

Immobilisierung von Übergangsmetall-haltigen  
Komplexen des Phthalocyanin- und des  
Salen-Typs in mesoporösen Molekularsieben  
des Typs MCM-41

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
**Markus Selle**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr-Ing. S. Ernst  
Mitberichter: Prof. Dr. W. Kaim  
Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2000

Institut für Technische Chemie I  
der Universität Stuttgart

2000

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>                                    | <b>1</b>  |
| 1.1      | Abkürzungen.....  | 1         |
| 1.2      | Formelzeichen.....  | 2         |
| <b>2</b> | <b>Zusammenfassung.....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>3</b> | <b>Einleitung und Problemstellung.....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>4</b> | <b>Literaturübersicht .....</b>   | <b>11</b> |
| 4.1      | Aufbau mesoporöser Molekularsiebe.....  | 11        |
| 4.2      | Synthese von MCM-41 .....   | 17        |
| 4.2.1    | Bildungsmechanismus .....   | 17        |
| 4.2.2    | Generelle Methoden zur Herstellung von MCM-41 .....   | 20        |
| 4.2.3    | Synthesebedingungen für die Darstellung von MCM-41 nach der<br>S <sup>+</sup> T-Methode ..... | 23        |
| 4.3      | Oxidationsreaktionen an ausgewählten organischen Komplexen.....                               | 25        |
| 4.3.1    | Oxidationen von Kohlenwasserstoffen.....  | 31        |
| 4.3.2    | Oxidation von Styrol.....   | 32        |
| 4.4      | Organische Komplexe in mikro- und mesoporösen Molekularsieben....                             | 35        |
| 4.4.1    | Molekularsiebe als Trägermaterial für katalytisch aktive Zentren.....                         | 35        |
| 4.4.2    | Synthese von Übergangsmetallkomplex-haltigen Zeolithen.....                                   | 36        |
| 4.4.3    | Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen auf MCM-41 .....                                 | 40        |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil.....</b>  | <b>45</b> |
| 5.1      | Synthese der MCM-41-Materialien.....  | 45        |

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 5.2      | Synthese von Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium (RuPc) .....  | 46        |
| 5.3      | Immobilisierung von organischen Komplexen in MCM-41 .....   | 47        |
| 5.3.1    | Adsorption von Phthalocyaninen aus flüssiger Phase .....  | 47        |
| 5.3.2    | Einkapselung während der Synthese .....   | 47        |
| 5.3.3    | Nachträgliche Einkapselung in das vorgeformte Molekularsieb .....   | 48        |
| 5.3.4    | Anbinden von Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium an die Porenwände von MCM-41 .....                                | 49        |
| 5.3.5    | Austausch von chiralen Komplexen des Jacobsen-Typs (MnSalen* <sup>+</sup> ) gegen Gerüstprotonen von MCM-41 ..... | 49        |
| 5.4      | Charakterisierungsmethoden .....  | 50        |
| 5.5      | Katalytische Oxidationen an organischen Komplexen immobilisiert in Molekularsieben vom Typ MCM-41 .....           | 55        |
| 5.5.1    | Umsetzung von n-Hexan .....   | 55        |
| 5.5.2    | Umsetzung von Cyclohexan .....  | 55        |
| 5.5.3    | Umsetzungen von Styrol .....  | 56        |
| 5.5.4    | Auswertung der katalytischen Experimente .....  | 56        |
| <b>6</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>  | <b>61</b> |
| 6.1.1    | Optimierung der Syntheseparameter .....   | 61        |
| 6.1.2    | Die Fernordnung von MCM-41 .....  | 62        |
| 6.1.3    | Struktur und Aufbau der Wände von MCM-41 .....  | 69        |
| 6.2      | Templatentfernung aus den synthetisierten Materialien .....   | 77        |
| 6.2.1    | Templatentfernung durch Calcinierung .....  | 77        |
| 6.2.2    | Templatentfernung durch Extraktion .....  | 78        |
| 6.3      | Behandlung von MCM-41 mit Pyridin .....   | 85        |
| 6.4      | Charakterisierung der immobilisierten Komplexe .....  | 91        |
| 6.4.1    | Vorversuche zur Immobilisierung organischer Komplexe .....  | 91        |
| 6.4.2    | Phthalocyaninato-Kupfer und -Eisen immobilisiert auf MCM-41 .....   | 91        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 6.4.3    | Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium immobilisiert auf MCM-41 ...                                      | 95         |
| 6.4.4    | Immobilisierung von chiralen Mangan-Salen-Komplexen des<br>Jacobsen-Typs in MCM-41.....              | 107        |
| 6.5      | Katalytische Testreaktionen an den immobilisierten Komplexen .....                                   | 113        |
| 6.5.1    | Oxidation von n-Hexan.....   | 113        |
| 6.5.2    | Oxidation von Cyclohexan .....   | 120        |
| 6.5.3    | Oxidation von Styrol.....  | 125        |
| <b>7</b> | <b>Anhang.....</b>   | <b>129</b> |
| 7.1      | Zuordnung der FTIR-Absorptionsbanden .....   | 129        |
| 7.2      | Auswertung der Röntgenbeugungsmessungen.....   | 130        |
| 7.3      | Berechnung der Porenradienverteilung und der Wandstärke von<br>Molekularsieben des Typs MCM-41 ..... | 132        |
| <b>8</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>  | <b>135</b> |



## 1 Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen

### 1.1 Abkürzungen

|                       |  |
|-----------------------|--|
| AAS                   | Atomabsorptionsspektroskopie   |
| AES                   | Atomemissionsspektroskopie   |
| AlPO <sub>4-x</sub>   | Aluminiumphosphat-Nr. (Zeolithname)  |
| APTES                 | Aminopropyltriethoxysilan  |
| as                    | as synthesized, vor der Calcination  |
| BET                   | Brunauer-Emmet-Teller (Berechnung von Oberflächen aus der Stickstoffadsorption)  |
| CMC                   | critical micelle concentration   |
| C <sub>n</sub> MCM-41 | MCM-41, synthetisiert mit dem Templat<br>C <sub>n</sub> -trimethylammoniumbromid |
| C <sub>n</sub> TMABr  | C <sub>n</sub> -trimethylammoniumbromid  |
| Cp                    | Cyclopentadienyl   |
| Cp=                   | Cyclopentadien   |
| DBZ                   | Dicyanobenzol  |
| EDA                   | Ethylendiamin  |
| EDtA                  | Ethylendiamintriessigsäure   |
| ee                    | enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuß)                                      |
| ETA                   | Ethylentriamin   |
| F <sub>16</sub> Pc    | Perfluoriertes Phthalocyanin   |
| FTIR                  | Fourier-Transform-Infrarot   |
| HRTEM                 | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie                                |
| ICP-AES               | Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma                       |
| IUPAC                 | International Union of Pure and Applied Chemistry                                |
| LCT                   | Liquid Cristal Templating  |

---

|         |   |
|---------|---|
| MAS-NMR | Magic Angle Spinning - Nuclear Magnetic Resonance |
| MCM     | Mobil's Composition of Matter                     |
| MD      | Molecular Dynamics                                |
| Pc      | Phthalocyanin                                     |
| REM     | Rasterelektronenmikroskop                         |
| RuPc    | Perfluor-Phthalocyaninato-Ruthenium(II)           |
| tBOOH   | tert.-Butylhydroperoxid                           |
| TEOS    | Tetraethylorthosilicat                            |
| TMOS    | Tetramethylorthosilicat                           |
| TOF     | Turnover Frequency, Umsatzrate                    |
| TON     | Turnover Number, Umsatzzahl                       |
| TPR/TPO | Temperaturprogrammierte Oxidation bzw. Reduktion  |
| UV/Vis  | Ultraviolett/Sichtbar-Spektroskopie               |
| VPO     | Vanadium-Phosphoroxid                             |
| XRD     | X-Ray-Diffraction, Röntgen-Pulverdiffraktometrie  |

## 1.2 Formelzeichen

|        |  |
|--------|--|
| X      | Umsatz                                   |
| Y      | Ausbeute                                 |
| V      | Volumen, m <sup>3</sup>                  |
| A      | Fläche, m <sup>2</sup>                   |
| D      | Durchmesser, Abstand von Pore zu Pore, m |
| $\rho$ | Dichte, kg/m <sup>3</sup>                |
| t      | Zeit, s                                  |
| M      | Stoffmenge, mol                          |
| d      | Netzebenenabstand, m                     |
| p      | Druck, Pa                                |

---

|   |               |
|---|---------------|
| r | Radius, m     |
| W | Wandstärke, m |





## 2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Übergangsmetallhaltige Komplexe des Phthalocyanin- bzw. Salen-Typs in die Poren mesoporöser zeolithähnlicher Molekularsiebe vom Typ MCM-41 eingebracht. Auf diese Weise wurden Katalysatoren erhalten, die ein stabiles Trägermaterial und aktive Zentren bestehend aus den genannten Komplexen besitzen. Die so entstandenen Wirt/Gast-Verbindungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, N<sub>2</sub>-Adsorption, temperaturprogrammierter Reduktion, Rasterelektronenmikroskopie und chemischer Analyse (AES, AAS) detailliert charakterisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in ausgewählten Testreaktionen erprobt.

Die Herstellung der ausgewählten Wirt/Gast-Verbindungen, d. h. die Immobilisierung der katalytisch aktiven organischen Komplexe, kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Strategien erfolgen:

- 1) Die *Synthesemethode* basiert darauf, daß das Molekularsieb während der Synthese um den in der Synthesemischung vorhandenen Komplex herum kristallisiert und diesen einschließt. Der Komplex ist dann beispielsweise in größeren intrakristallinen Hohlräumen gefangen und kann nicht durch die engeren Poren aus dem Wirt herauswandern. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, daß der bereits "fertige" Komplex zum Einsatz kommt. Um eine hohe Dispersion in der Wirtsmatrix zu erreichen, sollten die eingesetzten Komplexe allerdings eine gute Löslichkeit in der Synthesemischung aufweisen.
- 2) Die *Flaschenschiffmethode* basiert darauf, daß die Komplexe in-situ in den Hohlräumen des Molekularsiebs aus kleineren Molekülen, die durch die Poren des Wirts hindurchdiffundieren können, aufgebaut werden. Ein gravierender Nachteil bei dieser Synthesestrategie ist die Möglichkeit des Auftretens von Nebenprodukten der Komplexbildung. Diese können unter Umständen nachträglich nicht mehr entfernt werden und modifizieren möglicherwei-

---

se in negativer Weise die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Wirt/Gast-Verbindung.

In der vorliegenden Arbeit wurden mesoporöse Molekularsiebe vom Typ MCM-41 synthetisiert und als Wirtsmaterialien eingesetzt. Sie besitzen eine hexagonale Anordnung von zylindrischen Poren, die groß genug sind, um die kompletten Übergangsmetall-Komplexe auf direktem Weg in die Poren einbringen zu können. Es wurden zunächst Phthalocyaninato-Kupfer(II)- und Phthalocyaninato-Eisen(II)-Komplexe mittels Adsorption aus einer Lösung in MCM-41 mit einem Porendurchmesser von 2,5 nm eingebracht. Die Immobilisierung wurde dadurch erreicht, daß die genannten Komplexe nur in Pyridin oder ähnlich starken Lösungsmitteln (beispielsweise konzentrierter Schwefelsäure) löslich sind. In anderen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Methylenchlorid), wie sie üblicherweise für Oxidationsreaktionen in der Flüssigphase eingesetzt werden, sind die (unsubstituierten) Phthalocyaninato-Komplexe unlöslich. Die katalytischen Eigenschaften der auf diese Weise immobilisierten Komplexe wurden in der Oxidation von n-Hexan mit tert.-Butylhydroperoxid untersucht. Es zeigte sich, daß nur die eisenhaltigen Komplexe für diese Reaktion katalytische Aktivität besitzen. Sie werden jedoch während der Reaktion durch den oxidativen Abbau der Liganden vollständig zerstört.

Aus der Literatur war bekannt, daß perfluorierte Phthalocyanine unter den oben beschriebenen Bedingungen stabil gegen oxidative Zersetzung sind. Allerdings lösen sie sich in den Lösungsmitteln, die üblicherweise in den Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Zu ihrer Immobilisierung müssen daher die oben unter 1) oder 2) beschriebenen Methoden angewandt werden. Daher wurden Materialien vom Typ MCM-41 mit solchen Porenweiten hergestellt (ca. 1,5 nm und 1,9 nm), die ungefähr den Abmessungen von Perfluor-Phthalocyaninato-Ruthenium(II) (ca. 1,6 nm) entsprachen. Mit beiden Methoden wurden aktive Katalysatoren für die Oxidation von n-Hexan oder Cyclohexan mit tert.-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel erhalten. Eine oxidative Zerstörung der aktiven Zentren trat nicht auf. Eine Desaktivierung der Katalysatoren wurde dennoch beobachtet. Durch einfaches Waschen der Materialien mit organischen Lösungsmitteln konnte die ursprüngliche Aktivität jedoch wieder hergestellt

werden. Das Produktspektrum der Oxidationsreaktionen umfaßte Alkohole und Ketone, im Falle der Oxidation von n-Hexan auch Dialkohole und Diketone. Ein weiterer Abbau zu Carbonsäuren oder C-C-Bindungsspaltung unter Bildung von kleineren Bruchstücken oder CO<sub>2</sub> wurde nicht festgestellt.

Als weitere Methode zur Immobilisierung von Übergangsmetall-Chelaten in Molekularsieben vom Typ MCM-41 wurde die Verankerung der Komplexe an den Porenwänden, beispielsweise mittels Brücken aus 3-Aminopropyltriethoxysilan, untersucht. Hierbei findet zunächst eine Reaktion des "Brückenmoleküls" mit Silanolgruppen an den Porenwänden statt. In einer Kondensationsreaktion wird dabei Ethanol abgegeben und es verbleibt ein an das Molekularsieb gebundener Aminopropylrest, der in die Pore hineinragt. An die endständige Aminogruppe können die Komplexe über das Übergangsmetall gebunden werden. Wegen der hohen Zahl von Silanolgruppen auf der Oberfläche des MCM-41 Trägermaterials kann auf diese Weise eine sehr hohe Konzentration von aktiven Zentren erreicht werden. Die katalytische Aktivität der Komplexe in Bezug auf die durchgeführten Testreaktionen leidet jedoch stark unter der zusätzlichen Koordination der Ruthenium-Zentralatome.

Schließlich wurde die Möglichkeit untersucht, einfach geladene Komplexe in aluminiumhaltigen MCM-41 (d. h. mit Kationenaustauscher-Eigenschaften) durch Ionenaustausch einzubringen und zu immobilisieren. Als Gastkomponente wurde der chirale Komplex (R,R)-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butylsalicyden)-1,2-diaminocyclohexan-Mangan(III)<sup>+</sup> (Jacobsen-Katalysator) ausgewählt. Dieser konnte mit Pyridin als Lösungsmittel gegen die in aluminiumhaltigem MCM-41 enthaltenen Protonen und/oder Natriumionen ausgetauscht werden. Mit anderen, weniger polaren und nicht basischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Ethanol oder Aceton konnte kein Ionenaustausch erreicht werden. Die Erprobung der katalytischen Eigenschaften der so hergestellten Wirt/Gast-Verbindung erfolgte in der Epoxidation von Styrol mit tert.-Butylhydroperoxid bzw. Natriumhypochlorid, um Informationen über die katalytische Aktivität und (Enantio-) Selektivität der immobilisierten Komplexe zu erhalten. Es resultierte eine geringe katalytische Aktivität bei Verwendung von tert.-Butylhydroperoxid in der Epoxidation. Auch die Enantioselektivität war niedrig, es resultierte ein

ee von nur 3 %. In der homogen katalysierten Reaktion mit (R,R)-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butylsalicyden)-1,2-diamino-cyclohexan-Mangan-(III)-chlorid wurden ebenfalls keine besseren Ergebnisse erzielt. Bei der Verwendung von Natriumhypochlorid als Oxidationsmittel hingegen war eine sehr hohe Aktivität und im Falle der homogen katalysierten Reaktion auch eine hohe Enantioselektivität (60 % ee) zu beobachten. Im Gegensatz dazu wurden beim Einsatz von auf MCM-41 immobilisiertem Jacobsen-Katalysator fast nur (unerwünschte) Chlorierungsprodukte beobachtet. Dies war nicht zu erwarten, da ähnliche Mangan-Salen-Komplexe, immobilisiert auf Zeolithen, in Epoxidationen von Alkenen mit Natriumhypochlorid als Oxidationsmittel keine Chlorierungen katalysieren.

### 3 Einleitung und Problemstellung

Oxidationsreaktionen sind für die Herstellung eines großen Teils aller chemischen Produkte notwendig. Die Herstellung geeigneter Katalysatoren für Oxidationsreaktionen ist deshalb von großer Bedeutung. Um ein Produkt gezielt, d. h. selektiv darzustellen, ist es allerdings nötig, milde Reaktionsbedingungen anzuwenden. Hohe katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen besitzen zum Beispiel Übergangsmetallchelate. Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Absicht, mesoporöse Molekularsiebe als Wirtsmaterialien für katalytisch aktive Gastmoleküle zu nutzen, um durch Immobilisierung der Aktivkomponente die Vorteile der Homogenkatalyse in Lösung (hohe Aktivität und Selektivität) mit denjenigen der heterogenen Katalyse (z. B. leichte Abtrennbarkeit des Katalysators von den Reaktanden und Produkten) zu kombinieren. Ein weiterer Aspekt unter dem diese Arbeit durchgeführt wurde, ist die Nachahmung der Wirkungsweise von Enzymen ("enzyme mimicking"). Enzyme besitzen in der Natur eine in der Technik unerreichte katalytische Aktivität und durch eng umgrenzte Reaktionsbedingungen ("Mikroreaktoren") sehr hohe Selektivität in Bezug auf die gewünschte Reaktion. Ihr Proteinmantel sorgt oftmals auch für formselektive Eigenschaften. Enzyme sind jedoch nicht stabil genug und zu teuer, um in einer industriellen Produktion zum Einsatz zu gelangen. Die Immobilisierung von organischen Komplexen mit ähnlicher Struktur auf silicatischen Molekularsieben eignet sich zur Herstellung kostengünstiger und stabiler Katalysatoren für heterogen geführte Oxidationsreaktionen. Hierbei kommt dem anorganischen Wirtsmaterial die Rolle des Proteinmantels zu, und das Übergangsmetall-Chelat (z. B. ein Übergangsmetall-Phthalocyanin) wird als Modell für das aktive Zentrum des Enzyms eingesetzt.



## 4 Literaturübersicht

### 4.1 Aufbau mesoporöser Molekularsiebe

In einem US-Patent von 1969 beschrieben Chiola et al. [1] die Herstellung eines Silicats mit geringer Dichte, indem sie in Anwesenheit von Cetyltrimethylammoniumbromid ( $C_{16}TMABr$ ) Tetraethylorthosilicat (TEOS) hydrolysierten. Das genannte US-Patent enthält aber neben der Bestimmung der Dichte keine weiteren Details der Charakterisierung des ausgefallten Produkts. 1992 stellten Mitarbeiter der Firma Mobil mesoporöse silicatische Molekularsiebe vor [2 - 4]. Mit MCM-41 bezeichneten sie die hexagonale Form von Molekularsieben aus der M41S-Familie, in der auch noch eine kubische (MCM-48) und eine lamellare (MCM-50) Variante existierten. Die Bezeichnung MCM bedeutet "Mobil's Composition of Matter". Auch das frühere US-Patent, wiederentdeckt erst 1997 von Di Renzo et al. [5], führt zu mesoporösen Materialien mit MCM-41-Struktur. Molekularsiebe vom Typ MCM-41 besitzen eine regelmäßige hexago-

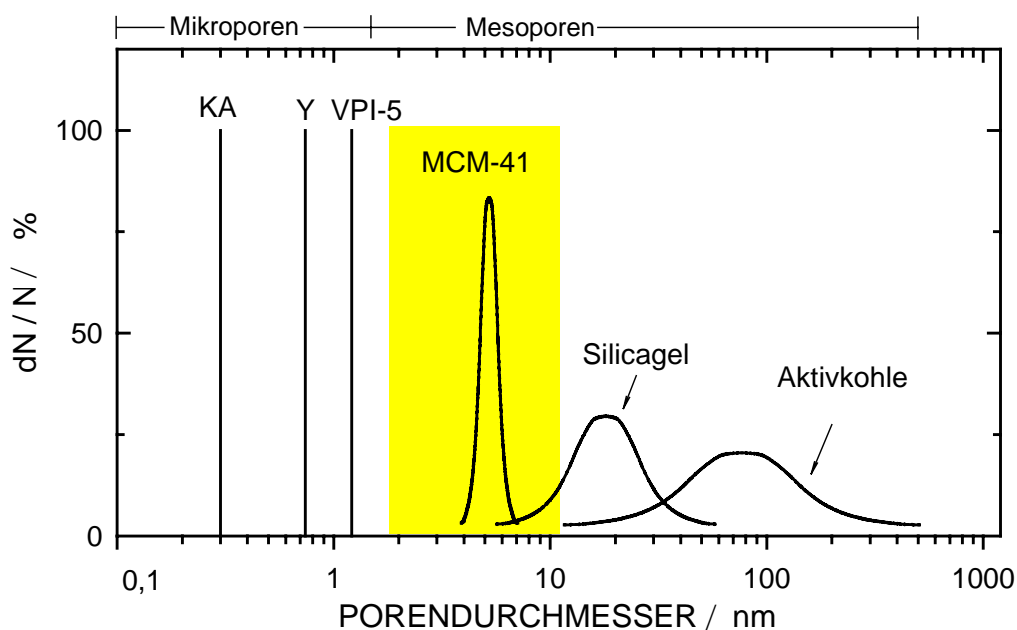


Abbildung 1: Porendurchmesserverteilungen ausgewählter poröser Materialien. Grau: Porenweitenbereich, in dem MCM-41 darstellbar ist.



nale Anordnung von zylindrischen Poren, deren Durchmesser sich durch Maßnahmen bei der Synthese variieren lassen. Es resultieren je nach Porengröße BET-Oberflächen von  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  und Porenvolumina bis zu  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  [2 - 4, 6 - 8]. Durch die gezielte Herstellung von Mesoporen mit enger Porenradienverteilung im Bereich von 1,5 - 10 nm wird die Lücke zwischen den bekannten uniformen Mikroporen der Zeolithe und den strukturlosen Meso- und Makroporen mit sehr breiten Porenradienverteilungen, wie sie zum Beispiel bei Silikagelen und Aktivkohlen vorkommen, ausgefüllt. Hierbei gilt die IUPAC-Definition [9], wonach Mikroporen Durchmesser bis zu 2,0 nm, Mesoporen Durchmesser von 2,0 - 50 nm und Makroporen Durchmesser von über 50 nm besitzen. Abbildung 1 zeigt die Porenradienverteilungen von einigen dieser Materialien, insbesondere eines Molekularsiebs vom Typ MCM-41 mit Porendurchmessern im Bereich 5 nm. Grau dargestellt ist der Bereich der Porenweiten, mit denen MCM-41-Materialien synthetisiert werden können.

Die Mesoporen in MCM-41 unterscheiden sich nicht nur in der Größe sondern vor allem auch in der Form von denjenigen in Silikagel. Im Idealfall handelt es sich um zylinderartige Röhren, die über weite Bereiche einheitlich angeordnet sind. Prinzipiell sind sowohl kreisförmige als auch sechseckige Formen der zylinderförmigen Röhren sinnvoll und ergeben Strukturen, wie sie in Abbildung 2 gezeigt sind.

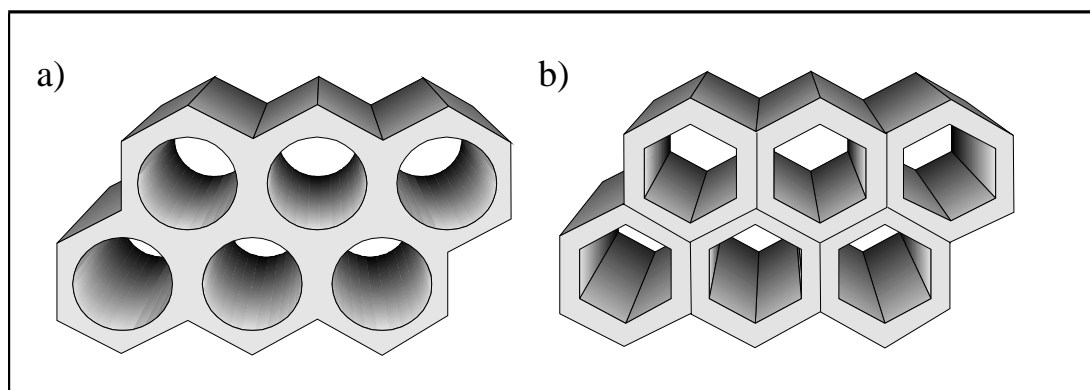


Abbildung 2: Schematische Darstellung der möglichen idealisierten Strukturen von MCM-41-Materialien.

Feuston und Higgins [10] modellierten in einer klassischen MD (molecular dynamics)-Simulation eine silicatische, MCM-41-ähnliche Struktur mit einer

Gitterkonstanten von  $d_0 = 4,46$  nm, d. h. einem Abstand von Porenzentrum zu Porenzentrum von 5,15 nm (vgl. 7.2), und kreisrunden Poren verschiedener Größe (vgl. Abbildung 2a). Für eine Wandstärke von 1,3 nm und größer stellten sie große Übereinstimmungen zwischen den aus der Simulation berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und denjenigen ihrer synthetisierten MCM-41-Materialien fest. Auch die Anzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Poren in MCM-41 stimmte in Simulation und Messung gut überein und wird als Beleg für die gute Qualität des Modells aufgeführt.

Schon in den ersten Veröffentlichungen [2, 3] wird von der Herstellung von MCM-41-Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten unter Verwendung von unterschiedlich großen Templaten berichtet. Hierbei zeigte sich, daß mit kleinerem Porendurchmesser die Wandstärke zunimmt. Für Strukturen mit kleinen Durchmessern (unter 3,0 nm) und "dicken" (ca. 1 nm) Wänden werden wegen der niedrigeren Bildungsenthalpie die kreisrunden Poren bevorzugt. Aufgrund ihrer geringen Größe lassen sie sich jedoch nur schwer in hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen (HRTEM) Aufnahmen beobachten. Strukturen mit großen Porendurchmessern (3,0-10 nm) besitzen dünne Wände (die Wandstärke ist deutlich kleiner als die Porenweite) und besitzen aufgrund ihrer symmetrischen Anordnung sechseckige Poren [11]. Beide Formen, kreisrund und sechseckig, wurden in HRTEM-Aufnahmen beobachtet [12]. Die überwiegende Zahl von HRTEM-Bildern erlaubt jedoch keine Aussage über die exakte Form bzw. über die Uniformität der Poren, sondern zeigt nur die regelmäßige Anordnung der Poren über weite Bereiche. HRTEM ist somit ein geeignetes Mittel, um die Qualität von MCM-41-Molekularsieben zu überprüfen, jedoch müssen sehr viele Aufnahmen gemacht werden, um einen repräsentativen Teil der Probe abzudecken.

Aufgrund neuerer Untersuchungen mittels Synchrotron-Röntgen-Pulverdiffraktometrie postulierten Edler et al. [13] einen zweigeteilten Aufbau der Röhren. Mittels einer Simulation berechnete Diffraktogramme, die unter der Annahme einer einheitlichen Dichte der Wände erfolgte, zeigten nur sehr geringe Übereinstimmung mit den tatsächlich gemessenen Diffraktogrammen. Um diese Unstimmigkeiten zu beseitigen, führten Edler et al. ein Modell ein, wel-

ches aus zwei ineinandergreifenden Röhren unterschiedlicher Dichte besteht, wobei das Gerüst aus Röhren aus dichtem Material ( $\rho = 1,54 \text{ g/cm}^3$ ) aufgebaut ist. Diese "Gerüströhren hoher Dichte" sind mit einer Schicht aus Material geringerer Dichte ( $\rho \approx 1,3 \text{ g/cm}^3$ ) ausgekleidet, wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Bei Verwendung des Modells sechseckiger Röhren als Ausgangspunkt für die Simulation resultieren dieselben Ergebnisse. Eine genauere Betrachtung zeigte, daß die Auflösung der Synchrotron-Röntgen-Pulverdiffraktometrie zu gering ist, um solch detaillierte Informationen über die Struktur erhalten zu können.

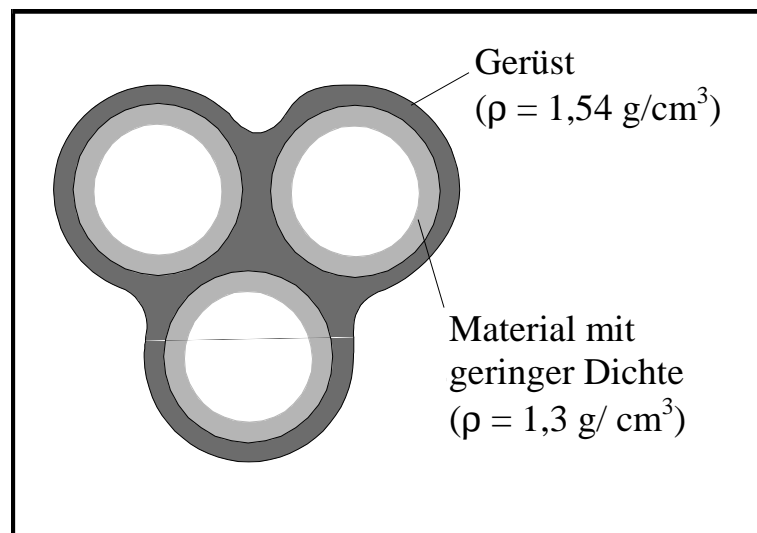


Abbildung 3: Aufbau von MCM-41 nach Edler et al. [13].

Die Länge der Poren läßt sich nur mittels HRTEM bestimmen, wobei ein Schnitt durch das Material parallel zu den Kanälen betrachtet wird. Voraussetzung ist natürlich, daß die Poren gerade und nicht gewunden oder gekrümmt sind. Luan et al. [14] stellten auf diese Weise Porenängen für aluminiumfreien MCM-41 von ca. 40,0 nm fest. Bei einem höheren Aluminiumgehalt ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 34$ ) erhielten sie weniger gut geordnete Strukturen und die Porenlänge ging auf ca. 10 - 20 nm zurück. Auch andere Autoren berichten, daß beim Einbau von Aluminium eine Abnahme des Ordnungsgrades auftritt, woraus sich etwas kleinere BET-Oberflächen (um ca. 10 %) und Porenvolumina ergeben [15, 16]. Gleichzeitig tritt bei hohen Aluminiumgehalten eine starke Intensitätsverringere-

rung in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ein, welche Corma [17] auf die Bildung von sehr kleinen Molekularsieb-Partikeln zurückführt. Jedoch sind mit geeigneten Synthesemethoden Materialien mit Aluminiumgehalten von bis zu  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2$  synthetisierbar, ohne daß sich mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie Aluminium detektieren läßt, welches außerhalb des Gerüsts in Form von hexagonal koordinierten Species vorliegt [16, 18-22].

Ergänzend sollte zum Aufbau von mesoporösen Molekularsieben noch angemerkt werden, daß außer Aluminium auch andere Metalle (Ti, Mn, Fe, V, Cr) und Nichtmetalle wie zum Beispiel Bor in das Gerüst eingebaut werden können, oder das gesamte Gerüst aus Metalloxiden anderer Natur herstellbar ist (siehe Kapitel 4.2).

Während die Anordnung der Poren über weite Bereiche regelmäßig ist, zeigen die Partikel von MCM-41 in der Regel keine einheitlichen Formen oder Größen. Aus den Synthesegelen entstehen weiße Pulver, die aus unregelmäßig geformten Partikeln sehr unterschiedlicher Größen bestehen. Die Teilchenmorphologie eines typischen MCM-41-Materials ist in der Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme in Abbildung 4 gezeigt. Unter bestimmten Synthesebe-

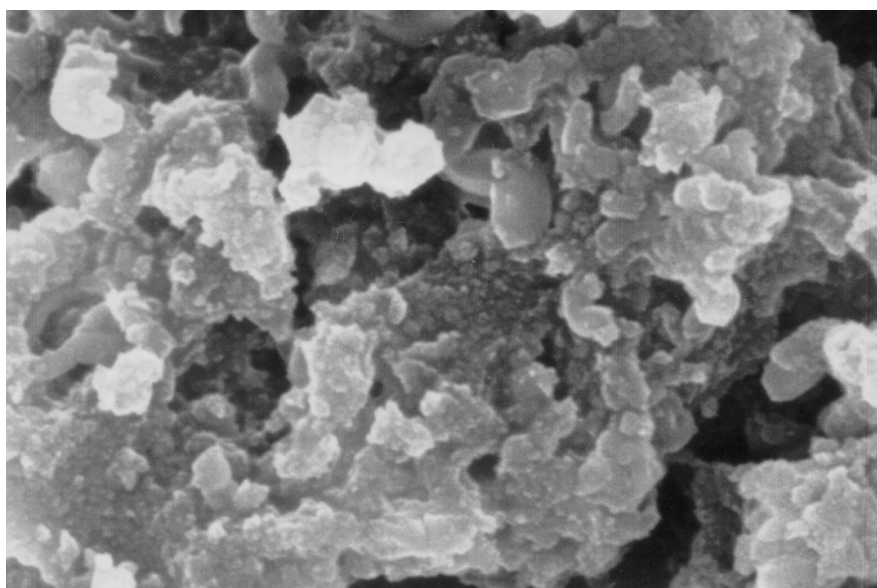


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Probe von MCM-41.

dingungen lassen sich jedoch auch relativ regelmäßige hohle Kugeln mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  direkt synthetisieren [23]. Sie werden durch Polymerisation von Silicatmolekülen um Öltröpfchen herum hergestellt, die in einer wäßrigen Emulsion vorliegen, in welcher wiederum die Templatmoleküle gelöst sind. Massive Kugeln mit einem Durchmesser bis zu 1 mm entstehen in der Hydrolyse von Tetrabutylorthosilicat [24], ebenfalls aus einer Emulsion. Tetraethylortosilicat (TEOS) oder Tetramethylorthosilicat (TMOS) liefern hingegen nur weiße Pulver der anfangs beschriebenen Art.

## 4.2 Synthese von MCM-41

Seit der erstmaligen Erwähnung von mesoporösen Molekularsieben des Typs MCM-41 im Jahre 1992 erschienen seit 1993 in einer konstant anwachsenden Zahl Publikationen zu Synthese und Eigenschaften dieser neuartigen Stoffklasse [25]. Zusammenfassungen der erzielten Fortschritte in Synthese, Charakterisierung und Anwendungen in der Katalyse wurden von Casci (1994, [26]), von Tanev et al. (1995, [27]), von Klinowski (1996, [28]) sowie Zhao et al. (1996, [29]) und zuletzt von Corma (1997, [17]) publiziert.

### 4.2.1 Bildungsmechanismus

Der tatsächliche Mechanismus, der zur Bildung von Molekularsieben des Typs MCM-41 führt, ist bis heute nicht bekannt. Es wurden jedoch mehrere Mechanismen vorgeschlagen. Ähnlich wie bei Zeolithen werden mesoporöse silicatische Materialien ausgehend von Hydrogelen synthetisiert. Diese bestehen aus Templatmolekülen S (aus dem englischen Surfactant) und anorganischen Spezies I (Inorganic). Das sogenannte "molecular templating" [30], in welchem einzelne Moleküle strukturdirigierend wirken, führt zu mikroporösen Molekularsieben. In der MCM-41 Synthese wird es ersetzt durch das "supramolecular templating", in welchem größere Molekülzusammenlagerungen die resultierende Struktur bestimmen. Als Template dienen hier in der Regel grenzflächenaktive ionische oder anionische Tenside, die in wässriger Lösung ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Micellenkonzentration (cmc), größere Aggregate (Micellen) und flüssigkristalline Phasen bilden.

Die Strukturen, die sich in solchen Systemen mit grenzflächenaktiven Substanzen ausbilden können, finden sich dann auch in den dargestellten mesoporösen Oxiden wieder: In einer Lösung von Alkyltrimethylammoniumhalogeniden ( $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+X^-$ ,  $C_nTMAX$ ,  $n > 7$ ,  $X^- = \text{Halogenid}$ ) liegen so mit zunehmender Konzentration des Tensids zunächst einzelne Moleküle, dann isotrope Phasen kugel- bzw. zylinderförmiger Micellen und bei noch höherer Konzentra-

tion flüssigkristalline Phasen mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Struktur vor (s. Abb. 5) [31].

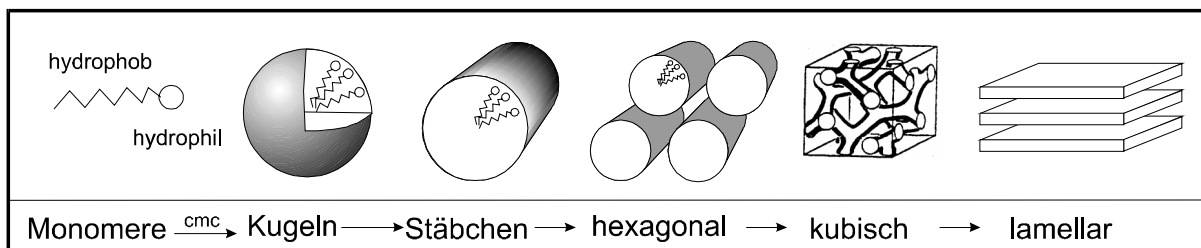


Abbildung 5: Typische Zustände einer wässrigen Tensidlösung; von links nach rechts zunehmende Tensid-Konzentration.

Der Bildungsmechanismus der mesoporösen Phasen ist vielerorts Gegenstand laufender Untersuchungen. Im wesentlichen wurden bislang zwei mechanistische Modelle vorgeschlagen. Die strukturelle Ähnlichkeit der flüssigkristallinen Phasen in den Templatlösungen und der aus solchen Systemen hergestellten Silicatphasen ist die Grundlage des ersten hier aufgeführten Mechanismus (**Liquid Cristal Templating** oder **LCT-Mechanismus**). In Abbildung 6 sind mögliche Stufen der Bildung von MCM-41 nach diesem Modell veranschaulicht [4]. Danach ordnen sich gemäß Weg 1 die zylindrischen Micellen zunächst hexagonal an und die Hohlräume dieser Anordnung werden mit Silicatspezies ausgefüllt. Mit In-situ- $^{14}\text{N}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Synthesegelen konnten jedoch keine hexagonalen flüssigkristallinen Phasen nachgewiesen werden [6, 32], so daß Weg 1 ausgeschlossen werden kann.

Nach dem anderen Mechanismus (Nr. 2 in Abb. 6) werden Silicatspezies an der ionischen Oberfläche von stäbchenförmigen Micellen eingetauscht und kondensieren zu einer zwei- bis dreilagigen Schicht von Silicat, die die Stäbchen ummantelt. Die Silicatzylinder lagern sich dann bei Einstellung eines pH-Werts von 11 im Synthesegel spontan zu der hexagonalen Form zusammen, welche charakteristisch für die MCM-41-Struktur ist. Die Silicatschichten kondensieren anschließend zu einem lockeren Gerüst, das ohne Templat (d. h. ohne eingelagerte Tensidanordnungen) nicht stabil ist. Dies bedeutet, daß kurz nachdem sich die hexagonale Phase im Gel gebildet hat, die Templatmoleküle noch nicht entfernt werden können. Die Konsequenzen dieser Schlußfolgerung können auch in

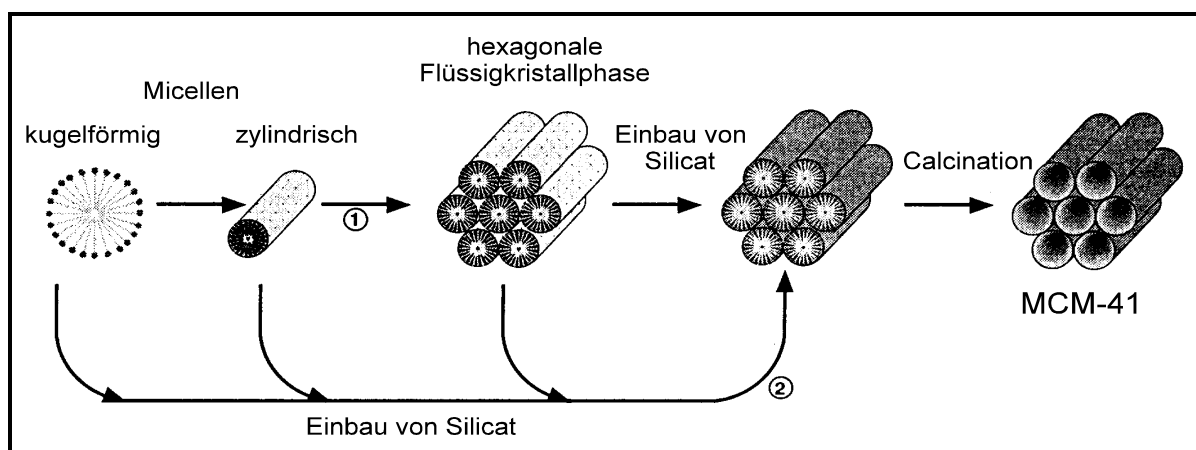


Abbildung 6: Wege der Bildung von MCM-41 (nach Beck et al., 1992 [4]).

der Praxis beobachtet werden: Erst durch thermische Behandlung oder zusätzliches Ansäuern des Gels läßt sich die weitere Kondensation zu einem stabilen Gerüst erreichen. Der eben beschriebene zunehmende Grad der Kondensation konnte von Huo et al. [33] experimentell überprüft werden. Während der thermischen Behandlung des Gels bei 100 °C nahm die Anzahl der mittels  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gemessenen Silanolgruppen ab. Das Templat ließ sich dann zum Schluß aus den stabilen Materialien thermisch durch Abbrennen (Calcinieren) in Luft oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln entfernen [21, 34].

Der zweite vorgeschlagene Bildungsmechanismus geht von einem Ladungsausgleich zwischen den kationischen Tensidmolekülen und den anionischen Silicatoligomeren an der Grenzfläche der Templatmolekülanordnung aus [35]. Zunächst bildet sich eine lamellare Phase aus, in der die noch unvollständig kondensierten Silicateinheiten als mehrzählige Liganden für die kationischen Enden der Tensidmoleküle fungieren. Mit fortschreitender Kondensation erhöht sich die Ladungsdichte an der ebenen Oberfläche der lamellaren, positiv geladenen Tensidanordnung relativ zu den negativen Ladungen des Silicatnetzwerkes, und eine Umlagerung in die hexagonale Phase tritt ein. Hierbei verringert sich die Ladungsdichte in den zylindrischen Micellen und wird im Hinblick auf den Ausgleich der Ladungen des Silicats optimiert.

Steel et al. [32] konnten in einem Synthesegel, aus dem ein lamellares Produkt erhalten wurde, keine lamellare Templat-anordnung mittels  $^{14}\text{N}$ -MAS-NMR-

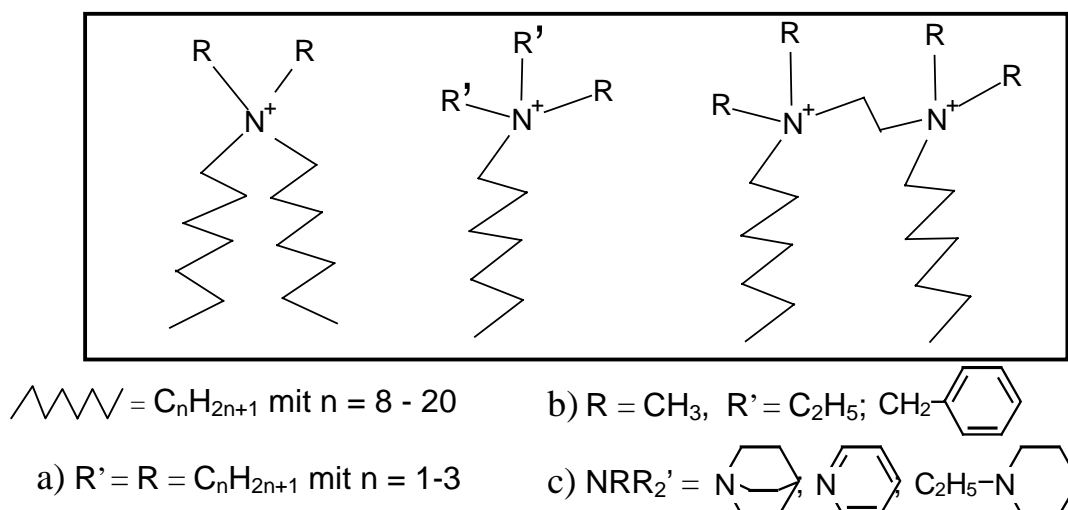


Spektroskopie finden, sondern nur Signale, die auf eine hexagonale Anordnung im Festkörper hindeuten. Sie schließen daraus, daß sich zwar auch bei der Bildung der hexagonalen Silicatphase zunächst eine lamellare Anordnung von Silicatschichten ausbildet, daß aber zwischen den Schichten keine lamellare, sondern eine hexagonale Phase der Templatmoleküle eingelagert ist.

