

Entwicklung einer MAS-NMR-basierten Methode zur Bestimmung der Zugänglichkeit von aktiven Zentren in porösen Materialien mit Sondenmolekülen auf Phosphanbasis

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

Vorgelegt von

Carolin Rieg

aus Schwäbisch Gmünd

Hauptberichter: Jun. Prof. Dr. Deven Estes

Mitberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 09.09.2022

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart
2022

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel *Entwicklung einer MAS-NMR-basierten Methode zur Bestimmung der Zugänglichkeit von aktiven Zentren in porösen Materialien mit Sondenmolekülen auf Phosphanbasis* selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled *Entwicklung einer MAS-NMR-basierten Methode zur Bestimmung der Zugänglichkeit von aktiven Zentren in porösen Materialien mit Sondenmolekülen auf Phosphanbasis* is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name:

Unterschrift/Signed:

Datum/Date:

Publikationen

Diese Arbeit wurde von September 2018 bis Juni 2022 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Hunger und Dr. M. Dybala angefertigt. Während dieser Zeit wurden verschiedene Teile auf der Deutschen Zeolith Tagung 2019 in Dresden, dem Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2020 (virtuell), sowie auf den Statusseminaren des SFB 1333 präsentiert und in folgenden Artikeln veröffentlicht:

1. C.Rieg, D.Dittmann, Z.Li, R.Lawitzki, K.Gugeler, S.Maier, G.Schmitz, J.Kästner, D.Estes and M.Dybala, Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from those on the External Surface, *Chemistry - A European Journal* 27 (2021) 17012-17023.
2. C.Rieg, Z.Li, A.Kurtz, M.Schmidt, D.Dittmann, M.Benz, M.Dybala, A method for the selective quantification of Brønsted acid sites on external surfaces and in mesopores of hierarchical zeolites, *Journal of Physical Chemistry C* 125 (1) (2021) 515–525.
3. C.Rieg, D.Dittmann, Z.Li, A.Kurtz, I.Lorenz, D.P.Estes, M.Buchmeiser, M.Dybala, M.Hunger, Noble metal location in porous supports determined by reaction with phosphines, *Microporous and Mesoporous Materials* 310 (2021) 110594.
4. M.Dybala, C.Rieg, D.Dittmann, Z.Li, M.Buchmeiser, B.Plietker, M.Hunger, Potential of triphenylphosphine as solid-state NMR probe for studying the noble metal distribution on porous supports, *Microporous and Mesoporous Materials* 293 (2020) 109778.

Danksagung

Als aller erstes möchte ich mich bei Dr. Michael Dyballa für die fachlichen Anregungen und Hilfestellungen bedanken. Vielen Dank für die intensive und wertschätzende Betreuung und die zahlreichen anregenden Diskussionen. Danke für deine Unterstützung beim Anfertigen der Veröffentlichungen. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Michael Hunger bedanken, dass ich soviel von ihm lernen durfte. Ich möchte mich herzlich bei Jun. Prof. Deven Estes für die Übernahme des Hauptberichtes sowie die Integration in seine Arbeitsgruppe bedanken. Mein Dank geht an Prof. Thomas Schleid für die Übernahme des Mitberichtes. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Elias Klemm für die Aufnahme am Institut und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank geht an meine direkten Kollegen Dr. Liu Yang, Zheng Li, Daniel Dittmann und Elif Kaya. Besonders Liu Yang für die ehrliche Freundschaft und dass sie für immer mein Guide in China ist. Bei Zheng Li, meinem Büronachbarn von Anfang an, bedanke ich mich für die gute Büroatmosphäre und die gute Zusammenarbeit im Labor. Darüber hinaus geht mein Dank an Huy Nguyen, Sarah Maier, Michael Benz, Erik Wimmer und Osman Bunjak, dafür dass ich von der „Estes-Gruppe“ adoptiert wurde (*Workers Union*), für das gemeinsame Mittagessen mit Spezi und die Unterstützung im Labor, Sushi- und Filmabende.....

Ein besonderes Dankeschön gilt den Festangestellten und Technischen Mitarbeitern des Institutes Barbara Gehring, Heike Fingerle, Andreas Stieber, Ingo Nägele, Slavco Mihov, Nagme Merdanoglu, Elisa Favaro und besonders Ines Lauerwald. Danke für sehr kurzfristige und schnelle Reparaturen und dafür, dass ihr die Arbeit am Institut überhaupt möglich macht.

