychroniou, T. Calogeropoulo, A. Tsotinis, *J. Med. Chem.* **39** (1996), 2609-2614.
- [110] C. S. Blackwell, R. L. Patton, *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 6135-6139.
- [111] D. Müller, E. Jahn, G. Ladwig, U. Haubenreisser, *Chemical Physics Letters*, **109** (1994), 332-336.
- [112] S. R. J. Oliver, A. J. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **37** (1998), 5021-5028.
- [113] S. Valange, J.-L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36** (2000), 597-607.
- [114] <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Georg Thieme Verlag Stuttgart NewYork 1984.
- [115] R. Jelinek, B. F. Chmelka, Y. Wu, P. J. Grandinetti, A. Pines, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 4097-4101.
- [116] K. Maeda, A. Tuel, S. Caldarelli, C. Baerlocher, *Microporous and Mesoporous Materials* **39** (2000), 465-476.



## ***Publikationen***

C. Jäger, M. Schulz, P. Hartmann, S. Barth, R. Witter, J. Vogel, 2D NMR investigations of various phosphate materials, *Phosphorus Res. Bull.* **10** (1999), 6-13.

S. Spange, A. Graeser, P. Rehak, M. Schulz, Cationic polymerization of cyclohexyl vinyl ether within MCM-41 channels, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000), 146-150.

U. Wunderwald, G. Kreisel, M. Braun, M. Schulz, C. Jäger, M. Hofrichter, Formation and degradation of a synthetic humic acid derived from 3-fluorocatechol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **53** (2000), 441-446.

M. Schulz, M. Tiemann, M. Fröba, C. Jäger, NMR characterization of mesostructured aluminophosphates, *J. Phys. B* **104** (2000), 10473-10481.

M. Tiemann, M. Schulz, C. Jäger, M. Fröba, Mesoporous aluminophosphate molecular sieves synthesized under nonaqueous conditions, *Chem. Mater.* **13** (2001), 2885-2891.

## ***Vorträge***

NMR an Zeolithen, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena, Siegmundsburg, 23.03.-27.03.1997.*

Charakterisierung von PNA, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena, Siegmundsburg, 16.03.-19.03.1998.*

Strukturuntersuchungen von mesolamellarem Aluminiumphosphat mit Multikern-NMR, *Seminar des Institutes der organischen Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Oberjoch, 04.10-08.10.1998.*

Strukturuntersuchungen von mesolamellaren Aluminiumphosphaten mit Multikern-NMR, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena*, Erbenhausen, 29.03.-01.04.1999.

NMR-Untersuchungen an mesolamellarem Alumophosphaten, *21. Diskussionstagung der Fachgruppe Magnetische Resonanzspektroskopie der GDCh*, Würzburg, 29.09.-02.10.1999.

Strukturuntersuchungen an mesolamellaren Aluminiumphosphaten, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena*, Erbenhausen, 06.03.-09.03.2000.

NMR-Untersuchungen an mesolamellaren Aluminiumphosphaten, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena*, Erbenhausen, 02.04.-06.04.2001.

Synthese und Charakterisierung mesostrukturierter Aluminiumphosphate, *Auswärtsseminar des Institutes für Optik und Quantenelektronik, Bereich HF-Spektroskopie der FSU-Jena*, Saalburg, 18.03.-21.03.2002.

## ***Poster***

M. Schulz, C. Kirschhock, H. Fueß, C. Jäger, Investigation of  $\text{NMP}^+$  in faujasite by 2D Exchange-NMR, *19. Diskussionstagung der Fachgruppe Magnetische Resonanzspektroskopie der GDCh*, Friedrichroda, 28.09.-01.10.1997.

M. Schulz, L. Olivier, C. Jäger,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Investigation of p-nitroaniline, *10. Deutsche Zeolith-Tagung, Bremen*, 09.03.-11.03.1998.

M. Schulz, C. Pophal, W. Heerdegen, C. Jäger, NMR investigations of mesostructured aluminiumphosphate, *29<sup>th</sup> AMPERE – 13<sup>th</sup> ISMAR Satellite Symposium 1*, Leipzig, 29.07.-01.08.1998.

M. Schulz, M. Tiemann, M. Fröba, C. Jäger, NMR investigation of mesostructured aluminophosphate with dodecylphosphate, *11. Deutsche Zeolith-Tagung*, Stuttgart, 03.03.-05.03.1999.

M. Schulz, M. Tiemann, M. Fröba, C. Jäger, NMR investigation of mesostructured aluminophosphate with dodecylphosphate, *12. Deutsche Zeolith-Tagung*, München-Garching, 01.03.-03.03.2000.

M. Schulz, M. Tiemann, M. Fröba, C. Jäger, NMR-Strukturuntersuchungen mesolamellarer Alumophosphate, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg, 26.03.-31.03.2000.

M. Schulz, M. Tiemann, M. Fröba, C. Jäger, Solid state NMR investigations of mesolamellar aluminophosphates with mono dodecyl phosphate as template, *15<sup>th</sup> European Experimental NMR Conference*, Leipzig, 12.07.-17.07.2000.

M. Schulz, M. Fröba, C. Jäger, Solid state NMR investigations of mesolamellar aluminophosphates with dodecylphosphate as template, *Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, International Discussion Meeting*, Berlin-Dahlem, 20.09-22.09.2000.

# *Lebenslauf*

## Persönliche Daten

Name: Marcus Fritz Schulz  
Geburtsdatum: 04. Juli 1969  
Geburtsort: Groß-Gerau

## Schulausbildung

1975 – 1979 Grundschohle in Wallerstädten  
1979 – 1985 Gesamtschohle in Groß-Gerau  
1985 – 1988 Gymnasium in Groß-Gerau  
Abschluß: Abitur

## Berufsausbildung

09/1988 – 02/1991 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Hoechst AG, Frankfurt

## Berufstätigkeit

02/1991 – 04/1991 Chemielaborant im Analytischen Laboratorium der Hoechst AG, Frankfurt

## Hochschulausbildung

04/1991 – 05/1997 Studium der Chemie an der TU-Darmstadt  
Thema der Diplomarbeit: Untersuchung der Moleküldynamik aromatischer Gäste in Faujasiten  
Abschluß: Diplom-Ingenieur Chemie

## Promotion

06/1997 – 07/2002 Am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Thema: Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Strukturaufklärung mesostrukturierter Aluminiumphosphate

Jena, 02. Juli 2002

## ***Selbständigkeitserklärung***

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 02. Juli 2002