#### 4.2.2 Generelle Methoden zur Herstellung von MCM-41

MCM-41-Materialien können auf vielfältige Art und Weise und unter Verwendung eines breiten Spektrums von Templaten und Siliciumquellen hergestellt werden.

Tabelle 1 zeigt sechs Möglichkeiten, nach denen mesoporöse Molekularsieve synthetisierbar sind. Die zuerst aufgeführte, sogenannte  $S^+I^-$ -Methode, stellt den Reaktionsweg dar, der erstmals für die Synthese von MCM-41 verwendet wurde. Als Siliciumquellen  $I^-$  wurden pyrogene oder gefällte Kieselsäure (gelöst bzw. suspendiert in Wasser), Kieselsole, Tetraalkylammoniumsilicatlösungen, Tetraalkylorthosilicate oder Wasserglas verwendet. Auch andere Metalloxide, wie zum Beispiel Wolframoxid oder Antimonoxid, können bei geeigneten Synthesebedingungen mesoporöse Substanzen bilden, die jedoch nur unter Verlust ihrer mesoporösen Struktur calcinierbar sind. Als Template  $S^+$  kommen Alkylammoniumsalze zum Einsatz, wie sie in Abbildung 7 beispielhaft dargestellt sind. Bei Verwendung von zu kleinen Alkylresten in den Templaten bilden sich wegen der zu geringen Hydrophobizität keine Grenzflächen und Micellen aus, und man erhält Gele, wie sie üblicherweise auch bei Zeolithsynthesen auftreten. Die zweite Methode (sog.  $S^-I^+$ -Methode; vgl. Tab. 1) eignet sich zur Herstellung mesoporöser Metalloxide von Eisen, Blei und Aluminium. Als Template  $S^-$  werden kostengünstige Alkylsulfate, -phosphate und -carbonate verwendet, wodurch dieser Syntheseweg besonders attraktiv ist.

Abbildung 7: Template für die  $\text{S}^+\text{I}^-$ -Synthesemethode.

Die dritte und vierte Methode verwenden gleichartig geladene Templat- und Metallspezies. In diesen Fällen ( $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$ ,  $\text{S}^+\text{X}^+\text{I}^-$ ) müssen zusätzliche Metallkationen  $\text{M}^+$  bzw. Anionen  $\text{X}^-$  zwischen den Molekülen vermitteln, sie befinden sich dann zwischen den Micellen und den Metalloxidschichten. Die  $\text{S}^+\text{X}^+\text{I}^-$ -Methode wurde u. a. von Corma [17] für die Synthese von silicatischem MCM-41 eingesetzt. Als  $\text{S}^+$  Spezies dienen stark saure Silicatlösungen, als  $\text{X}^-$  die jeweiligen Anionen der verwendeten Säuren. Beim Einsatz von unterschiedlich großen Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) resultieren unterschiedlich große Porendurchmesser, was als Nachweis für die Einlagerung der Anionen zwischen den Micellen und den Metalloxidschichten angeführt wird. Die  $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$ -Methode führte bisher nur zu lamellaren Phasen, die bei Entfernung des Templats nicht stabil und deswegen von geringerem Interesse sind. Die fünfte Methode verwendet neutrale Moleküle ( $\text{S}^0\text{I}^0$ ). Die Vorteile liegen hierbei vor allem in den niedrigen Kosten für die neutralen Template (z. B. Alkyl amine oder Polyethylenoxid [36, 37]). Diese können zudem durch einfaches Waschen der Syntheseprodukte mit geeigneten Lösungsmitteln aus dem Gerüst entfernt und eventuell auch wiederverwendet werden. Ein Vergleich mit den bis hierhin aufgezählten Synthesemethoden zeigt, daß die  $\text{S}^0\text{I}^0$ -Methode zu deutlich dickeren Porenwänden und somit zu erhöhter thermischer Stabilität der Materialien führt [38].

Tabelle 1: Synthesemethoden zur Darstellung von MCM-41.

|   | Methoden       | Beispiele für Gerüstbausteine    | Phase            | Literatur |
|---|----------------|----------------------------------|------------------|-----------|
| 1 | $S^+T^-$       | Sb                               | MCM-41, lamellar | [33]      |
|   |                | W                                | MCM-41, kubisch  | [33]      |
|   |                | Si                               | M41-S            | [1-4]     |
| 2 | $S^-T^+$       | Mg, Fe, Co, Ni,<br>W, Mn, Zn, Sn | lamellar         | [33]      |
|   |                | Pb                               | MCM-41           | [33]      |
|   |                | Sb, W, Pb                        | MCM-41           | [39]      |
|   |                | Al                               | MCM-41           | [40]      |
| 3 | $S^+X^-T^+$    | Zr, Si                           | MCM-41           | [33]      |
|   |                | Zr                               | MCM-41           | [41, 42]  |
|   |                | Si                               | MCM-41           | [17]      |
| 4 | $S^-M^+T^-$    | Zn, Al                           | lamellar         | [33]      |
| 5 | $S^0T^0$       | Si                               | MCM-41           | [43, 44]  |
|   |                | Ti                               | MCM-41           | [40]      |
|   |                | Ti, V                            | MCM-41           | [36]      |
| 6 | Kanemit/ $S^+$ | Kanemit                          | MCM-41           | [41]      |

Allerdings besitzen die so synthetisierten MCM-41-Strukturen eine geringere Fernordnung der Poren, was aus deutlich geringeren Intensitäten und breiteren Signalen in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen abgeleitet werden kann. Die letzte der aufgeführten Methoden geht zurück auf Arbeiten von Yanagisawa et al. [45]. Diese Autoren erhielten mesoporöse Strukturen ausgehend von dem Schichtsilicat Kanemit, indem sie es unter hydrothermalen Bedingungen mit  $C_{16}TMABr$  behandelten. Weitere Untersuchungen von Chen et al. [46] zeigten, daß auf diesem Weg tatsächlich MCM-41-Materialien hoher Qualität erhalten werden können.

### 4.2.3 Synthesebedingungen für die Darstellung von MCM-41 nach der S<sup>+</sup>T-Methode

Schon in den ersten von Beck et al. [4] beschriebenen MCM-41-Synthesen wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten, die sich in der Siliciumquelle und somit im Verlauf der Synthesen unterscheiden:

- a) Bei Verwendung von kolloidalen Silicatlösungen, ausgehend von pyrogener oder gefällter Kieselsäure, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Bildung von MCM-41 das Lösen des Silicats in der alkalischen Templatlösung. Hierfür sind lange Synthesezeiten und/oder hohe Reaktionstemperaturen erforderlich. Die Optimierung der Syntheseparameter für ein solches Gel, welches keine weiteren silicatischen Spezies enthielt, wird ausführlich von Cheng et al. [47] beschrieben. Die Bildung der hexagonalen Phase wurde über einen Zeitraum von 350 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C verfolgt, wobei zur Charakterisierung der Produkte die Röntgen-Pulverdiffraktometrie herangezogen wurde. Innerhalb der ersten 50 Stunden zeichnet sich eine Umwandlung des Großteils (ca. 95 %) an kolloidalem Silicat in die hexagonale Phase ab. In weiteren 50 Stunden werden dann 50 % dieser Phase in eine lamellare Phase umgewandelt, die nach insgesamt 100 Stunden Reaktionsdauer allmählich vollständig in amorphe Bestandteile zerfällt, während der Anteil an hexagonaler Phase nur wenig abnimmt. Bei einer Reduzierung der Reaktionstemperatur auf 100 °C findet die Umwandlung des kolloidalen Silicats im gleichen Zeitraum und im gleichen Umfang statt, jedoch wurden nur 30 % der hexagonalen Phase nach 50 Stunden zur lamellaren Phase abgebaut. In weiteren Untersuchungen zeigten die Autoren, daß die Abmessungen der Strukturen, die aus dieser Synthesemethode resultieren, stark von der Reaktionstemperatur abhängen. Je höher die Synthesetemperatur (bis 180° C) ist, desto größer werden der Porendurchmesser und die Dicke der Porenwände. Die Untersuchungen zeigen, daß bei dieser Methode die Ergebnisse stark von der Synthesezeit und -temperatur abhängen und daß somit vergleichbare Materialien nur schwer herzustellen sind.
- b) Um den Einfluß der Gelzusammensetzung zu untersuchen und um vergleich-

bare Ergebnisse in der Synthese zu erhalten, bietet es sich an, von gelösten bzw. monomeren Silicatspezies auszugehen. Auch hierbei existieren wieder zwei Möglichkeiten: Entweder werden Silicatester alkalisch hydrolysiert oder es wird zu stark alkalischen Silicatlösungen (z. B. Wasserglas) so lange Säure hinzugegeben, bis der ideale pH-Wert von 11 für die Synthese erreicht ist [48, 49]. Bei diesem pH-Wert wird der isoelektrische Punkt der anionischen Silicatspezies erreicht bzw. überschritten. Sie fallen dabei aus der Lösung als neutrale Agglomerate aus und bilden mit Hilfe der Templatmicellen die hexagonale Struktur. Durch thermische Behandlung wird diese anschließend stabilisiert, so daß das Templat entfernt werden kann.

Der Porendurchmesser von MCM-41-Materialien läßt sich in erster Linie durch Maßnahmen bei der Synthese direkt beeinflussen. Durch die Länge der hydrophoben, linearen Kohlenstoffketten in den Templatmolekülen ist die Größe der Micellen und damit der Porendurchmesser des entstehenden MCM-41 vorgegeben. [1-4, 50]. Die Micellengröße läßt sich zudem durch den Einsatz von Templatmischungen [25, 33] und durch Zugabe von Cosolventien variieren. Unpolare Cosolventien wie z. B. Mesitylen führen zu einer starken Aufweitung der Poren bis zu 10 nm. Eine feinere Beeinflussung des Porendurchmessers läßt sich durch die Zugabe von kleinen, polaren Cosolventien wie z. B. Methanol erreichen. Eine nachträgliche Verkleinerung von Poren der calcinierten Proben kann durch eine Behandlung mit Silanen erfolgen: Silane reagieren mit Silanolgruppen an der Porenwand und kleiden diese mit einer weiteren Silicatschicht aus. Diese Methode wurde bisher jedoch nicht systematisch untersucht. MCM-41-Synthesen nach der  $S^+T^-$ -Methode wurden unter verschiedensten experimentellen Bedingungen durchgeführt. Die Parameter Temperatur, pH-Wert oder Gelzusammensetzung sind entscheidend für das Verhalten der Template in Lösung und für die Qualität der entstehenden Produkte. Eindeutige, allgemeingültige Aussagen die Synthese betreffend lassen sich jedoch nicht machen. Zusammenfassend kann lediglich gesagt werden, daß hohe Templatkonzentration (ca. 20 Gew.-% im Synthesegel), hoher pH-Wert (ca. 11) und niedrige Temperaturen (um 100 °C) sich günstig auf die Ausbildung mesoporöser Systeme auswirken.

### 4.3 Oxidationsreaktionen an ausgewählten organischen Komplexen

Durch die Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen können diese relativ preisgünstigen Rohstoffe in wertvolle Zwischenprodukte (Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren) für die Petrochemie (z. B. für die Herstellung von Kunststoffen) umgewandelt werden. Um eine selektive Oxidation zu erreichen bzw. die Totaloxidation zu vermeiden, müssen Katalysatoren eingesetzt werden. Oxidationen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel werden meist bei erhöhten Temperaturen durchgeführt und ergeben häufig Carbonsäuren oder deren Anhydride [51]. Ein Beispiel ist die Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid an Vanadium-Phosphoroxid (VPO)-Katalysatoren, die technisch in größerem Maßstab durchgeführt wird.

Eine andere Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe zu oxidieren, ist die sogenannte Autoxidation (d. h. eine Reaktion, die autokatalytisch abläuft). Sie ist in der Industrie weit verbreitet. Hierbei reagieren freie organische Radikale, die in flüssiger Phase mit Sauerstoff durch Lichteinwirkung oder an Metallen (Co, Cu, Fe, Mn und Ni) gebildet werden, unselektiv zu mehreren Produkten. Es handelt sich um einen Wasserstoff-Abstrahierungs-Mechanismus, der in einer Kettenreaktion zu peroxigenierten Produkten führt, die dann zu den Endprodukten zerfallen. Technisch durchgeführt wird z. B. die Hocksche Phenolsynthese [52]. Im allgemeinen werden vor allem ungesättigte Verbindungen umgesetzt, die allylische Gruppen aufweisen und damit stabilisierte Peroxide bilden können.

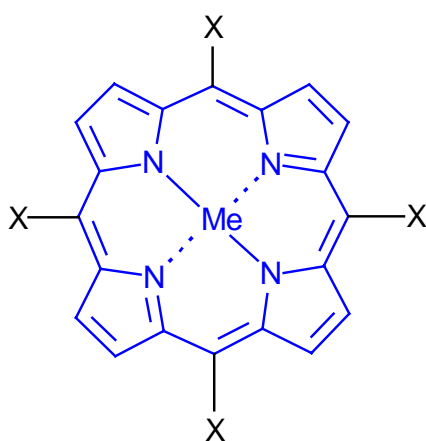
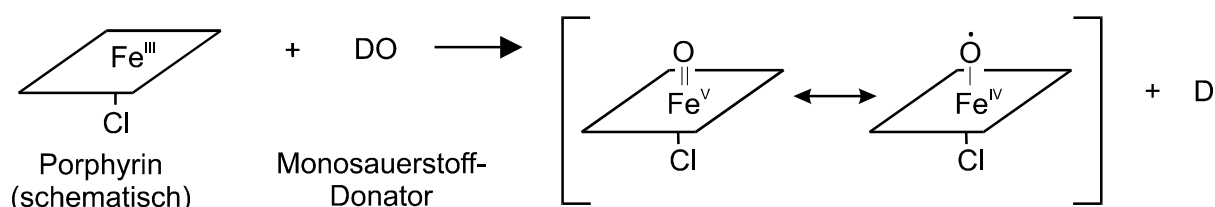


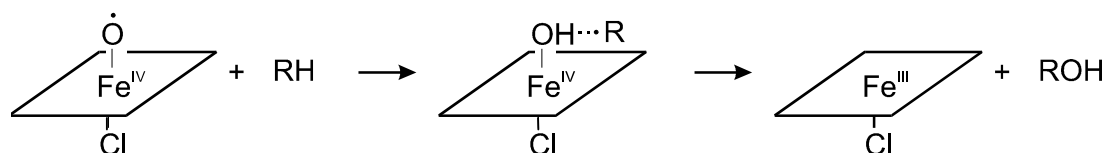
Abbildung 8: Struktur von Porphyrinen, X = Meso-Position.

Die selektive Umsetzung von Alkanen bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen ( $\text{pH} \approx 7$ , mildes Oxidationsmittel) ist in enzymatischen Systemen zu beobachten [53, 54]. Die aktiven Zentren der Enzyme bestehen meist aus Komplexen von Übergangsmetallen. Verantwortlich für die katalytische Aktivität in Oxidationssystemen sind oftmals Eisenporphyrine. Diese können häufig synthetisch nachgebildet werden [55, 56]. Einen Überblick über mit Metallporphyrinen katalysierte Reaktionen geben Meunier (1985, [57]) und Ellis und Lyons (1990, [58]).

Mit Oxidationsmitteln wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  [59], ROOH [61-64] oder PhIO [63-65], sogenannten Monosauerstoff-Donatoren, bilden die Porphyrine in einem ersten Reaktionsschritt Oxo-Spezies [66, 67].



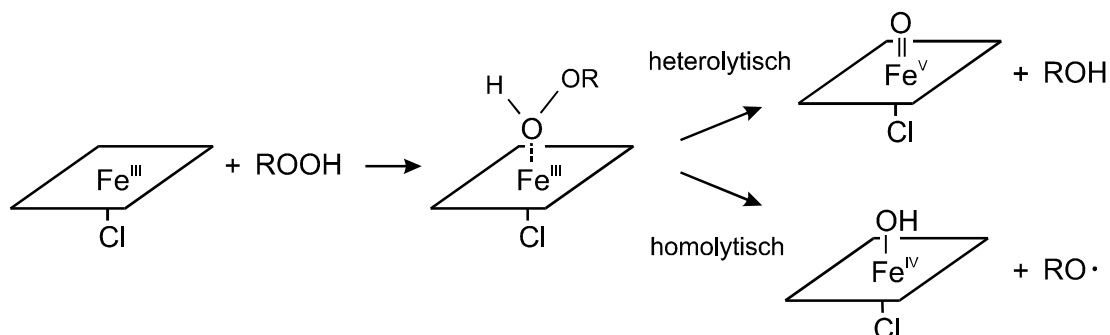
Im eigentlichen Oxidationsschritt abstrahiert diese Oxo-Spezies ein Wasserstoffatom von dem zu oxidierenden Substrat unter Bildung eines organischen Radikals, welches schnell mit der entstandenen Hydroxylgruppe zu dem entsprechenden Alkohol rekombiniert. Freie Radikale werden somit in dieser Oxidation im Gegensatz zur klassischen Autoxidation nicht gebildet:



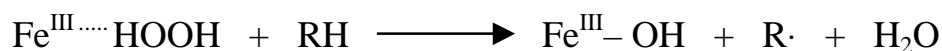
Zur Bildung von Ketonen kommt es, wenn am  $\alpha$ -C-Atom des Alkohols ein weiteres Mal hydroxyliert wird. Das dann entstehende Acetal zerfällt sofort zum Keton.

Bei Verwendung von Hydroperoxiden als Oxidationsmittel läßt es sich nicht vermeiden, daß ein Teil des Oxidationsmittels homolytisch gespalten wird, anstatt in einer heterolytischen Spaltung die Oxo-Spezies zu bilden [62]. Hierbei

kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen durch das entstehende freie Radikal  $\text{RO}\cdot$  kommen:



In neueren Untersuchungen an der Monooxygenase Cytochrom P450 zeigten Pratt et al. [68], daß bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Sauerstoffdonator Oxo-Species nicht verantwortlich für die Abstraktion des Wasserstoffs von den Kohlenwasserstoffen sind. Die Autoren schlagen vielmehr einen Mechanismus vor, in dem der  $\text{Fe}^{3+}$ -koordinierte Sauerstoffdonator direkt als H-Akzeptor auftritt:



Anschließend rekombiniert das entstehende Radikal wieder mit der Hydroxylspecies.

Andere makrocyclische Liganden, welche Übergangsmetalle in ähnlicher Weise komplexieren können wie die Porphyrine, sind die Phthalocyanine:

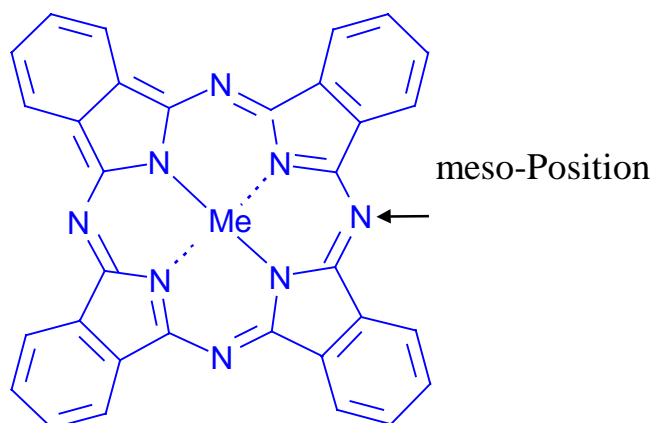
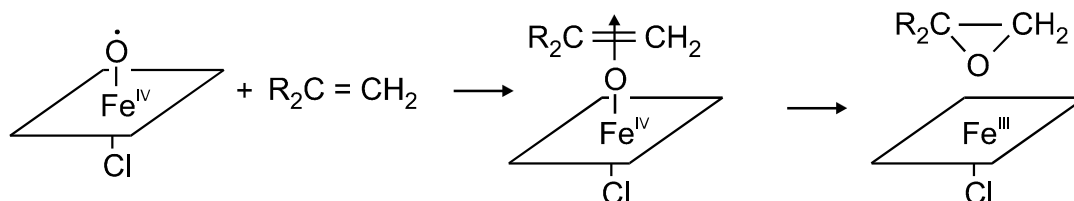


Abbildung 9: Struktur von Phthalocyaninen (5,10,15,20-Tetraaza-tetrabenzol-[b,g,l,q]-porphyrin).



Diese Komplexe sind leicht herstellbar [69, 70] und relativ stabil unter den Bedingungen von Oxidationsreaktionen und wurden als Mangan- bzw. Eisenkomplexe in der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt [71]. Als selektive Oxidationskatalysatoren wurden übergangsmetallhaltige Phthalocyanine mit Iodosylbenzol als Oxidationsmittel erstmals 1985 von Rhode et al. [72] bei der Epoxidation von Olefinen eingesetzt. Zuvor hatten Groves und Nemo schon die entsprechenden Porphyrine als Katalysatoren für diesen Reaktionstyp erprobt [73]. Auch bei den Epoxidationen mit Iodosylbenzol wird ein Radikalmechanismus angenommen [73], der von Oxo-Species ausgeht:



Der im Verlauf dieses Reaktionsmechanismus gebildete  $\pi$ -Komplex entsteht aus der Überlappung der  $\pi$ -Elektronen des Olefins mit dem einfach besetzten anti-bindenden 2s-Orbital der Oxo-Species. Später wurden dann auch andere Oxidationsmittel wie HOCl [74, 75] und KHSO<sub>5</sub> [76] eingesetzt. Problematisch ist die Stabilität der Phthalocyanine gegenüber diesen Oxidationsmitteln. Sie werden recht schnell oxidativ abgebaut. Sehr genau wurde dieser oxidative Abbau der Phthalocyanine von Gaignaux et al. untersucht [77]. Ellis et al. [78] erhielten stabile Katalysatoren, die auch in Oxidationen von Alkanen eingesetzt wurden, durch sterischen Schutz der abstrahierbaren Wasserstoffatome des Phthalocyanins. Diese Abschirmung erreichten die Autoren durch Einfügen von inerten, fluorierten Phenylgruppen in meso-Stellung. In enzymatischen Systemen wird dieser Schutz unter anderem durch den Proteinmantel des Enzyms erreicht. Weitere elektronische und sterische Einflüsse von verschiedenen elektronenziehenden Gruppen in den Phenylringen in meso-Position untersuchten Nappa et al. [67]. Sie zeigten, daß die katalytische Aktivität bezüglich Oxidationsreaktionen steigt, je stärker elektronenziehend die Gruppen sind. Zudem können sterische Effekte ein weiteres Problem verhindern: Durch Bildung von  $\mu$ -Oxo-Dimeren (über Sauerstoff verbrückte Zentralionen zweier Komplexe) wird die

Katalysatoraktivität stark beeinträchtigt. Durch Gruppen, die aus der Molekülebene der flachen Phthalocyanine herausragen, kann dies vermieden werden. Groves et al. [79] nutzten geeignete Substituenten in meso-Positionen aus, um erstmals enantioselektive Epoxidationen durchzuführen (vgl. Abb. 10). Sie führten chirale Gruppen in das Phthalocyaninmolekül ein und erreichten eine hohe Enantioselektivität in der Styrolepoxidation (48 % Enantiomerenüberschuß des R-(+)-Styroloxids).

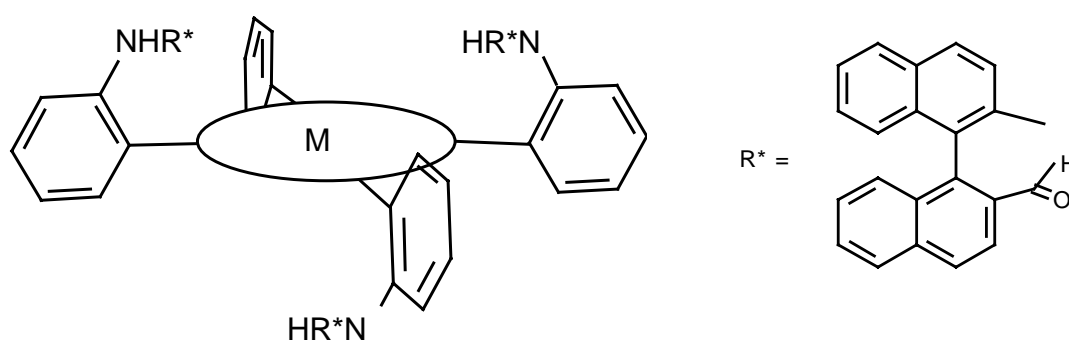


Abbildung 10: Der von Groves [79] für enantioselektive Epoxidationen eingesetzte Katalysator. Die Scheibe in der Mitte stellt das Phthalocyaninmolekül dar (M = Übergangsmetallion).

Noch höhere Enantiomerenüberschüsse (ee) in Epoxidationsreaktionen erreichten später Jacobsen et al. [80] mit chiralen Mangan-Salen-Komplexen. Meunier et al. [74] hatten schon 1984 Mangan-Salen-Komplexe als Katalysatoren für Olefin-epoxidationen eingesetzt, fanden aber nur geringe Enantioselektivitäten. Darüber hinaus wurde Styrol in ihren Untersuchungen überhaupt nicht epoxidiert, sondern zu anderen Produkten umgesetzt. Jacobsen und Mitarbeiter konnten durch Wahl geeigneter Substituenten an den Salicylgruppen des Liganden und Verbrückungen der beiden Stickstoffe in den Salen-Komplexen (vgl. Abb. 11) aktive Katalysatoren mit hohen Enantioselektivitäten herstellen: 57 % ee des R-(+)-Styroloxids in der Styrolepoxidation [81]. Als besonders geeignet erwies sich R,R-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiaminmangan-(III)-chlorid ("Jacobsen-Katalysator"; s. Abb. 11). Bei der Umsetzung von cis- $\beta$ -Methylstyrol an diesem Katalysator erreichten sie 92 % ee für

das 1S,2R(-)-Epoxid [80]. Umsetzungen mit Styrol wurden jedoch im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt. Die höhere Enantioselektivität der chiralen Mangan-Salene gegenüber dem Katalysator bei Groves ist darauf zurückzuführen, daß das Mangan als katalytisch aktives Zentrum benachbart ist zu chirotopen Atomen (in diesem Fall die Stickstoffatome), d. h. zu Atomen die ihrerseits in der Nähe von chiralen Zentren liegen. Dadurch wird die stereochemische Kommunikation (zwischen Substrat und Katalysator), die verantwortlich ist für enantioselektive Reaktionen, verbessert.

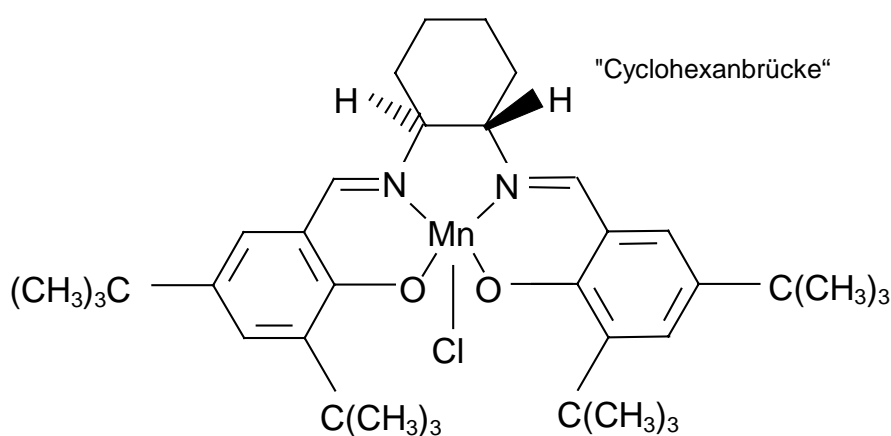


Abbildung 11: Jacobsen-Katalysator (R,R-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexan-diaminmangan-(III)-chlorid).

Ein weiterer Vorteil der Salen-Komplexe gegenüber Phthalocyaninen liegt neben ihrer hohen Aktivität und Selektivität bei Epoxidationen von Olefinen [82] in ihrer Stabilität gegenüber starken Oxidationsmitteln wie z. B. HOCl. In homogenen Reaktionen, bei welchen der Katalysator in der organischen Phase gelöst ist und das Oxidationsmittel sich in der alkalischen wäßrigen Phase befindet, ist kein oxidativer Abbau zu beobachten [83, 84]. Der Sauerstofftransfer vom Oxidationsmittel auf das Olefin verläuft bei den Mangan-Salen-Komplexen auf die gleiche Weise wie bei den Porphyrinen (über Oxospezies) [72, 85, 86].

Die beobachtete Enantioselektivität erklären Jacobsen et al. durch sterische Faktoren [87]. Wie in Abbildung 12 gezeigt ist, kann sich das Substrat nur auf eine bestimmte Art dem Katalysatormolekül nähern. Die Anordnung der Was-

serstoffatome läßt eine andere Orientierung des Substratmoleküls nicht oder nur in geringem Umfang zu. Diese sogenannte „side-on“-Annäherung wurde auch schon von Groves [80] bei den enantioselektiven Epoxidationen von Olefinen mit Porphyrinen diskutiert.

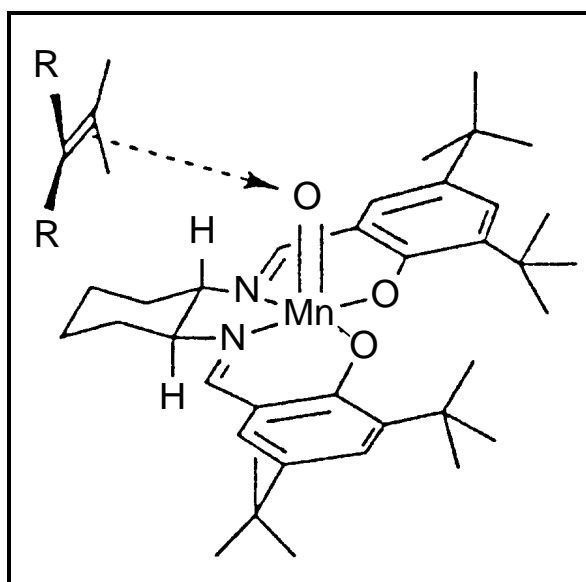
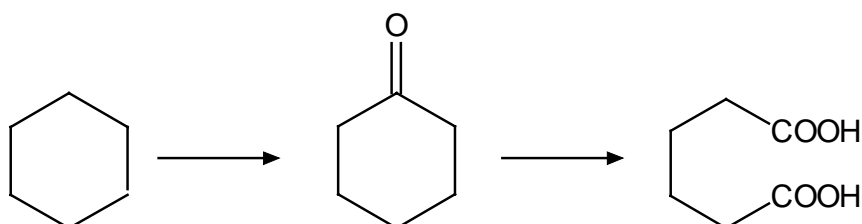


Abbildung 12: "Side-On"-Annäherung nach Jacobsen et al. [77].

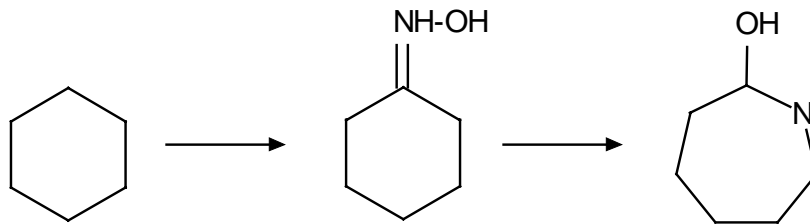
#### 4.3.1 Oxidationen von Kohlenwasserstoffen

Technisch von großer Bedeutung ist die Herstellung von primären Alkoholen und von Aldehyden. Vor allem Dicarbonsäuren mit zwei endständigen Säuregruppen sind für die Herstellung von Polyamiden und anderen Kunststoffen interessant. Es ist meist unmöglich, aliphatische Kohlenwasserstoffe an primären Kohlenstoffatomen zu oxidieren, da ein elektrophiler Angriff auf sekundäre Atome energetisch viel günstiger ist. Eine Möglichkeit der Darstellung von z. B. Adipinsäure besteht in der Oxidation von Cyclohexan über Cyclohexanon unter C-C-Bindungsspaltung:



Die Reaktion wird großtechnisch durchgeführt mittels Oxidation mit Salpetersäure und einem Kupfer-Vanadium-Katalysator. Oxidationen mit billigeren und umweltverträglicheren Oxidationsmitteln existieren nicht.

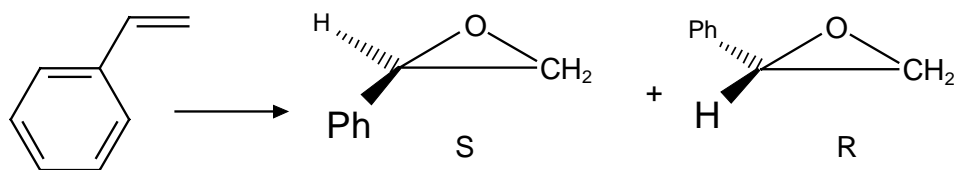
Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Polyamiden ist die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam, hergestellt in einer Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim. Das Oxim wird wiederum aus Cyclohexanon erhalten:



Dieser Reaktionsweg wird großtechnisch zur Herstellung von Nylon-6.6<sup>®</sup> beschritten.

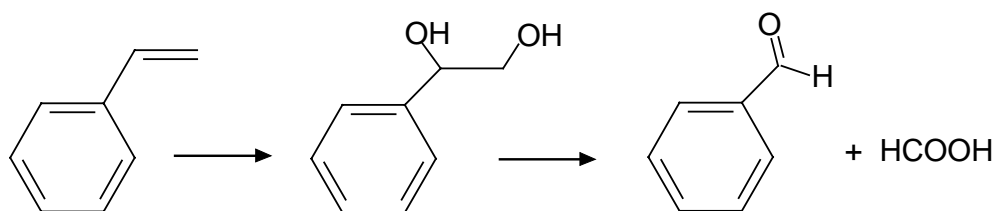
#### 4.3.2 Oxidation von Styrol

Styrol besitzt eine sehr elektronenreiche Doppelbindung außerhalb des aromatischen Rings, die leicht oxidierbar und deswegen besonders für Testreaktion geeignet ist. Bei der Oxidation von Olefinen mit Monosauerstoffdonatoren wie z.B. tBOOH entstehen Epoxide, die als reaktive Zwischenprodukte in der Technik einen breiten Einsatzbereich besitzen. Bei der Epoxidierung von Styrol entstehen zwei Stereoisomere mit R- und S-Konfiguration:



Das entstehende Styroloxid ist bei Raumtemperatur nicht stabil und wird langsam zu Phenylacetaldehyd isomerisiert.

Bei einer Nebenreaktion entsteht unter C-C-Bindungsspaltung Benzaldehyd:



---

Der intermediär gebildete 1,2-Dialkohol wird sofort weiteroxidiert. Das Benzaldehyd wird nur in geringem Maße weiteroxidiert zur Benzoesäure, die gegen weitere Oxidation unempfindlich ist.



## 4.4 Organische Komplexe in mikro- und mesoporösen Molekularsieben

### 4.4.1 Molekularsiebe als Trägermaterial für katalytisch aktive Zentren

Nachteile bei homogen in der Flüssigphase durchgeführten Oxidationsreaktionen sind hauptsächlich die geringe Stabilität der bei niedrigen Temperaturen aktiven Katalysatoren, d. h. der organischen Übergangsmetallkomplexe, gegen oxidativen Abbau, sowie die Desaktivierung durch die Bildung von  $\mu$ -Oxo-Dimeren. Wie zuvor bereits ausgeführt, sind bei geeigneter Reaktionsführung keine freien Radikale in der Reaktion beteiligt. Der oxidative Abbau entsteht somit durch die gegenseitige Oxidation der Komplexe. Durch Separation der Komplexe voneinander, beispielsweise durch Immobilisierung auf Trägermaterialien, können die genannten Nachteile prinzipiell vermieden werden. Ein weiterer Vorteil dieser Heterogenisierung ist die Möglichkeit der leichten Abtrennung der Reaktionsprodukte von der Reaktionslösung durch Filtration.

Klassische Trägermaterialien wie z. B. Aluminiumoxid oder Siliciumoxid bieten keine Möglichkeit, organische Stoffe zu immobilisieren, da auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle von der Reaktionsmischung gelöst werden können. In der Reaktionsmischung unlösliche Komplexe können durch Adsorption immobilisiert werden. Hierbei muß durch geeignete Wahl der Konzentration während der Adsorption verhindert werden, daß größere Aggregate oder sogar Kristalle der aktiven Spezies gebildet werden, da nur einzelne Moleküle, wie sie z. B. in Lösung vorliegen, katalytisch aktiv sind. Hohlräume, in welchen die aktiven Komplexe separiert werden können und die dennoch erreichbar bleiben für kleinere Substratmoleküle, liegen in Zeolithen vor. Zeolithe, die nur die Zentralatome, d. h. Oxide, Cluster oder Ionen von Übergangsmetallen enthielten, wurden in Oxidationen von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Einen Überblick geben Huybrechts et al. [88]. Für die Oxidation der reaktionsträgen Alkane benötigt man im allgemeinen hohe Temperaturen, so daß auch hier meist nur Carbonsäuren entstehen [89]. Oxidationen von Alkanen bei Raumtemperatur können mit titanhaltigen Zeolithen erreicht werden [90], jedoch sind die Umsätze bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu enzymatischen Systemen



nur gering. Die Oxidation von Alkenen verläuft mit übergangsmetallhaltigen Zeolithen nicht sehr selektiv, da die Produkte aus einer Autoxidation resultieren. Auch titanhaltiger MCM-41 wurde als Katalysator für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen erprobt [91]. Maschmeyer et al. [92] erhielten aktive Tiangruppen, indem sie Titanocen mit den Silanolgruppen an der Oberfläche der MCM-41-Poren verknüpften. Durch anschließende Calcination entstanden definierte, katalytisch aktive Titanzentren. Es zeigte sich jedoch, daß das mesoporöse Trägermaterial gegenüber zeolithischen Trägermaterialien nur den Vorteil bietet, daß auch sehr große Kohlenwasserstoffe oxidiert werden können. Zudem ist eine Formselektivität, wie sie bei Zeolithen auftreten kann [93], nicht vorhanden. Die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit in Zeolithen immobilisierten Phthalocyaninen und ähnlichen organischen Komplexen wurde intensiv untersucht. Zusammenfassungen der wesentlichen Ergebnisse sind in [94-97] gegeben. Es existieren bislang jedoch nur wenige Publikationen über die Immobilisierung von organischen Komplexen auf bzw. in MCM-41 [98-103]. Durch die Immobilisierung der Komplexe in Zeolithen bzw. in MCM-41 entstehen Materialien, die prinzipiell die Vorteile von Enzymen (hohe Produktselektivität unter milden Reaktionsbedingungen) mit denjenigen der Trägermaterialien (hohe Stabilität, leichte Abtrennbarkeit) verbinden. Aufgrund der relativ einfachen Synthese wurden vor allem Phthalocyanin- und Salen-Komplexe in Molekularsiebe eingebaut [104-106].

#### 4.4.2 Synthese von Übergangsmetallkomplex-haltigen Zeolithen

Die in Kapitel 4.3 vorgestellten Komplexe (Phthalocyanine, Porphyrine und Salene) können auf verschiedene Arten in die intrakristallinen Hohlräume von Zeolithen eingebracht werden, und zwar nach i) der Flaschenschiffmethode, ii) der Synthesemethode und iii) der Flexible-Liganden-Methode [94].

Die Flaschenschiffmethode kann für fast alle Komplexe angewendet werden, eignet sich jedoch besonders für Phthalocyanin-Komplexe. In Zeolithkäfigen, die groß genug sind, wie z. B. denjenigen von Faujasiten, EMT oder VPI-5, können die Komplexe nachträglich aus kleineren Bausteinen aufgebaut werden.

Die einzelnen Bausteine, d. h. das Zentralatom oder kleine, labile Komplexe desselben und die Liganden bzw. Ligandenteile werden nacheinander durch die Kanäle (den Flaschenhals) in die Käfige (den Flaschenkörper) des Zeoliths eingeführt und anschließend zum entsprechenden Komplex (Flaschenschiff) synthetisiert, wie in Abbildung 13 schematisch dargestellt ist.

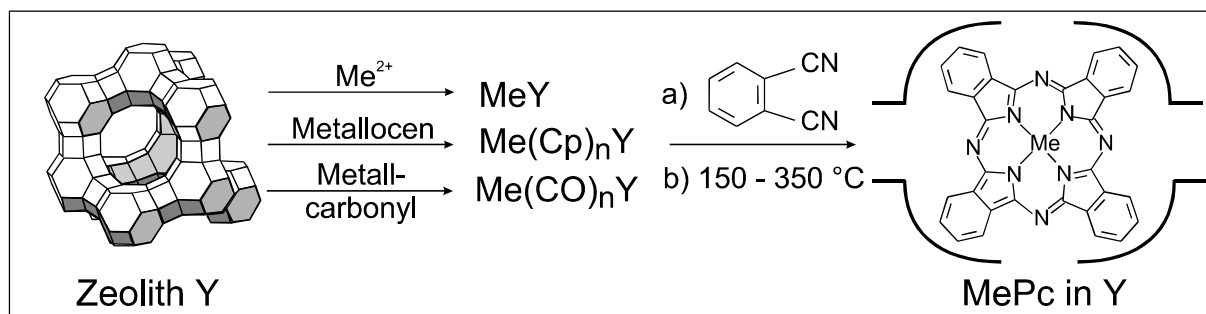
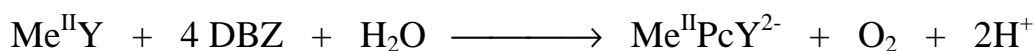


Abbildung 13: Flaschenschiffsynthese von Metall-Phthalocyaninen in Zeolith Y.

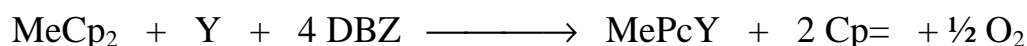
Metallionen können mittels Ionenaustausch in die Zeolithe eingeführt werden. Da der entstehende Phthalocyanin-Ligand doppelt negativ geladen ist, der letztlich resultierende Komplex jedoch neutral (im Falle von  $\text{Me}^{2+}$ ), muß das neutrale Dicyanobenzol (DBZ) reduziert werden, um die Kationen komplexieren zu können. Diese Reduktion erfordert hohe Temperaturen (250 - 350 °C), da kein anderes Reduktionsmittel zur Verfügung steht als Wasser, welches sich noch im Zeolith befindet. Für die Wirkung von Wasser als Reduktionsmittel spricht die Beobachtung, daß beim Einsatz von sorgfältig getrockneten, also wasserfreien Zeolithen keine Phthalocyaninbildung erfolgt.



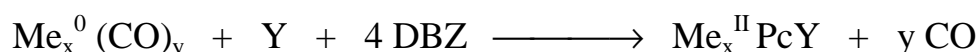
Die beiden entstehenden Protonen kompensieren die negativen Ladungen des Zeolithgerüsts, die durch die Komplexbildung des Kations entstehen. Bei den hohen Komplexbildungs-Temperaturen entstehen neben den Komplexen auch metallfreie Liganden und deren Zersetzungsprodukte. Durch anschließende Extraktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln wird die erhaltene Wirt/Gast-Verbindung gereinigt. Da nicht alle Übergangsmetallionen komplexiert werden können und um (die durch die freiwerdenden Protonen entstandenen) Brønsted-

zentren zu entfernen, wird zum Schluß wieder ein Ionenaustausch mit einer Natriumsalzlösung durchgeführt. Saure Zentren und/oder die Übergangsmetallionen könnten ansonsten störende Nebenreaktionen in katalytischen Anwendungen hervorrufen. Unlösliche organische Rückstände und metallfreie Liganden können in der Extraktion nicht entfernt werden. Sie behindern durch eine Blockierung der Poren die Diffusion von Substraten und Produkten in katalytischen Umsetzungen.

Die zweite Möglichkeit, Metalle in Zeolithe einzubringen, besteht darin, labile Komplexe in den Poren des Zeoliths zu adsorbieren. Dies kann aus der flüssigen Phase oder mittels Sublimation geschehen. Wenn Metallocene als Metallquelle verwendet werden, muß wiederum Wasser die Reduktion des DBZ übernehmen. Die entstehenden Protonen werden von den Cyclopentadienyl-Resten aufgenommen und bilden Cyclopentadien.



Weiterhin ist eine Umkomplexierung von neutralen Metallatomen mit Metallcarbonylen und DBZ möglich. Hier übernimmt das Metall selbst die Reduktion des DBZ unter Bildung des Kations. Auf hohe Temperaturen kann daher verzichtet werden, es genügen in der Regel Temperaturen um 150 °C.



Durch die Zersetzung des Carbonyls kann es zur Bildung von Metallclustern kommen, die nur in geringem Umfang durch Komplexbildung wieder aufgelöst werden können. Vor allem bei sehr instabilen Metallcarbonylen, wie z. B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , ist die Zersetzung schneller als die gleichzeitig ablaufende Komplexbildung. Die freien Metalle und deren Oxide können dann in Oxidationsreaktionen die unselektive Zersetzung des Oxidationsmittels katalysieren. Es wird in der Literatur berichtet [106], daß sowohl bei der Verwendung von Carbonylen als auch beim Einsatz von Metallocenen große Mengen des metallfreien Liganden entstehen, die nachträglich nicht mehr entfernbar sind und die Poren des Zeoliths blockieren können.

Wie zuvor gezeigt, besitzen substituierte Phthalocyanine eine erhöhte Stabilität und Aktivität in Oxidationsreaktionen. Allerdings wurden bisher nur perfluorierte Phthalocyanine von Eisen [107, 108], Ruthenium [109-111], Kobalt, Kupfer und Mangan [97] in Zeolithen immobilisiert. Andere Substituenten (beispielsweise  $-\text{NO}_2$ ) führen zu deutlich vergrößerten Liganden, die dann nicht mehr in die Käfige von Zeolithen hineinpassen [112].

Um die Problematik der nachträglichen Synthese der Komplexe, d. h. Bildung von metallfreien Liganden und unkomplexiertem Metall, zu umgehen, kann das vorgefertigte, reine Metall-Phthalocyanin auch während der Synthese des Zeoliths in dessen Hohlräume eingebaut werden. Bei dieser sogenannten Synthesemethode wird das Phthalocyanin zum Synthesegel gegeben und der Zeolith kristallisiert um den Komplex herum. Voraussetzung dabei ist, daß die Komplexe unter den hydrothermalen Bedingungen der Zeolithsynthese ausreichend stabil sind. Entscheidend für eine gute Dispersion und somit für die katalytische Aktivität der Komplexe ist eine gute Löslichkeit im Synthesegel, die u. a. durch den Einsatz von Cosolventien (wie z. B. Pyridin) erreicht wird. Balkus et al. [113] immobilisierten auf diese Weise Metall-Phthalocyanine in Zeolith X sowie in den Aluminophosphaten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ . Das wesentliche Problem dieser Methode liegt in der Templatentfernung aus den entstandenen Materialien: Für katalytische Anwendungen müssen die Poren frei zugänglich sein. Das in der Zeolithsynthese notwendige Templat wird normalerweise nach der Synthese durch Calcination in Luft bei  $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Während dieser Behandlung werden jedoch auch die Phthalocyanine zerstört bzw. abgebrannt. Die Synthesemethode beschränkt sich somit auf templatfreie Synthesen von Zeolithen oder auf Synthesen, in denen der Metall-Phthalocyanin-Komplex selbst als Templat wirkt. Raja et al. [114] immobilisierten in einer solchen templatfreien Synthese perchlorierte Phthalocyanine von Kupfer, Eisen und Kobalt in Zeolith Y und erhielten aktive Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Daß die Komplexe wirklich in den Poren des Zeoliths immobilisiert vorlagen, belegten die Autoren durch Stickstoffadsorptionsmessungen. Die adsorbierte Menge an Stickstoff bezogen auf das Gewicht des Zeoliths lag bei Materialien mit eingekapselten Komplexen deutlich niedriger als

bei unbeladenen Zeolithen und als bei Zeolithen, die lediglich mit Komplexen imprägniert waren.

Zum Einbau von Metall-Salenen in Zeolithe eignet sich vor allem die Flexible-Liganden-Methode, eine spezielle Modifizierung der Flaschenschiffmethode. Der komplette Salen-Ligand ist schlank genug, um durch die Poren des Zeoliths zu den zuvor über Ionenaustausch eingebrachten Metallionen zu diffundieren. Die Flexibilität resultiert aus der Möglichkeit der freien Rotation der Salicylidenreste um die  $\sigma$ -Bindung, die die beiden Reste miteinander verbindet. Nach der Komplexbildung ist diese Rotation nicht mehr möglich; das Molekül ist zu sperrig, um den Zeolith zu verlassen. Dieses Prinzip wurde erstmals von Herron [115] beschrieben und seither oft verwendet. Auf eine genauere Beschreibung der Methode wird hier jedoch verzichtet, da sie in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde. Neben der Flexible-Liganden-Methode wurde auch die Flaschenschiffmethode für die Immobilisierung von (Mangan-) Salen-Komplexen in Zeolithen verwendet [83, 84, 116]. Die so erhaltenen Materialien waren stabile und aktive Katalysatoren für die Epoxidation von Olefinen.

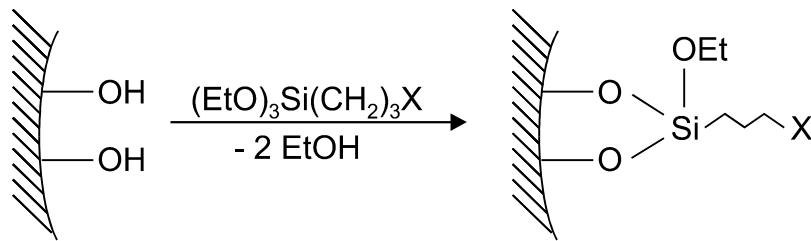
#### **4.4.3 Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen auf MCM-41**

Die Poren in Molekularsieben vom Typ MCM-41 besitzen nicht alle exakt den gleichen Porendurchmesser, sondern vielmehr eine (wenn auch schmale) Porenradienverteilung. Es sollte also prinzipiell auch mit MCM-41 möglich sein, mittels einer Flaschenschiffmethode Moleküle zu immobilisieren, deren Abmessungen ungefähr denen des Maximums der Porenradienverteilung entsprechen. Darüber hinaus ist auch eine Immobilisierung nach der Synthesemethode denkbar, da im Falle von MCM-41 die nachträgliche Entfernung des Templates durch einfache Behandlung mit einer Salzsäurelösung möglich ist [34].

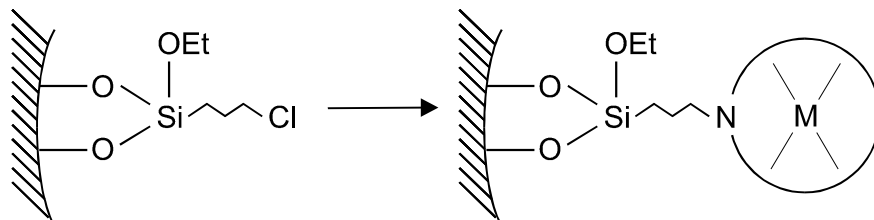
Sind die Porendurchmesser von MCM-41 groß genug, kann prinzipiell auf den Einsatz der Flaschenschiff-Synthese verzichtet werden. Vielmehr können die bereits fertigen Komplexe in den Poren des Molekularsiebs immobilisiert werden. Hierzu existieren bislang drei verschiedene Methoden: i) Anbinden der Komplexe an die Wände durch kovalente oder ionische Bindungen, ii) Einkap-

seln der Komplexe durch nachträgliches Verengen der Poreneingänge und iii) Adsorption an der Oberfläche der Porenwände.

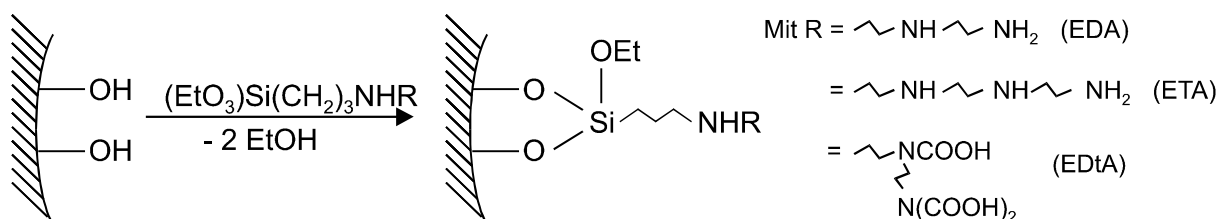
Brunel et al. [94, 99] immobilisierten erstmals durch kovalente Anbindung Liganden an den Porenwänden von MCM-41. Hierzu wurden in einem ersten Schritt funktionelle Gruppen an die Wände angebracht, indem 3-Chlorpropyltriethoxysilan mit den Silanolgruppen des MCM-41 umgesetzt wurde.



Die funktionellen Gruppen wurden dann in einem zweiten Schritt nucleophil durch Aminogruppen von Molekülen (z. B. Salen), die als Liganden für Übergangsmetallkationen dienen, ersetzt:

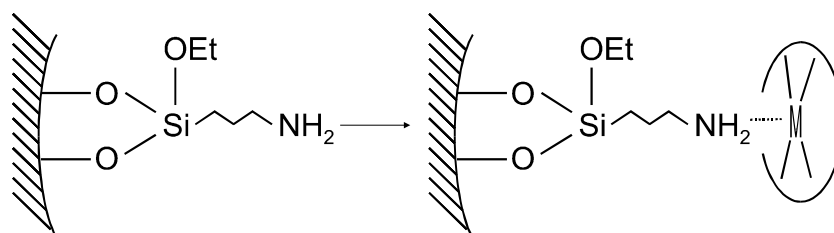


In einer etwas abgewandelten Version benutzten Diaz et al. [100, 101] die beschriebene Methode, um Ethylendiamin (EDA), Ethylentriamin (ETA) und Ethylendiamintriessigsäure (EDtA) in den Poren zu immobilisieren. Die Autoren verwendeten dazu die mehrzähligen Liganden, die sie zuvor mit 3-Aminopropyltriethoxysilan verbunden hatten:



Die mehrzähligen Liganden waren in der Lage, Metallionen aus wäßriger Lösung zu komplexieren. Mit Kobalt(II)ionen erhielten die Autoren mehrzählige Metallkomplexe, die mit Sauerstoff reversibel Addukte bilden und in Oxidationsreaktionen eingesetzt werden können.

Aminogruppen als funktionelle Gruppen nutzten Liu et al. [103] um Rutheniumporphyrine an die Wände von MCM-41 anzubinden. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs kann eine koordinative Bindung mit einem 3d-Orbital des Rutheniums ausbilden, das antiperiplanar zur Molekülebene des Porphyrins liegt und auch verantwortlich für die Bildung von Oxospecies ist. Diese Methode eignet sich prinzipiell, um ebene, d. h. quadratisch planare Komplexe von Ruthenium oder Eisen zu bilden, da die Metalle eine oktaedrische Koordination bevorzugen (zusätzliche Bindungen senkrecht zur Molekülebene der Macrocyclen).



Die immobilisierten und dadurch voneinander separierten Porphyrine erwiesen sich als aktive Katalysatoren in der Oxidation von Olefinen. Die freien Komplexe zeigen zwar ebenfalls katalytische Aktivität, desaktivieren jedoch schnell aufgrund der Bildung von  $\mu$ -Oxo-Dimeren.

Diaz und Balkus beschreiben die Immobilisierung der Enzyme Cytochrom, Pappain und Trypsin in den Poren von MCM-41 [102]. Hierzu gingen sie folgendermaßen vor: Zunächst werden die Enzyme durch Adsorption aus wäßriger Lösung auf den MCM-41-Träger aufgebracht. Die Adsorption wurde dabei durch die Silanolgruppen von MCM-41 unterstützt, da das Enzym unterhalb seines isoelektrischen Punktes in Lösung vorlag und somit positiv geladen war. Die adsorbierten Enzyme wurden dann in die Poren des MCM-41 dadurch eingeschlossen, daß die Porenöffnungen mit einer bestimmten Menge an 3-Aminopropyltriethoxysilan behandelt wurden. Dieses reagiert schnell mit den

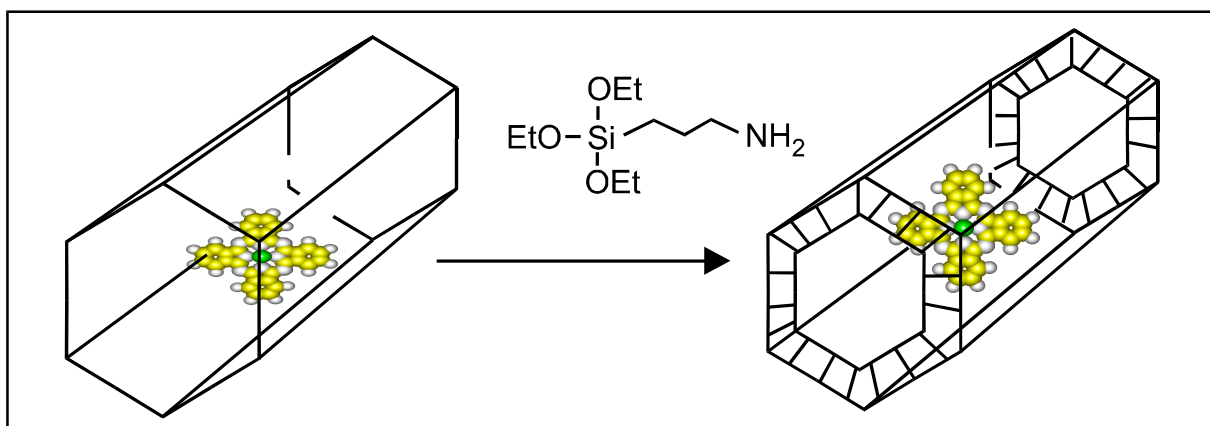


Abbildung 14: Immobilisierung katalytisch aktiver Spezies in den Poren von MCM-41 mittels Porenverengung durch Behandlung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan

Silanolgruppen der äußeren Oberfläche und an den Porenmündungen. Die Reaktion ist schnell genug, um ein Vordringen der Silanmoleküle in die Poren zu verhindern. Abbildung 14 zeigt schematisch die Verengung der Poren und den so entstehenden "Mikroreaktor", wobei das Enzym durch das Molekül in der Porenmitte symbolisiert werden soll. Nach dieser Methode immobilisierten Krijnen et al. [117] Titan-(IV)-Silsesquioxan in MCM-41. Sie verwendeten zur Verengung der Poren Dichlordiphenylsilan. Der anorganische Titankomplex zeigte sich sehr aktiv in einer Epoxidation von Cycloocten.

Das beschriebene Prinzip der Porenverengung zur Immobilisierung von Enzymen in den Poren von MCM-41 sollte auch auf Metall-Phthalocyanine anwendbar sein. Dabei kann allerdings nicht vermieden werden, daß zumindest ein Teil der katalytisch aktiven Moleküle während einer Reaktion  $\mu$ -Oxo-Dimere innerhalb der Poren bildet, da nach der Adsorption sich immer mehrere Moleküle innerhalb einer Pore befänden, um eine hinreichend große Konzentration aktiver Zentren zu erlangen. Um eine Dimerisierung zu vermeiden, wäre eine nachträgliche Verengung der Röhren über die gesamte Länge denkbar, jedoch müßten hierfür Silane verwendet werden, deren funktionelle Gruppen nicht mit dem Zentralatom der Phthalocyanine reagieren. Zudem würden die auf diese Weise verengten Röhren keinen Vorteil gegenüber denjenigen von Zeolithen bedeuten,



mit der Ausnahme, daß auch große, beispielsweise substituierte Phthalocyanine immobilisiert werden könnten.

Durch Adsorption lassen sich alle löslichen Komplexe auf die Oberfläche von MCM-41 aufbringen, ein Ausbluten in Reaktionslösungen kann auf diese Weise jedoch nicht verhindert werden. Frunza et al. [118] berichteten allerdings über die Adsorption von Molekülen (Jacobsen-Katalysator) aus einer Lösung in Dichlormethan an die Porenwände von MCM-41, die durch nachträgliche Extraktion mit Dichlormethan nicht wieder entfernt werden konnten. 3 - 5 Gew.-% blieben auf bzw. in dem Molekularsieb adsorbiert. Die Autoren machen starke Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen des Jacobsen-Komplexes und den Porenwänden von MCM-41 für die Immobilisierung der Komplexe verantwortlich. Die katalytische Aktivität und Selektivität des immobilisierten Komplexes in der Epoxidation von Olefinen blieb im Vergleich zu den homogenen Reaktionen nahezu erhalten.

Aluminiumhaltige MCM-41-Materialien können aufgrund ihrer negativen Ladungen im Gerüst wie Zeolithe als Kationenaustauscher eingesetzt werden. Aufgrund der Größe der Poren können auch sehr große Moleküle ausgetauscht werden. Als letzte hier vorgestellte Möglichkeit, Komplexe in den Poren von MCM-41 zu immobilisieren, können Mangansalen-Komplexe, die mit  $Mn^{3+}$  als Zentralion einfach positiv geladen sind und normalerweise als Halogenide vorliegen, gegen Natriumionen und/oder Protonen des Molekularsiebs eingetauscht werden. Über die Anwendung dieser sehr einfachen Methode wurde bislang in der Literatur nicht berichtet, obwohl ein Ausbluten der Komplexe in Reaktionslösungen a priori nicht zu erwarten ist, denn die Mangansalen-Komplexe sind unlöslich in wäßrigen Medien und in organischen, schwach polaren Lösungsmitteln ist ein ionischer Rücktausch nicht möglich. Darüber hinaus ist eine Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität durch Austausch des Halogen-Anions im Komplex gegen die deprotonierte Silanolgruppe von MCM-41 wenig wahrscheinlich.

## 5 Experimenteller Teil

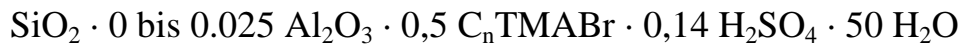
### 5.1 Synthese der MCM-41-Materialien

Zu einer 22 Gew.-%-igen Lösung von 0,178 mol Templat  $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3NBr$ ;  $C_nTMABr$ , mit  $n = 8, 10, 12, 14$  und  $16$  (97 %, Aldrich) in Wasser werden unter Rühren 76 g Natronwasserglas (28 Gew.-%  $SiO_2$ , 8 Gew.-%  $Na_2O$ , Merck) gegeben. Nach einer anfänglichen Trübung wird das entstehende Gel nach ca. 10 min Rühren wieder klar. Es darf nicht zu schnell gerührt werden, um eine Schaumbildung, die die weitere Verarbeitung stört, zu vermeiden. Zur Synthese von aluminiumhaltigem Material kann in der Templatlösung optional bis zu 1,7 g Natriumaluminat (54 Gew.-%  $Al_2O_3$  Riedel-de Haën,  $n_{SiO_2}/n_{Al_2O_3} = 40$ ) gelöst werden. Im homogenisierten Gel wird dann unter starkem Rühren durch Zugabe von 25 ml Schwefelsäure (20 Gew.-% in Wasser) der pH-Wert auf ca. 12 eingestellt. Es fällt sofort ein weißer Feststoff aus, welcher die Masse erstarren läßt. Nach weiteren 10 Minuten Rühren entsteht eine dünnflüssige homogene Suspension, die sich einfach in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven umfüllen läßt.

Die Größe der Syntheseansätze kann praktisch beliebig variiert werden. Es wurden bis zu 3000 g Templat in einem 20-l-Autoklaven eingesetzt. Die Synthese erfolgt bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  unter ständigem Rühren ( $20\text{ min}^{-1}$ ) für 24 Stunden. Die Synthesedauer halbiert sich bei einer Erhöhung der Synthesetemperatur auf  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Nur bei Synthesetemperaturen unterhalb von  $105\text{ }^\circ\text{C}$  ist das Produkt auch nach Überschreiten der Synthesezeit stabil. Bei höheren Temperaturen muß die Synthesedauer genau eingehalten werden, um eine Zersetzung in amorphe Bestandteile zu vermeiden. Nach dem raschen Abkühlen des Produktgemisches durch Einbringen des Autoklaveninhaltes in kaltes Wasser wird der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wird dreimal in dem zehnfachen Volumen heißen Wassers ( $60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$ ) suspendiert und wieder abfiltriert. Anschließend wird der gewaschene Feststoff bei Raumtemperatur getrocknet. Die Calcination zur Entfernung des Templats erfolgt bei  $540\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft. Hierfür wird das trockene Material (MCM-41as) in 2 h auf  $540\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei

dieser Temperatur gehalten, bis die anfänglich auftretende schwarze Färbung wieder vollkommen verschwunden ist (3 -12 h, mit steigendem Aluminiumgehalt steigt auch die erforderliche Calciniertsdauer).

Das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  in der Gelzusammensetzung



entspricht nicht dem des Produktes. Im trockenen MCM-41 befindet sich anteilmäßig mehr Aluminium als im Synthesegel. Die Ausbeute in Bezug auf den Siliciumgehalt des Wasserglases beträgt ca 90 %.

## 5.2 Synthese von Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium (RuPc)

0,3 g Rutheniumcarbonyl (99 %, Strem) und 1,7 g Perfluorphthalsäuredinitril (95 %, Aldrich) werden in 50 ml Chlorbenzol unter Stickstoffatmosphäre für 24 h bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wird überschüssiges Perfluorphthalsäuredinitril bei 100 °C im Vakuum absublimiert. Der braune Rückstand wird in 50 ml Aceton gelöst, mit 50 ml verdünnter Salzsäure versetzt und auf 50 °C erhitzt. Hierbei fällt ein schwarzer Feststoff aus. Die überstehende Lösung färbt sich braun. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich überschüssiges Ruthenium als Rutheniumchlorid gelöst hat. Der schwarze Feststoff wird abfiltriert und mittels Säulenchromatographie gereinigt. Hierzu werden zunächst mit einer Mischung von einem Teil Aceton und einem Teil n-Heptan die braunen Nebenprodukte von den blauen Produkten entfernt. Anschließend wird in einer zweiten Säulenchromatographie mit reinem Aceton als Lösungsmittel der ebenfalls blaue, metallfreie Ligand ( $\text{F}_{16}\text{Pc}$ ) vom RuPc abgetrennt (Kontrolle der Trennung mittels UV/Vis-Spektroskopie; Absorptionsmaximum von RuPc gelöst in Aceton: 616 nm). Nach dem Entfernen des Acetons bleiben schwarze, violett schimmernde Partikel zurück. Die Ausbeute in Bezug auf das Ruthenium ist sehr gering und beträgt ca. 1 bis 5 %. Eine höhere Ausbeute wird in der nachträglichen Einkapselung des RuPc in das Molekularsieb erreicht (vgl. 5.3.3). Es fällt überschüssiges RuPc an, das extraktiv vom MCM-41 entfernt und auf die hier beschriebene Weise aufgearbeitet werden kann.

### 5.3 Immobilisierung von organischen Komplexen in MCM-41

#### 5.3.1 Adsorption von Phthalocyaninen aus flüssiger Phase

- Phthalocyaninato-Kupfer (CuPc): 1 g MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 60$  oder  $\infty$ , Wassergehalt: 5 - 10 %) wird mit unterschiedlichen Mengen an CuPc (99 %, Fluka) (22, 44, 88 und 176 mg jeweils gelöst in 30 cm<sup>3</sup> Pyridin,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}} = 50, 100, 200, 400$ ) für 16 Stunden bei 150 °C im Autoklaven behandelt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und ist schwach bis intensiv blau gefärbt. Er wird mit kaltem Pyridin in der Filternutsche gewaschen. Anschließend wird das Pyridin bei 200 °C ausgetrieben.
- Phthalocyaninato-Eisen(II) (FePc, 99%, luftstabil, Fluka): Die Adsorption des Komplexes in MCM-41 erfolgt wie eben beschrieben, die Temperatur für die Behandlung mit dem organischen Komplex in Pyridin wird allerdings auf 120 °C beschränkt. Der erhaltene Feststoff ist grün gefärbt. Das Pyridin wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgetrieben.

#### 5.3.2 Einkapselung während der Synthese

Es können nur Phthalocyanine immobilisiert werden, die in der Templatlösung löslich sind. Dies ist für Phthalocyanine der Fall, deren Wasserstoffatome ganz, wie zum Beispiel bei RuPc, oder teilweise durch funktionelle Gruppen substituiert sind.

Bei Raumtemperatur werden Templatlösungen (Templat: C<sub>n</sub>TMABr, n = 8, 10, 12) mit RuPc gesättigt. Nur in Lösungen von C<sub>10</sub>TMABr und C<sub>12</sub>TMABr löst sich das RuPc, in einer C<sub>8</sub>TMABr-Lösung ist es unlöslich. Die Synthese aus 5.1 wird mit diesen Templatlösungen unverändert durchgeführt. Die Templatentfernung erfolgt jedoch **nicht** durch Calcination, sondern durch Extraktion mit einer heißen 0,1 n wässrigen Salzsäure. Hierzu wird 1 g des erhaltenen Materials in 0,5 l einer 0,1 n Salzsäure aufgeschlämmt und für vier Stunden bei 80 °C gerührt. Diese Vorgehensweise wird noch zweimal wiederholt. Nach der Synthese wird das getrocknete Produkt mit siedendem Ethanol 7 Tage lang extrahiert, um

nicht immobilisiertes (adsorbiertes) RuPc zu entfernen. Die Extraktion ist abgeschlossen, wenn frisches Ethanol sich nicht mehr blau färbt.

### 5.3.3 Nachträgliche Einkapselung in das vorgeformte Molekularsieb

0,3 g Rutheniumcarbonyl (99 %, Strem) werden zu einem sehr feinen Pulver zerrieben und mit 5 g aluminiumfreiem MCM-41 vermengt. Diese Mischung wird in ein schlanke Gefäß mit ca. 30 ml Aceton gegeben und 30 Minuten lang mit Ultraschall behandelt. Um eine vollständige Adsorption des Rutheniumcarbonyls auf dem MCM-41-Träger zu garantieren, darf sich innerhalb einer Mi-

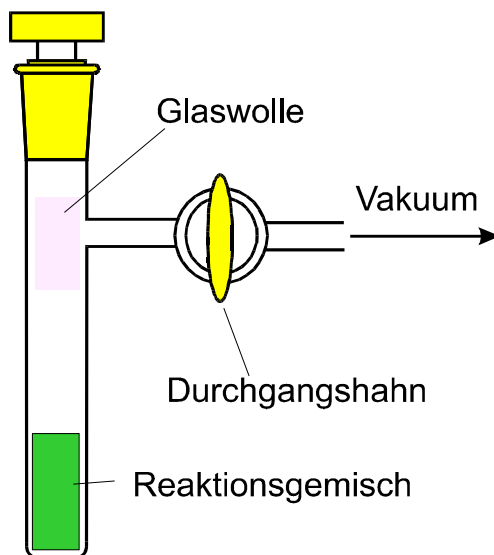


Abbildung 15: Reaktor zur Darstellung von RuPc in den Poren von MCM-41

nute nach dem Herausnehmen aus dem Ultraschallbad kein orangefarbener Feststoff mehr am Boden des Gefäßes absetzen, ansonsten muß die Ultraschallbehandlung fortgesetzt werden. Das Aceton wird destillativ entfernt. Der zurückbleibende Feststoff hat eine homogene orange Färbung; es sollten keine roten Kristalle von Rutheniumcarbonyl vorhanden sein. Nach Zugabe von 1,7 g Perfluorphthalsäuredinitril wird das Gemisch in einen Reaktor (vgl. Abb. 15) mit Durchgangshahn umgefüllt. Innerhalb 12 Stunden

wird das restliche Lösungsmittel und vor allem Wasser bei 80 °C unter Vakuum entfernt. Anschließend wird der Durchgangshahn geschlossen und der gesamte Reaktor innerhalb einer Stunde auf 150 °C aufgeheizt. Nach kurzer Zeit (15 min) ist ein Übergang der Farbe von orange über grün nach blau zu beobachten. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die Farbe sich nicht mehr ändert; das Material besitzt nun eine dunkelblaue Färbung. Die Reaktionsmischung sollte weitgehend wasserfrei sein, sonst entstehen hauptsächlich unerwünschte Pro-

dukte. Auch beim Einsatz von aluminiumhaltigem MCM-41 oder beim Überschreiten der optimalen Reaktionstemperatur von 150 °C kommt es nicht zur Ausbildung des gewünschten Komplexes. Ohne silicatisches Trägermaterial bildet sich bei der Reaktion von Rutheniumcarbonyl mit Perfluor-phthalsäuredinitril ebenfalls kein Phthalocyanin. Der dunkelblaue Feststoff wird mit heißem Ethanol 7 Tage lang extrahiert, um nicht immobilisiertes (adsorbiertes) RuPc zu entfernen. Die Extraktion ist abgeschlossen, wenn frisches Ethanol sich nicht mehr blau färbt. Anschließend werden die Proben mit 20 ml einer 0,1 n HCl behandelt, um überschüssiges Ruthenium zu entfernen.

#### **5.3.4 Anbinden von Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium an die Porenwände von MCM-41**

5 g aluminiumfreier MCM-41 werden in 500 ml Chloroform im Ultraschallbad suspendiert. Dazu werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1,25 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (99 %, Aldrich) gegeben. Nach 4 Stunden wird der Feststoff abfiltriert und getrocknet. Das Material enthält nun Aminopropylgruppen, die sich an den Wänden des MCM-41 befinden. 1 g dieses Feststoffes wird bei Raumtemperatur 12 Stunden lang mit einer Lösung von 0,5 g RuPc in Ethanol (96 Vol.-%) gerührt. Der entstehende grünblaue Feststoff wird abfiltriert und 7 Tage lang mit heißem Ethanol extrahiert. Wahlweise kann auch eine Mischung von metallfreiem Ligand und RuPc für den zweiten Schritt eingesetzt werden. Es wird nur der metallhaltige Komplex immobilisiert.

#### **5.3.5 Austausch von chiralen Komplexen des Jacobsen-Typs (MnSalen\*<sup>+</sup>) gegen Gerüstprotonen von MCM-41**

10 g aluminiumhaltiges MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$ ) werden mit 2 g R,R(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiaminmanganchlorid (Jacobsen-Katalysator, MnSalen\*Cl) und 100 ml Pyridin in einem teflonausgekleideten Stahlautoklaven auf 100 ° C aufgeheizt und 12 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren bleibt ein brauner Feststoff zurück. Um nicht immobilisierte organische Komplexe zu entfernen,

wird mit Aceton extrahiert. Zur weitestgehenden Entfernung restlichen Pyridins wird nach der Extraktion bei 150 °C unter Vakuum getrocknet.

## 5.4 Charakterisierungsmethoden

### Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Silicium- und Aluminiumgehalte der hergestellten MCM-41 Proben wurden mittels AAS bestimmt. Diese erfolgte mit einem VARIAN SpectrAA 300 Spektrometer. Zur Probenvorbereitung wurden 40 mg MCM-41 (calciniert) in 3 ml Flußsäure (10 Gew.-%) aufgelöst. Diese Lösung wurde mit bidestilliertem Wasser auf eine Konzentration von 160 mg/l verdünnt. Auch die Natriumgehalte wurden mittels AAS bestimmt. Die Lösung mußte hierfür nochmals um den Faktor 10 verdünnt werden.

### Atomemissionsspektroskopie (mit induktiv gekoppeltem Plasma, ICP-AES)

Mittels ICP-AES wurden alle Übergangsmetallgehalte bestimmt. Die Durchführung erfolgte mit einem Perkin Elmer Plasma 400. Da sich die Übergangsmetallkomplexe nicht in Wasser lösen, mußten sie durch einen Schmelzaufschluß oder in einem Aufschluß mit Salpetersäure im Autoklav oxidativ zerstört werden. Für den Schmelzaufschluß wurden 100 mg der Probe mit 300 mg Lithiummetaborat aufgeschmolzen. Die abgekühlte, klare Schmelze wurde in Salpetersäure gelöst und die notwendigen Verdünnungen für die Analysen hergestellt. Für den Salpetersäureaufschluß wurden 100 mg der Probe mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und im teflonbeschichteten Autoklav 12 Stunden bei 160 °C gehalten. Die resultierende klare Lösung wurde wieder auf die notwendigen Konzentrationen verdünnt.

## Thermische Analyse

Als zusätzliche Methode zur Bestimmung der Beladung von MCM-41 mit organischen Komplexen wurde die thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Differentialthermoanalyse eingesetzt. Die temperaturabhängigen Gewichtsverluste und die Wärmeflüsse wurden hierzu mit einem Gerät vom Typ TG/DTA-92 der Firma Setaram aufgenommen.

## CHN-Analyse

Die Gehalte der Katalysatoren an Kohlenstoff und Stickstoff wurden mit einem Vario EL CHN-Analysator der Firma Elementar gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß nur bei hohen Beladungen eine ausreichende Genauigkeit, d.h. eine Übereinstimmung mit den Daten der ICP/AES und der thermischen Analyse erzielt werden kann.

## Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Siemens D-5000-Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde mit 40 mA und 50 kV betrieben. Im Bereich von  $2\theta = 2 - 9^\circ$  wurde in einer Schrittweite von  $0,05^\circ$  und einer Schrittdauer von 10 s gemessen.

## Stickstoffadsorption

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und -durchmesser erfolgte mittels Stickstoffadsorption bei 77 K mit einem ASAP-2010-Instrument der Firma Micromeritics. Die Oberfläche wurde entsprechend der BET-Methode ermittelt [119]. Die Porendurchmesser wurden nach der BJH-Methode [120] berechnet. Die hierfür benötigte Schichtdicke des adsorbierten Stickstoffs wurde nach der t-Methode von de Boer [121] erhalten.



### Magic-Angle-Spinning-Festkörper-Kernresonanz (MAS-NMR)

MAS-NMR-Untersuchungen wurden mit einem Bruker MSL-400-Spektrometer durchgeführt. Es wurden  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (Resonanzfrequenz 79,46 MHz, chemische Verschiebung bezogen auf Tetramethylsilan) und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren (Resonanzfrequenz 104,23 MHz, chemische Verschiebung bezogen auf eine 0,1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung) aufgenommen. Die Rotationsfrequenz lag für  $^{29}\text{Si}$  bei 3 kHz (7 mm Probenkopf) und für  $^{27}\text{Al}$  bei 10 kHz (4 mm Probenkopf).

### Ultraviolett/Sichtbar-Spektroskopie (UV/Vis)

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 16 Spektrometer aufgenommen. Die freien sowie die eingeschlossenen organischen Ruthenium-Komplexe wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie identifiziert. Hierzu wurde eine Spatelspitze der Proben in einer Küvette in Aceton gelöst bzw. suspendiert. Mit derselben Methode wurden die Mangansalenkomplexe untersucht, jedoch mußten die Suspensionen mit Wasser hergestellt werden. Der Vorteil der Absorptionmessungen von Suspensionen gegenüber der üblicherweise verwendeten Ulbrichtkugel für Reflexionsmessungen an Festkörpern liegt in der deutlich höheren Intensität der Absorptionsbanden und dem bei höheren Wellenlängen (700-900 nm) deutlich besseren Signal-Rausch-Verhältnis.

### Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

FTIR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Spektrometer vom Typ FX-1760 aufgenommen. Alle organischen Komplexe wurden in ihrem "Fingerprint"-Bereich (1200-1600 Wellenzahlen) spektroskopisch untersucht. Für die FTIR-Messungen wurden KBr-Presslinge hergestellt, die eine maximale Durchlässigkeit von ca. 50 % hatten. Bei Verwendung von kleineren Mengen der zu untersuchenden Substanz resultieren zwar höhere Durchlässigkeiten, jedoch wird das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering. Um durch adsorbiertes

---

Wasser und CO<sub>2</sub> verursachte Störsignale zu minimieren, wurde ein "sample-shuttle" eingesetzt, mit welchem vor jedem Scan ein unbeladener KBr-Preßling als Hintergrund gemessen werden konnte.

#### Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPR/TPO)

Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion an Übergangsmetallhaltigen Katalysatoren wurden mit einem AMI-1-Analysator der Firma Altamira durchgeführt. Bei Flaschenschiffsynthesen von RuPc in MCM-41 entstanden unterschiedliche Oxidationsstufen von Ruthenium. Mit TPR/TPO kann zwischen komplexierten (Ru<sup>II</sup>) und unkomplexierten (Ru<sup>III</sup>) Rutheniumspecies unterschieden werden. Die Auswertung lieferte dann die Konzentration von RuPc in MCM-41.



## **5.5 Katalytische Oxidationen an organischen Komplexen immobilisiert in Molekularsieben vom Typ MCM-41**

Um Produkte aus Nebenreaktionen der Katalysatoren mit Lösungsmitteln und Oxidationsmitteln identifizieren zu können, wurden für alle Reaktionen Blindversuche ohne Substrat durchgeführt. Um Folgereaktionen der Oxidationsprodukte besser erkennen zu können, wurden sie als Substrat (in höherer Konzentration als in der Oxidationsreaktion vorkommend) eingesetzt.

### **5.5.1 Umsetzung von n-Hexan**

In Anlehnung an Arbeiten von Balkus et al. [111] wurden in 20 ml Aceton 5,16 g Hexan (60 mmol, 99%, Fluka), 3,1 g tert.-Butylhydroperoxid (tBOOH, 24mmol, 70 Gew.-% in Wasser, Fluka) und 0,02 g Chlorbenzol (als innerer Standard) gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 0,5 g des Katalysators oder ca. 0,005 g des reinen Komplexes gegeben. Bei 25 °C wurde die Reaktionsmischung gerührt und je nach Reaktivität der Katalysatoren anfangs stündlich dann alle 24 Stunden eine Probe gezogen und gaschromatographisch untersucht. Nachdem ein konstanter Umsatz erreicht worden war, wurde der Katalysator mit Ethanol gewaschen, bei 110 °C getrocknet und nochmals in der Reaktion eingesetzt.

### **5.5.2 Umsetzung von Cyclohexan**

Bei ansonsten gleichen Bedingungen wie in 5.5.1 wurden als Edukt 54 mmol Cyclohexan und als Oxidationsmittel 54 mmol tBOOH eingesetzt. In zusätzlichen Untersuchungen wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht und in Reaktionen bei 25 °C Wasserstoffperoxid (60 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20% in Wasser) als Oxidationsmittel verwendet.

### 5.5.3 Umsetzungen von Styrol

In 20 ml Aceton wurden 1 g Styrol (10 mmol, 99 %, Fluka), 1,2 g tBOOH (10 mmol, 70 Gew.-% in Wasser, Fluka) und 0,02 g Chlorbenzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,5 g MnSalen\*MCM-41 oder 0,05 g Jacobsen-Katalysator gegeben. Der Verlauf der Reaktion (25 ° C) wurde wie bei der Umsetzung von n-Hexan verfolgt.

Um die Zersetzung des Produkts Styroloxid und die Polymerisation des Styrols zu vermeiden, wurde die Temperatur in einer weiteren Versuchsreihe auf 5 °C gesenkt. Es zeigte sich, daß die Aktivität der Mangankomplexe in der Reaktion bei 5 °C sehr gering ist. Mit wasserfreiem tBOOH (10 mmol, 27 Gew.-% in n-Oktan, Fluka) wurde eine geringfügige Steigerung der Aktivität erzielt.

Zudem wurde Natriumhypochlorid (14,4 g, 4 Gew.-% Cl<sub>2</sub> in Wasser, 10 mmol) als Oxidationsmittel erprobt. Mit 0,17 g Styrol (1,7 mmol) als Substrat und Methylenchlorid als Lösungsmittel (20 ml) bildeten sich zwei Phasen aus. Die wäßrige Phase wurde mit 0,05 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und einem Tropfen 1 N Natronlauge gepuffert. Als Katalysatoren wurden hier MnSalen\*-MCM-41 bzw. der freie Jacobsen-Katalysator (MnSalen<sup>\*+</sup>) eingesetzt.

### 5.5.4 Auswertung der katalytischen Experimente

Der zeitliche Verlauf der Oxidationen wurde mittels Kapillar-Gaschromatographie mit einem Gaschromatographen vom Typ 5890 Series II der Firma Hewlett Packard verfolgt. In Tabelle 2 sind die Chromatographiebedingungen für die Trennung des Reaktionsgemisches aus den Oxidationen der Alkane zusammengefaßt. Um Fehler durch Verdampfen der Reaktionsmischungen zu minimieren, waren die Reaktionsgefäße mit Septen ausgestattet, durch die mit einer Spritze Proben entnommen werden konnten, ohne die Gefäße zu öffnen. Bei den Versuchen bei 60 °C wurden die Reaktionsgefäße mit einem Rückflußkühler abgeschlossen. In diesen Fällen kam es zu starken Abweichungen in den Massenbilanzen, welche nur durch das bevorzugte Verdampfen einzelner Komponenten der Reaktionsmischungen zu erklären sind. Für die Trennung der Enantiomeren aus der Styroloxidation wurde eine chirale Säule  $\gamma$ -Dex der Firma

Supelco verwendet. Mit der chiralen Säule konnte jedoch keine Trennung der restlichen Produkte aus der Oxidation von Styrol erreicht werden. Mit der Säule HP-5 der Firma Hewlett-Packard und einem Gaschromatographen vom Typ

Tabelle 2: Bedingungen der Gaschromatographie in den Alkanoxidationen

|                        |  |
|------------------------|--|
| Trennsäule             | Hewlett Packard HP-1, 50m  |
| Trägergas              | Wasserstoff  |
| Säulenvordruck         | 100 kPa (Überdruck)  |
| Splitverhältnis        | 10   |
| Volumenstrom Säule     | 5 cm <sup>3</sup> /min   |
| Temperaturprogramm     | 20 min 50 °C, in 5 °C/min auf 70 °C, in 20 °C/min auf 200 °C, Haltezeit 10 min |
| Injektortemperatur     | 200 °C   |
| Detektortemperatur     | 250 °C   |
| eingespritztes Volumen | 1 µl   |

Tabelle 3: Bedingungen der Gaschromatographie in den Styroloxidationen

|                        |  |
|------------------------|--|
| Trennsäule             | Hewlett Packard HP-5, 30m  |
| Trägergas              | Stickstoff   |
| Säulenvordruck         | 35 kPa (Überdruck)   |
| Splitverhältnis        | 25   |
| Volumenstrom Säule     | 1 cm <sup>3</sup> /min   |
| Temperaturprogramm     | 20 min 50 °C, in 5 °C/min auf 70 °C, in 20 °C/min auf 200 °C, Haltezeit 10 min |
| Injektortemperatur     | 200 °C   |
| Detektortemperatur     | 250 °C   |
| eingespritztes Volumen | 1 µl   |

HP 6890 wurden zufriedenstellende Chromatogramme erhalten. Die Chromatographiebedingungen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Der Nachweis der Produkte erfolgte in beiden Geräten mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Koinjektion von Vergleichsubstanzen in Kombination mit gekoppelter Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Die Produktpeaks der n-Hexan-Oxidation konnten in folgender Reihenfolge detektiert werden (mit Retentionszeiten in Minuten): Hexan-3-ol (9,5), Hexan-2-ol (9,6) Hexan-3-on (10,1) Hexan-2-on (10,3) und Hexan-2,5-dion (16,5). Weitere Oxidationsprodukte bei 18,0 und 18,4 Minuten konnten nicht identifiziert werden. Das mengenmäßig größte Nebenprodukt der Oxidation mit tBOOH ist di-tert.-Butylhydroperoxid (tBOOtB) welches eine Retentionszeit von 8,9 Minuten besitzt.

Die Produkte der Cyclohexanoxidation sind Cyclohexanon (10,2 min) und Cyclohexanol (12,5 min.). Weitere Oxidationsprodukte konnten nicht gefunden werden.

Als Produkte der Styroloxidation wurden Benzaldehyd (11,1 min.), Styroloxid (25,4 min.), Phenylacetaldehyd (26,1 min) und Benzoesäure (28-29 min.) gefunden. Durch Oligomerisation des Styrols entstehen jedoch auch höher siedende Kohlenwasserstoffe mit Retentionszeiten von 30-35 Minuten und darüber.

Der Auswertung der Gaschromatogramme liegen die folgenden Definitionen von Umsatz X des Eduktes i und Ausbeute Y der Produkte j zugrunde:

$$X_i = \frac{n_{i, \text{umgesetzt}}}{n_{i, \text{eingesetzt}}} = \frac{n_{i, \text{ein}} - n_{i, \text{aus}}}{n_{i, \text{ein}}}$$

$$Y_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{i, \text{eingesetzt}}} = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \frac{n_{j, \text{aus}} - n_{j, \text{ein}}}{n_{i, \text{ein}}}$$

Mit  $n_{\text{ein}}$  = Stoffmengen vor Beginn der Reaktion in mol;

$n_{\text{aus}}$  = Stoffmengen nach der Reaktionsdauer t in mol;

v = stöchiometrische Faktoren der Reaktion.

Da die Zahl der aktiven Zentren (= Anzahl der immobilisierten Komplexe) bei den Reaktionen in der Regel bekannt ist, kann deren Aktivität durch die Anzahl der Reaktionszyklen TON (Turnover Number) pro katalytisch aktivem Zentrum angegeben werden:

$$\text{TON} = \frac{n_{j,\text{aus}} - n_{j,\text{ein}}}{n_{\text{akt}}}$$

Mit  $n_{\text{akt}}$  = Stoffmenge der eingesetzten aktiven Zentren in mol.

Wenn der Katalysator über einen längeren Zeitraum konstante Umsätze liefert, kann auch eine Umsatzrate TOF (Turnover Frequency) angegeben werden:

$$\text{TOF} = \Delta\text{TON} / \Delta t$$

Mit  $\Delta t$  = Zeitspanne in welcher der konstante Umsatz stattfindet;

$\Delta\text{TON}$  = Reaktionszyklen während der Zeitspanne  $\Delta t$ .

Die Stoffmengen, die für die Berechnungen nötig sind, ergeben sich aus den Peakflächen des Detektorsignals. Diese sind proportional zur Konzentration in der eingespritzten Probemenge und somit zur Konzentration der Stoffe in der

Tabelle 4: F-Faktoren bezüglich Chlorbenzol ( $F_{\text{Chlorbenzol}} = 1$ )

| Substanz       | F    | Substanz          | F    |
|----------------|------|-------------------|------|
| Hexan-3-on     | 1,07 | Styroloxid        | 1,17 |
| Hexan-2-on     | 1,06 | Phenylacetaldehyd | 1,17 |
| Hexan-3-ol     | 1,06 | Benzaldehyd       | 1,20 |
| Hexan-2-ol     | 1,08 | Benzoessäure      | 1,96 |
| Hexan-2,5-dion | 2,11 | tBOOH             | 2,48 |
| Hexan-1,2-diol | 1,95 | Aceton            | 1,14 |
| Hexan          | 0,78 |                   |      |
| Cyclohexanol   | 1,18 |                   |      |
| Cyclohexanon   | 1,17 |                   |      |



Reaktionsmischung. Die Proportionalitätskonstante  $F$  kann durch Chromatographie von Lösungen mit bekannten Konzentrationen bestimmt werden. Als innerer Standard wird eine Substanz verwendet, die sich während der Reaktion nicht verändert. Die Proportionalitätskonstante des Standards wird willkürlich auf 1 gesetzt und alle Proportionalitätsfaktoren der anderen Stoffe darauf bezogen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die so ermittelten Faktoren  $F$ . Für alle hier durchgeführten Reaktionen gilt:  $\nu = 1$ , und  $n_{j,\text{ein}} = 0$ . Für die Ausbeuten ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$Y_j = \frac{A_j \cdot F_j \cdot M_i}{A_{\text{Standard}} M_j} \cdot \frac{n_{i,\text{ein}}}{n_{\text{Standard,ein}}}$$

Mit  $n_{\text{Standard,ein}}$  = eingewogene Stoffmenge des Standards vor Beginn der Reaktion und

$n_{i,\text{ein}}$  = eingewogene Stoffmenge des Eduktes vor Beginn der Reaktion.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Charakterisierung von MCM-41

#### 6.1.1 Optimierung der Syntheseparameter

Da in der Literatur zur Synthese von MCM-41-Materialien mit kleineren Porendurchmessern als 2,5 nm keine einheitlichen Angaben zu finden waren, war es erforderlich, die Syntheseparameter zu optimieren. Die Gelzusammensetzung für die Synthese wurde [122] entnommen. Um kleinere Poren zu erhalten, wurden jedoch auch kleinere Template ( $C_n\text{TMABr}$ ,  $n = 6, 8, 10, 12$ ) eingesetzt. Zur Optimierung der Parameter, z. B. zur Überprüfung, ob sich beim Einsatz von kleineren Templaten die Synthesedauer ändert, wurden Synthesen bei 100 °C und 120 °C durchgeführt und deren Fortschritt mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie verfolgt. Da die Intensitäten in der Röntgen-Pulverdiffraktometrie stark variieren können, mußte hierbei sehr sorgfältig vorgegangen werden. Insbesondere mußte die Präparation der Proben unter gleichen Bedingungen (Mengen,

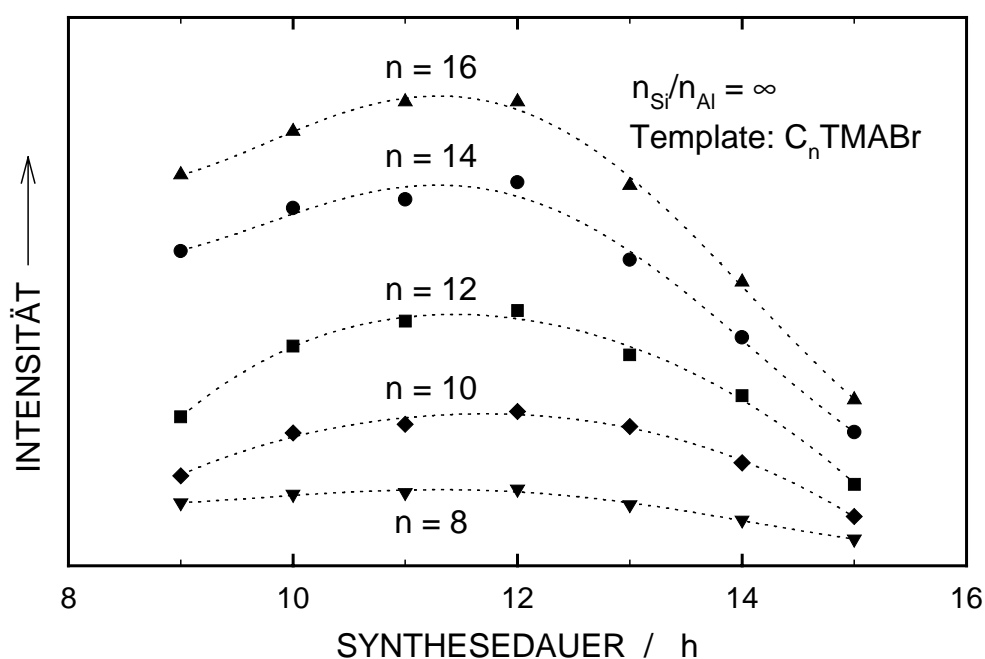


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Intensität des 100-Reflexes in der MCM-41-Synthese bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Waschvorgänge, Trocknen, Wassergehalt und Trägervorbereitung für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie) erfolgen, um vergleichbare Intensitäten zu erhalten. Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf der Intensitäten der intensivsten Reflexe (100-Reflexe) von Materialien, die mit Templaten verschiedener Kettenlänge bei 120 °C synthetisiert wurden. Es stellt sich heraus, daß die Intensität der 100-Reflexe nach ca. 12 h maximal ist.

Aus der Intensität kann auf die Ausbildung der Fernordnung in der Struktur zurückgeschlossen werden. Je größer die Intensität, um so größer ist der Ordnungsgrad. Im vorliegenden Fall ist die Ausbildung der Struktur nach 12 h abgeschlossen. Danach setzt eine Auflösung des Produktes (ersichtlich aus dem Rückgang der Intensitäten) ein. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei einer Synthesetemperatur von 100 °C erhalten. Die Synthese dauert in diesem Fall 24 h und die Zersetzung der Produkte ist sehr langsam.

### 6.1.2 Die Fernordnung von MCM-41

Um die Qualität der Syntheseprodukte zu überprüfen, wurden zunächst immer deren Röntgen-Pulverdiffraktogramme herangezogen. Die hexagonale Struktur

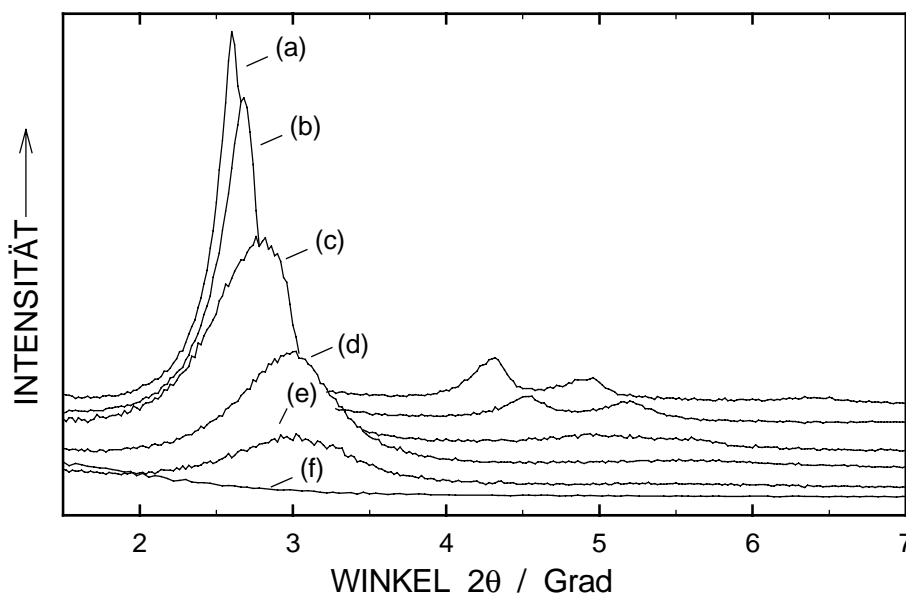


Abbildung 17: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41-Proben, die mit  $C_n$ TMABr als Templat synthetisiert wurden, (a):  $n = 16$ , (b):  $n = 14$ , (c):  $n = 12$ , (d):  $n = 10$ , (e):  $n = 8$ , (f):  $n = 6$ .

von MCM-41 sollte vier Reflexe ergeben, die der bienenwabenartigen Struktur, die durch die regelmäßige Anordnung der Poren entsteht, zuzuordnen ist (s. Anhang). Abbildung 17 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von calcinierten Materialien, die mit unterschiedlichen Templaten ( $C_n\text{TMaBr}$ ,  $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$ ) synthetisiert wurden. Die Intensitäten sinken mit abnehmender Länge der Alkylgruppen der Templatmoleküle, d. h. mit abnehmender Zahl der Kohlenstoffatome  $n$  der verwendeten Template. Auch die Auflösung bzw. die Signaltrennung der zwei Reflexe bei  $2\theta \approx 4^\circ - 5^\circ$ , nimmt mit kleiner werdendem Templat ab. So zeigt MCM-41, das mit  $C_8\text{TMABr}$  synthetisiert wurde, nur noch den 100-Hauptreflex bei  $2\theta \approx 3^\circ$ . Material, welches mit  $C_6\text{TMABr}$  als Templat synthetisiert wurde, zeigt keine Reflexe in der Röntgenbeugung, es entsteht keine meso- bzw. mikroporöse Struktur. Dieses Material kann als Referenz für amorphe Kieselsäure verwendet werden. Das  $C_6\text{TMABr}$  ist sehr gut

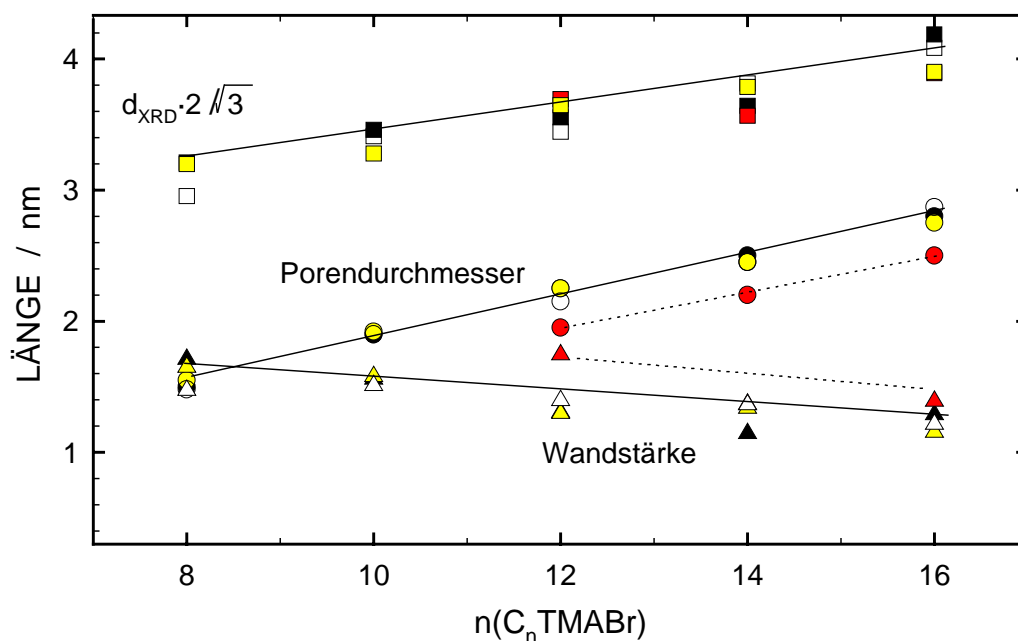


Abbildung 18: Porendurchmesser und Wandstärken von MCM-41-Proben, die mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt im Synthesegel hergestellt wurden: hellgraue Symbole für  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ ; weiße Symbole für  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 100$ ; schwarze Symbole für  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$ ; dunkelgraue Symbole für  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$ .  $d_{\text{XRD}} \cdot 2 / \sqrt{3}$  = Abstand der Porenmitten zueinander.

wasserlöslich, aufgrund der mangelnden Hydrophobizität der Kohlenstoffketten bilden sich keine Grenzschichten aus, die zur Bildung der mesoporösen Struktur nötig wären.

Der Rückgang der Intensitäten in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen bei Verwendung der kleinen Templatmoleküle ist darauf zurückzuführen, daß die Wandstärke des MCM-41-Materials mit Abnahme der Länge der Kohlenstoffkette im Templat zunimmt. Da die Porenwände aus amorphem Material bestehen, das keine Nahordnung besitzt, entstehen durch sie keine Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Die Reflexe entstehen vielmehr durch Streuung der Röntgenstrahlen an den Übergängen aus der Wand in die Pore. In Abbildung 18 sind die Wandstärken (Berechnung s. Anhang), die Porendurchmesser und die Lage der Maxima der 110-Reflexe der synthetisierten Materialien in Abhängigkeit von den eingesetzten Templaten gezeigt. Wie erwartet hängt der Porendurchmesser (bestimmt über die N<sub>2</sub>-Adsorption) direkt von dem verwendeten Templat ab. Die angegebenen Porendurchmesser sind die Maximalwerte der Porenradienverteilungen, wie sie in der Stickstoffadsorption

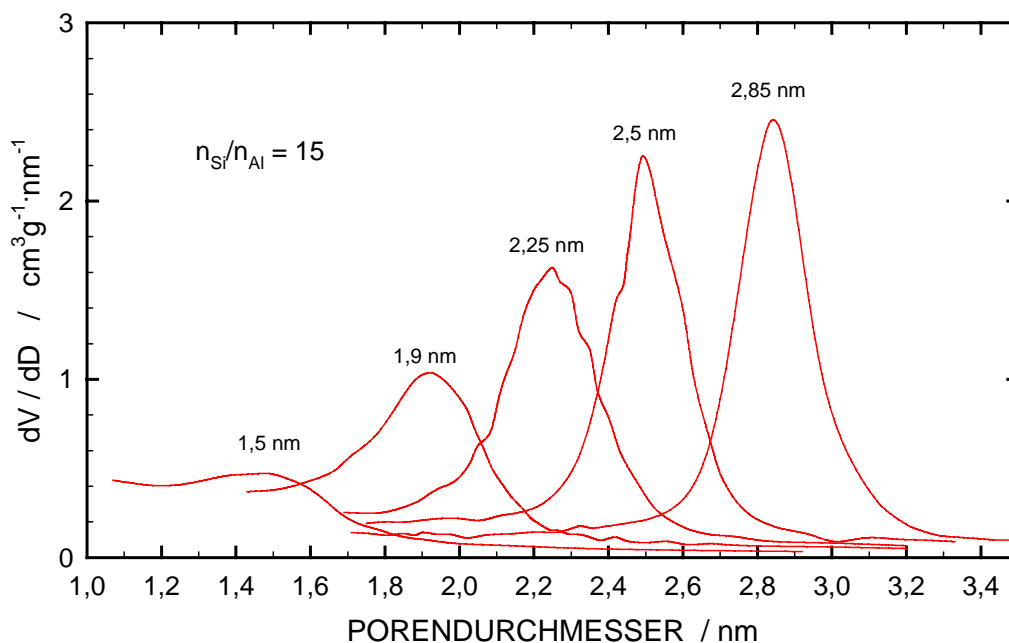


Abbildung 19: Porenradienverteilungen von MCM-41-Materialien, die mit unterschiedlichen Templaten C<sub>n</sub>TMABr (n = 8, 10, 12, 14 und 16) synthetisiert wurden (berechnet nach der BJH-Methode).

gemessen werden. Abbildung 19 zeigt die Porenradienverteilungen für Materialien, die mit den verschiedenen großen Templaten hergestellt wurden. Bei einer Verlängerung der Kohlenstoffkette im Templat um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen resultiert eine Vergrößerung des Porenradius um ca. 0,15 nm. Aus Abbildung 18 ist zu entnehmen, daß die Wandstärke mit sinkendem Porendurchmesser zunimmt. Dies stimmt mit Literaturangaben [3, 4] überein. Bei Verwendung von  $\text{C}_8\text{TMABr}$  als Templat ist die Wandstärke sogar größer als der Porendurchmesser. In der Röntgen-Pulverdiffraktometrie müssen die Röntgenstrahlen also mit sinkendem Porendurchmesser immer mehr Materie durchdringen, so daß ihre Intensität immer mehr abnimmt. Gleichzeitig werden die Strahlen an den Atomen der weniger regelmäßigen Oberfläche der Wände ungleichmäßig gestreut, die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe nimmt zu.

Weiterhin sind in Abbildung 18 die Ergebnisse für die Materialien mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  bis  $\infty$  im Synthesegel) gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, daß Aluminiumgehalte bis zu  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$  keine Veränderung der Struktur hervorrufen. Erst bei einem deutlich höheren Aluminiumgehalt von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  tritt eine Verbreiterung der Wände auf. Bei diesem hohen

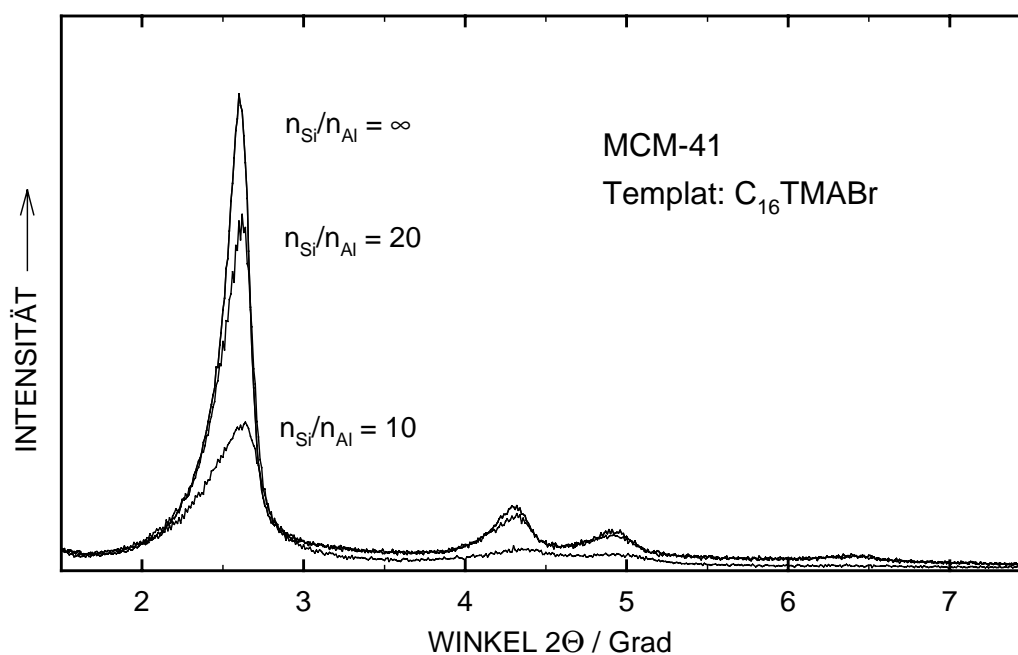


Abbildung 20: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41-Proben, die mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten im Synthesegel hergestellt wurden.

Aluminiumgehalt ist es nicht ausgeschlossen, daß sich neben MCM-41 auch noch andere Phasen bilden, wie später diskutiert wird (s. Kapitel 6.1.3).

Der Einbau von Aluminium hat zudem Auswirkungen auf die Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Mit steigendem Aluminiumgehalt sinkt die Intensität der Reflexe, wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist. Der Reflex bei  $2\theta = 6,5^\circ$  verschwindet bei  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  sogar vollkommen. Ein Einfluß der Porengröße auf die Intensitäten ist nur bei Proben mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  vorhanden. Wie in Abbildung 18 gezeigt, ist die Wandstärke für MCM-41 Proben mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  etwas höher. Daraus resultiert eine geringere Intensität der Röntgenreflexe, die jedoch nur teilweise für den sehr starken Intensitätsrückgang in Abbildung 20 verantwortlich sein kann. Drei andere Einflüsse können für eine Intensitätsabsenkung verantwortlich gemacht werden: (i) Eine geringere Partikelgröße der Materialien. Dies würde bedeuten, daß die Partikel des Materials mit zunehmendem Aluminiumgehalt immer kleiner werden, was auch von Corma [17] als mögliche Ursache angegeben wird. (ii) Durch die sinkende Hydrophobizität der Oberfläche

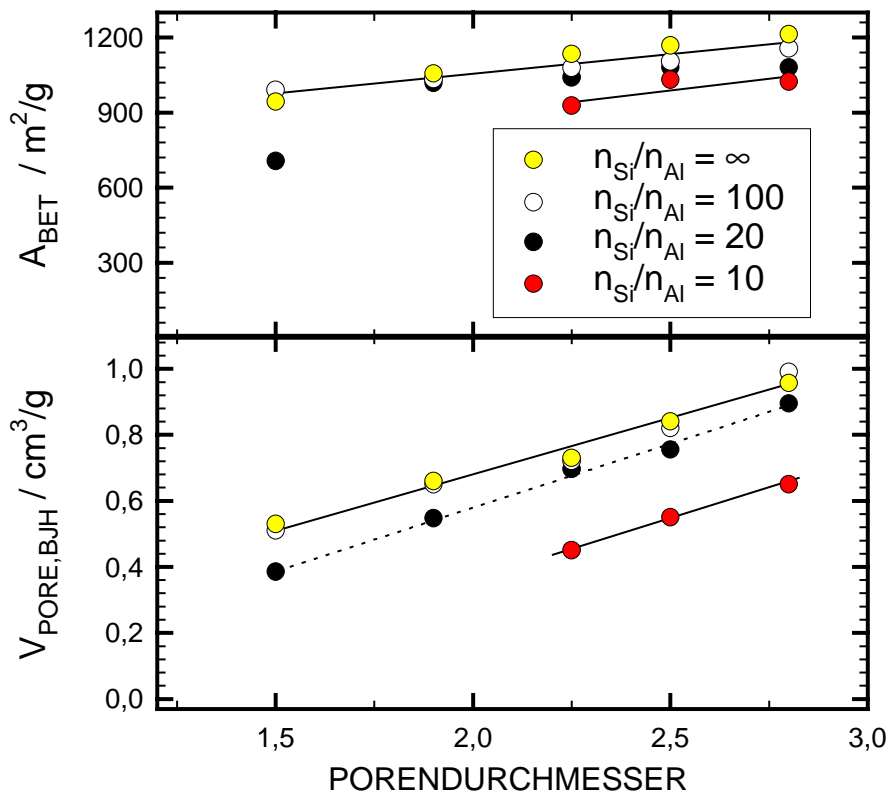


Abbildung 21: Ergebnisse der Stickstoffadsorption von MCM-41-Materialien mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten.

wird bei ansonsten gleichen Bedingungen auf aluminiumreichen Materialien mehr Wasser adsorbiert als auf aluminiumarmen. Das adsorbierte Wasser sorgt dann für die Intensitätsabnahme [123]. (iii) Der Anteil an amorphem Material in Proben mit höheren Aluminiumgehalten könnte größer sein. Dies hat zur Folge, daß sich eine geringere Anzahl von Poren im Meßstrahl befindet und sich eine geringere Intensität der Streustrahlung ergibt. Der Anteil von amorphen Phasen in MCM-41 läßt sich jedoch nicht bestimmen. Deshalb ist es unmöglich, eine Aussage darüber zu machen, in wie weit solche Bestandteile für einen Intensitätsrückgang in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen verantwortlich gemacht werden können.

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie alleine ist nicht ausreichend, um die Qualität von MCM-41 Materialien beurteilen zu können. Es muß mindestens eine weitere Methode angewendet werden, um Aussagen über die Qualität der Proben treffen zu können. Die Stickstoffadsorption ist ein geeignetes Mittel, um Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern nicht nur qualitativ (d. h. regelmäßige Anordnung und uniforme Größe der Poren in der Struktur) sondern auch quantitativ zu vergleichen, da neben den Porendurchmessern (berechnet nach der BJH-Methode, in welcher die Porendurchmesser aus einem Partialdruck und nicht aus der Menge des adsorbierten Stickstoffs berechnet werden) auch absolute Werte von Oberflächen und Porenvolumina gemessen werden können. Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse der  $N_2$ -Adsorptionsmessungen. Dargestellt sind die ermittelten BET-Oberflächen und Porenvolumina von Materialien mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Zunächst fällt auf, daß mit steigendem Aluminiumgehalt die BET-Oberflächen und die Porenvolumina geringer werden. Da die Größe der Poren und die Wandstärke durch den Einbau von Aluminium nur bei Materialien mit  $n_{Si}/n_{Al} = 10$  beeinflusst werden, ist die Abnahme bei den anderen Proben nur durch eine Verringerung der Anzahl der Poren erklärbar. Eine Verringerung der Partikelgröße (wie schon zur Erklärung des Intensitätsrückgangs in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen vorgeschlagen) könnte die Ursache für die Verringerung des Porenvolumens sein: Bei kleineren Partikeln von porösem



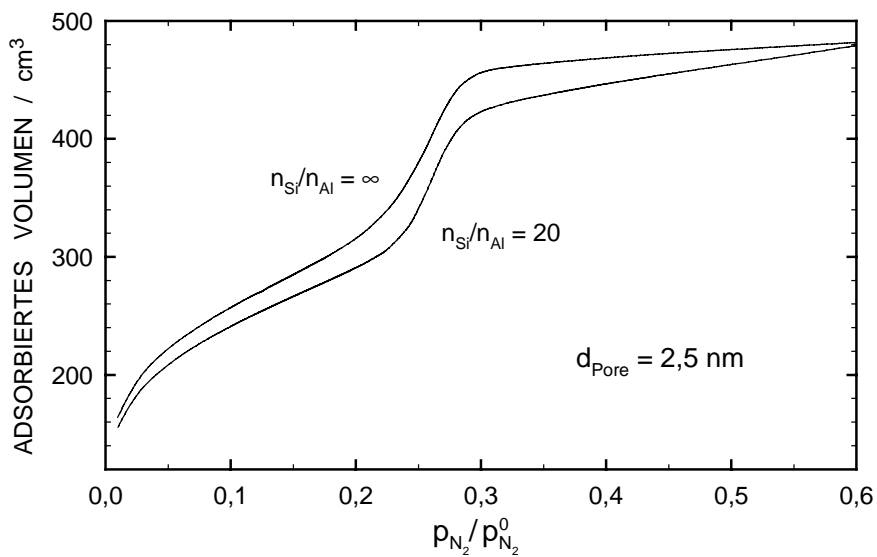


Abbildung 22: Stickstoffadsorptionsisothermen von MCM-41 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalt ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$  und 20 im Synthesegel).

Material befindet sich verhältnismäßig mehr Material an der äußeren Oberfläche und kann somit keine Poren bilden. Die Partikeloberfläche lässt sich durch eine Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen entsprechend der BET-Methode im Bereich von  $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2}^0 = 0,4 - 0,6$  nach abgeschlossener Porenkondensation abschätzen. Diese Fläche enthält auch die Flächen der Porenöffnungen und ist somit keine reine Materialoberfläche. Als Beispiel sind in Abbildung 22 die Isothermen zweier Materialien gezeigt, die mit zwei unterschiedlichen Aluminiumgehalten im Synthesegel hergestellt wurden. Im Bereich nach abgeschlossener Porenkondensation ist die Steigung der Adsorptionsisothermen der Probe mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$  tatsächlich größer als die Steigung der Adsorptionsisothermen des aluminiumfreien Materials. Die daraus resultierende größere Partikeloberfläche spricht deutlich für eine Zunahme der Partikelanzahl und somit für eine Verkleinerung der Partikelgröße. Anhand Abbildung 22 ist nochmals zu sehen, daß die Porenradienverteilungen der beiden Materialien praktisch übereinstimmen: Die Porenkondensation, über die der Porendurchmesser ermittelt wird, erfolgt in beiden Fällen im selben Bereich des Stickstoff-Partialdrucks.

Die geringere BET-Oberfläche und das geringere Porenvolumen von Materialien mit höherem Aluminiumgehalt (vgl. Abbildung 21) läßt sich zudem auch

durch Bildung von unporösem Material erklären, dessen Anteil jedoch nicht bestimmbar ist. Auch in aluminiumfreien Proben ist immer eine gewisser Anteil davon vorhanden, wie aus TEM-Aufnahmen, die in der Literatur publiziert sind [4 - 8], ersichtlich ist. Wie gezeigt, lassen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben mit Porenradien unter 2,0 nm keine Aussage über die regelmäßige Anordnung und uniforme Größe der MCM-41 Struktur zu, da die Reflexe zu wenig aufgelöst sind. Daß die Poren dennoch in ähnlichem Ausmaß wie in den Materialien mit größeren Porendurchmessern ausgebildet sind, kann aus dem Vergleich der BET-Oberflächen und der Porenvolumina der Materialien mit unterschiedlichen Porenradien in Abbildung 21 abgeleitet werden. Sowohl für die BET-Oberflächen als auch für die Volumina ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Diese Linearität ist ein Hinweis darauf, daß die regelmäßige Anordnung und uniforme Größe der Poren, wie sie in Material mit Porendurchmessern um 2,5 nm vorherrscht, auch bei den Materialien mit kleineren Porendurchmessern vorliegt. Nur bei höheren Aluminiumgehalten ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$ ) war die Synthese von MCM-41 mit Durchmessern im Bereich von 1,5 nm bis 1,8 nm nicht erfolgreich.

Auch für die aus Einpunktmessungen ( $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2}^0 = 0,6$ ) erhaltenen Porendurchmesser ( $4V/A^1$ ,  $A$  = BET-Oberfläche aus der Einpunktauswertung und  $V$  = Volumen des flüssigen, adsorbierten Stickstoffes) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Templatgröße. Die Materialien sind auch mit diesen Werten untereinander vergleichbar. Die Porendurchmesser, die nach der  $4V/A$  Methode berechnet wurden, liegen ca. 0,5 nm unter denjenigen, die die BJH-Methode liefert, da für die Berechnung der Oberfläche die gesamte Menge an adsorbiertem Stickstoff verwendet wurde, also auch Stickstoff, der in den Poren kondensiert war.

### 6.1.3 Struktur und Aufbau der Wände von MCM-41

Eine Fernordnung im Bereich oberhalb von 1 nm läßt sich in den Wänden der MCM-41-Materialien nicht feststellen. Mittels Festkörper-NMR-Messungen

<sup>1</sup> Es gilt:  $V = \pi \cdot r^2 \cdot l$  und  $A = 2 \pi \cdot r \cdot l$ ; mit  $l = A/2 \pi \cdot r$  ergibt sich  $V = A \cdot r/2$  bzw.  $D = 4 \cdot V/A$ .

kann jedoch die Nahordnung, d.h. die direkte Umgebung der Silicium- und Aluminiumatome untersucht werden. Abbildung 23 zeigt typische  $^{29}\text{Si}$ -MAS-

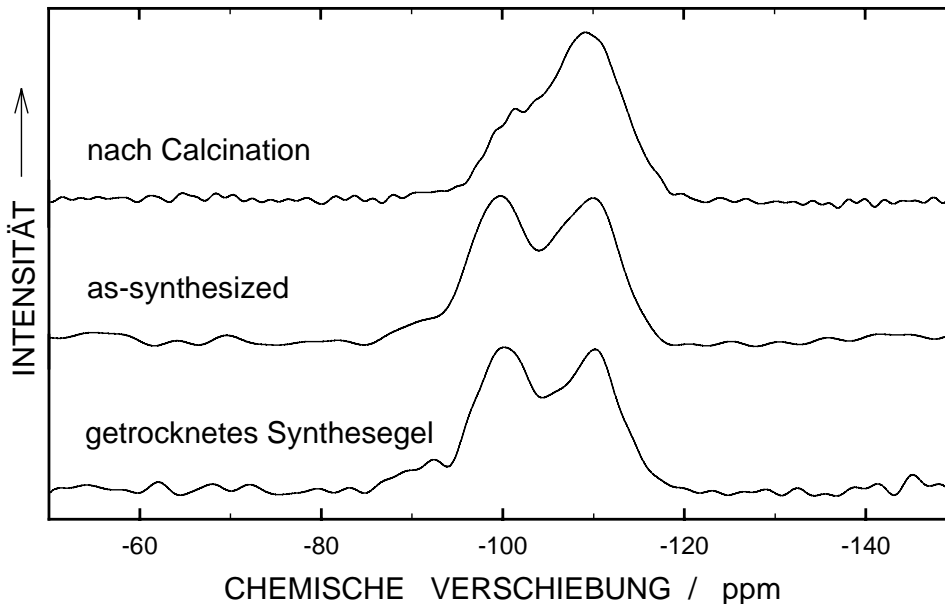


Abbildung 23:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von MCM-41

NMR-Spektren von MCM-41-Materialien, die nach der Synthese (as-synthesized) und nach der Calcination aufgenommen wurden. Ein weiteres Spektrum wurde mit einer MCM-41-Probe gemessen, die nach der Gelzubereitung nicht auf Synthesetemperatur aufgeheizt, sondern nur abfiltriert und bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  12 h lang getrocknet wurde. Bei dieser Probe sind drei Signale für drei verschiedene Siliciumspecies sichtbar:  $\text{Q}_4$  ( $\text{SiO}_4$ ) bei  $-110\text{ ppm}$ ,  $\text{Q}_3$  ( $\text{SiO}_3(\text{OH})$ ) bei  $-100\text{ ppm}$  und ein schwaches Signal für  $\text{Q}_2$  ( $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ ) bei  $-90\text{ ppm}$ . Für die synthetisierte aber noch templathaltige Probe wird ein ähnliches Spektrum gefunden. Die Verteilung von  $\text{Q}_2$ ,  $\text{Q}_3$ , und  $\text{Q}_4$  ist nahezu identisch mit jener des getrockneten Synthesegels, der Kondensationsgrad bzw. die Anzahl der Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ) ist vergleichbar. Durch die Temperaturbehandlung des Gels resultiert kein Unterschied in den Materialien. Daß auch in dem getrockneten Synthesegel die MCM-41-Struktur schon ausgebildet ist, zeigt das entsprechende Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Durch Verlängerung der Meßdauer für das Diffraktogramm auf 17 h gelingt es, die Reflexe der hexagonalen Struktur sichtbar zu machen. In Abbildung 24 sind neben den vier typischen Re-

flexen von MCM-41 auch noch scharfe Reflexe von Templatkristallen zu sehen, die sich aus überschüssigem Templat beim Trocknen bilden. Wie gut die Struktur ausgebildet ist, läßt sich an der relativ hohen Intensität des (210)- Reflexes bei  $2\theta = 6,5^\circ$  (vgl. 7.2) ermessen. Bei sehr kleinen Partikeln oder nur geringer Fernordnung wäre dieser Reflex nicht vorhanden.

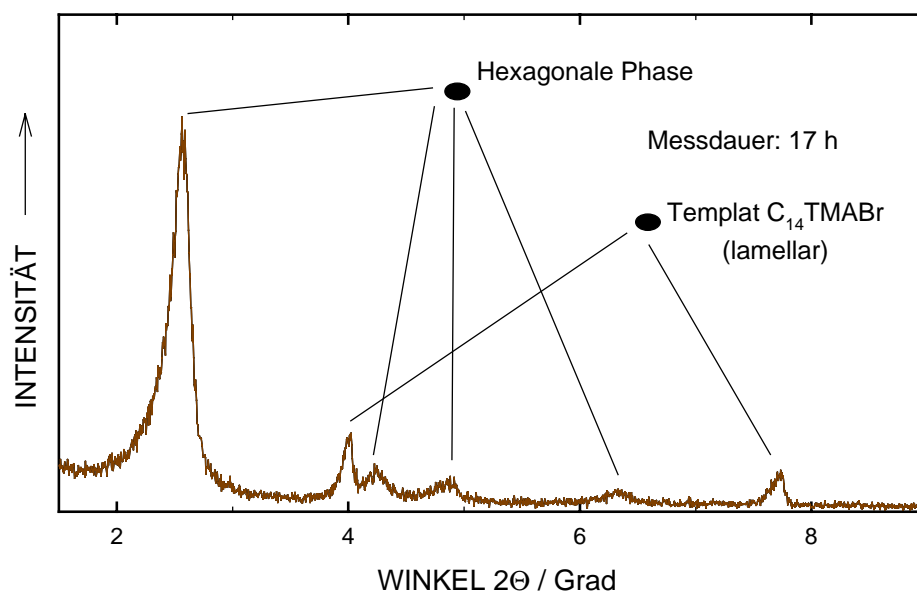


Abbildung 24: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Material, das durch Eintrocknen von aluminiumfreiem Synthesegel erhalten wurde. Die Meßdauer für das Diffraktogramm wurde auf 17 h verlängert.

Ferner sind die Gitterkonstanten des getrockneten Gels und der as-synthesized Probe identisch (z.B.  $d_{100} = 34,4$ ). Das getrocknete Synthesegel läßt sich allerdings nicht ohne Verlust der Struktur calcinieren. Diese Ergebnisse zeigen, daß durch alleiniges Trocknen die Kondensation von Silanolgruppen stattfindet, daß jedoch in den Wänden keine stabile Struktur entsteht wie bei der Temperaturbehandlung bei oder oberhalb von  $100^\circ\text{C}$ . Das oberste Spektrum in Abbildung 23 wurde mit einem calcinierten MCM-41 erhalten. Durch die höhere Temperatur schreitet die Kondensation weiter fort. Die  $Q_2$ -Species sind nahezu verschwunden, der Anteil an  $Q_3$ -Species hat auf ungefähr 15 % abgenommen.

Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen sich in alumosilicatischen Materialien mindestens zwei Species von Aluminiumatomen detektieren: (i) tetraedrisch koordiniertes Aluminium, das ein Signal bei 50 ppm erzeugt und inner-

halb der Struktur mit vier Sauerstoffatomen benachbart ist. Es handelt sich hierbei um Atome, die sich im Gerüst bzw. in den Wänden des MCM-41 befinden. (ii) Oktaedrisch koordiniertes Aluminium mit einem Signal bei 0 ppm repräsentiert Aluminium, welches außerhalb des Gerüsts als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt. In keiner der Proben von MCM-41, deren Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  im Synthesegel

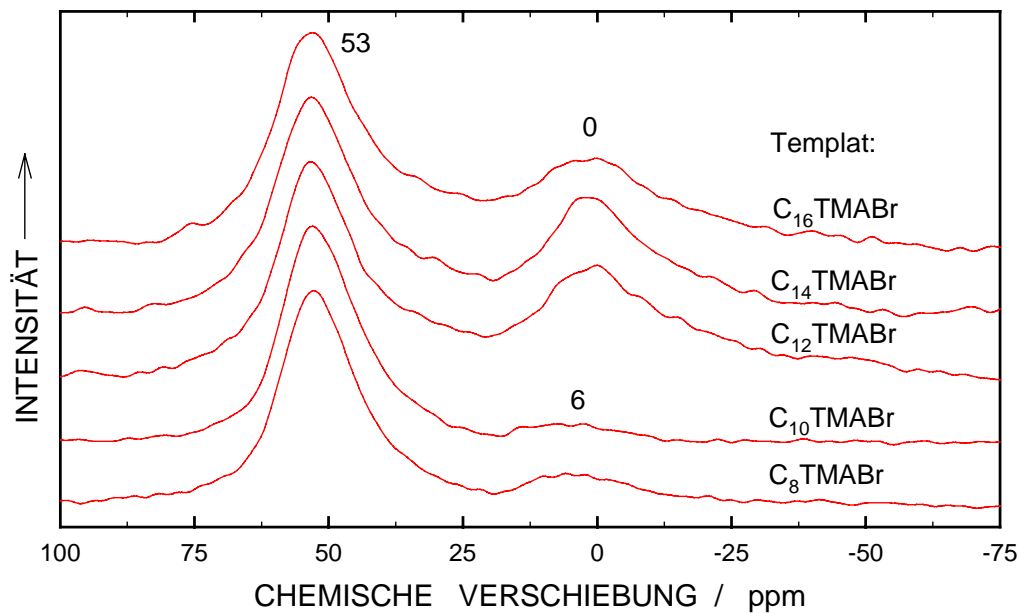


Abbildung 25:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR Spektren von MCM-41-Proben, die aus Synthesegelen mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  und unterschiedlichen Templaten erhalten wurden.

größer oder gleich 20 war, konnte oktaedrisch koordiniertes Aluminium detektiert werden. Das Aluminium wurde in diesen Fällen vollständig in die Wände der Struktur eingebaut. In Abbildung 25 sind die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Proben mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$  und unterschiedlichen Porenradien gezeigt. Auffallend ist, daß weniger oktaedrisch koordiniertes Aluminium vorliegt, wenn kleinere Template ( $\text{C}_8\text{TMABr}$ ,  $\text{C}_{10}\text{TMABr}$ ) in der Synthese verwendet wurden. In diesen Fällen ist die Ausbildung der hexagonalen Struktur kaum ausgeprägt. Dies ist erkennbar in der Stickstoffadsorption (nicht gezeigt): ein durch Porenkondensation verursachter Anstieg ist nicht zu sehen. Eine Berechnung des Porenradius nach der BJH-Methode ist somit unmöglich. Der deutlich geringere Anteil an oktaedrisch koordiniertem Aluminium der Proben, die mit  $\text{C}_8\text{TMABr}$  bzw.

$C_{10}$ TMABr synthetisiert wurden, kann auf zwei verschiedene Arten interpretiert werden:

- 1) Da es nicht zur Ausbildung einer Struktur an den Templatmolekülen kommt, sind die Aluminiumspecies beweglicher. Es können sich daher größere Aggregate von  $Al_2O_3$  bilden, die aufgrund von Quadrupolwechselwirkungen in der MAS-NMR-Spektroskopie sehr breite Signale ergeben und in den Spektren nicht sichtbar sind.
- 2) Aufgrund ihrer höheren Ladung werden die Aluminatspecies während des Ansäuerns des Gels zuerst ausgefällt und danach von Silicatspecies umhüllt. Falls nun die Wechselwirkung mit den Templatmolekülen gering ist, d.h. falls sich keine Grenzflächen ausbilden, werden die Aluminiumspecies von allen Seiten umhüllt, es bildet sich fast nur tetraedrisch koordiniertes Aluminium. Im anderen Fall (großes Templat, Ausbildung einer Grenzschicht) bleiben die Aluminiumspecies an der Oberfläche der Grenzschicht, da ihre Wechselwirkung mit den Templatmolekülen größer ist als die der Silicatspecies. Beim Überschreiten einer gewissen Konzentration von Aluminium in der Wand können diese Aluminiumspecies nicht mehr in das Gerüst eingebaut werden, sie bilden in den Poren oktaedrisch koordiniertes Aluminium,

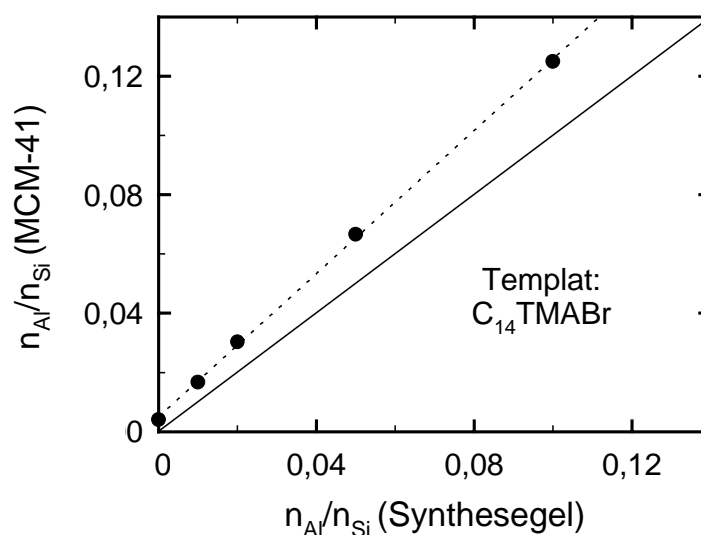


Abbildung 26: Ergebnisse der chemischen Analyse mittels AAS (Punkte).

Linie:  $n_{Al}/n_{Si}(\text{Synthesegel}) / n_{Al}/n_{Si}(\text{MCM-41}) = 1$ .

welches dann bei Verwendung der großen Template ( $C_n\text{TMABr}$  mit  $n = 12, 14$  und  $16$ ) zur Verkleinerung der Porenradien und zur Verstärkung der Wand führt, wie es aus den in Abbildung 18 gezeigten Ergebnissen der  $N_2$ -Adsorption erkennbar ist. Ein bevorzugter Einbau des Aluminiums (wenn zuerst Aluminiumspecies in der Synthese gefällt werden) zeigt sich auch in der chemischen Zusammensetzung. In Abbildung 26 sind die Aluminiumgehalte der Synthesegel und der MCM-41-Materialien gegeneinander aufgetragen. Eine lineare Abhängigkeit des Aluminiumgehalts im Synthesegel und in den MCM-41-Materialien, die jedoch nicht der theoretisch berechneten entspricht, ist zu sehen. Falls in der Synthese alle Silicium- und Aluminiumspecies ausgefällt würden, würde die durchgezogene Linie in Abbildung 26 mit  $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}(\text{Synthesegel}) = n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}(\text{MCM-41})$  entstehen. Der Wert für  $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}(\text{MCM-41}) = 1/266$  bei  $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}}(\text{Synthesegel}) = 0$  wird durch Aluminium verursacht welches sich im Natronwasserglas als Verunreinigung befindet. D. h. alle in dieser Arbeit als aluminiumfrei bezeichneten MCM-41-Materialien enthalten eine geringe Menge Aluminium. Der im MCM-41 anteilmäßig höhere Aluminiumgehalt ist mit dem Verbleib eines Teils des Siliciums während der Synthese im Synthesegemisch erklärbar. Das Aluminium hingegen fällt während der Synthese quantitativ aus. Das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = y$  der hergestellten Proben kann nach folgender Formel aus dem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = x$  des Synthesegels errechnet werden (für  $x \geq 10$ ):

$$y = 0,571x + 2,78$$

Das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  ist in geringem Maß auch vom Templat, welches in der Synthese verwendet wird, abhängig. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse aufgeführt. Zusätzlich ist neben dem Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  auch noch das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Na}}$  angegeben. In beiden Fällen ist wieder eine direkte Abhängigkeit der Gehalte an Silicium bzw. Aluminium von den Templaten zu sehen: Bei Verwendung der kleineren Templaten in der Synthese wird bei nahezu konstantem Aluminiumgehalt eine erheblich größere Menge Natrium in das MCM-41 eingebaut als bei Verwendung von  $C_{16}\text{TMABr}$  (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Ergebnisse der chemischen Analysen von MCM-41-Proben, die mit unterschiedlichen Templaten erhalten wurden.

| Templat                          | C <sub>8</sub> TMABr | C <sub>10</sub> TMABr | C <sub>12</sub> TMABr | C <sub>14</sub> TMABr | C <sub>16</sub> TMABr |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| n <sub>Si</sub> /n <sub>Al</sub> | 14,2                 | 14,4                  | 14,5                  | 14,6                  | 14,6                  |
| n <sub>Si</sub> /n <sub>Na</sub> | 8                    | 12                    | 19                    | 20                    | 30                    |

Die Wechselwirkungen zwischen den kleinen Templatmolekülen und den Silicatspecies (oder Aluminatspecies) sind geringer als mit den großen. Im Gegensatz zu den großen Templaten, wo eine stabile Grenzschicht fast nur aus Templatmolekülen und Silicatspecies gebildet wird, werden hier zum Ladungsausgleich der Silicatspecies auch noch Natriumionen benötigt. Es entsteht eine dickere Silicatschicht, da mehr Silicatspecies für den Ladungsausgleich benötigt werden, und es resultieren dickere Wände (vgl. Abbildung 18).





## 6.2 Templatentfernung aus den synthetisierten Materialien

### 6.2.1 Templatentfernung durch Calcinierung

Bei der thermischen Behandlung der synthetisierten Materialien bei 540 °C werden die in die Poren eingebauten organischen Template in Luft abgebrannt. Darüber hinaus kondensieren die Silanolgruppen der Materialien unter Abgabe von Wasser, wobei der Porendurchmesser um ca. 10 % schrumpft. Dabei spielt es für die Qualität und das Porenvolumen der Materialien praktisch keine Rolle, wie der Temperaturverlauf während der Calcinierung gewählt wird. Es wurden mehrere Experimente mit verschiedenen Materialien unterschiedlichen Aluminiumgehalts durchgeführt, in welchen die Aufheizrate und die Haltezeit bei 540 °C variiert wurden. Zunächst wurde eine Calcinierung durchgeführt, wie sie in der Zeolithsynthese üblich ist. Die Probe wird in 10 h auf 540 °C unter Stickstoff aufgeheizt, danach wird innerhalb von 10 h bei dieser Temperatur unter Luftzufuhr das Templat abgebrannt. Alternativ wurde in zwei Stunden ohne zusätzliche Gaszufuhr auf die Endtemperatur aufgeheizt und die Temperatur so lange gehalten bis die Proben weiß waren. Abbildung 27 zeigt die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von zwei Proben, die nach der Synthese oktaedrisch koordiniert

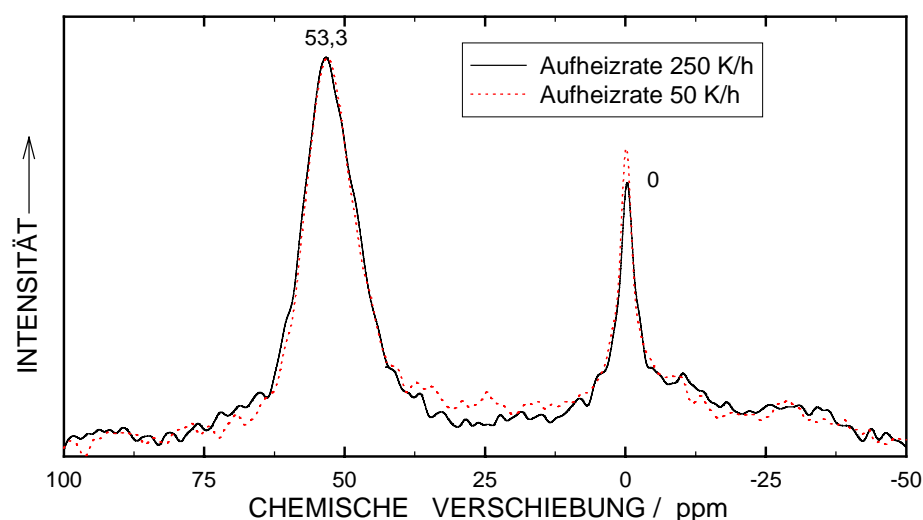


Abbildung 27:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR von MCM-41-Proben, die mit unterschiedlich hohen Aufheizraten calciniert wurden.

niertes Aluminium enthielten (synthetisiert mit Aluminiumsulfat) und mit den beiden unterschiedlichen Aufheizraten calciniert wurden. Es ist nahezu kein Unterschied erkennbar. Auch in der  $N_2$ -Adsorption resultieren in beiden Fällen fast gleich große Porenvolumina und die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Materialien unterscheiden nur wenig. Lediglich MCM-41-Materialien, die Übergangsmetalle enthalten, müssen mit einer sehr geringen Aufheizrate von 25 K/h calciniert werden. Bei höheren Aufheizraten wird die MCM-41-Struktur dieser Materialien zerstört. Durch die katalytisch beschleunigende Wirkung der Übergangsmetalle auf exotherme Zersetzungsreaktionen des Templats kommt es wahrscheinlich lokal zu extrem hohen Temperaturen, die die Struktur nicht übersteht.

### 6.2.2 Templatentfernung durch Extraktion

Im Falle der Nutzung der sogenannten Synthesemethode zur Immobilisierung von organischen Komplexen muß nach der Synthese das Templat entfernt

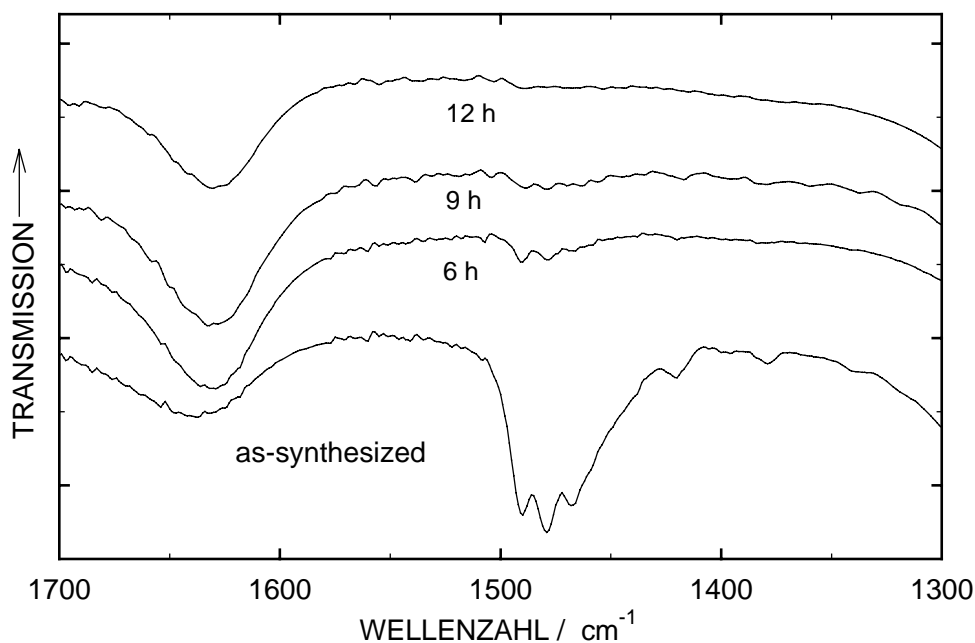


Abbildung 28: FTIR-Spektren von aluminiumhaltigen MCM-41-Materialien, aus welchen das Templat nicht (as-synthesized) oder mittels unterschiedlich langer Extraktionen mit HCl/H<sub>2</sub>O (0,1 N) teilweise (6 h und 9 h) bzw. vollständig (12 h) entfernt wurde.

werden, ohne gleichzeitig die organischen Komplexe zu zerstören. Durch eine Extraktion mit Lösungen hoher Ionenstärke ist dies im Falle von MCM-41 möglich. Es wurden Extraktionen mit 0,1 n HCl in Ethanol und wässriger 0,1 n HCl bei 80 °C durchgeführt. Für die Extraktion mit HCl/EtOH wurden prinzipiell die selben Ergebnisse erhalten wie bei der Verwendung von HCl/H<sub>2</sub>O. Nur in den <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren und in der chemischen Analyse sind Unterschiede zwischen den entstandenen Materialien zu sehen. Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie der Proben nach der Extraktion mit HCl/H<sub>2</sub>O. Nach 12 h Extraktion sind keine Absorptionsbanden des Templats mehr zu sehen.

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse gezeigt. Nach 12 h Extraktion ist in der thermischen Analyse keine Gewichtsabnahme mehr beobachtbar, die von Templatresten stammen könnte. Der Gewichtsverlust der MCM-41-Proben kann in 3 Bereiche aufgeteilt werden: Im Bereich bis ca. 150 °C entweicht zunächst adsorbiertes Wasser. Danach beginnt die Zersetzung

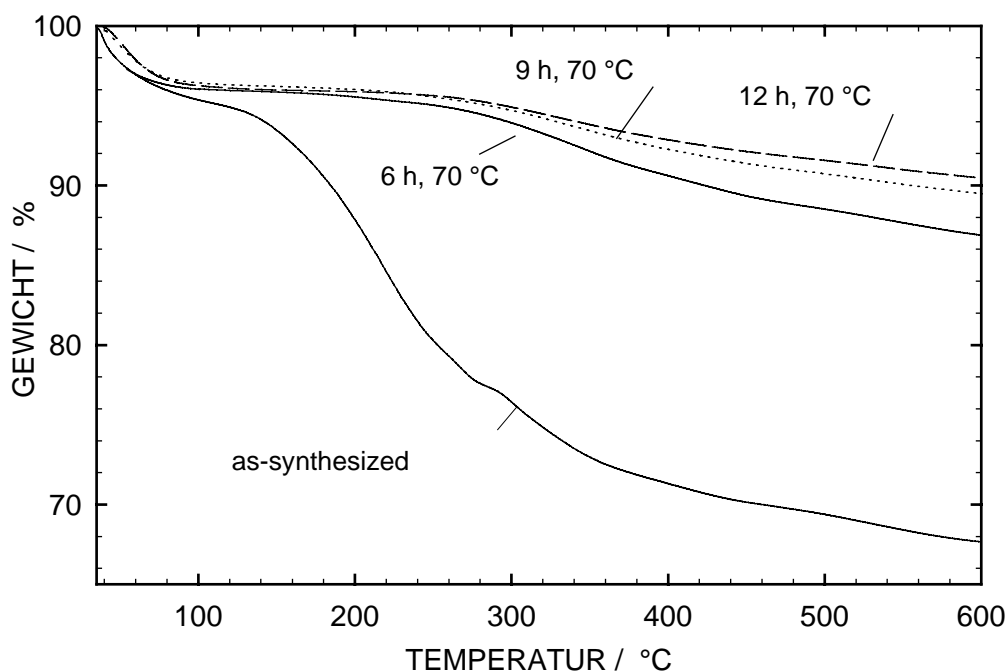


Abbildung 29: TGA-Messungen aluminiumhaltiger MCM-41-Materialien aus welchen das Templat nicht (as-synthesized) oder mittels unterschiedlich langer Extraktionen mit HCl/H<sub>2</sub>O teilweise (6 h und 9 h) bzw. vollständig (12 h) entfernt wurde.

bzw. Verdampfung des Templats. Bei höherer Temperatur erfolgt die Kondensation der Silanolgruppen des Gerüsts, die bei allen Proben sichtbar ist. Die Probe, die 12 h lang extrahiert wurde, besitzt im mittleren Temperaturbereich ihrer thermischen Analyse keinen Gewichtsverlust, der auf eine Templatentfernung hindeutet. Bei Überschreitung von 12 h Extraktionsdauer zeigt sich in der Stickstoffadsorption eine Verbreiterung der Porenradienverteilung. Der steile Anstieg der Adsorptionsisotherme, hervorgerufen durch die Porenkonden-

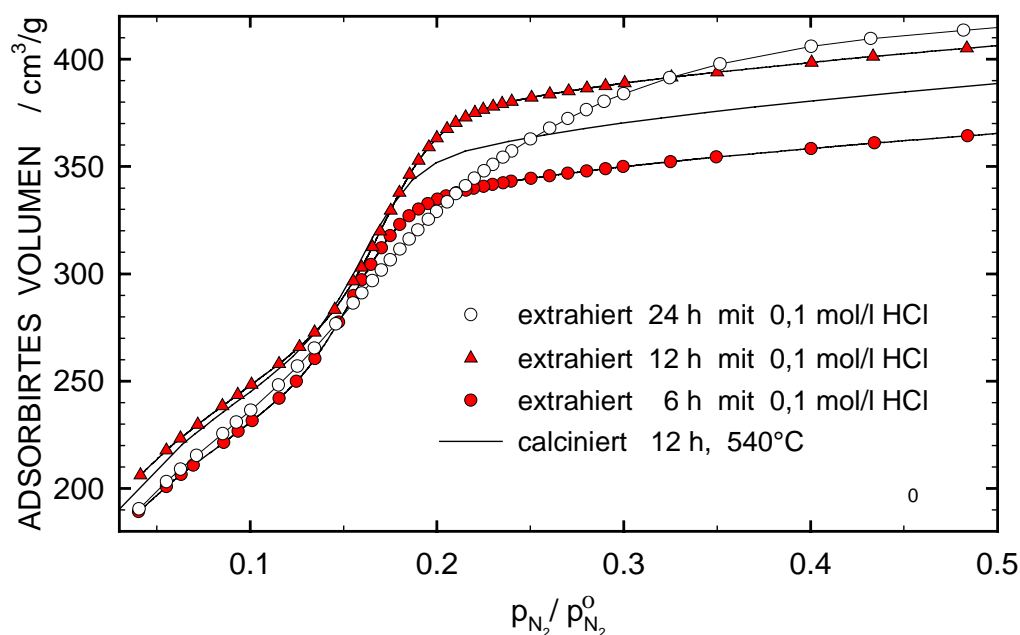


Abbildung 30: Adsorptionsisothermen aluminiumhaltiger MCM-41-Materialien, aus welchen das Templat thermisch (calciniert) oder mittels unterschiedlich langer Extraktionen mit HCl/H<sub>2</sub>O teilweise (6 h) bzw. vollständig (12 h und 24 h) entfernt wurde.

sation, wird deutlich flacher. In Abbildung 30 sind die Adsorptionsisothermen von Proben, die unterschiedlich lange extrahiert wurden, und einer calcinierten Probe wiedergegeben. Der Übersicht wegen sind nur die Adsorptionszweige dargestellt. Das calcinierte Material besitzt kleinere Poren und damit eine geringere Adsorptionskapazität als die Probe, die 12 h extrahiert wurde. Die kleineren Poren resultieren aus dem höheren Kondensationsgrad der calcinierten Probe. Ähnlich wie in der Calcinierung schrumpft das Gerüst durch Kondensa-

tion der Silanolgruppen auch beim Extrahieren, jedoch in geringerem Umfang. Dies äußert sich vor allem in der Lage der Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Durch das Calcinieren wird der 100-Reflex zu größeren  $2\theta$ -Werten verschoben und die Gitterkonstante  $d_0$  verkleinert sich um ca. 0,2 nm. Bei der Templatentfernung mittels Extraktion ist diese Verkleinerung geringer, der Wert der Gitterkonstanten liegt ungefähr in der Mitte zwischen den templathaltigen und den calcinierten Proben.

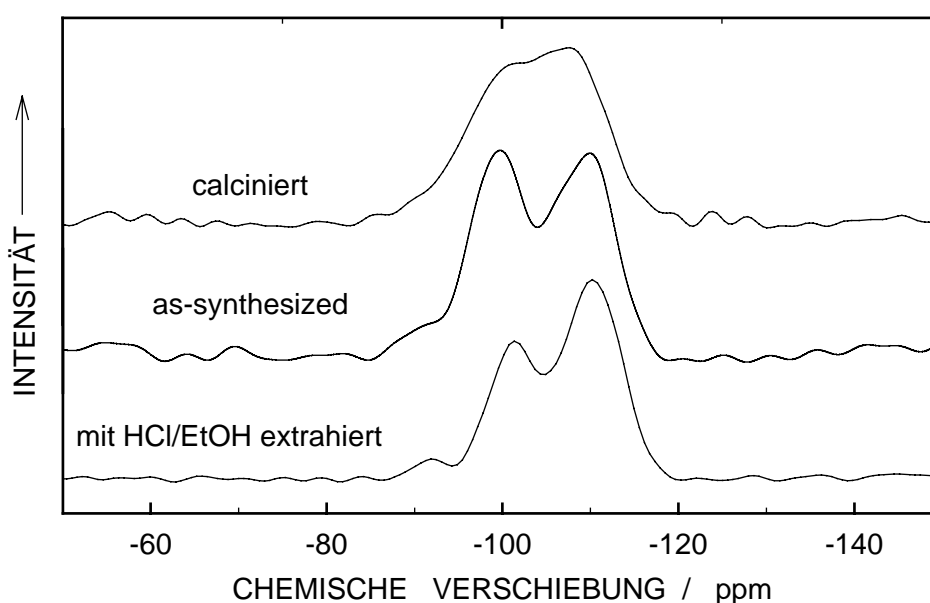


Abbildung 31:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren aluminiumhaltiger MCM-41-Materialien aus welchen das Templat nicht (as-synthesized) oder mittels Extraktion mit HCl/H<sub>2</sub>O (12 h) oder durch Calcinieren entfernt wurde.

Die Reproduzierbarkeit der Gitterabmessungen und der Porenweiten ist jedoch gering, sie unterliegen relativ großen Schwankungen verglichen mit den calcinierten Proben. Zur Untersuchung des Kondensationsgrades eignet sich insbesondere die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie. In Abbildung 31 sind die entsprechenden  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren dargestellt. Das Verhältnis  $Q_3/Q_4$  ist bei den extrahierten Proben deutlich größer als bei calcinierten, und deutlich geringer als bei templathaltigen Proben. Die Kondensation der Silanolgruppen, repräsentiert durch die  $Q_4$ -Species, ist also weit weniger fortgeschritten als bei den

calcinierten Materialien. Zudem sind die Signalbreiten bei der extrahierten Probe deutlich geringer als bei der calcinierten, was auf eine geringere "Spannung" in dem Gerüst zurückzuführen ist. Im calcinierten Material mit geringem  $Q_3$ -Anteil kommt es durch die Kondensation während der drastischen Temperaturbehandlung zur Ausbildung von Bindungen, die gespannt sind, bzw. einen ungünstigen Bindungswinkel besitzen. Diese unterschiedlichen Bindungswinkel führen in der MAS-NMR-Messung zu einer Verbreiterung des Signals.

In Abbildung 32 sind die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von aluminiumhaltigen Proben gezeigt, aus welchen das Templat mittels Extraktion entfernt wurde. Durch die Extraktion mit HCl-haltigen Lösungsmitteln werden die Proben teilweise dealuminiert. Die chemische Analyse zeigt, daß MCM-41 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 60 nach der Extraktion mit HCl/EtOH ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 100 und mit HCl/H<sub>2</sub>O ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 200 besitzt.

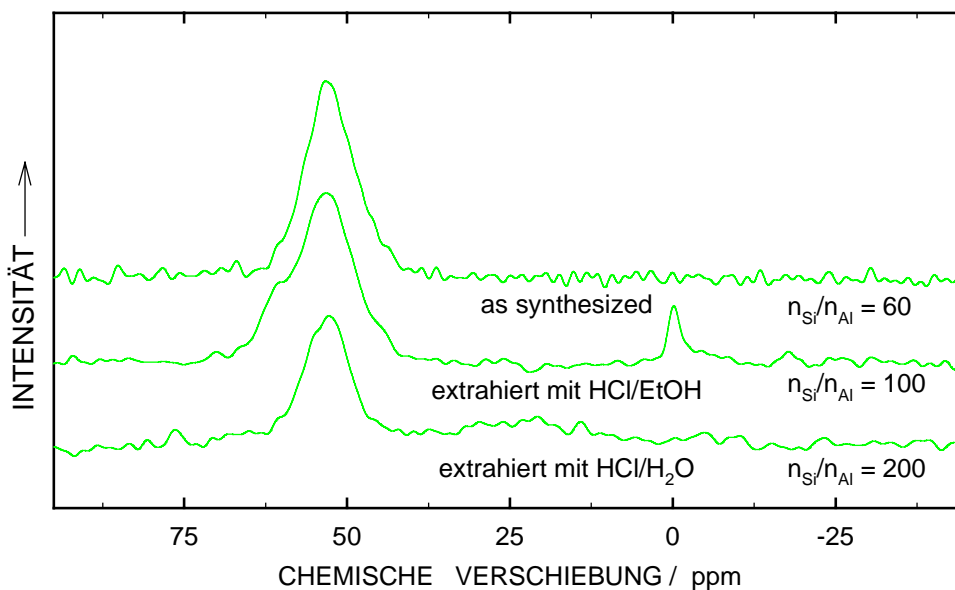


Abbildung 32:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren aluminiumhaltiger MCM-41-Materialien, aus welchen das Templat nicht (as-synthesized) oder durch Extraktionen mit HCl/H<sub>2</sub>O bzw. HCl/EtOH entfernt wurde.

Nur im Fall der Extraktion mit HCl/EtOH ist Aluminium in der Probe vorhanden, welches sich nicht im Gerüst befindet. Sein Anteil kann anhand des Signals bei ca. 0 ppm (oktaedrisch koordiniertes Aluminium) im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-

---

Spektrum zu ca. 7 % abgeschätzt werden. Bei Verwendung von wässriger Salzsäure für die Extraktion wird das Aluminium, welches aus dem Gerüst entfernt wird, vollständig gelöst. Daher ist im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum des Festkörpers kein Signal bei 0 ppm erkennbar.





### 6.3 Behandlung von MCM-41 mit Pyridin

Zur Immobilisierung von organischen Komplexen mittels Adsorption oder Ionenaustausch muß MCM-41 bei erhöhter Temperatur mit Lösungsmitteln behandelt werden. Pyridin wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, da es stark basisch ist und eines der wenigen Lösungsmittel, welches unsubstituierte Phthalocyanine löst. Somit wird ein Ionenaustausch von in Pyridin gelösten Kationen mit den Protonen des MCM-41 ermöglicht. Die Stabilität von aluminosilicatischen Molekularsieben gegenüber basischen Lösungen ist begrenzt, sie lösen sich je nach den Bedingungen teilweise in dem Medium auf. Um die Stabilität von MCM-41 gegenüber Pyridin zu überprüfen, wurden verschiedene wasserhaltige Proben mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt bei 120 °C für 12 h lang im Stahlautoklaven mit Pyridin behandelt. Anschließend wurden sie bei 100 °C über Nacht unter Vakuum wieder vom Lösungsmittel befreit. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben sind in Abbildung 33 gezeigt. Die Lage der Reflexe des Ausgangsmaterials und von mit Pyridin behandeltem MCM-41 sind identisch, nur die Intensität der Reflexe der behandelten

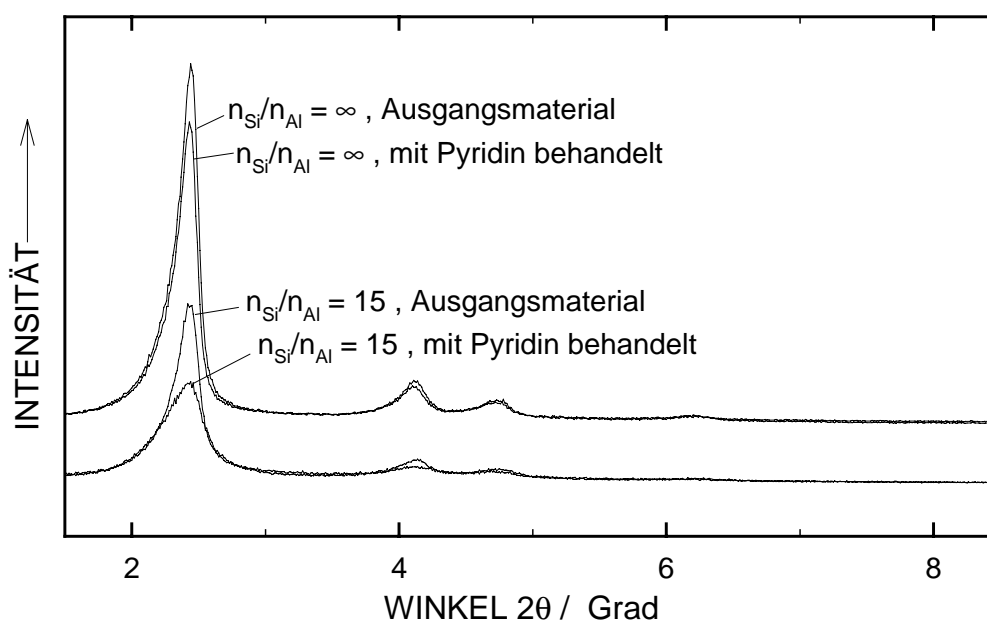


Abbildung 33: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von aluminiumhaltigen und aluminiumfreien MCM-41-Materialien vor und nach der Einwirkung von Pyridin.

Proben ist geringer. Die Abnahme der Intensität kann zumindest teilweise auf noch adsorbiertes Pyridin zurückgeführt werden, welches auch in IR-Spektren sichtbar ist. Bei der aluminiumreichen Probe ist die Menge an adsorbiertem Pyridin aufgrund der höheren Anzahl an Säurezentren, die die Adsorption begünstigen, größer. Daher fällt hier auch die Abnahme der Peakintensität deutlicher aus. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie erlaubt die Aussage, daß die hexagonale Struktur erhalten blieb. Ob und in wie weit jedoch die Qualität, also der Porendurchmesser und die Porenanzahl, unter der Behandlung gelitten hat, mußte in weiteren Charakterisierungsschritten mittels  $N_2$ -Adsorption untersucht werden. Die Porenradienverteilungen in Abbildung 34 zeigen, daß die Poren durch die Pyridinbehandlung kleiner geworden sind.

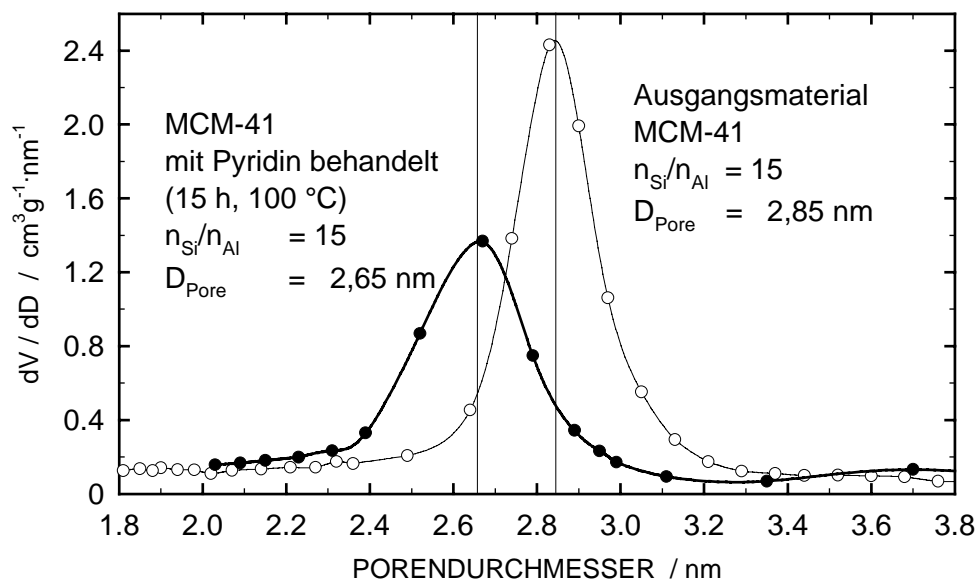


Abbildung 34: Porenradienverteilung von MCM-41 vor und nach der Behandlung mit Pyridin.

Die Abnahme der insgesamt adsorbierten Menge an Stickstoff ist in Einklang mit der Abnahme des Porendurchmessers. Deshalb hat sich die Qualität des Materials, bezogen auf die Anzahl der Poren wenig bzw. nicht verschlechtert. Entsprechende Ergebnisse wurden auch für Proben erhalten, die weniger Aluminium enthielten. Um auszuschließen, daß die Verkleinerung der Poren durch adsorbiertes Pyridin hervorgerufen wird, wurden thermische Analysen durchgeführt. Zunächst wurden die Proben wie vor der  $N_2$ -Adsorption bei 200 °C unter

Vakuum aktiviert. Die danach erhaltenen thermischen Analysen sind in Abbildung 35 gezeigt. Für Material mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$  besitzen die behandelten Proben keinen sichtbaren Gewichtsverlust im Bereich der Pyridindesorption (80-120 °C). Die Konzentration an Pyridin in den Proben liegt deswegen sicher unter 1 Gew.-%. Eine so geringe Menge an Pyridin kann nicht verantwortlich

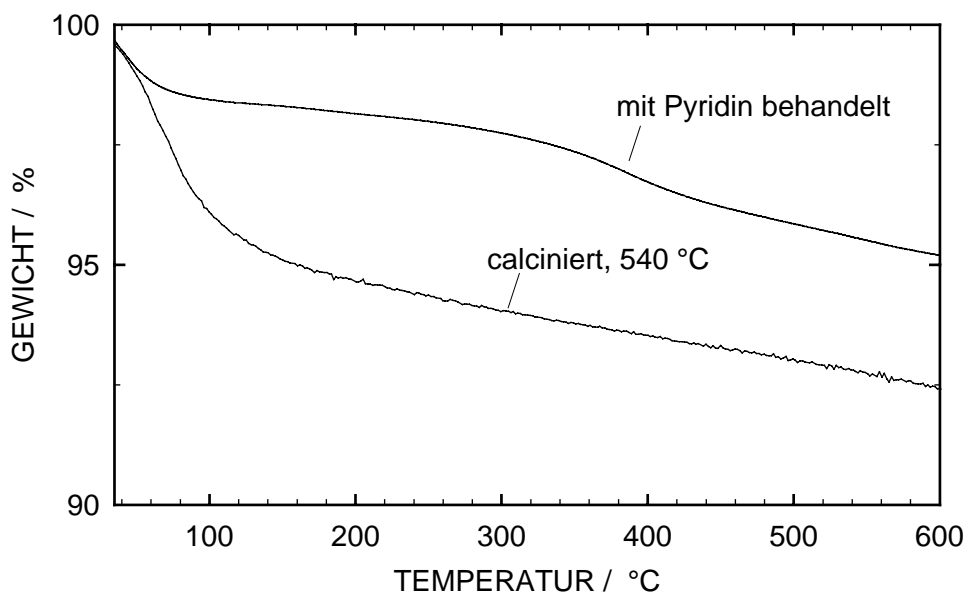


Abbildung 35: TGA-Messungen von aluminiumhaltigen MCM-41-Materialien ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$ ) vor und nach der Behandlung mit Pyridin.

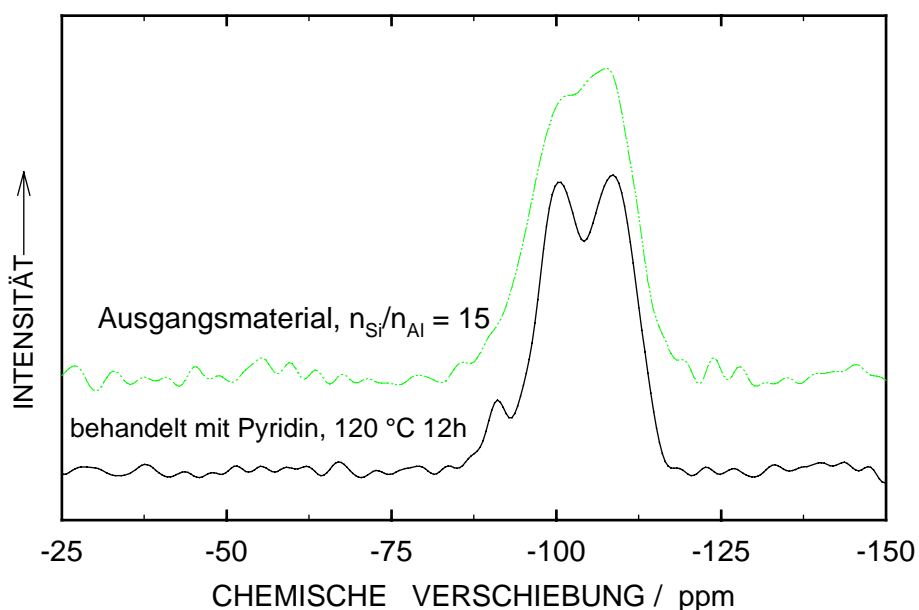


Abbildung 36:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von MCM-41-Materialien vor und nach der Behandlung mit Pyridin.

sein für eine Verkleinerung der Porendurchmesser. Im Gegensatz zu calciniertem Material ist aber ein Gewichtsverlust ab ca. 350 °C erkennbar. Dieser Gewichtsverlust war auch schon bei den Materialien vorhanden, bei welchen die Templatentfernung extraktiv vorgenommen wurde. Um zu prüfen, ob hier ebenfalls eine Kondensation des Gerüsts vorliegt, wurden MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 36 sind die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der mit Pyridin behandelten Proben gezeigt. Auch hier sind nur die Ergebnisse der Proben mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$  dargestellt, für Proben mit niedrigerem Aluminiumgehalt wurden prinzipiell vergleichbare Ergebnisse erhalten. Ähnlich wie in Spektren von Proben, bei welchen das Templat extraktiv entfernt wurde, ist eine Zunahme der  $\text{Q}_3$ - und vor allem der  $\text{Q}_2$ -Species zu sehen. Gleichzeitig verringert sich die Linienbreite der Signale. Hier ist also eine "Entspannung" der Struktur durch die Pyridinbehandlung zu beobachten. Sie ist reversibel und kann durch eine Temperaturbehandlung wieder rückgängig gemacht werden. Die Bindungswinkel der Si-Atome nähern sich während der Pyridinbehandlung dem idealen Tetraederwinkel an und es kommt zu einer Verringerung der Linienbreite. Hierbei werden gespannte Si-O-Si Bindungen an der Oberfläche unter Ausbildung von Silanolgruppen gespalten, was gleichbedeutend ist mit einer Zunahme der  $\text{Q}_3$ - und  $\text{Q}_2$ -Species auf Kosten der  $\text{Q}_4$ -Species. Durch die Entspannung kommt es zu einer Zunahme der Wandstärke und somit zu einer Verkleinerung der Poren. Die Bildung der SiOH-Gruppen wird durch Wasser ermöglicht, welches sich im System befindet. Von den Wassermolekülen abstrahiert die starke Base Pyridin ein Proton. Das verbleibende Hydroxidion kann das Silicatgerüst angreifen. Aufgrund des hohen erforderlichen Aufwandes wurden keine Experimente unter striktem Wasserausschluß durchgeführt, da die Auswirkungen der Pyridinbehandlung auf das Gerüst keine entscheidende Nachteile für die Immobilisierung von organischen Komplexen mit sich bringt.

Eine den Si-Atomen ähnliche Veränderung erfahren auch die Al-Atome des Gerüsts durch die Behandlung mit Pyridin. Abbildung 37 zeigt die Al-MAS-Spektren des Materials vor und nach der Pyridinbehandlung. Ein Teil der Al-Atome ist nach der Behandlung nicht mehr tetraedrisch koordiniert, jedoch auch

nicht oktaedrisch. Im Bereich zwischen 0 und -100 ppm ist ein sehr breites Signal zu erkennen, welches auf fünffach koordiniertes Aluminium schließen lässt. Das Signal des fünffach koordinierten Aluminium besitzt jedoch eine große Linienbreite. Deshalb kann ihm keine eindeutige Nahordnung zugeschrieben werden. Durch eine nachträgliche Calciniertung (540 °C) können diese Aluminiumatome in eine oktaedrische Koordination überführt werden (vgl. unterstes Spektrum in Abbildung 37). Im Gegensatz zu aluminiumfreien Materialien, deren Struktur durch eine nachträgliche Calciniertung wiederherstellbar ist, bleibt bei aluminiumhaltigem Material ein Anteil von oktaedrisch koordiniertem Aluminium zurück. Die Reversibilität der Veränderungen bei Behandlung von aluminiumfreiem MCM-41 mit Pyridin durch das nachträgliche Calciniert wurde durch Messungen des Porenvolumens und der BET-Oberfläche bestätigt. Es resultierten im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial nahezu unveränderte Werte.

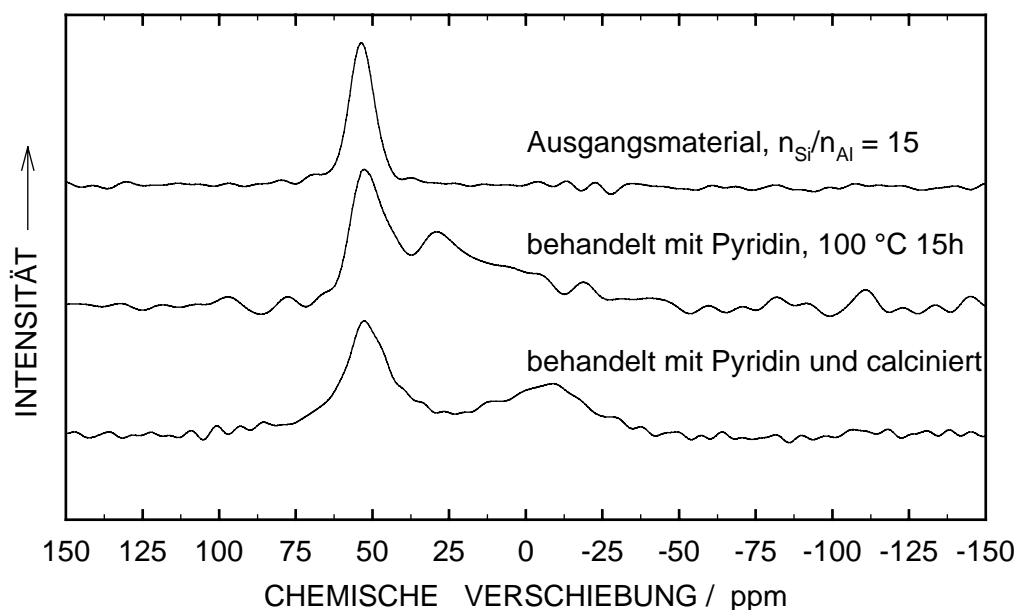


Abbildung 37:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von MCM-41 vor und nach der Behandlung mit Pyridin.



## 6.4 Charakterisierung der immobilisierten Komplexe

### 6.4.1 Vorversuche zur Immobilisierung organischer Komplexe

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Metall-Phthalocyanine, wie sie in Zeolithen schon immobilisiert worden waren, auch in MCM-41 zu verankern, um katalytisch aktive Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffoxidation zu erhalten. Zunächst wurde eine Methode gewählt, die der Flaschenschiffmethode zur Immobilisierung von großen Molekülen in Zeolithen ähnelt. Hierfür wurden durch Ionenaustausch zunächst übergangsmetallhaltige MCM-41-Materialien hergestellt. Anschließend wurde versucht, mit dem vorgefertigten Liganden die Übergangsmetallionen zu komplexieren, da die Poren von MCM-41 groß genug sein sollten, um die Komplexe aufnehmen zu können. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Metallionen nachträglich mit der freien Base des Phthalocyanins ( $\text{Pc}^{2-}$  in Pyridin) nicht komplexiert werden können. IR-Spektren der hergestellten Materialien zeigten deswegen nur die Absorptionsbanden von MCM-41 und von adsorbiertem Phthalocyanin.

### 6.4.2 Phthalocyaninato-Kupfer und -Eisen immobilisiert auf MCM-41

FePc und CuPc wurden aus Lösungen verschiedener Konzentrationen in MCM-41 adsorbiert. Hierzu wurde aluminiumfreier MCM-41 12 h lang mit einer Lösung von CuPc in Pyridin bei 120 °C behandelt. Mit kaltem Pyridin wurde anschließend das an der äußeren Oberfläche befindliche CuPc abgewaschen. Es resultierte ein je nach Ausgangskonzentration unterschiedlich intensiv blau gefärbter Feststoff (CuPcMCM-41). Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, daß die hexagonale Struktur der Materialien erhalten geblieben war. Mittels Stickstoffadsorption wurde die Qualität der Materialien in Bezug auf Anzahl und Größe der Poren untersucht. In Abbildung 38 sind die Adsorptionsisothermen von CuPcMCM-41 gezeigt. Ergänzend ist die Adsorptionsisotherme des Ausgangsmaterials gezeigt ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ ). Die Veränderung der Proben durch die Behandlung mit Pyridin ist deutlich zu sehen, wenn man die Adsorptionsisotherme der Probe mit dem geringsten CuPc-Gehalt



mit derjenigen des Ausgangsmaterials vergleicht. Hier ist die Konzentration an CuPc so klein, daß ihr Einfluß auf die Meßergebnisse sehr gering ist. Es resultieren kleinere Poren und ein geringeres Porenvolumen (vgl. 6.3.4). Weiterhin ist erkennbar, daß mit steigendem CuPc-Gehalt in den Proben die Menge an adsorbiertem Stickstoff sinkt.

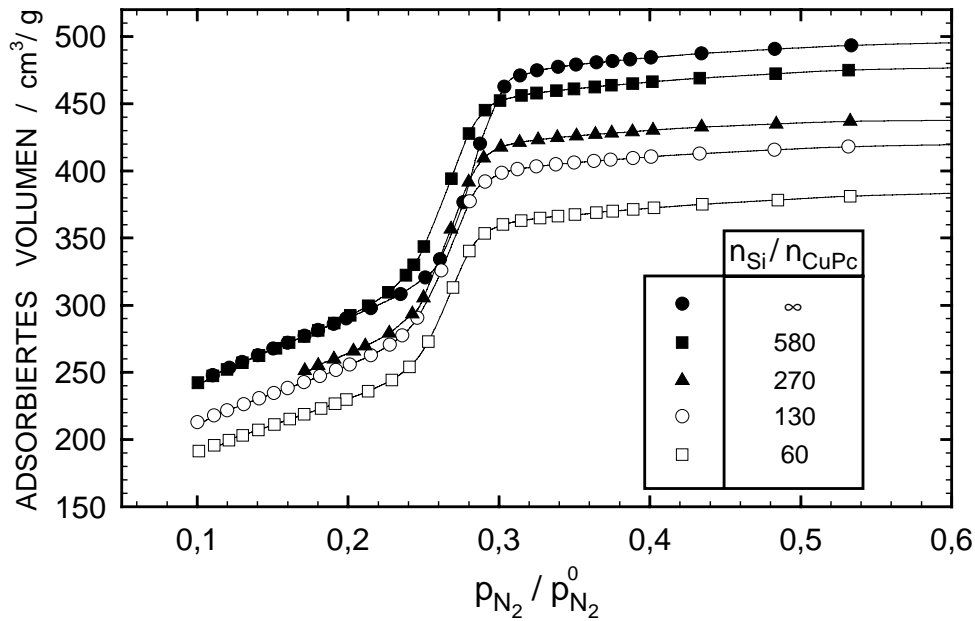


Abbildung 38: Stickstoff-Adsorptionsisothermen von CuPcMCM-41 mit unterschiedlichen Gehalten an CuPc. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Desorptionszweige gezeigt.

Die Gehalte an CuPc wurden aus dem Verhältnis  $n_{Si}/n_{Cu}$  ermittelt. Es entspricht dem Verhältnis  $n_{Si}/n_{CuPc}$ , da nur reines CuPc eingesetzt wurde und eine Zersetzung des CuPc während der Immobilisierung nicht festzustellen war.

Tabelle 6: Ergebnisse der chemischen Analysen von CuPcMCM-41 und der zugehörigen Stickstoffadsorptionen.

|  |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|
| $n_{Si}/n_{Cu}$ im Synthesegel                       | 50   | 100  | 200  | 400  |
| $n_{Si}/n_{Cu}$ von CuPcMCM-41                       | 60   | 130  | 270  | 580  |
| Porenvolumen in $\text{cm}^3/\text{g}$ <sup>1)</sup> | 0,61 | 0,74 | 0,77 | 0,78 |

<sup>1)</sup> Porenvolumen nach BJH, bezogen auf die reine MCM-41 Masse.

In Tabelle 6 sind die Konzentrationen an CuPc als Stoffmengenverhältnisse  $n_{\text{Si}}/n_{\text{CuPc}}$  und die Porenvolumina der Proben aufgelistet. Das meßbare Porenvolumen der Proben beinhaltet die Gesamtmasse der Proben, die auch die Masse des CuPc enthält. Auch eine Mischung von CuPc und MCM-41 ergibt niedrigere Werte für das Porenvolumen. Nach einer Korrektur des Porenvolumens auf die Masse des reinen MCM-41 ist, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, immer noch eine Abnahme des Porenvolumens mit zunehmendem CuPc-Gehalt zu beobachten. Nur durch CuPc, welches sich in den Poren befindet und somit deren Volumen verkleinert, ist eine Abnahme des Porenvolumens nach dieser Korrektur zu erklären. Der nach der BJH- Methode berechnete Porendurchmesser wird durch das CuPc nicht beeinflusst (vgl. Abbildung 39). Die Maxima der Porenradienverteilungen der Proben mit dem höchsten und dem niedrigsten CuPc-Gehalt liegen bei demselben Wert (2,5 nm). Die CuPc-Moleküle beeinflussen anscheinend die Porenkondensation nicht. Die Konzentration an CuPc ist zu gering, um eine durchgängige Schicht von CuPc auf den Wänden zu bilden, die eine Porenverengung zur Folge hätte.

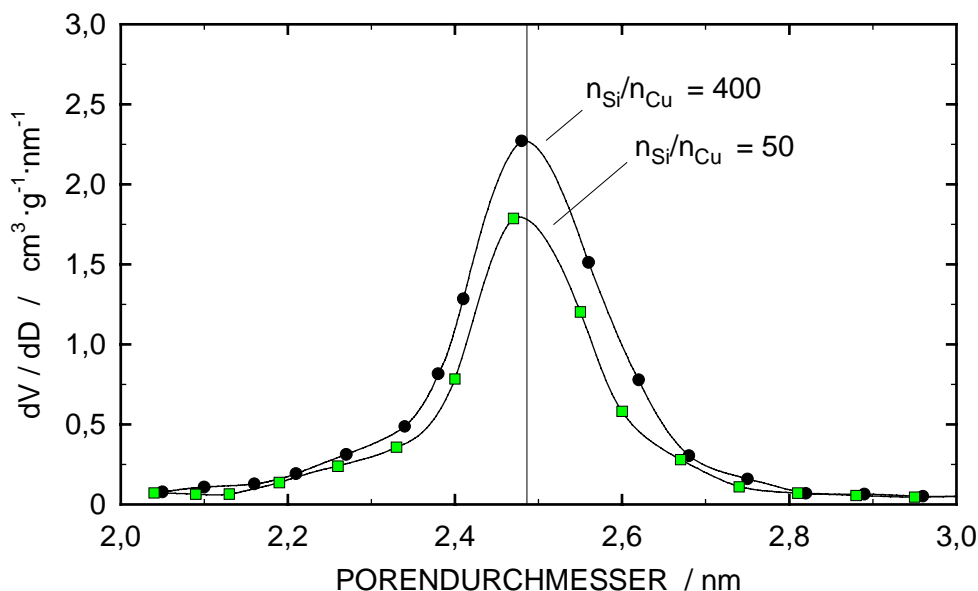


Abbildung 39: Porenradienverteilung von CuPcMCM-41-Materialien mit unterschiedlichem Gehalt an CuPc.

Entsprechende Ergebnisse resultieren bei der Adsorption von FePc. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für die Adsorption von FePc aus einer Lösung in Pyridin auf AlMCM-41 wiedergegeben.

Tabelle 7: Ergebnisse der chemischen Analysen von FePcMCM-41 und der zugehörigen Stickstoffadsorptionen.

| $n_{\text{Si}}/n_{\text{FePc}}$ eingesetzt           | 50   | 100  | 200  | 400  |
|--|------|------|------|------|
| $n_{\text{Si}}/n_{\text{CuPc}}$ MCM-41               | 57   | 127  | 430  | 720  |
| Porenvolumen in $\text{cm}^3/\text{g}$ <sup>1)</sup> | 0,52 | 0,56 | 0,58 | 0,61 |

<sup>1)</sup>:Porenvolumen nach BJH bezogen auf die reine MCM-41 Masse.

Einen Hinweis auf eine elektronische Veränderung des FePc liefern die FTIR-Spektren von CuPcMCM-41 und FePcMCM-41 (vgl. Abbildung 40).

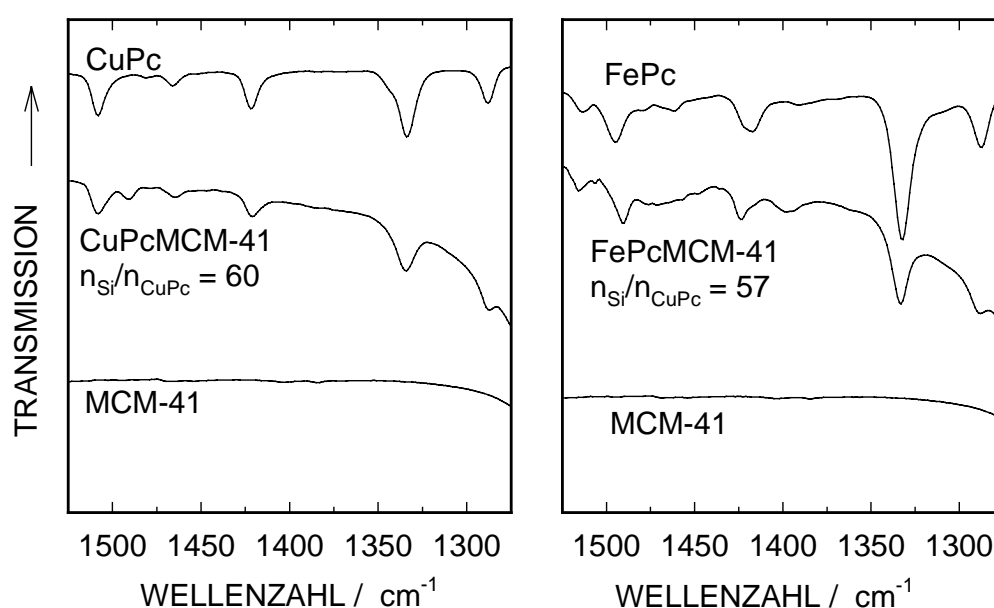


Abbildung 40: FTIR-Spektren im "Fingerprint"-Bereich von MPcMCM-41 mit M = Fe und Cu.

Während die Banden bei CuPc identisch für das reine und das immobilisierte Molekül sind, sind die Banden von FePc leicht verschoben (Zuordnung der Banden siehe Anhang). Das Eisen im FePc bevorzugt keine quadratisch planare Koordination wie das Kupfer im CuPc, sondern eine oktaedrische. Eine zusätzliche Koordination mit deprotonierten Silanolgruppen führt wahrscheinlich zu den beobachteten Verschiebungen. Im FTIR-Spektrum von CuPc ist bei  $1485 \text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande zu sehen. Sie resultiert aus restlichem, an saure Silanolgruppen gebundenem Pyridin, welches bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum nicht entfernt werden konnte.

### 6.4.3 Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium immobilisiert auf MCM-41

Perfluorierte Phthalocyanine sind im Gegensatz zu CuPc aktive und im Gegensatz zu FePc stabile Katalysatoren in der homogen und heterogen geführten Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit tBOOH als Oxidationsmittel. Die Verwendung von Ruthenium als Zentralatom bietet sich an, da es ähnliche katalytische Eigenschaften wie Eisen als Zentralatom besitzt, aber einfacher zu komplexieren ist. In der heterogen geführten Reaktion müssen die perfluorierten Phthalocyanine aufgrund ihrer Löslichkeit in der Reaktionsmischung jedoch mechanisch oder über kovalente Bindungen auf dem Trägermaterial festgehalten werden, um ein Ausbluten zu vermeiden.

#### 6.4.3.1 Immobilisierung mittels der Synthesemethode

Um ein RuPc-Molekül in MCM-41 mechanisch festhalten zu können, müssen dessen Poren gleich groß oder kleiner sein als der Moleküldurchmesser von RuPc (ca. 1,6 nm). Dies ist der Fall bei MCM-41, welches mit C<sub>8</sub>TMABr synthetisiert wurde. Es zeigte sich jedoch, daß sich das RuPc nicht in der C<sub>8</sub>TMABr Templatlösung oder im Synthesegel löst und somit nicht in MCM-41 eingebaut werden kann. MCM-41, das mit C<sub>10</sub>TMABr synthetisiert wurde, besitzt eine kleine Fraktion von Porendurchmessern kleiner als 1,6 nm, die in der Lage sind, RuPc zu immobilisieren. Bei der Synthese löst sich eine kleine Menge an RuPc in der Templatlösung. Das Templat läßt sich vollständig entfernen durch Extraktion mit HCl/EtOH. Um nicht immobilisiertes RuPc vollständig zu entfernen, mußte eine Woche lang mit heißem Ethanol extrahiert werden. Zur Kontrolle, ob wirklich eine Immobilisierung in den Poren stattfand, wurden Synthesen mit C<sub>12</sub>TMABr und C<sub>14</sub>TMABr als Templat durchgeführt. In den Lösungen dieser Template löst sich eine größere Menge an RuPc. Das RuPc (in Wasser unlöslich) wird durch die Tensidmoleküle in Lösung gehalten. Je größer das Tensidmolekül ist, desto größer ist der hydrophobe Charakter der Tenside und um so höher ist die Konzentration an gelöstem RuPc. Im Falle von C<sub>8</sub>TMABr ist der hydrophobe Charakter des Tensids zu klein, um das RuPc zu lösen. Bei den Synthesen mit den größeren Templaten wurde jedoch schon bei der Templatentfernung das gesamte RuPc wieder herausgelöst, da die Struktu-

ren keine Poren enthalten, die klein genug sind, um die RuPc-Moleküle immobilisieren zu können.

Nur bei Verwendung von  $C_{10}$ TMABr behielt die Probe eine hellblaue Farbe, die auf immobilisiertes RuPc in der Probe ( $C_{10}$ RuPcMCM-41a) hinweist. Der Gehalt an RuPc wurde mittels chemischer Analyse des Rutheniums auf 0,2 Gew.-% bestimmt. Nur im UV/Vis-Spektrum der Probe ist das RuPc sichtbar, für alle anderen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden (vor allem FTIR) ist diese Konzentration zu gering. Abbildung 41 zeigt die UV/Vis-Spektren des in der Synthese eingesetzten RuPc, des  $C_{10}$ RuPcMCM-41a und des nach der Auflösung des  $C_{10}$ RuPcMCM-41a in HF erhaltenen RuPc. Die Absorptionsbande von  $C_{10}$ RuPcMCM-41a bei 616 nm ist deutlich ausgeprägt. Der Vergleich mit dem Spektrum des eingesetzten RuPc zeigt, daß das RuPc die Synthese unbeschadet überstanden hat. Eine Schulter bei 650 nm im Spektrum des in der Synthese eingesetzten RuPc deutet auf eine Verunreinigung durch den metallfreien Liganden ( $F_{16}$ Pc) hin. Wenn das Trägermaterial mit Flußsäure aufgelöst und das zurückbleibende RuPc wiederum UV/Vis-spektroskopisch untersucht wird, resultiert nahezu das identische Spektrum wie für das eingesetzte freie RuPc.

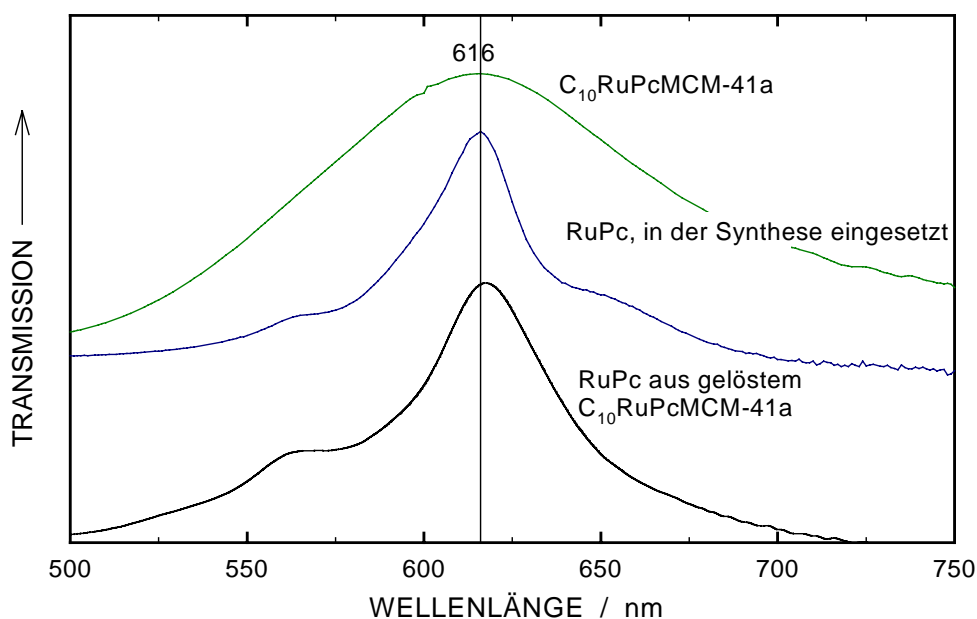


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren von RuPc und von RuPc-haltigem MCM-41, der mit der Synthesemethode hergestellt wurde.

Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen, löst sich RuPc in alkoholischen Lösungen sehr gut. In Synthesen, die alkoholische Templatlösungen verwenden, kann deswegen auch eine große Menge an RuPc gelöst werden. Somit könnte prinzipiell eine höhere Konzentration in RuPcMCM-41 erzielt werden. Verschiedene Synthesen, die mit ethanolischen Templatlösungen von C<sub>8</sub>TMABr oder C<sub>10</sub>TMABr bzw. Octadecylamin oder Decylamin durchgeführt wurden, führten jedoch nicht zur Bildung von MCM-41-Materialien.

#### 6.4.3.2 Immobilisierung mittels Flaschenschiffsynthese

Mit der Flaschenschiffmethode sollte eine hohe Konzentration an RuPc in den kleinen Poren von C<sub>n</sub>MCM-41 erreicht werden. Wiederum wurden Materialien mit verschiedenen Porendurchmessern verwendet. Nach der Flaschenschiffsynthese wurden die erhaltenen blauen Feststoffe (C<sub>n</sub>RuPcMCM-41b) mit siedendem Ethanol extrahiert, um entfernbare RuPc-Moleküle auszuwaschen und das Ausbluten in den Oxidationsreaktionen zu verhindern. Dies beanspruchte im Fall von C<sub>10</sub>RuMCM-41b ca. 2 Wochen. Die lange Zeit dient als Hinweis darauf, daß die kleineren Poren des Materials (Fraktion der Poren

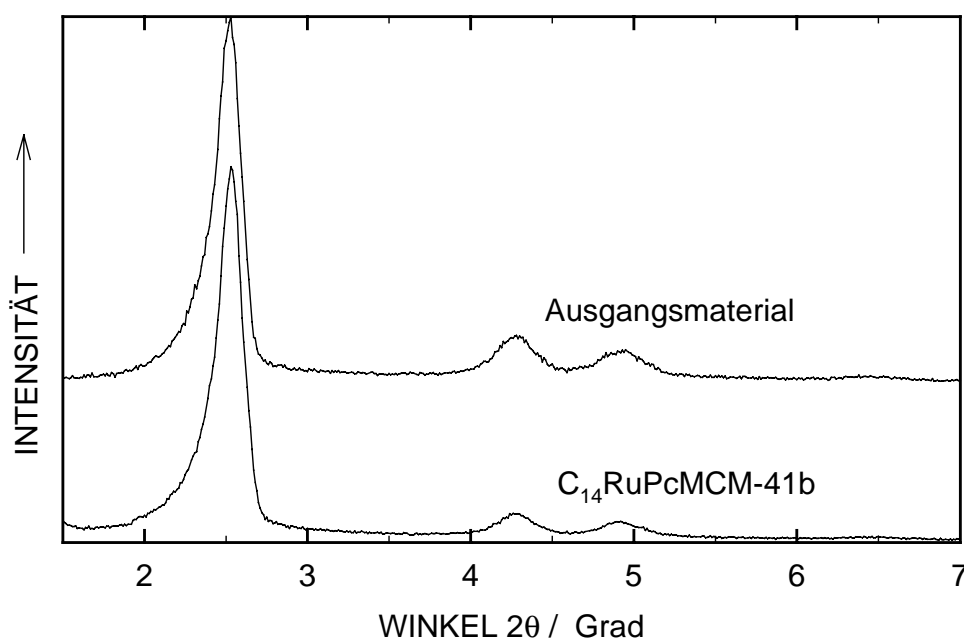


Abbildung 42: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MCM-41 und C<sub>14</sub>RuPcMCM-41b, die mittels einer Flaschenschiffsynthese hergestellt wurden.

unter 1,7 nm) sehr ähnliche Dimensionen besitzen wie das RuPc, das sich deshalb nur sehr langsam in den Poren bewegen kann. Wenn C<sub>8</sub>MCM-41 in der Flaschenschiffsynthese verwendet wurde, dauerte es nicht länger als einen Tag, bis frisches Extraktionsmittel nicht blau gefärbt wurde und die Extraktion beendet war. Nur bei Verwendung von C<sub>8</sub>MCM-41 (Porendurchmesser 1,5 nm) blieb nach der Extraktion eine blaue Farbe zurück. Es konnten lediglich die leicht entfernbaren Moleküle auf der äußeren Oberfläche entfernt werden, woraus die kurze Extraktionsdauer resultiert. Im Fall von C<sub>12</sub>MCM-41 waren alle RuPc-Moleküle leicht entfernbar, wiederum dauerte die Extraktion nur einen Tag. Nach der Extraktion wurde zunächst wieder überprüft, ob die Struktur der MCM-41-Materialien erhalten geblieben war.

In Abbildung 42 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von C<sub>14</sub>RuPcMCM-41b und dem verwendeten Ausgangsmaterial (C<sub>14</sub>MCM-41) vor der abschließenden Extraktion gezeigt. In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ist eine Verringerung der Intensitäten der 110- und 200- Reflexe zu erkennen, die durch adsorbierte organische Species hervorgerufen wird. Die Struktur geht jedoch unverändert aus der Flaschenschiffsynthese hervor. Die Stickstoffadsorption zeigt, daß das Porenvolumen durch die eingebrachten Komplexe etwas geringer wird. Nach der abschließenden Extraktion ist nur noch in C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b

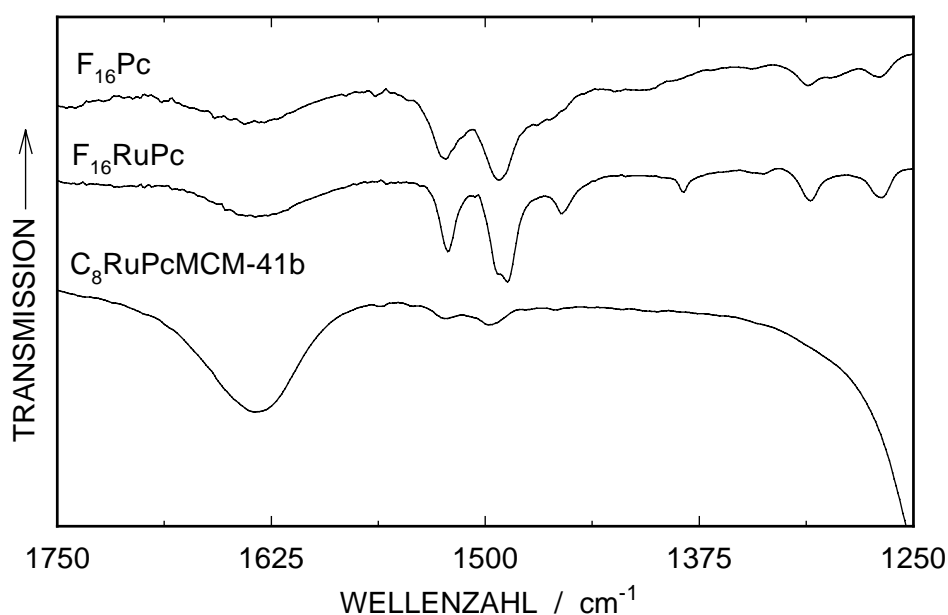


Abbildung 43: FTIR-Spektren im "Fingerprint"-Bereich von RuPc, dem metallfreien Liganden (F<sub>16</sub>Pc) und von C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b.

eine geringe Verkleinerung des Porenvolumens zu sehen, die durch immobilisiertes RuPc hervorgerufen wird. Ob tatsächlich die gewünschten Komplexe entstanden waren, wurde mittels FTIR- und UV-VIS-Spektroskopie überprüft. In Abbildung 43 sind die FTIR-Spektren im "Fingerprint"-Bereich ( $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) von RuPc, dem metallfreien Liganden ( $F_{16}\text{Pc}$ ) und von  $C_8\text{RuPcMCM-41b}$  gezeigt. Im Spektrum von  $C_8\text{RuPcMCM-41b}$  sind neben den Absorptionsbanden des MCM-41 nur noch zwei weitere im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Eine dritte, für RuPc charakteristische Absorptionsbande bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  (wie sie im Spektrum von RuPc vorhanden ist) läßt sich nicht erkennen. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß überwiegend  $F_{16}\text{Pc}$  entstanden ist.

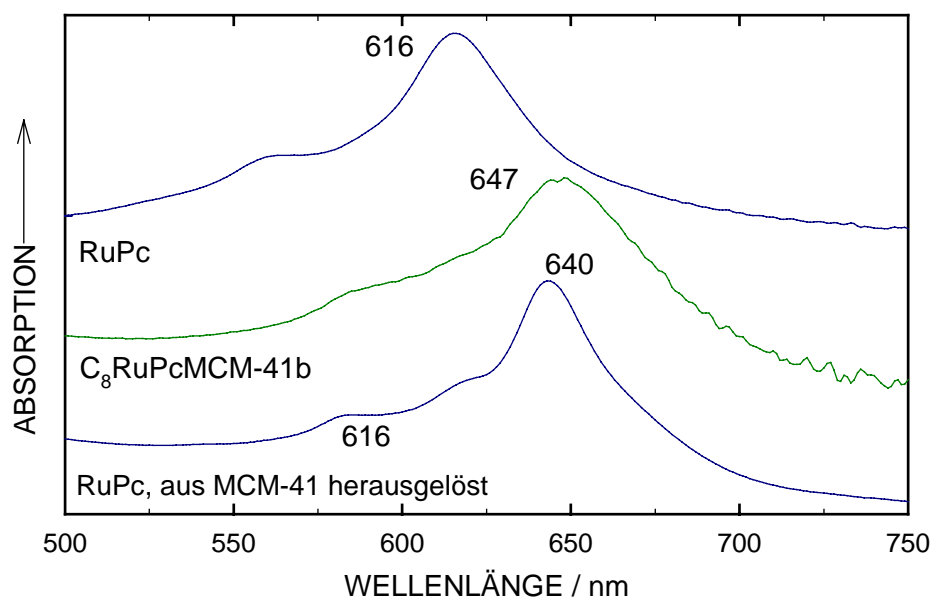


Abbildung 44: UV/Vis-Spektren von RuPc,  $C_8\text{RuPcMCM-41b}$  und von RuPc, das aus MCM-41 herausgelöst wurde (bestehend hauptsächlich aus  $F_{16}\text{Pc}$ ).

Viel deutlicher als in der FTIR-Spektroskopie ist die Natur der gebildeten Komplexe in der UV/Vis-Spektroskopie erkennbar. In Abbildung 44 sind die entsprechenden UV/Vis-Spektren dargestellt. Es zeigt sich, daß die Hauptfraktion der farbigen Moleküle, d.h. der organischen Species in  $C_8\text{RuPcMCM-41b}$ , aus dem immobilisierten  $F_{16}\text{Pc}$  besteht, welches ein Absorptionsmaximum bei 647 nm besitzt. Nur eine schwache Schulter bei 616 nm weist auf das Vorhandensein von immobilisiertem RuPc hin. Aus dieser Schulter kann der Anteil von



RuPc auf ca. 10 % abgeschätzt werden. Wie bei der Synthesemethode wurde das Trägermaterial in HF aufgelöst, der unlösliche Rückstand in Aceton aufgenommen und nochmals UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Es resultiert dasselbe Spektrum wie für eine Mischung aus RuPc und F<sub>16</sub>Pc mit Absorptionsbanden bei 640 nm für das F<sub>16</sub>Pc und 616 nm für das RuPc. Die Bande bei 580 nm kann einer Oberschwingung der beiden Materialien zugeordnet werden. Durch die Immobilisierung der organischen Species resultiert eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 640 nm nach 647 nm (vgl. UV/Vis-Spektren von RuPc, das aus MCM-41 herausgelöst wurde und C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b in Abbildung 44). Diese Verschiebung kann auf eine Verbiegung der Moleküle zurückgeführt werden. Die normalerweise ebenen Moleküle werden aufgrund des kleinen Durchmessers der Poren des Trägermaterials in eine gewölbte Form gezwungen. Ein Hinweis auf diesen Sachverhalt zeigt die Tatsache, daß diese Verschiebung bei Materialien, die mittels der Synthesemethode hergestellt wurden, *nicht* vorhanden ist. Dort sind die Komplexe nicht verbogen, da das Trägermaterial um sie herum aufgebaut wird.

Der Gehalt an RuPc konnte mittels TPR/TPO in Kombination mit einer CHN-Analyse ermittelt werden. Zuerst wurde mittels CHN-Analyse das Stoffmengenverhältnis  $n_C/n_N$  bestimmt. Es liegt mit 3,4 recht nahe am theoretischen Wert von 3,43 für RuPc bzw. F<sub>16</sub>Pc, so daß der größte Teil der organischen Species dem gewünschten Liganden zugeordnet werden kann. Eine weitere Auswertung der Analyse ergibt für den Gesamtgehalt an Liganden in C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b 5 Gew.-%. Danach wurde mittels TPR/TPO das Verhältnis von Ru<sup>2+</sup> zu Ru<sup>4+</sup> ermittelt. Abbildung 45 zeigt den Verlauf zweier Reduktionen in Abhängigkeit von der Temperatur, die hintereinander mit demselben Material durchgeführt wurden. Nach der ersten Reduktion wurde das gesamte Ruthenium in diesem Material mit einer Oxidation mit Sauerstoff bei 400 °C in RuO<sub>2</sub> umgewandelt. In der zweiten Reduktion ist der Wasserstoffverbrauch im Temperaturbereich um 200 °C höher. Eine Reduktion nach 150 Minuten bei 250 °C ist nicht mehr sichtbar. Die zwei Bereiche (bei 200 °C und nach 150 Minuten) können zwei verschiedenen Species von Ruthenium zugeordnet werden. Bei 200 °C wird das in Säure unlösliche RuO<sub>2</sub> reduziert. Es bildet sich während der Synthese des Farbstoffes und wird in der Aufarbeitung im Gegensatz zu metallischem Ruthe-

nium bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht entfernt. Nach 150 Minuten wird dann das komplexierte  $\text{Ru}^{2+}$  reduziert. Durch Vergleich des gesamten Wasserstoffverbrauchs in der ersten und zweiten Reduktion lässt sich das Verhältnis der beiden Oxidationsstufen des Rutheniums errechnen. Der Verbrauch an Wasserstoff ist in der zweiten Reduktion um 4 Mol-% höher, d.h. nur 10 % des Rutheniums liegen als komplexiertes  $\text{Ru}^{2+}$  vor. Für die Beladung von  $\text{C}_8\text{RuPcMCM-41b}$  an  $\text{RuPc}$  ergeben diese Werte einen Betrag von 0,6 Gew.-%.

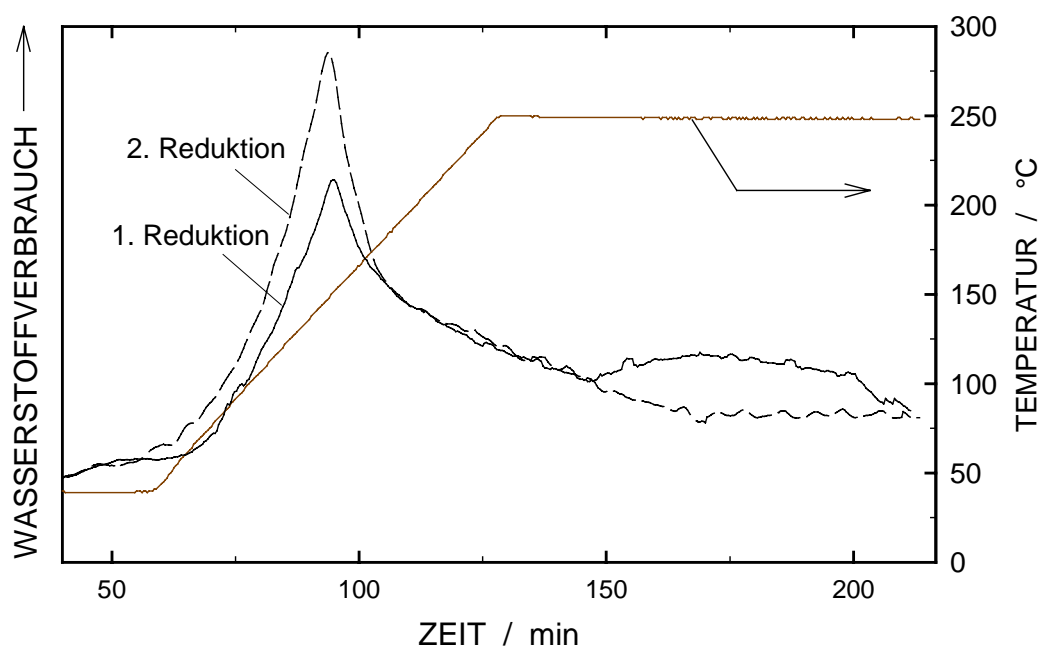


Abbildung 45: Verlauf der temperaturprogrammierten Reduktion von  $\text{C}_8\text{RuPC-MCM-41b}$  mit Wasserstoff. Zwischen der 1. und 2. Reduktion wurde die Probe bei 300 °C mit Sauerstoff oxidiert.

Der Gesamtgehalt an Ruthenium wurde zudem mittels ICP-AES ermittelt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von  $n_{\text{Ru}}/n_{\text{RuPc}} = 10$  ergibt sich auch hier eine Beladung des  $\text{C}_8\text{RuPcMCM-41b}$  an  $\text{RuPc}$  von 0,6 Gew.-%.

#### 6.4.3.3 Immobilisierung durch Anbinden der Komplexe an die Porenwände über Brückenmoleküle

In MCM-41 mit Porendurchmessern von ca. 2,5 nm lassen sich organische Komplexe durch eine Verbindung über Brückenmoleküle an den Wänden im-

mobilisieren. Da RuPc in den Liganden keine funktionelle Gruppe besitzt, die zur Verankerung genutzt werden könnte, muß es über das Zentralion an die Porenwände von MCM-41 gebunden werden. Das Brückenmolekül muß selektiv mit der Wand und dem RuPc reagieren. Für die Reaktion mit dem Ruthenium kommen Aminogruppen in Frage und für die Reaktion mit den MCM-41-Wänden Ethoxysilangruppen. In der vorliegenden Arbeit wurde 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) als Brückenmolekül verwendet, da es beide erforderlichen reaktiven Gruppen enthält. Es wurde zunächst in unterschiedlichen Konzentrationen in Chloroform mit C<sub>14</sub>-MCM-41 umgesetzt. Die erhaltenen Feststoffe (APMCM-41) wurden auf ihre Porosität mittels N<sub>2</sub>-Adsorption untersucht. Abbildung 46 zeigt die Adsorptionsisothermen von C<sub>14</sub>MCM-41, welches mit unterschiedlichen Mengen an APTES umgesetzt wurde.

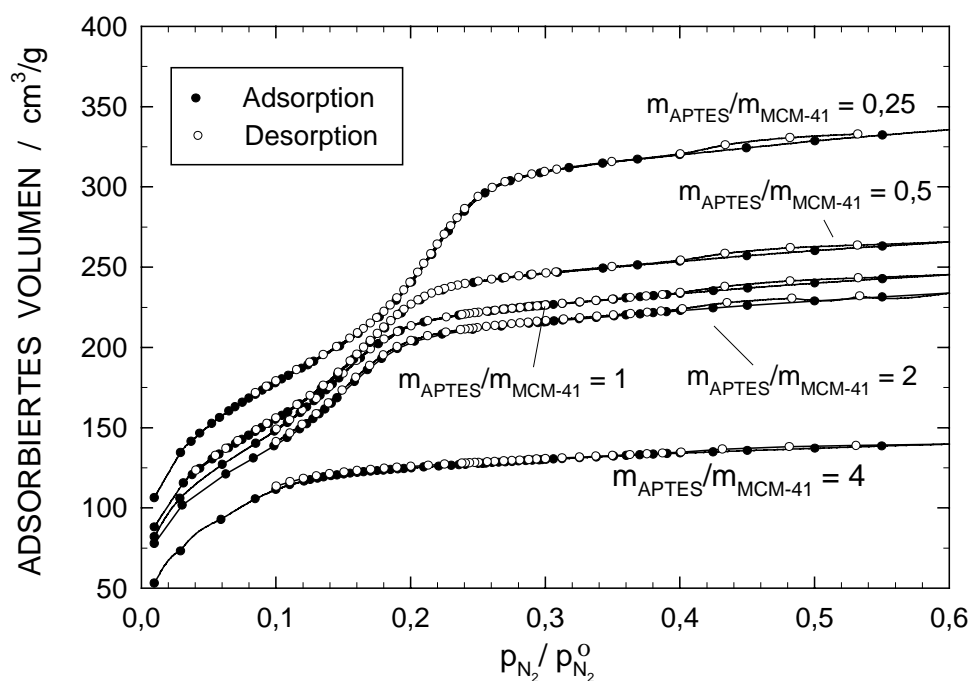


Abbildung 46: Stickstoffadsorptionsisothermen von MCM-41-Materialien (APMCM-41), welche mit unterschiedlichen Mengen an APTES behandelt wurden.

Mit sinkender Menge an APTES in der Lösung resultieren Materialien mit sinkendem APTES-Gehalt. Nur bei sehr hohen APTES-Mengen in Lösung resultiert ein Material, dessen Poren gefüllt sind mit adsorbiertem APTES und das somit kein weiteres APTES mehr aufnehmen kann. Die unterste Isotherme in

Abbildung 46 zeigt ein solches Material. Eine Porenkondensation tritt offenbar nicht mehr auf. Bei Verwendung von kleineren Mengen APTES resultieren Materialien, deren Wände vollständig ausgekleidet sind. Ihre Adsorptionsisothermen unterscheiden sich kaum voneinander ( $m_{\text{APTES}}/m_{\text{MCM-41}} = 2, 1$  und  $0,5$ ). Die unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten sind auf adsorbierte APTES-Moleküle zurückzuführen. Beim Unterschreiten einer bestimmten Menge von APTES ( $m_{\text{APTES}}/m_{\text{MCM-41}} = 0,25$ ) steigt das Volumen an adsorbiertem  $\text{N}_2$  sprunghaft an. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, daß die zur Verfügung stehende Menge an APTES nicht ausreicht, um sämtliche Silanolgruppen abzusättigen. Da möglichst viele Aminogruppen in MCM-41 zur Immobilisierung von RuPc zur Verfügung stehen sollten, wurde nur APMCM-41 weiterverarbeitet, welches die größte Menge an Aminogruppen enthielt, jedoch die kleinste Menge an adsorbiertem APTES ( $m_{\text{MCM-41}}/m_{\text{APTES}} = 0,5$ ). Das adsorbierte APTES wurde durch Extraktion mit Ethanol entfernt. Gleichzeitig konnte auf diese Weise sichergestellt werden, daß die Brückenmoleküle nicht reversibel an die Wände des MCM-41 gebunden waren. In der Tat wurde durch die Extraktion

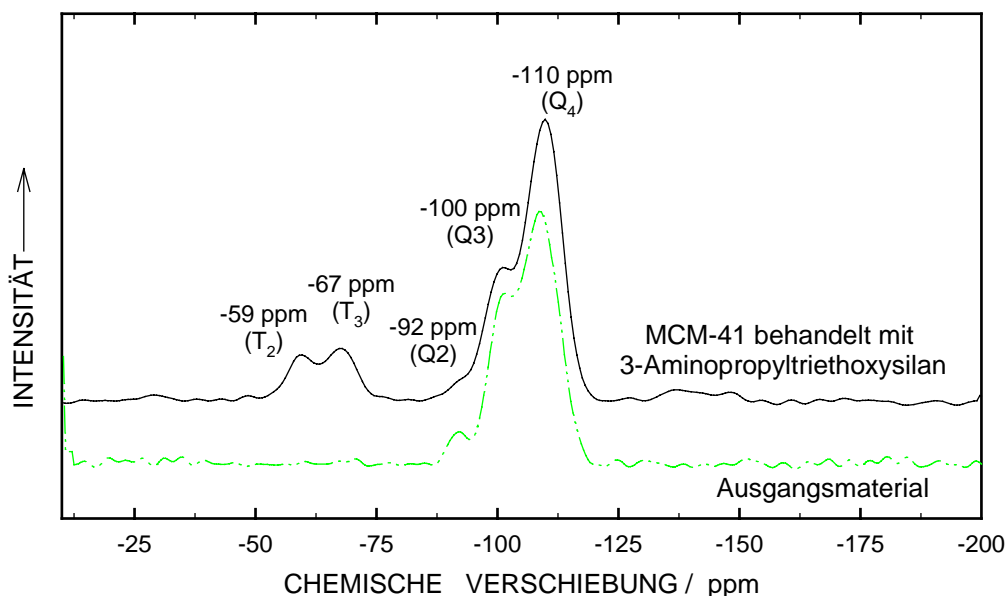


Abbildung 47:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von APMCM-41 und von vergleichbarem reinem MCM-41.

nur ein kleiner Teil des APTES wieder entfernt. Daß das APTES tatsächlich mit den Silanolgruppen reagierte, läßt sich mit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie nachweisen. Abbildung 47 zeigt die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektren von APMCM-41

nach der Extraktion mit Ethanol und des Ausgangsmaterials  $C_{14}$ -MCM-41, welches zuvor in der gleichen Weise mit den reinen Lösungsmitteln behandelt wurde, wie das APMCM-41 in der Immobilisierung und der anschließenden Extraktion.

Am augenscheinlichsten ist die Veränderung des Spektrums im Bereich von -60 ppm. Zwei neue Linien sind im Spektrum von APMCM-41 zu sehen. Sie werden den Siliciumspecies zugeordnet, welche die Aminopropylgruppe tragen, d. h. APTES, welches mit drei ( $T_3$ ) bzw. mit zwei ( $T_2$ ) Silanolgruppen reagiert hat und entsprechend keine ( $T_3$ ) bzw. noch eine ( $T_2$ ) Ethoxygruppe besitzt. Eine Simulation der Kurven zeigt, daß das Verhältnis von  $T_2/T_3$  ungefähr 1/1 ist. Zudem ist die Abnahme an Silanolgruppen direkt an den Linien der  $Q_2$ -,  $Q_3$ - und  $Q_4$ -Species erkennbar: Der Anteil der  $Q_2$  und  $Q_3$ -Species hat abgenommen, da sie durch Reaktion mit APTES zu  $Q_4$ -Species werden. Das Verhältnis von  $(Q_2+Q_3)/Q_4$  in APMCM-41 ist deshalb kleiner als im Ausgangsmaterial.

Die Immobilisierung von RuPc in APMCM-41 wurde mit einer Lösung von

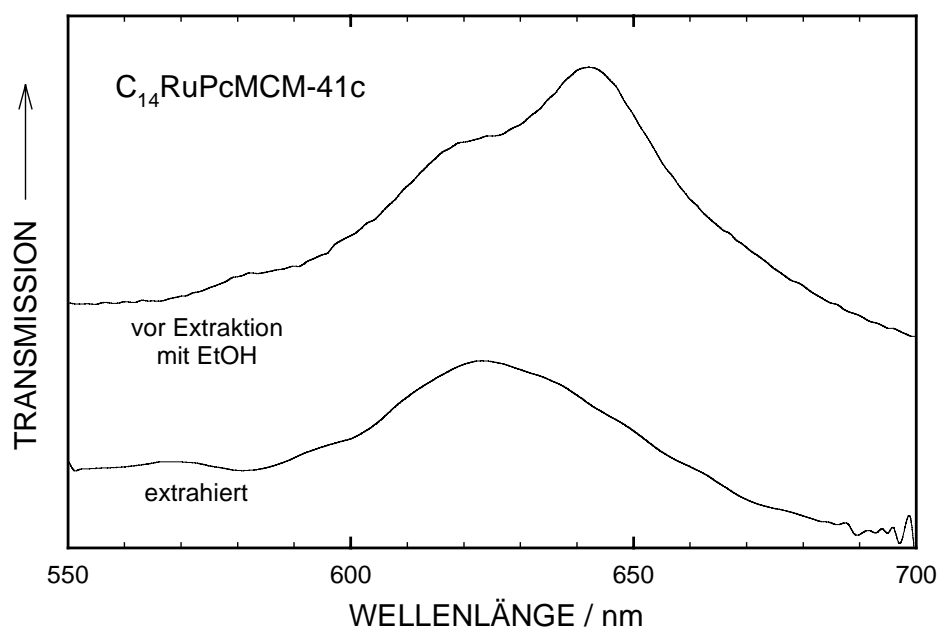


Abbildung 48: UV/Vis-Spektren von  $C_{14}$ RuPcMCM-41c (hergestellt durch Anbinden von RuPc an die Porenwände von MCM-41), vor und nach der abschließenden Extraktion mit Ethanol.

RuPc in Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nur die Ruthenium enthaltenden Komplexe, nicht aber der metallfreie Ligand können an die Aminogruppen

pen von APMCM-41 gebunden werden. Daher konnte auch ein Gemisch aus RuPc und dem metallfreien Liganden eingesetzt werden. Die langwierige Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte also unterbleiben. Abbildung 48 zeigt die UV/Vis-Spektren der so erhaltenen Materialien ( $C_{14}RuPcMCM-41c$ ). Beide Moleküle (Ligand und Komplex) wurden zunächst in APMCM-41 eingebaut, wie das UV/Vis-Spektrum der Probe im oberen Spektrum in Abbildung 48 zeigt (Banden bei 616 nm und 647 nm). Das  $F_{16}Pc$  ist aber nur adsorbiert und kann durch Extraktion mit Ethanol wieder entfernt werden. Das untere Spektrum in Abbildung 48 gehört zur extrahierten Probe und weist nur eine Absorptionsbande bei 624 nm auf, welche charakteristisch für das immobilisierte RuPc ist. Auch hier ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 616 nm (Bande des freien RuPc) nach 624 nm vorhanden. Das Molekül ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht verformt, da es in die Poren des Wirtsmaterials in seiner vollen Größe hineinpaßt. Die Verschiebung ist möglicherweise auf die zusätzliche Bindung des Rutheniums zurückzuführen. Auch RuPc als Feststoff (UV/Vis in Reflexion, gemessen an einer Mischung mit MCM-41) zeigt eine

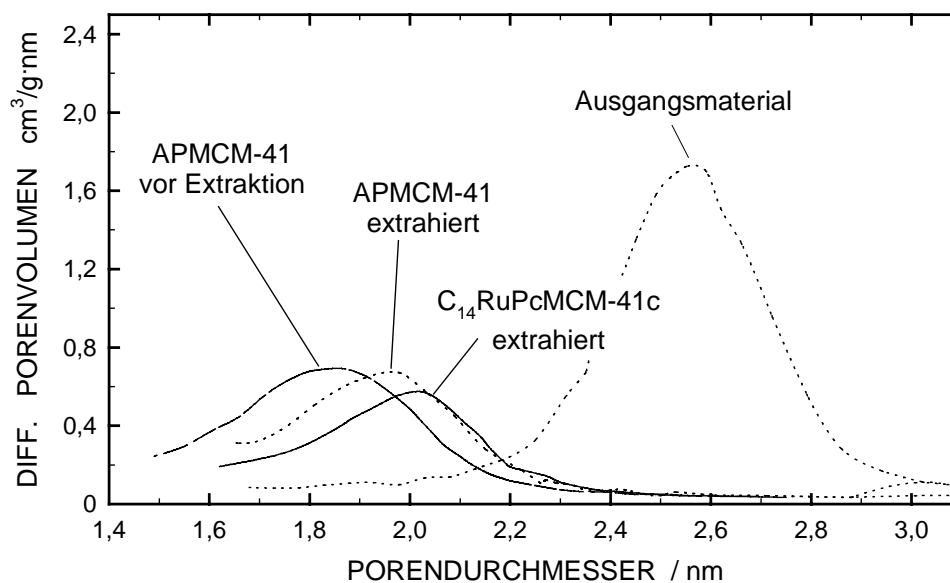


Abbildung 49: Porenradienverteilungen des Ausgangsproduktes und von Materialien die als Zwischenstufen (APMCM-41) und als Endprodukt ( $C_{14}RuPcMCM-41c$ ) während der Immobilisierung durch Anbinden von RuPc an die Porenwände von MCM-41 entstehen.

Absorptionsbande bei 624 nm. Im Feststoff sind die Komplexe direkt über das Ruthenium miteinander verbunden, es bilden sich Stapel von RuPc-Molekülen, in denen diese parallel angeordnet sind. Eine ähnliche Anordnung in  $C_{14}RuPcMCM-41$  ist jedoch auszuschließen, da sie durch die Extraktion aufgelöst werden würde.

Die Immobilisierung läßt sich auch mittels Stickstoffadsorption verfolgen. Abbildung 49 zeigt die Porenradien der Materialien nach den einzelnen Schritten der Immobilisierung. Zunächst wird der Porendurchmesser des Ausgangsmaterials durch die APTES-Behandlung von 2,6 nm auf 1,9 nm reduziert. Die Wände des MCM-41 sind jetzt ausgekleidet mit Aminopropylgruppen und adsorbiertem APTES. Durch die Extraktion wird das adsorbierte APTES entfernt, der Porendurchmesser steigt wieder auf 2,0 nm. Dieser Durchmesser erlaubt eine relativ schnelle Diffusion der RuPc-Moleküle durch die Poren. Das fertige Produkt  $C_{14}RuPcMCM-41c$ , ebenfalls extrahiert mit Ethanol, besitzt schließlich einen Porendurchmesser von 2,1 nm. Das Porenvolumen hingegen ist durch die immobilisierten RuPc-Moleküle kleiner geworden. Der Gehalt an RuPc in der Probe wurde durch Bestimmung des Gehalts an Ruthenium mit ICP-AES ermittelt, er lag bei 5 Gew.-%. Die Menge an adsorbiertem Stickstoff nimmt um ca. 20 % ab. Wenn sich das RuPc (5 Gew.-%) nur auf der äußeren Oberfläche befände, würde die Menge an adsorbiertem Stickstoff (in  $cm^3/g$ ) nur um ca. 5 % sinken, da nur die zusätzliche Masse des RuPC in die Berechnung des adsorbierten Volumens eingehen würde. Die signifikant geringere Menge an adsorbiertem Stickstoff ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich ein Hauptteil der organischen Moleküle in den Poren befindet. Wird  $C_{14}RuPcMCM-41c$  calciniert, resultiert ein Material mit 2,2 nm Porendurchmesser und entsprechendem, für MCM-41 mit Poren dieses Durchmessers typischen Porenvolumen. Die Abnahme des Porendurchmessers um 0,4 nm gegenüber dem Ausgangsmaterial kann der Silicatschicht zugeschrieben werden, die durch die Oxidation der APTES-Brückenmoleküle während der Calcination entsteht.

#### 6.4.4 Immobilisierung von chiralen Mangan-Salen-Komplexen des Jacobsen-Typs in MCM-41

Neben den Porphyrin-ähnlichen Systemen wurden in letzter Zeit auch Mangan-Salene als katalytisch aktive Komplexe zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersucht. Vor allem  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  zeigt hohe Umsätze bezüglich Olefinoxidationen und eine hohe Stereoselektivität aufgrund seines chirotopen Reaktionszentrums. Der einfach positiv geladene Komplex ist zu groß, um in Zeolithe eingekapselt zu werden. MCM-41 als Trägermaterial hingegen bietet neben einer großen Oberfläche auch große Poren, die den gesamten Komplex aufnehmen können. Aluminiumhaltiges Molekularsieb  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  mit Ionenaustauschfähigkeit kann  $\text{MnSalen}^{*+}$  gegen seine Kationen, hauptsächlich Protonen, eintauschen.  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  ist jedoch in wäßrigen Systemen nicht löslich, so daß ein geeignetes organisches Lösungsmittel eingesetzt werden muß. Aceton und Ethanol führten auch bei hohen Temperaturen ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht zum gewünschten Ionenaustausch. Es wurde nur eine geringe Menge an Komplexen adsorbiert,

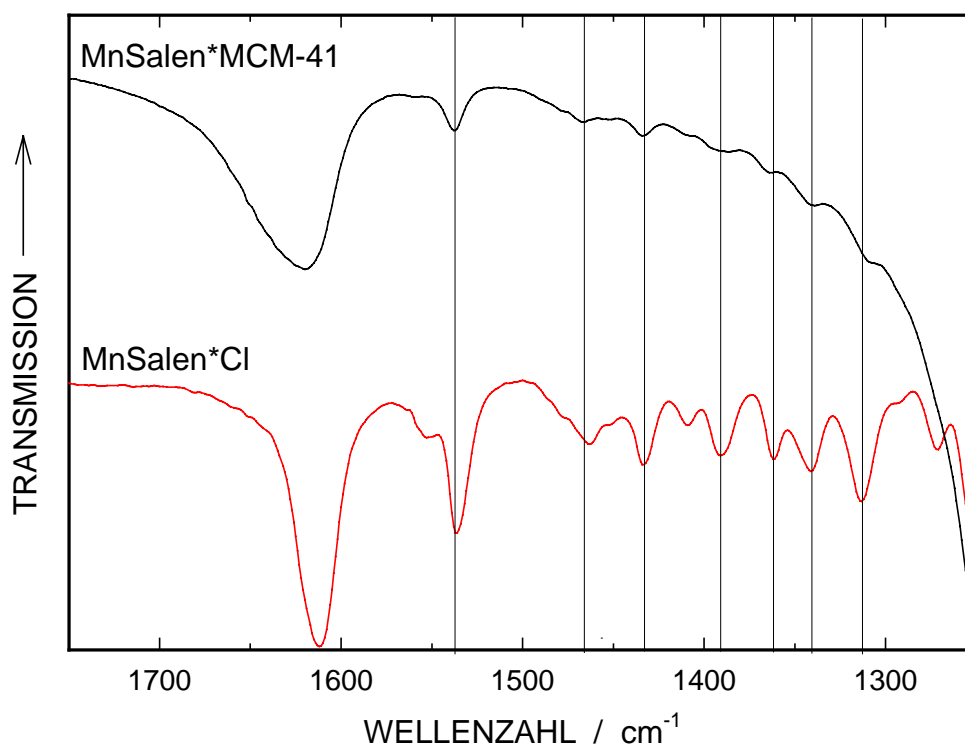
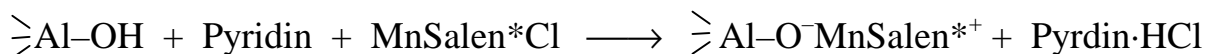


Abbildung 50: FTIR-Spektrum von  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  und  $\text{MnSalen}^*\text{MCM-41}$ , welches durch Ionenaustausch von aluminiumhaltigen MCM-41 mit  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  hergestellt wurde.



und die Komplexe konnten mit Aceton schnell wieder extrahiert werden, was einem Ausbluten in den Oxidationsreaktionen gleichkommt. Mit stark polarem und basischem Pyridin sollte es jedoch möglich sein, das  $\text{MnSalen}^{*+}$  ionisch an die Wände des AlMCM-41 zu binden:



Der nach dem Ionenaustausch für 12 h bei 100 °C vorliegende braune Feststoff ( $\text{MnSalen}^*\text{MCM-41}$ ) wurde mit Aceton extrahiert, um überschüssiges  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  und restliches Pyridin zu entfernen. Nach einer Überprüfung des Trägermaterials mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (keine Veränderungen in Bezug auf die Lage der Reflexe) wurde mittels FTIR-Spektroskopie überprüft (vgl. Abbildung 50), ob tatsächlich  $\text{MnSalen}^*$ -Species in den Poren vorhanden sind. Im Fingerprint-Bereich des Spektrums von  $\text{MnSalen}^*\text{MCM-41}$  zwischen 1300 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  sind eindeutig die Banden zu sehen, die auch bei  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  vorhanden sind (Zuordnung siehe Anhang). Die Absorptionsbanden liegen bis

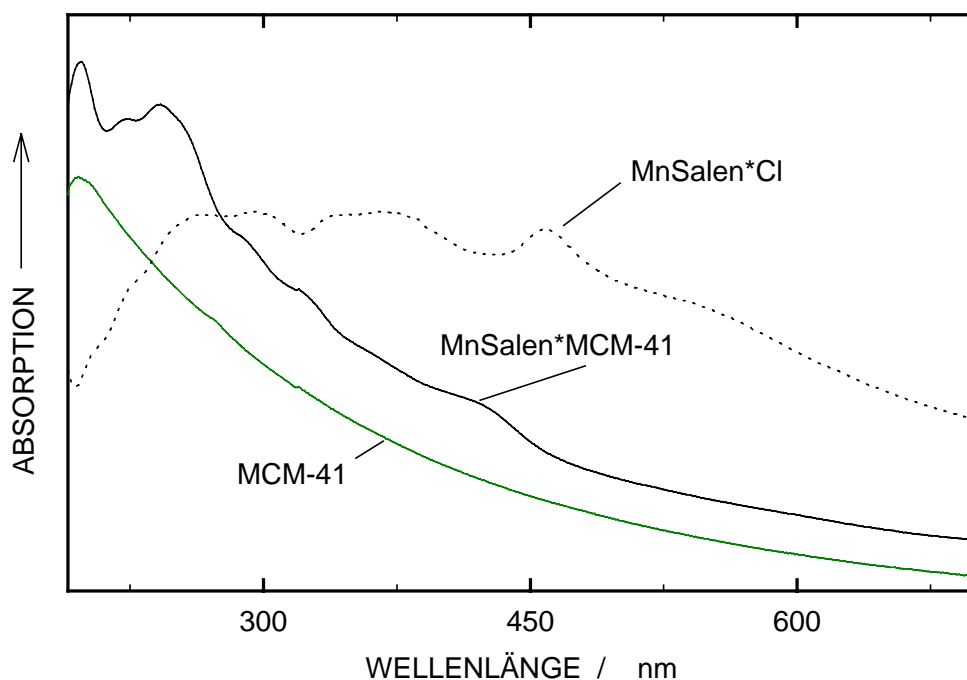


Abbildung 51: UV/Vis-Spektrum von  $\text{MnSalen}^*\text{MCM-41}$ , welches durch Ionenaustausch von  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ) mit  $\text{MnSalen}^*\text{Cl}$  hergestellt wurde.

auf eine bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  bei identischen Wellenzahlen. Die Bande bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  läßt sich den beiden C-N-Bindungen zuordnen, deren N-Atome mit dem Zentralion verbunden sind. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wird wahrscheinlich durch die Änderung der elektronischen Umgebung des Mangans verursacht. In MCM-41 ist es an ein Sauerstoffanion gebunden, während es im freien Salenkomplex mit einem Chloridanion verbunden ist. Das UV/Vis-Spektrum von MnSalen\*MCM-41 ist in Abbildung 51 gezeigt. Die Spektren wurden mit einer Suspension der Proben in Wasser gemessen. Im Spektrum von MnSalen\*MCM-41 ist eine Absorptionsbande bei  $420\text{ nm}$  zu sehen. Diese Bande ist ebenfalls in einem Spektrum von in Aceton gelöstem, d.h. monomerem MnSalen\*Cl vorhanden und deutet auf eine monomolekulare Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche des MCM-41-Trägermaterials hin. Weiterhin wurde MnSalen\*MCM-41 einer chemischen Analyse unterzogen. In einem Aufschluß der Probe in konzentrierter Schwefelsäure war kein Chlorid nachweisbar. Die mittels FTIR und UV-VIS nachgewiesenen MnSalen\*<sup>+</sup>-Ionen müssen also tatsächlich mit Gerüstladungen assoziiert sein, da im gesamten System keine anderen negativ geladenen Ionen vorhanden sind, die immobilisierte

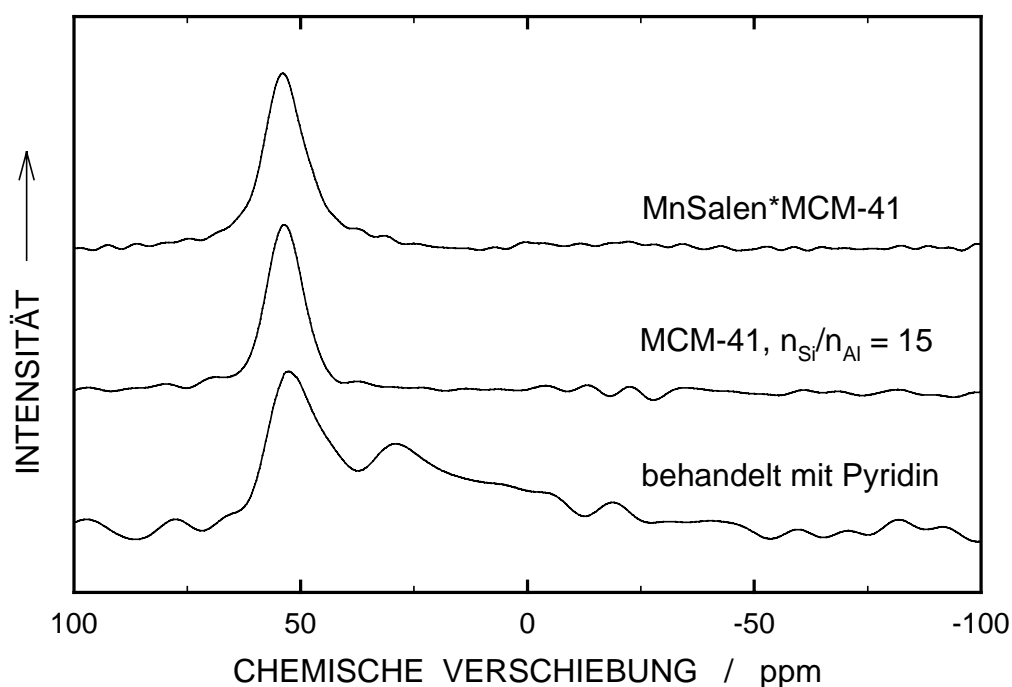


Abbildung 52:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von MnSalen\*MCM-41, welches durch Ionenaustausch von  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ) mit MnSalen\*Cl hergestellt wurde.

Species bilden könnten.

Über den Mangan Gehalt wurde der Gehalt an organischen Komplexen ermittelt. Hieraus ergab sich ein Anteil von MnSalen\*<sup>+</sup> im Wirtsmaterial von ca. 5 Gew.-%. Eine thermische Analyse bestätigte diesen Wert. Der Aluminiumgehalt ist unverändert wie im Ausgangsmaterial ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$ ). Eine Untersuchung der Aluminiumumgebung mittels <sup>27</sup>Al-MAS-NMR zeigt jedoch unerwartete Ergebnisse: In Abbildung 52 sind die Spektren von MnSalen\*MCM-41, C<sub>16</sub>MCM-41 und von C<sub>16</sub>MCM-41, welches nur mit Pyridin behandelt wurde, dargestellt. Im Gegensatz zur nur mit Pyridin aber ansonsten gleich behandelten Probe ist bei MnSalen\*MCM-41 keine Veränderung des Spektrums gegenüber dem Ausgangsmaterial C<sub>16</sub>MCM-41 zu sehen. Das Aluminium befindet sich ausschließlich in tetraedrischer Koordination. Anscheinend werden die deprotonierten brønstedsauren Zentren, gebildet von tetraedrisch koordiniertem Aluminium und Pyridin, durch die MnSalen\*-Komplexe gegen einem Angriff des Pyridins geschützt. Eine Extraktion des MnSalen\*MCM-41 mit einer wässrigen Lösung von 0,1 mol HCl bei Raumtemperatur führt zu einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  Verhältnis von 50.

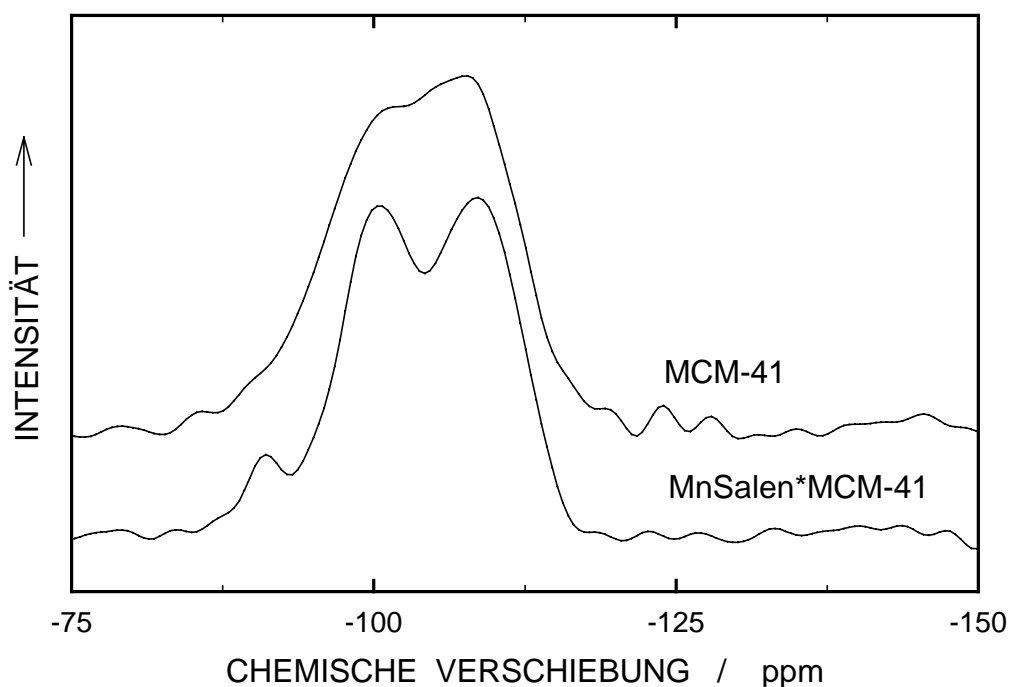


Abbildung 53: <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren von MnSalen\*MCM-41, welches durch Ionenaustausch von C<sub>16</sub>MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ) mit MnSalen\*Cl hergestellt wurde.

Im Gegensatz hierzu führt dieselbe Extraktion von AlMCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15$ ) zu nahezu vollständig dealuminiertem Material. Auch hier ist also ein Schutz des Aluminiums im MnSalen\*MCM-41 deutlich zu erkennen.

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von MnSalen\*MCM-41 in Abbildung 53 ist dem  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von Material, das mit Pyridin bei erhöhter Temperatur behandelt wurde (vgl. Abbildung 36) sehr ähnlich. Auch hier findet vermutlich die "Entspannung" des Gerüsts bzw. der ursprünglich gespannten Bindungen statt.

In Abbildung 54 sind die entsprechenden Porenradienverteilungen gezeigt. Auch bei MnSalen\*MCM-41 ist der für die Pyridinbehandlung typische kleinere Porendurchmesser zu sehen. Der Porenradius wird durch den Ionenaustausch mit MnSalen\* $^{+}$  kaum beeinflusst. Ähnlich wie bei der Adsorption der Cu- und Fe-Phthalocyanine in MCM-41 ist das Porenvolumen wieder deutlich kleiner, die Salen-Komplexe sind daher wahrscheinlich größtenteils in die Poren des Materials eingebaut.

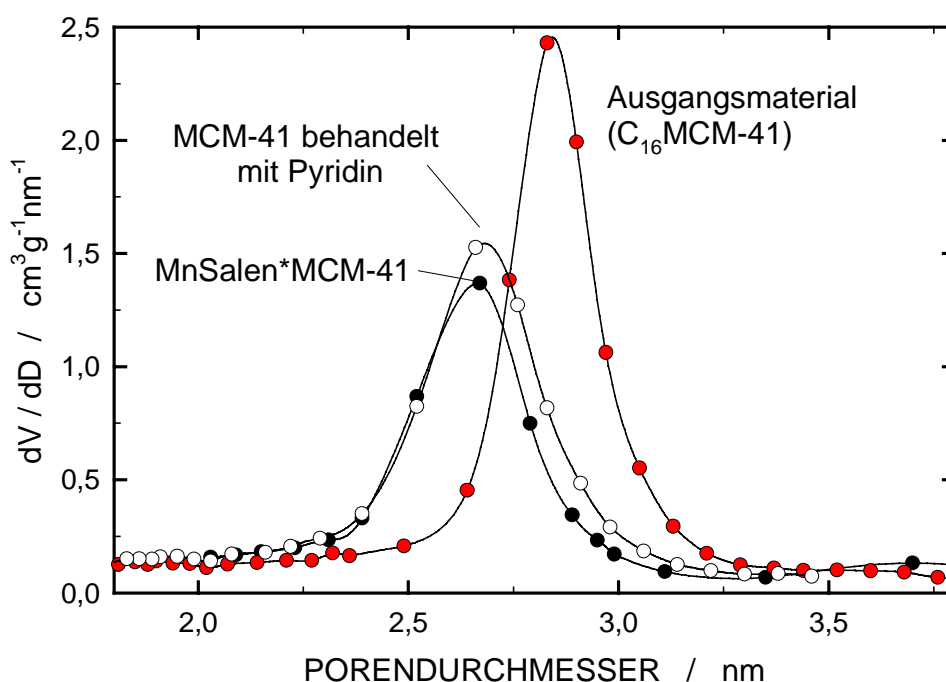


Abbildung 54: Porenradienverteilungen von  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ), mit Pyridin behandeltem  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  und von MnSalen\*MCM-41, hergestellt durch Ionenaustausch von  $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ) mit MnSalen\*Cl.



## 6.5 Katalytische Testreaktionen an den immobilisierten Komplexen

### 6.5.1 Oxidation von n-Hexan

Die Oxidation von n-Hexan wurde in allen Fällen mit tBOOH als Oxidationsmittel und mit Aceton als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Grund für die Auswahl der n-Hexan-Oxidation als Testreaktion war, daß diese Reaktion in der Literatur bislang relativ häufig zur Charakterisierung von immobilisierten FePc-, RuPc- und Metall-Salen-Komplexen eingesetzt wurde.

#### 6.5.1.1 Phthalocyaninato-Eisen(II)

Bei den Untersuchungen zur katalytischen n-Hexan-Oxidation wurde freies FePc in der homogenen Reaktion innerhalb von Minuten und immobilisiert in MCM-41 als Trägermaterial (FePcMCM-41) innerhalb von zwei Stunden vollständig oxidativ zersetzt. Abbildung 55 zeigt die Verteilung der Oxidationsprodukte aus n-Hexan, die im Verlauf der Reaktion an den beiden Katalysatorsystemen entstanden.

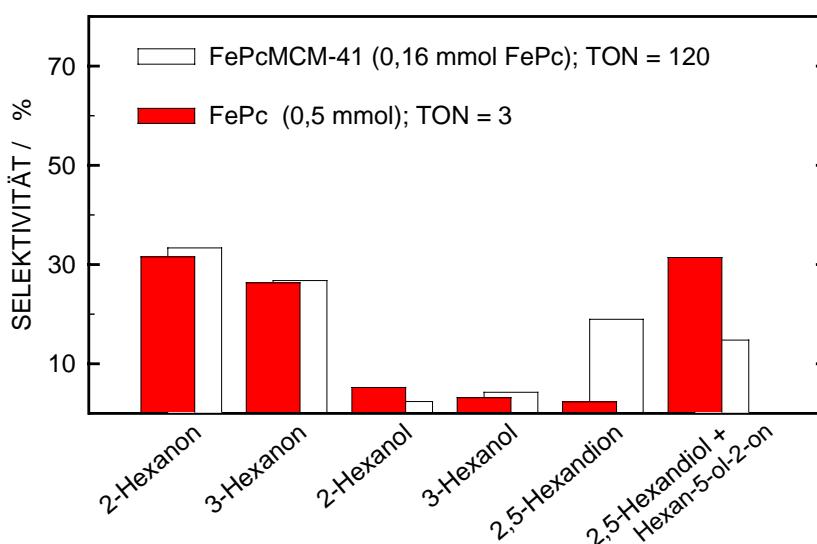


Abbildung 55: Produktverteilung bei der Oxidation von n-Hexan an freiem FePc (nach 5 Minuten) und an FePcMCM-41 (nach 2 Stunden), das durch Adsorption von FePc aus einer Lösung in Pyridin hergestellt wurde.

In beiden Fällen, der homogen und der heterogen geführten Reaktion, sind die Produktverteilungen bezüglich der Hexanole und der Hexanone fast identisch. Die Selektivitäten zu 2,5-Hexandion und weiteren Oxidationsprodukten unterscheiden sich jedoch voneinander. Bei letzteren handelt sich um zwei Produkte mit sehr hoher Retentionszeit, die wahrscheinlich Zwischenprodukte der Reaktion zum 2,5-Hexandion darstellen, also 2,5-Hexandiol und Hexan-5-ol-2-on. Die Zwischenprodukte werden im Falle der heterogenen Reaktionsführung auf dem Katalysator adsorbiert, ihre Verweildauer an den aktiven Zentren nimmt also zu. Der größere Teil der Zwischenprodukte wird daher zum 2,5-Hexandion oxidiert, bevor er den Katalysator verlassen kann.

Der Umsatz von n-Hexan, ausgedrückt durch die "Turnover Number" (TON), ist am immobilisierten FePc um eine Größenordnung höher als am freien Komplex. Das Wirtsmaterial MCM-41 schützt augenscheinlich die Gastmoleküle (FePc) ähnlich wie bei Enzymen der Proteinhülle, jedoch kann im vorliegenden Fall die Zersetzung offensichtlich nur verlangsamt und nicht vollständig unterbunden werden.

### 6.5.1.2 Perfluorphthalocyaninato-Ruthenium(II)

Die Zersetzung von FePc (sowohl in freier als auch in immobilisierter Form) ist auf dessen abstrahierbare Wasserstoffatome zurückzuführen. Ein Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluor führt zu stabileren Katalysatoren. Eisen als Zentralion kann zudem durch Ruthenium ersetzt werden, da dessen katalytische Aktivität mit der von Eisen vergleichbar sein sollte. Da Ruthenium aber eine höhere Neigung zur Komplexbildung zeigt als Eisen, sind die Ausbeuten der Darstellung von RuPc höher als bei derjenigen von Perfluorphthalocyaninato-Eisen(II). Das hergestellte RuPc wurde in MCM-41 mit einem Porendurchmesser von ca. 1,5 nm mittels der Synthesemethode immobilisiert ( $C_{10}RuPcMCM-41a$ ) und in Oxidationsreaktionen (bei Raumtemperatur und mit Aceton als Lösungsmittel) als Katalysator eingesetzt. Abbildung 56 zeigt den zeitlichen Verlauf der Oxidation von n-Hexan mit tBOOH als Oxidationsmittel und mit  $C_{10}RuPcMCM-41a$  als Katalysator. Es bilden sich vergleichbare Mengen an 2-Hexanon und 3-Hexanon. Dagegen wird bei den Alkoholen deutlich mehr

3-Hexanol als 2-Hexanol gebildet. Die beobachtete höhere Ausbeute an 3-Hexanol wird auch in der Literatur [111] beschrieben. Die Oxidation von n-Hexan beruht auf der Abstraktion eines H-Atoms, da eine Oxidation durch Elektronenübergang bei C-H-Bindungen nicht möglich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit abhängig von der Dissoziationsenergie der C-H-Bindung. Die um ca. 10 kJ/mol höhere Dissoziationsenergie der primären C-H-Bindungen gegenüber den sekundären C-H-Bindungen ist wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß am C-Atom in 1-Position unter den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen keine Oxidation beobachtet wird.

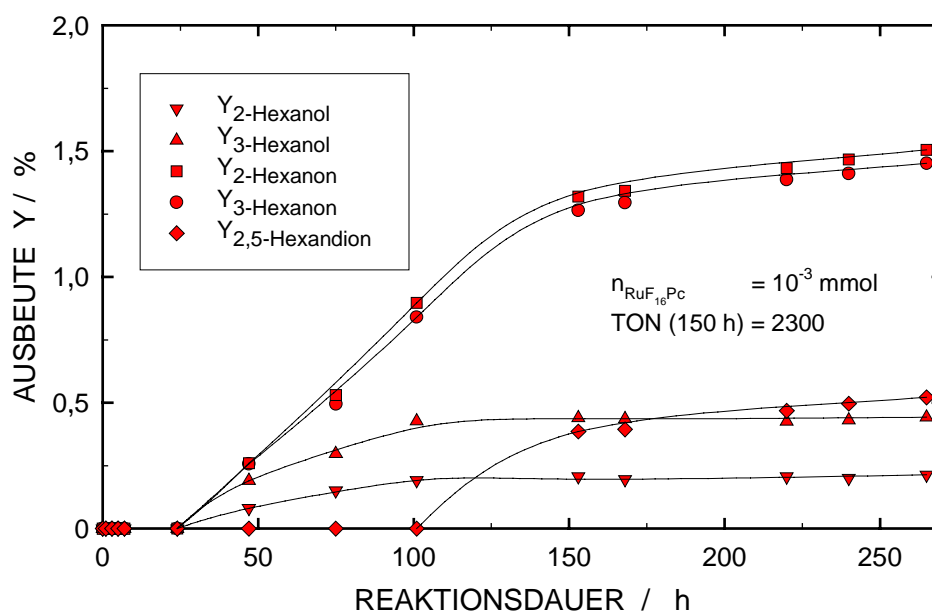


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von n-Hexan mit tBOOH an RuPcMCM-41, welches mittels der Synthesemethode hergestellt wurde (C<sub>10</sub>RuPcMCM-41a).

Der Unterschied der Bildungsenthalpien für Oxidationen in 2- (C<sub>2</sub>-Produkt) und 3-Position (C<sub>3</sub>-Produkt) ist sehr gering und deshalb wahrscheinlich nicht verantwortlich für die unterschiedlichen Produktverteilungen bei den Alkoholen. Das Verhältnis der C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Produkt-Selektivitäten ist vielmehr abhängig von der Art des Katalysators. Sterische Beeinträchtigungen sollten das C<sub>2</sub>-Produkt begünstigen. In mit Ruthenium-Komplexen in Lösung katalysierten Reaktionen, in welchen sterische Faktoren keine Rolle spielen sollten, wurden aber auch schon C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Selektivitäten von weit über 1 gefunden [124]. Eine Interpretation



der C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>- Selektivitäten ist deswegen sehr schwierig. Die Weiterreaktion zu den Ketonen ist schnell, da die Abstraktion des  $\alpha$ -H-Atoms der Hydroxylgruppen energetisch begünstigt ist. Ein Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten von 2- bzw. 3-Hexanol zu den entsprechenden Ketonen ist nicht anzunehmen. Die Oxidation der Ketone hingegen ist wiederum abhängig von der Dissoziationsenergie der verbliebenen H-Atome und der Elektronendichte an den C-Atomen, da der Angriff der katalytisch aktiven Oxospezies des RuPc nach einem elektrophilen Mechanismus stattfindet. Das 2-Hexanon sollte deshalb bevorzugt oxidiert werden, da es eine sekundäre C-H-Bindung in  $\gamma$ -Position zur Carbonylgruppe besitzt, die leichter oxidierbar ist als alle anderen C-H-Bindungen. Die experimentell gefundenen Ausbeuten an den C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Ketonen sind jedoch nahezu identisch, daher kann davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall die Ketone nicht weiteroxidiert werden. Die unterschiedlichen Ausbeuten an 2- und 3-Hexanol erklären sich aus ihrem unterschiedlichen Verhalten in der Oxidation an einem weiteren C-Atom. Da in diesem Fall das  $\alpha$ -H-Atom nicht oxidiert wird, ist wiederum die sekundäre C-H-Bindung in  $\gamma$ -Stellung zur C-OH-Bindung die günstigste Position für eine weitere Oxidation. Die konstante Ausbeute an Alkoholen nach einer Reaktionszeit von 100 h bei weiter ansteigenden Ausbeuten von Hexanon und Hexandion ist ein Indiz dafür, daß die Alkohole Zwischenprodukte sind. Zu 2,5-Hexandion wird jedoch überwiegend das 2-Hexanol weiteroxidiert. Dessen Ausbeute ist deswegen geringer und es resultiert ein C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Produktverhältnis von ca. 0,5.

Die Produkte können erst mit einer Zeitverzögerung von 24 h nach Beginn des Experiments detektiert werden, 2,5-Hexandion tritt gar erst nach 100 h auf. Diese Verzögerung kann nur durch eine starke Adsorption der Produkte im Wirtsmaterial erklärt werden, da im Fall der homogenen Reaktion kein verzögertes Auftreten der Produkte zu beobachten ist. Die Adsorptionskapazität von MCM-41 für die Alkohole und die Ketone ist offenbar nach ca. 24 h erreicht; die dann im Produkt auftretenden Species liegen entsprechend ihrem Adsorptionsgleichgewicht vor. Nach ca. 150 h Reaktionsdauer wird die Zunahme der Ausbeuten an Ketonen signifikant kleiner. Konkurrierend zu 2- und 3-Hexanon wird während der Reaktion auch 2,5-Hexandion adsorbiert, dessen Adsorptionskapazität

im Trägermaterial erst nach ca. 100 h Reaktionsdauer erreicht wird. Durch die zwei Carbonylgruppen ist das 2,5-Hexandion so stark an die Oberfläche des Trägermaterials gebunden, daß es nur schwer in Lösung gelangt. Die Diffusion der Edukte und Produkte in den Poren des Molekularsiebs wird nun stark behindert und die Reaktion dadurch stark verlangsamt. Auch eine starke Verringerung der Konzentration der Edukte könnte Ursache der Verlangsamung der Reaktion sein. Dies ist jedoch nicht der Fall: Sowohl n-Hexan als auch das Oxidationsmittel sind nach 150 h noch in ausreichender Menge vorhanden (es steht noch über die Hälfte des ursprünglich eingesetzten Oxidationsmittels zur Verfügung), um den Fortschritt der Reaktion in vollem Umfang zu ermöglichen.

In der homogen katalysierten Reaktion ist nach 50 h keine weitere Zunahme des Umsatzes mehr zu beobachten, der Gesamtumsatz bleibt auf niedrigem Niveau. Die im homogenen Fall auftretende Desaktivierung des RuPc (vgl. Kap. 4.3) kann also durch Immobilisierung verhindert werden. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der homogen (RuPc) und der heterogen (RuPcMCM-41a) katalysierten Oxidation von n-Hexan mit tBOOH einander gegenübergestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Oxidation von n-Hexan an gelöstem RuPc bzw. an RuPcMCM-41, welches mittels der Synthesemethode hergestellt wurde (RuPcMCM-41a).

|  | RuPc   | RuPcMCM-41a                       |
|--|--|-----------------------------------|
| RuPc-Konzentration:                                    |  |                                   |
| $n_{\text{RuPc}}/n_{\text{Hexan}}$                     | $7,0 \cdot 10^{-5}$                          | $3,1 \cdot 10^{-5}$               |
| TOF: $(n_{\text{Hexan, umgesetzt}}/n_{\text{RuPc}})/t$ | 5/h bis 50 h,<br>Desaktivierung<br>nach 50 h | 15/h bis 150 h,<br>2/h nach 150 h |
| tBOOH-Ausnutzung für die<br>n-Hexan-Oxidation          | 25%  | 25 %                              |

Durch Extraktion des gebrauchten Feststoff-Katalysators mit Aceton kann dessen ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt werden. Eine irreversible Desakti-

vierung konnte bei Durchführung der Versuche bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Um die reversible Desaktivierung, die mutmaßlich aus der starken Adsorption der polaren Oxidations-Produkte resultiert, zu vermeiden, wurde die Reaktion versuchsweise auch bei 60 °C durchgeführt (Siedepunkt des Reaktionsgemisches). Nach kurzer Zeit verschwand dann die blaue Farbe des Katalysators, das RuPc wurde zersetzt. Am Ende der Reaktion, wenn die ehemals blaue Farbe des Katalysators verschwunden ist, ist noch ein sehr langsames Ansteigen des Umsatzes zu beobachten.

Nebenreaktionen des tBOOH sind der Hauptgrund für die geringe Selektivität bezüglich der Oxidation von n-Hexan. Vor allem die unerwünschte Dimerisierung des homolytischen Spaltproduktes tBO· zum Di-t-butylperoxid (tBOOtB) tritt auf. tBOOtB ist bei Raumtemperatur relativ stabil und führt kaum zu weiteren Nebenreaktionen. Bei Erhöhung der Temperatur wirkt es aber als Starter für Radikalreaktionen, die Konzentration an freien Radikalen steigt stark an. Dies ist wahrscheinlich der Hauptgrund, weswegen die immobilisierten RuPc-Komplexe bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C zerstört werden.

Im Falle von C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b wurde RuPc mit Hilfe der Flaschenschiffmethode in die Poren von MCM-41 eingebracht. Der Komplexgehalt dieser Wirt/Gast-Verbindung liegt in der gleichen Größenordnung (0,6 Gew.-%) wie derjenige in RuPcMCM-41a (0,2 Gew.-%). Der Porendurchmesser von C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b ist um ca. 0,3 nm geringer und beträgt 1,5 nm. Abbildung 57 zeigt den zeitlichen Verlauf der Oxidation von n-Hexan an RuPcMCM-41b bei Raumtemperatur mit Aceton als Lösungsmittel. Die am Ende resultierende Produktverteilung ist sehr ähnlich, wie die bei der Oxidation von n-Hexan mit RuPcMCM-41a beobachtete. 2,5-Hexandion wird jedoch nur in sehr geringem Umfang gebildet, d. h. die Oxidation ist auf der Stufe von 2,5-Hexandiol und Hexan-5-ol-2-on stehengeblieben. Darüber hinaus ist auch kein stark verzögertes Auftreten von Reaktionsprodukten in der Lösung zu beobachten. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß sich die aktiven Zentren, d. h. die immobilisierten Komplexe vor allem an den Poreneingängen befinden. Dadurch ist die Verweildauer der Produkte in den Kanälen nur kurz, wodurch

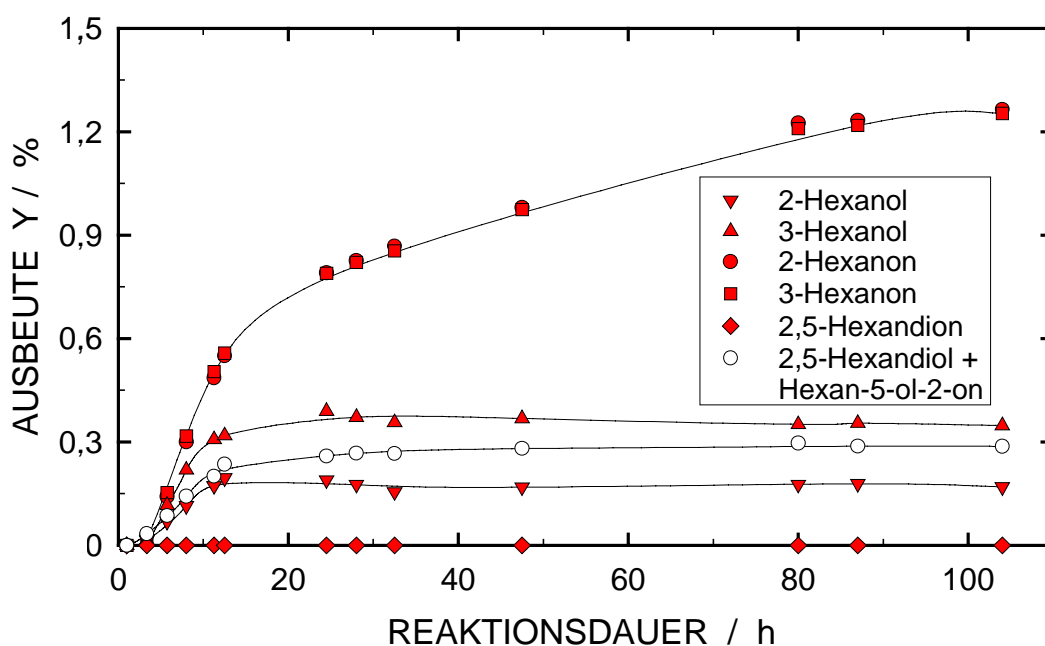


Abbildung 57: Oxidation von n-Hexan an  $C_8RuPcMCM-41b$ .

2,5-Hexandiol bzw. Hexan-5-ol-2on nicht bis zum Endprodukt 2,5-Hexandion oxidiert werden, weil die Zwischenprodukte wieder relativ schnell aus den Poren heraus in die Lösung diffundieren. Nach 20 h Reaktionszeit ist kein weiterer Anstieg in der Ausbeute der höher oxidierten Produkte zu erkennen, obwohl die Konzentrationen von 2- und 3-Hexanon im Produktgemisch zunehmen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 h tritt eine Verlangsamung der Reaktion auf. Wahrscheinlich verstopfen die stark polaren Produkte 2,5-Hexandiol bzw. Hexan-5-ol-2on die Poreneingänge zumindest teilweise und die Edukte bzw. Produkte der Reaktion erreichen die katalytisch aktiven Zentren nur langsam. Die verbleibende Aktivität nach 20 h ist etwas größer als mit  $RuPcMCM-41a$  nach 150h. Die Poren des Katalysators sind zwar kleiner, die katalytisch aktiven Zentren liegen aber wahrscheinlich nur in der Nähe der Poreneingänge. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist deswegen etwas größer, weil die Edukte und die Produkte nicht durch die langen Poren diffundieren müssen. Bei Reaktionszeiten kleiner als 20 h beträgt die TOF 45/h und geht danach auf 9/h zurück. Während des ersten Zeitabschnitts ist die Aktivität von  $RuPc$  näherungsweise vergleichbar mit derjenigen von  $FePc$  immobilisiert in  $MCM-41$  (TOF = 60/h).

### 6.5.2 Oxidation von Cyclohexan

An RuPC, das in MCM-41 nach der Synthesemethode immobilisiert wurde (C<sub>10</sub>RuPCMCM-41c), wurde auch die Oxidation von Cyclohexan mit tBOOH als Oxidationsmittel in Aceton als Lösungsmittel untersucht (vgl. Abbildung 58). Hierbei wurde gefunden, daß Cyclohexan nur an einem C-Atom oxidiert wird, obwohl dieser Reaktand, ebenso wie 2-Hexanol, auch C-Atome in  $\gamma$ -Position besitzt. Das  $\gamma$ -C-Atom in Cyclohexanol ist jedoch weniger reaktiv als in 2-Hexanol, da der induktive Effekt im Ring geringer ist als an der  $\gamma$ -Position des acyclischen 2-Hexanol. Nach der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und weiter zu Cyclohexanon treten keine weiteren Folgereaktionen auf. Das Oxidationsmittel wird zudem fast vollständig verbraucht.

Zur Überprüfung der Regenerierbarkeit wurde der Katalysator nach der ersten Reaktion abfiltriert und in der Filternutsche kurz mit kaltem Aceton gewaschen. Nach erneutem Versetzen des gewaschenen Katalysators mit frischer Reaktionslösung, konnte die ursprüngliche Aktivität beobachtet werden. Die abfiltrierte Reaktionslösung unterscheidet sich von der frischen vor allem im Gehalt an Oxidationsmittel. Die Verlangsamung der Reaktion in der ersten Reaktion, wo fast das gesamte Oxidationsmittel verbraucht wurde, erfolgte also aufgrund von Mangel an Oxidationsmittel. Im Gegensatz zur Oxidation von n-Hexan wurde der Katalysator also nicht reversibel desaktiviert. Die Produkte der Oxidation von Cyclohexan (Cyclohexanol, Cyclohexanon) sind viel weniger stark polar als die Diole/Dione, die bei der n-Hexan-Oxidation entstehen. Daher findet eine Desaktivierung durch die irreversible Adsorption von Produkten nicht statt. Die daraus resultierende höhere Aktivität des Katalysators liefert einen ca. fünffach höheren Umsatz als bei der Oxidation von n-Hexan. Nach 150 h wird eine TON von 10000 erreicht. Auch die durchschnittliche TOF nach 60 h ist ca. fünfmal so groß wie bei der Oxidation von n-Hexan und liegt bei 50/h. Danach ist der Großteil des Oxidationsmittels tBOOH verbraucht. Die Ausnutzung des Oxidationsmittels beträgt 30 %. Hauptursache für die niedrige Ausnutzung ist wahrscheinlich wiederum die Dimerisierung der aus homolytischer Spaltung entstandenen Radikale tBO· zu tBOOtB. Durch eine Optimierung der

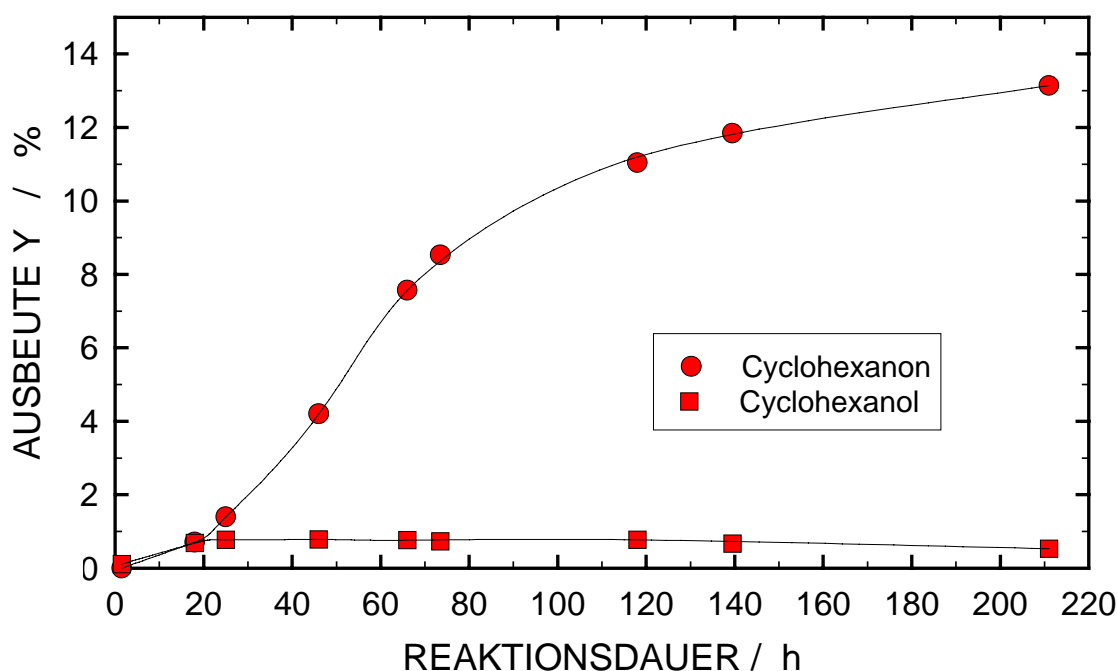


Abbildung 58: Oxidation von Cyclohexan an RuPcMCM-41a (hergestellt nach der Synthesemethode) bei 25 °C.

Reaktionsparameter (z. B. Erhöhung der Reaktionstemperatur) könnte diese Dimerisierung im Prinzip vermieden werden. Die Selektivität bezüglich des Umsatzes von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon beträgt ca. 99 %. Mittels GC konnten nur in äußerst geringem Umfang Nebenprodukte wie zum Beispiel Cyclohexylaceton identifiziert werden, die aus der Umsetzung von Cyclohexan mit dem Lösungsmittel resultierten.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C ist anfangs die Aktivität des Katalysators sehr hoch. Neben den bei 25 °C beobachteten Produkten entsteht aber zusätzlich als Hauptprodukt 1,4-Cyclohexandion (vgl. Abb. 59). Nach 50 Stunden ist der Katalysator zerstört, es bildet sich kein 1,4-Cyclohexandion mehr. Ein Hinweis für den oxidativen Abbau des Katalysators ist das graduelle Verschwinden seiner blauen Farbe im Verlauf der Reaktion.

In einem exploratorischen Test zeigte C<sub>8</sub>RuPcMCM-41b anfangs eine ähnliche Aktivität bei der Cyclohexanoxidation wie C<sub>8</sub>RuPcMCM-41a; die Oxidationsmittelausnutzung lag allerdings wie schon bei der n-Hexanoxidation am gleichen Katalysator bei sehr niedrigen Werten. Auf eine tiefergehende Untersuchung dieses Katalysators wurde deshalb verzichtet.

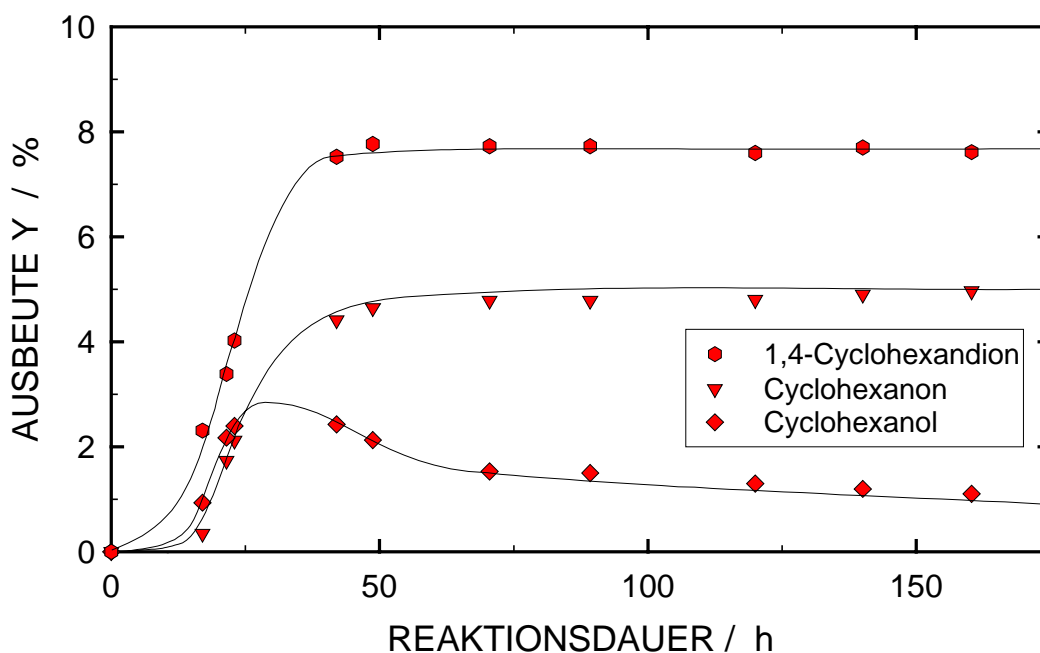


Abbildung 59: Oxidation von Cyclohexan an  $C_{10}RuPcMCM-41a$  (hergestellt nach der Synthesemethode) bei  $60\text{ }^{\circ}C$ .

Beim Einsatz von  $RuPcMCM-41$ , hergestellt durch Anbinden der Komplexe an die Porenwände ( $C_{14}RuPcMCM-41c$ ), wurde aufgrund des höheren  $RuPc$ -Gehalts eine größere katalytische Aktivität erwartet. Abbildung 60 zeigt den Verlauf der Oxidation bei  $25\text{ }^{\circ}C$ . Nach 380 h (16 Tage) wurde der Versuch abgebrochen, das Oxidationsmittel war zu diesem Zeitpunkt ungefähr zur Hälfte verbraucht. Eine Katalysator-Desaktivierung konnte nicht beobachtet werden, allerdings sind die Produkt-Ausbeuten trotz des ungefähr zehnfachen Gehalts an  $RuPc$  im Katalysator im Verhältnis zur Reaktion mit  $C_{10}RuPcMCM-41a$  nur gering. Auch der um ca. 0,3 nm größere Porendurchmesser des Trägermaterials lies eine schnellere Reaktion erwarten. Nach einer Reaktionszeit von 350 h beträgt die TON mit  $C_{14}RuPcMCM-41c$  als Katalysator nur ca. 470 und ist daher wesentlich niedriger als unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit  $C_{10}RuPcMCM-41a$ . Die Reaktion scheint mit dem erstgenannten Katalysator allerdings mit der Zeit immer schneller abzulaufen, nach 150 h resultiert eine Umsatzrate von 1/h. Diese geringe Aktivität des Katalysators wirkt sich günstig auf die Ausnutzung des Oxidationsmittels bezüglich der Cyclohexanoxidation aus, sie ist etwa doppelt so hoch wie bei  $RuPcMCM-41a$  und beträgt 60 % des

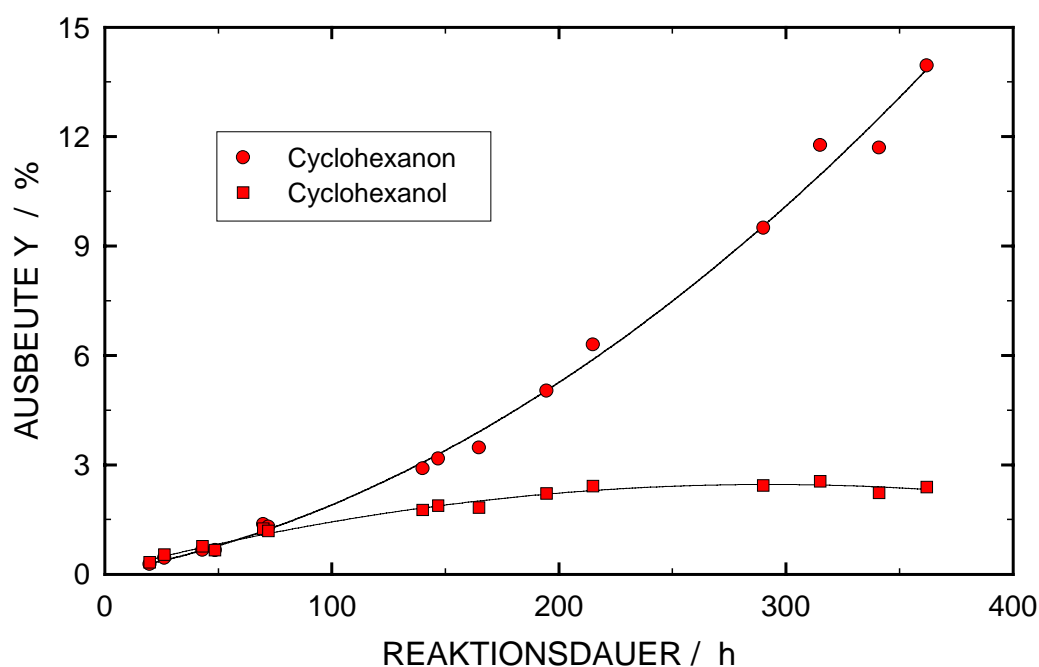


Abbildung 60: Oxidation von Cyclohexan mit  $C_{14}RuPcMCM-41c$  als Katalysator (hergestellt durch Anbinden der RuPc-Komplexe an die Wände des Trägermaterials).

umgesetzten Oxidationsmittels. Die geringe Konzentration an  $tBO\cdot$ , die aus der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit resultiert, verhindert die Rekombination der Radikale zu  $tBOOtB$ .

Durch die Verankerung der RuPc-Moleküle an den Wänden des Trägers über das Zentralion ist die Aktivität des Rutheniums für die Oxidationsreaktion stark zurückgegangen. Eine Hemmung der Reaktion durch Diffusion ist wahrscheinlich auszuschließen, da die Poren von  $C_{14}RuPcMCM-41c$  deutlich größer sind als die von  $C_{10}RuPcMCM-41a$ . Die katalytisch aktiven Zentren sollten frei zugänglich sein, zumal sich ein Teil auf der äußeren Oberfläche des porösen Trägers befindet, die ungefähr 10 % der gesamten (d. h. der inneren und äußeren) Oberfläche ausmacht. Die RuPc-Komplexe auf der äußeren Oberfläche resultieren zwingend aus der Herstellungsmethode. Die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche (d. h. in den Poren und außen auf den Partikeln) wird für die Anbindung der Komplexe ausgenutzt und deshalb sollten die RuPc-Moleküle gleichmäßig auf der (inneren und äußeren) Oberfläche verteilt sein.



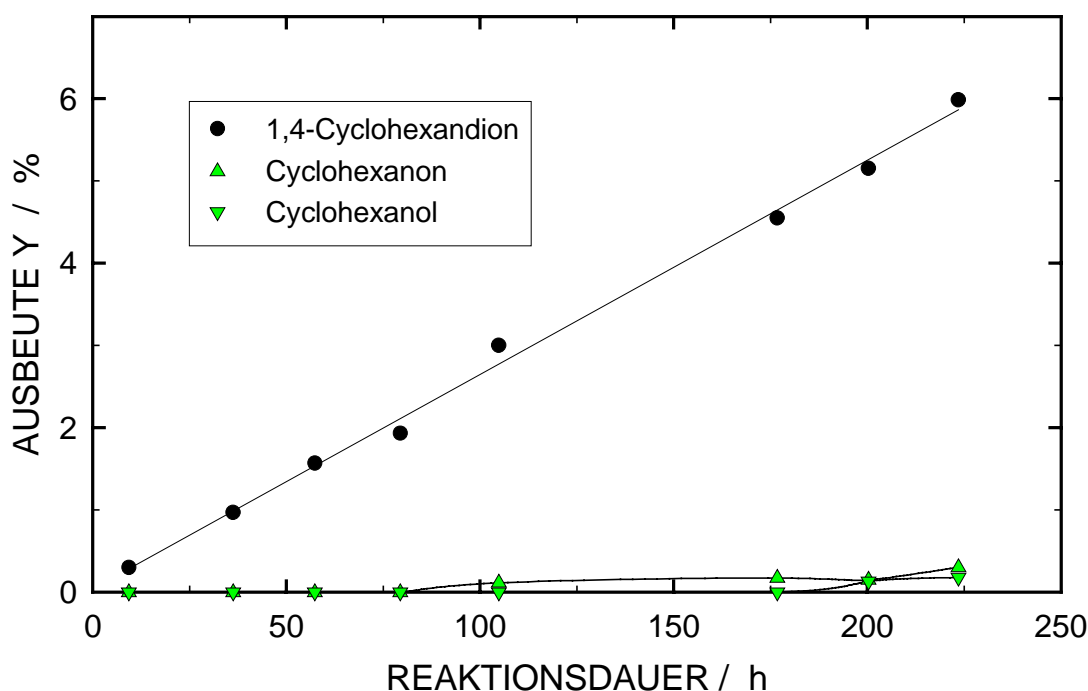


Abbildung 61: Oxidation von Cyclohexan an MnSalen\*MCM-41 (hergestellt durch Ionenaustausch von MnSalen\*Cl mit AlMCM-41).

Auch MnSalen\*MCM-41 besitzt katalytische Aktivität für die Oxidation von Cyclohexan. Abbildung 61 zeigt den Verlauf der Reaktion mit tBOOH als Oxidationsmittel bei 25 °C und Aceton als Lösungsmittel. Im Gegensatz zu den Katalysatoren, die RuPc enthielten, wird Cyclohexanon an MnSalen\*MCM-41 auch bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C schon zu 1,4-Cyclohexandion oxidiert. Anzeichen für eine Katalysator-Desaktivierung sind auch nach einer Reaktionszeit von 250 h nicht zu erkennen. Das Auftreten von Cyclohexandion in der Reaktionslösung ohne zeitliche Verzögerung ist wiederum ein Hinweis auf die freie Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren. Die Ausbeuten an Cyclohexanon und Cyclohexanol sind sehr gering, was eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die Weiteroxidation zum 1,4-Cyclohexandion nahelegt. Insgesamt ist die Reaktionsgeschwindigkeit aber sehr niedrig: Während der gesamten Reaktionszeit liegt die TOF konstant bei nur ca. 3/h. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 25 °C auf 60 °C wird der Katalysator wieder komplett zerstört, wie es auch schon bei den Reaktionen an Katalysatoren, die RuPc enthielten beobachtet wurde.

### 6.5.3 Oxidation von Styrol

#### 6.5.3.1 tBOOH als Oxidationsmittel

Als Testreaktion zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der immobilisierten MnSalen\*-Komplexe wurde die Oxidation von Styrol ausgewählt. Abbildung 62 zeigt den Verlauf der Oxidation mit tBOOH als Oxidationsmittel und mit Aceton als Lösungsmittel bei Raumtemperatur.

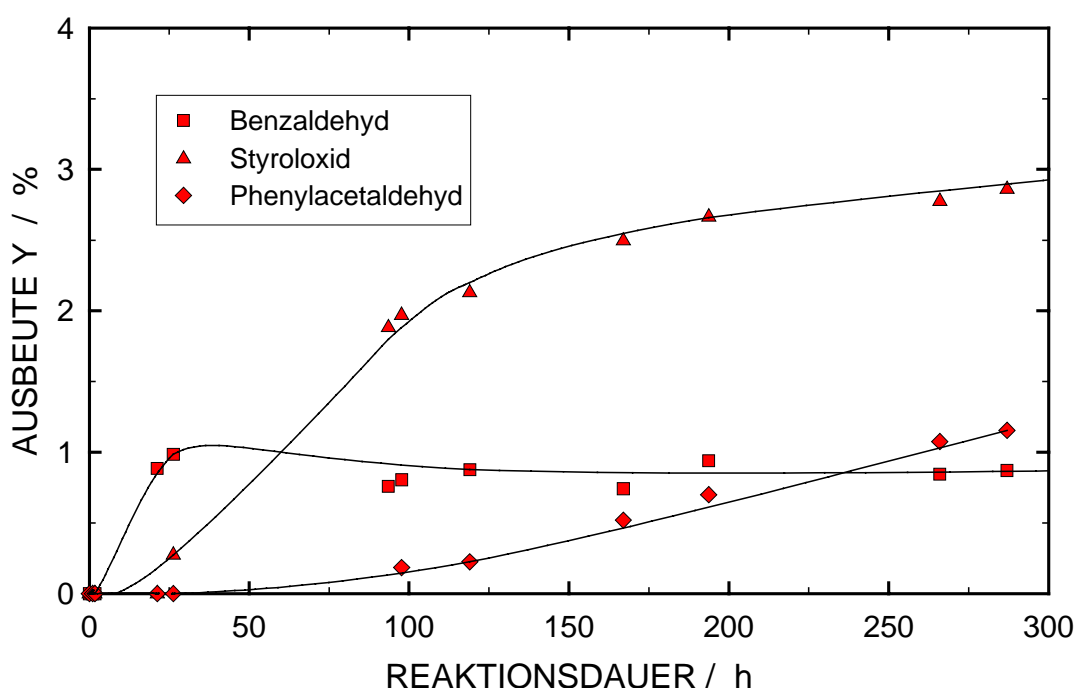


Abbildung 62: Oxidation von Styrol an MnSalen\*MCM-41 (hergestellt durch Ionenaustausch von MnSalen\*Cl mit AlMCM-41).

Benzaldehyd wird nur am Anfang der Reaktion gebildet. Dies resultiert möglicherweise aus einer Stabilisierung des Styroloxids. Nach ca. 25 h Reaktionsdauer könnten genügend Reaktionsprodukte in der Lösung vorhanden sein, welche das Styroloxid stabilisieren können. Eine Weiteroxidation zum Benzaldehyd wird dann verhindert.

Die katalytische Aktivität des Katalysators ist gering, nach 280 h resultiert eine TON von 100. Auch die Enantioselektivität ist nur schwach ausgeprägt. Es resultiert ein Enantiomerenüberschuß (ee) von lediglich 5 % zugunsten des R-Styroloxids. In der homogen geführten Reaktion ist sogar nur ein ee von 3 % zu

erzielen. Durch die Immobilisierung wird die Wirksamkeit der Side-On-Annäherung (vgl. Kap. 4.3.2.), welche u. a. verantwortlich ist für die ausgeprägte Enantioselektivität des freien Komplexes in Lösung, nur in geringem Maß verbessert. Auf eine weitere Untersuchung der Reaktion bei 25 °C wurde verzichtet, da Umsatz und ee bei dieser Temperatur nur gering sind. Dieselbe Reaktion wurde allerdings auch bei 5 °C durchgeführt, um eine mögliche Isomerisierung des im Überschuß gebildeten R-Styroltoxids in das S-Stereoisomere zu vermeiden. Es zeigte sich jedoch, daß die Enantiomerenüberschüsse der Reaktionen bei 5 °C und 25 °C gleich sind. Durch Verwendung von wasserfreiem tBOOH, gelöst in n-Oktan, konnte die Bildung von Benzaldehyd zurückgedrängt werden. Die selektive Umsetzung von Styrol ist allerdings nicht möglich, da n-Oktan unter den angewandten Bedingungen ebenfalls oxidiert wurde. Daher trat eine Vielzahl weiterer Oxidationsprodukte auf und auf eine Fortführung der Versuche wurde verzichtet.

### 6.5.3.2 HOCl als Oxidationsmittel

Mit HOCl (Unterchlorige Säure) als Oxidationsmittel war die Aktivität des freien MnSalen\*Cl-Komplexes bei 5 °C sehr hoch und nach 2 h Reaktionsdauer war das gesamte Oxidationsmittel verbraucht. Die Ausbeute bezüglich des Epoxids lag bei 95 %. Der ee zugunsten des R-Isomeren lag bei 60 %. Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wurden mit MnSalen\*MCM-41 als Katalysator in hoher Ausbeute (95 %) nur chlorierte Produkte erhalten: 7-Chlorstyrol, 8-Chlorstyrol und 1,2-Dichlorphenylethan im Stoffmengen-Verhältnis 2:1:8. Oxidationsprodukte wurden nur in geringen Ausbeuten (kleiner 1 %) detektiert. Die fast ausnahmslos chlorierende Wirkung von HOCl kann folgendermaßen erklärt werden: Die Reaktionsmischung besteht aus zwei flüssigen Phasen. In der organischen Phase befinden sich die Edukte und die Produkte der Oxidation. In der wäßrigen Phase befindet sich das Oxidationsmittel, das mit Dikaliumhydrogenphosphat und Natronlauge auf pH 11,7 gepuffert wird. Im Gegensatz zur homogen geführten Reaktion (der MnSalen\*Cl-Komplex ist dabei in der organischen Phase gelöst) und zu Experimenten mit

zeolithischen Trägermaterialien, die in der Literatur [84, 91] beschrieben sind, befindet sich der Katalysator MnSalen\*MCM-41 ausschließlich in der wäßrigen Phase, da die Oberfläche des Katalysatorträgers einen sehr hydrophilen Charakter besitzt. Dieser hydrophile Charakter resultiert aus der Darstellung des Katalysators, wo durch die Behandlung des Trägermaterials mit Pyridin sehr viele Hydroxylgruppen auf dessen Oberfläche entstehen. In der wässrigen Phase wirkt HOCl lediglich als Chlorierungsmittel da der elektrophile Angriff des Sauerstoffs von HOCl auf die Kohlenwasserstoffe durch das Wasser verhindert wird.



## 7 Anhang

### 7.1 Zuordnung der FTIR-Absorptionsbanden

Tabelle 9, alle Zahlenwerte in  $\text{cm}^{-1}$

| CuPc | Zitat [114] | CuPcMCM-41 | Art der Schwingung                             |
|------|-------------|------------|--|
| 1334 | 1334        | 1334       | C-C-Streckschwingung von konjugiertem Isoindol |
| 1386 | 1377        | 1386       | C-C-Streckschwingungen der Phenylgruppen       |
| 1422 | 1421        | 1422       |  |
| 1509 | 1508        | 1509       |  |
| 1466 | 1463        | 1466       | C-N-Streckschwingung                           |

| FePc | Zitat [105] | FePcMCM-41 | Art der Schwingung                             |
|------|-------------|------------|--|
| 1288 | 1289        | 1288       | C-H-Deformationsschwingung                     |
| 1332 | 1333        | 1334       | C-C-Streckschwingung von konjugiertem Isoindol |
| 1422 | 1422        | 1424       | C-C-Streckschwingungen der Phenylgruppen       |
| 1495 | 1496        | 1490       |  |
| 1514 | 1514        | 1516       |  |
| 1462 | 1468        | -          | C-N-Streckschwingung                           |

| RuPc | Pc   | RuPcMCM-41b | Art der Schwingung*                            |
|------|------|-------------|--|
| 1268 | 1268 | -           | nicht zugeordnet                               |
| 1312 | 1321 | -           | C-C-Streckschwingung von konjugiertem Isoindol |
| 1384 | -    | -           | C-C-Streckschwingungen der Phenylgruppen       |
| 1490 | 1492 | 1498        |  |
| 1522 | 1524 | 1522        |  |
| 1455 | -    | -           | C-N-Streckschwingung                           |

\*) Zuordnung analog zu Zitat [107] für perfluoriertes FePc.

| MnSalen*Cl,<br>MnSalen*MCM-41 | Zitat [118] | Art der Schwingung             |
|-------------------------------|-------------|--------------------------------|
| 1253                          | -           | nicht zugeordnet               |
| 1272 <sup>1</sup>             | -           | (C-O)                          |
| 1314 <sup>1</sup>             | -           | (C-C in C-C=N)                 |
| C-H-Deformationsschwingungen  |             |                                |
| 1342                          | 1340        | C-H (symmetrisch)              |
| 1362                          | 1362        | CH <sub>2</sub> (symmetrisch)  |
| 1391                          | 1391        | CH <sub>3</sub> (symmetrisch)  |
| 1434                          | 1433        | CH <sub>2</sub> (asymmetrisch) |
| 1536                          | 1535        | C-N-Streckschwingung           |

1) Charakteristisch für Mangan-Salen [82].

## 7.2 Auswertung der Röntgenbeugungsmessungen

In Abbildung 63 sind in einer schematischen Darstellung der Struktur von MCM-41 diejenigen Abstände der Netzebenen gezeigt, welche die ersten vier Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen hervorrufen. Deutlich zu sehen ist die abnehmende Größe der Abstände in der Reihenfolge (100) > (110) > (200) > (210), woraus auch die Reihenfolge der Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm resultiert.

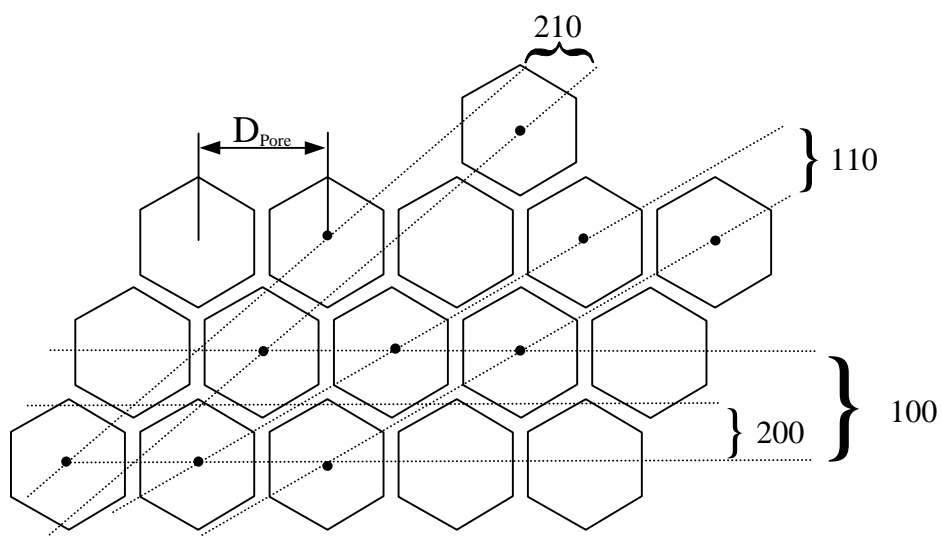


Abbildung 63: Lage der Netzebenen in einer schematischen Darstellung der Struktur von MCM-41.

Da die Reflexe insgesamt sehr breit sind, sollte der Schwerpunkt eines Reflexes zur Auswertung und Berechnung des Abstandes von Porenmitte zu Porenmitte herangezogen werden ( $D_{\text{Pore,Schwer.}}$ ). In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Berechnung des Porenabstandes für ein calciniertes Material, welches mit  $C_{14}\text{TMABr}$  synthetisiert wurde, exemplarisch wiedergegeben. Die Werte von  $d$  und für den Winkel  $2\theta$  entsprechen den Lagen der Maxima der Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Der Porenabstand  $D_{\text{pore,max}}$  wurde aus  $d$  berechnet. Der Porenabstand  $D_{\text{Pore, Schwer}}$  wurde aus dem Schwerpunkt des jeweiligen Reflexes berechnet. Die Berechnung der Porenabstände aus den Reflexen ergibt sich aus den geometrischen Verhältnissen des hexagonalen Gitters:

$$D_{\text{Pore}} = \sin 60^\circ \cdot d(100) = 2 \cdot d(110) = 2 \cdot \sin 60^\circ \cdot d(200) = \sqrt{7} \cdot \sin 60^\circ \cdot d(210)$$

Es zeigt sich, daß die Porenabstände, die aus den Schwerpunkten der ersten drei Reflexe berechnet wurden, sehr genau übereinstimmen (vgl. Tabelle 10). Dies unterstreicht die regelmäßige Anordnung des Materials. Der vierte Reflex (210) besitzt nur eine geringe Intensität und ist deswegen durch ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis fehlerbehaftet. Die Ermittlung seines Schwerpunktes ist nur aus einer stark geglätteten Kurve möglich. Dennoch besteht auch hier eine gute Übereinstimmung mit anderen Werten für  $D_{\text{Pore,Schwer}}$ .

Tabelle 10: Ergebnisse der Berechnungen des Porenabstandes von MCM-41 aus der Lage der Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm.

| Reflex | $2\theta_{\text{max}}$ ,<br>Grad | $d$ ,<br>nm | $D_{\text{Pore,max}}$ ,<br>nm | $2\theta_{\text{Schwerpunkt}}$ ,<br>Grad | $D_{\text{Pore,Schwer.}}$ ,<br>nm |
|--------|----------------------------------|-------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| 100    | 2,60                             | 3,39        | 3,92                          | 2,52                                     | 4,03                              |
| 110    | 4,41                             | 2,00        | 3,47                          | 4,37                                     | 4,03                              |
| 200    | 5,07                             | 1,74        | 3,48                          | 5,06                                     | 4,03                              |
| 210    | 6,68                             | 1,32        | 3,49                          | 6,67                                     | 4,04                              |



Bei Berechnungen von  $D_{\text{pore}}$  von MCM-41 mit kleinen Porendurchmessern, d. h.  $C_8\text{MCM-41}$  und  $C_{10}\text{MCM-41}$ , kann nur der (100)-Reflex verwendet werden, da die anderen Reflexe nicht stark genug ausgeprägt sind. Bei den Vergleichen der Materialien mit Porendurchmessern von 1,5 nm bis 2,8 nm wurden die Werte für  $D_{\text{pore}}$  aus dem 100-Reflex berechnet.

### 7.3 Berechnung der Porenradienverteilung und der Wandstärke von Molekularsieben des Typs MCM-41

Im allgemeinen wird der Desorptionszweig der Stickstoff-Adsorptionsisotherme verwendet, um aus der Menge des desorbierten Adsorbats den durchschnittlichen Durchmesser der Poren, die während dieses Vorganges entleert werden, zu berechnen. Bei einem bestimmten Partialdruck  $p/p^0$  verdampft der Stickstoff aus dem Kern der Poren mit dem Radius  $r_K$ , der sich aus der Kelvingleichung [121] ergibt:

$$r_K = \frac{4,14}{\log(p / p^0)}$$

Nachdem der Kern vollständig entleert ist, verbleibt eine Schicht von Adsorbat auf den Wänden der Pore. Die Dicke  $t$  dieser Schicht wird für einen bestimmten relativen Partialdruck berechnet nach der Harkins-Jura-Gleichung [125]:

$$t = \sqrt{\left[ \frac{13,99}{0,034 - \log(p / p^0)} \right]}$$

Diese Schicht nimmt mit sukzessiver Verringerung des Drucks ab, so daß die gemessene Menge des desorbierten Gases sich aus zwei Teilen zusammensetzt: (i) dem flüssigen Adsorbat aus dem Kern und (ii) dem Adsorbat, das von den Porenwänden der bereits entleerten Poren desorbiert wird. Diese Überlegungen liegen der von Barrett, Joyner and Halenda entwickelten Methode, der sogenannten BJH-Methode zur Berechnung von Porenradienverteilungen [120], zugrunde. Die Porenradienverteilungen geben an, wieviel spezifisches Volumen

Poren mit einem bestimmten Durchmesser zum spezifischen Gesamtvolumen beisteuern.

Der durchschnittliche Porenradius für den jeweiligen Partialdruck ergibt sich aus der Schichtdicke  $t$  und dem Kelvinradius  $r_K$ :

$$r = r_K + t$$

Es resultiert eine Porenradienverteilung um ein Maximum, dem Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ . Aus dem Porenabstand  $D_{\text{Pore}}$  (von Porenmitte zu Porenmitte, bestimmt aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm, vgl. 7.2) läßt sich mit dem Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$  die Wandstärke  $W$  des Materials berechnen:

$$W = D_{\text{Pore}} - d_{\text{Pore}}$$

Mittels Integration wird dann aus der Porenradienverteilung das Porenvolumen berechnet.



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] US Patent 3 556 725 (1971), Sylvania Electric Products (Erf.: V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool).
- [2] PCT WO 91/11390 (1991), Mobil Oil Corporation (Erf.: J.S. Beck, C.T.-W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth und J.C. Vartuli)
- [3] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli und J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710-712.
- [4] 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 und J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834-10843.
- [5] F. Di Renzo, H. Cambon and R. Dutartre, *Microporous Mater.* **10** (1997) 283-286.
- [6] C.-Y. Chen, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2** (1993) 17-26.
- [7] C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2** (1993) 27-34.
- [8] C.-F. Cheng und J. Klinowski, *Langmuir* **11** (1995) 2815-2819.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, *Pure Appl.Chem.* **57** (1985) 603-619.
- [10] B.P. Feuston and J.B. Higgins, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4459-4462.
- [11] V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G. D.Stucky, K. K. Unger und F.Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 921-922.
- [12] A. Chenite, Y. Le Page und A. Sayari, *Chem. Mater* **1995**, 1015-1019.
- [13] K.J. Edler, P.A. Reynolds, J.W. White und D. Cookson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 199-202.
- [14] Z. Luan, H. He, W. Zhou, C.-F. Cheng und J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 2955-2959.
- [15] A.Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **99** (1994) 569-574.
- [16] Z. Luan, H. He, W. Zhou, C.-F. Cheng und J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1018-1024.
- [17] A. Corma, *Chem. Rev.* **7** (1997) 2373-2419.
- [18] R. Schmidt, H. Junggreen, M. Stöcker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 875-876.

- [19] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker und O.H. Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1493-1494.
- [20] M. Janicke, D. Kumar, G.D. Stucky und B.F. Chmelka, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **84A** (1994), Elsevier, Amsterdam, 243-250.
- [21] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker und O.H. Ellestad, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **84A** (1994), Elsevier, Amsterdam, 61-68.
- [22] R.B. Borade und A. Clearfield, *Catal. Lett.* **31** (1995) 267-272.
- [23] S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G.D. Stucky und F. Schüth, *Science* **273** (1996) 768-771.
- [24] Q. Huo, J. Feng, F. Schüth and G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **9** (1997) 14-17.
- [25] G.D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B.F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin and F. Schüth in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", H. Chon, S.-K. Ihm and Y.S. Uh (Hsrg.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **105** (1997) Elsevier, Amsterdam, 3-29.
- [26] J.L. Casci, in: "Advanced Zeolite Science and Applications", J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge und J. Weitkamp, Hrsg., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **85** (1994), Elsevier, Amsterdam 329-356.
- [27] P.T. Tanev und T.J. Pinnavaia, in: "Access in Nanoporous Materials", T.J. Pinnavaia und M.F. Thorpe (Hrsg.), 1995, Plenum Press, New York, 13-27.
- [28] J. Klinowski, C.-F. Cheng, Z. Luan, M.D. Alba, H. He, W. Zhou und R. Mokaya, in: "Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds, From Molecules to Materials", R. Corriu und P. Jutzi (Hrsg.), 1996, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 233-250
- [29] X.S. Zhao, G.Q. Lu und G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 2075-2090.
- [30] J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth und S.E. Schramm, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1816-1821.
- [31] P.A. Winsor, *Chem. Rev.* **68** (1968) 1-14.
- [32] A. Steel, S.W. Carr und M.W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1571-1572.
- [33] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth und G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176-1191.

- [34] S. Hitz und R. Prins, *J. Catal.* **168** (1997) 194-206.
- [35] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke und B.F. Chmelka, *Science* **261** (1993) 1299-1303.
- [36] P.T. Tanev und T.J. Pinnavaia, *Science* **267**, (1995) 865-869.
- [37] S.A. Bagshaw, E. Prouzet und T.J. Pinnavaia, *Science* **269**, (1995) 1242-1247.
- [38] P. T. Tanev und T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2068-2079.
- [39] M. Yada, M. Machida und T. Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 769-770.
- [40] N. Ulagappan und C.N.R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1685-1686.
- [41] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K.K. Unger und F. Schüth, *Angew. Chem.* **108** (1996) 597-599.
- [42] J.A. Knowles und M.J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2083-2084.
- [43] R. Mokaya und W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 981-982.
- [44] S. Gontier und A. Tuel in: "Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites", L. Bonneviot und S. Kaliaguine (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **97** (1995), Elsevier, Amsterdam, 157-164.
- [45] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda und C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 988-992.
- [46] C.Y. Chen, S.Q. Xiao und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **4** (1995) 1-20.
- [47] C.-F. Cheng, H. He, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves und L.F. Gadden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 289-292.
- [48] K.J. Edler und J.W. White, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1226-1233.
- [49] R. Ryoo, C.H. Ko und R.F. Howe, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1607-1613.
- [50] M. Kruk, M. Jaroniec und A. Sayari, *J. Phys. Chem.* **101B** (1997) 583-589.
- [51] J.E. Lyons, *Hydrocarbon Processing* **Nov. 1980**, 107-119.
- [52] H. Fiege, H.-W. Vogels, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H. Buysch, D. Garbe, W. Paulus in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, D. Garbe, W. Paulus (Hrsg.), Bd. **A 19**, 5. Aufl., 1991, Verlag Chemie, Weinheim, S. 313-369.
- [53] H.B. Dunford und J.S. Stillman, *Coord. Chem. Rev* **19** (1976) 187-251.

- [54] R.J.M. Corrall, H.M. Rodman, J. Margolis und B.R. Landau, *J. Biol. Chem.* **249** (1974) 3181-82.
- [55] W.R. Scheid und C.A. Reed, *Chem. Rev.* **81** (1981) 543-555.
- [56] P.D. Smith, B.R. James und D.H. Dolphin, *Coord. Chem. Rev.* **39** (1981) 31-76.
- [57] B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4** (1986) 578-594.
- [58] P. Ellis, Jr. and J.E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **105** (1990) 181-193.
- [59] J.-P. Renaud, P. Battioni, J.-F. Bartoli und D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 888-889.
- [60] H.J. Ledon und F. Varescon, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2735-2737.
- [61] H.J. Ledon, P. Dutbut und F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3601-3603.
- [62] D. Mansuy, J.F. Bartoli und M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2781-2784.
- [63] E. Páez-Mozo, N. Gagriunas, R. Maggi, D. Acosta, P. Ruiz und B. Delmon, *J. Mol. Catal.* **91** (1994) 251-258.
- [64] C.A. Tolman und N. Herron, *Catal. Today* **3** (1988) 235-243.
- [65] J.T. Groves, T.E. Nemo und R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1032-1033.
- [66] J.T. Groves and T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6243-6248.
- [67] M.J. Nappa and C.A. Tolman, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4711-4719.
- [68] J.M. Pratt, T.I. Ridd und L.J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2297-2298.
- [69] K. Kasuga und M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.* **32** (1980) 67-95.
- [70] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein und M. Hanack in: "Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands II", J.W. Buchler (Hrsg.), 1991, Springer, Berlin, 41-146.
- [71] Y. Ohkatsu, O. Sekiguchi und T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpa.* **50** (1977) 701-705.
- [72] R. Rhode, G. Neef, G. Sauer und R. Wiechert, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2069-2072.
- [73] J.T. Groves and T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5786-5791.
- [74] B. Meunier, E. Guilmet, M.-E. De Carvalho und R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6668-6676.
- [75] E. Larson und K.A. Jørgensen, *Act. Scand.* **43** (1989) 259-263.

- [76] R. Belal und B. Meunier, *J. Mol. Catal.* **44** (1988) 187-190.
- [77] E.M. Gaigneaux, R. Maggi, P. Ruiz und B. Delmon, *J. Mol. Catal. A* **109** (1996) 67-74.
- [78] P.E. Ellis, Jr. und J.E. Lyons, *Catal. Lett.* **3** (1989) 389-398.
- [79] J.T. Groves und R.S. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5791-5769.
- [80] E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker und L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7063-7064.
- [81] E.W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson und E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2801-2803.
- [82] K. Srinivasan, P. Michaud und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2309-2320.
- [83] M.J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornes und H. García, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1285-1286
- [84] S.B. Ogunwumi und T. Bein, *Chem. Commun.* **1997**, 901-902.
- [85] S. Chang, N.H. Lee und E.N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 6939-6941.
- [86] E.N. Jacobsen, L. Deng, Y. Furukawa und L.M. Martinez, *Tetrahedron* **50** (1994) 4323-4334.
- [87] P.J. Pospisil, D.H. Carsten und E.N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* **2** (1996) 974-980.
- [88] D.R.C. Huybrechts, R.F. Parton und P.A. Jacobs in: "Chemistry of Microporous Materials", T. Inui, S. Namba und T. Tatsumi (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **60** (1991), Elsevier, Amsterdam, 225-254.
- [89] J. Rouchaud, L. Sondengam und J.J. Fripiat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11** (1968) 4387-4391.
- [90] K. J. Balkus, Jr, A. Khanmamedova, A. G. Gabrielov und S.I. Zones in: "11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis - 40<sup>th</sup> Anniversary", J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia und A.T. Bell (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **101** (1997), Elsevier, Amsterdam, 1341-1348.
- [91] A. Corma, M.T. Navarro und J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 147-148.
- [92] T. Maschmeier, F. Rey, G. Sankar und J.M. Thomas, *Nature* **378** (1995) 159-162.
- [93] N. Herron, G.D. Stucky und C.A. Tolman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1521-1522.



- [94] D.E. De Vos, F. Thibault-Stazyk, R.F. Parton und P.A. Jacobs, *Macromol. Symp.* **80** (1994) 157-184.
- [95] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **144** (1995) 39-68.
- [96] K. J. Balkus, Jr., A. Khanmamedova, K.M. Dixon und F. Bedioui, *Appl. Catal. A* **143** (1996) 159-173.
- [97] G. Schulz-Ekloff und S. Ernst in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp (Hrsg.), 1997, VCH, Weinheim, 374-387.
- [98] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula und F. DiRenzo in: "Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites", L. Bonneviot und S. Kaliaguine (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **97** (1995), Elsevier, Amsterdam, 173-180.
- [99] P. Sutra und D. Brunel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2485-2486.
- [100] J.F. Diaz, F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus, Jr., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **431** (1996) 89-94.
- [101] J.F. Diaz und K.J. Balkus, Jr., *Chem. Mater.* **9** (1997) 61-67.
- [102] J.F. Diaz und K.J. Balkus, Jr., *J. Mol. Catal. B*, **2** (1996) 115-126.
- [103] C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang und C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 65- 66.
- [104] N. Herron, *J. Coord. Chem.* **19** (1988) 25-38.
- [105] B.V. Romanowsky und A.G. Gabrielov, *J. Mol. Catal.* **74** (1992) 293-303.
- [106] R.F. Parton, L. Uytterhoven und P.A. Jacobs in: "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II", M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérat, R. Maurel und C. Montassier (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **59** (1991), Elsevier, Amsterdam, 395-403.
- [107] A.G. Gabrielow , K.J. Balkus, Jr, S.L. Bell, F. Bedioui und J. Devynck, *Microporous Mater.* **2** (1994) 119-126.
- [108] R. F. Parton, C.P. Bezoukhanova, F. Thibault-Stazyk, R.A. Reynders, P.J. Grobet und P.A. Jacobs in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeiffer und W. Hölderich (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **84B** (1994), Elsevier, Amsterdam, 813-820.
- [109] K.J. Balkus, Jr, M. Eissa und R. Levado, *J Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10753-10754.
- [110] K.J. Balkus, Jr, M. Eissa und R. Levado in: "Catalysis by Microporous Materials", H.G. Karge, I. Kiricsi und J.B. Nagy (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. **94** (1995), Elsevier, Amsterdam, 713-719.

- [111] K.J. Balkus, Jr, A. Khanmamedova und M. Eissa in: "Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites", L. Bonneviot und S. Kaliaguine (Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. **97** (1995), Elsevier, Amsterdam, 189-195.
- [112] R.F. Parton, C.P. Bezoukhanova, J. Grobet, P.J. Grobet und P.A. Jacobs in: "Zeolites and Microporous Crystals", T. Hattori, T. Yashima (Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. **83** (1994), Elsevier, Amsterdam, 371-378.
- [113] K.J. Balkus, Jr, S. Kowalak, K.T. Li und D.C. Hargis in: "Zeolite Chemistry and Catalysis", P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelkova und B. Wichterlova (Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. **69** (1991) Elsevier, Amsterdam, 93-99.
- [114] R. Raja und P. Ratnasamy in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", H. Chon, S.-K. Ihm und Y.S. Uh (Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. **105** (1997), Elsevier, Amsterdam, 1037-1044.
- [115] N. Herron, Inorg. Chem. **25** (1986) 4714-4717.
- [116] C. Bowers und P.K. Dutta, J. Catal. **122** (1990) 271-279.
- [117] S. Krijnen, H.C.L. Abbenius, R.W.J.M. Hanssen, J.H.C. van Hooff und R.A. van Santen, Angew. Chem. **110** (1998) 374-376.
- [118] L. Frunza, H. Kossslik, H. Landmesser, E. Höft und R. Fricke, J. Mol. Catal. **123** (1997) 179-187.
- [119] S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, J. Am Chem. Soc. **60** (1938) 309-319.
- [120] E.P. Barret, L.S. Joyner und P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. **73**, 373-380 (1951).
- [121] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel und T.J. Osinga, J. Coll. Interface Sci. **21** (1966) 405-414.
- [122] R. Gläser, Dissertation, Universität Stuttgart (1997).
- [123] B. Marler, U. Oberhagemann, S.Vortmann und H. Gies, Microporous Mater. **6** (1996) 375-383.
- [124] M. Bressan, A. Morvillo und G.Romanello, J. Mol. Catal. **77** (1992) 283-288.
- [125] W.D. Harkins und G.J. Jura, J. Phys. Chem. **11** (1943) 431-432.