Weiterhin danke ich Katherine Xu, Hang Liu, Ann-Kathrin Beurer, Dorothea Häussermann, Dr. Qian Song, Dr. Carlos Lobo, Max Schmidt, Marvin Oßkopp, Joachim Hildebrand, Paul Rössner, Jan Florenski, Dr. Daniel Mack und Dr. Thomas Lange für die Freundschaft, die über das Labor hinausgeht. Dies gilt natürlich auch für die übrigen (ehemaligen) Doktoranden und Postdocs des Institutes für Technische Chemie, welche

mich während meiner Promotion begleiteten und unterstützen.

Den Co-Autoren meiner Publikationen, hier besonders Katrin Gugeler, Dr. Robert Lowitzki, Lukas Stein und Manuel Kirchhof, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen fachlichen Anregungen. Den Studenten Alan Kurtz, Isabel Lorenz, Max Schmidt, Michael Benz und Daniel Dittmann, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums und/oder ihrer Masterarbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls Danke sagen. Weiterhin bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die den Sonderforschungsbereich CRC 1333 finanziert und mir somit meine Promotion erst ermöglichte. Zudem bedanke ich mich bei den Doktoranden für die gemeinsame Zeit und besonders bei Dr. Elisabeth Rütthlein, dafür dass du als *Manager of Everything* den CRC erst möglichst machst.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Carolin Pletz, Irina Bassler und Marlies Springmann für die Dienstagabende. Ein großer Dank geht an meine Freundinnen Katrin Gugeler & Sina Klostermann mit Kevin für das ein oder andere Weinchen, den Notfall-Schnaps sowie Beratung in allen Lebenslagen. Nicht vergessen möchte ich Emma Bedie, Yannick Thiebes und Yvonne Bräckle und mich bei ihnen für ihre moralische Unterstützung bedanken.

Mein größter Dank geht an Lukas, dafür dass du stets an meiner Seite warst und an mich geglaubt hast. Ebenso dankbar bin ich meinen Eltern und Christian, Florian und Felix.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	vii
1 Summary	3
2 Einführung der Forschungsfrage	7
3 Theorie	11
3.1 Katalyse in heterogenen und homogenen Systemen	11
3.2 Poröse Materialien	14
3.2.1 Struktur und Aufbau von Zeolithen	14
3.2.1.1 Y-Zeolithe	17
3.2.1.2 H-MCM-22	19
3.2.1.3 H-TNU-9	20
3.2.1.4 H-ZSM-5	20
3.2.2 Hierarchische Zeolithe	21
3.2.3 Mesoporöse Materialien	22
3.2.3.1 Grundlegende Eigenschaften mesoporöser Materialien . .	22
3.2.3.2 MCM-41	24
3.2.3.3 SBA-15	26
3.2.4 Amorphe Materialien	29
3.2.4.1 Silica A200 [®]	29
3.2.4.2 Amorpher Silika-Alumina (ASA)	31
3.2.5 Immobilisierte molekulare Katalysatoren	31
3.3 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	33
3.3.1 Allgemeine Aspekte der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . .	33
3.3.2 Kernspin-Wechselwirkungen	34
3.3.2.1 Zeeman-Wechselwirkungen	34
3.3.2.2 Quadrupolare Wechselwirkungen	37
3.3.2.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	38
3.3.2.4 Anisotrope chemische Abschirmung und Verschiebung . .	39

3.3.2.5	J-Kopplung	40
3.3.3	Experimentelle Techniken	41
3.3.3.1	Pulsanregung	41
3.3.3.2	Probenrotation um den magischen Winkel	42
3.3.3.3	Hochenergieentkopplung (hpdec)	44
3.3.3.4	Kreuzpolarisation	44
3.4	Sondenmoleküle zur Charakterisierung reaktiver Zentren	47
3.4.1	Brønsted- und Lewissäurezentren	47
3.4.2	Eigenschaften von Phosphanliganden	49
4	Experimentelles	53
4.1	Verwendete Chemikalien	53
4.2	Synthese und Präparation der porösen Trägermaterialien	55
4.2.1	Zeolithe	55
4.2.1.1	10-Ring-Zeolithe H-TNU-9 und H-ZSM-5	55
4.2.1.2	H-MCM-22	55
4.2.1.3	Y-Zeolithe	56
4.2.2	Amorphe Materialien, Silica A200 [®] und ASA	56
4.2.3	Mesoporöse Materialien	56
4.2.4	Aktivierung der Materialien	57
4.3	Herstellung der edelmetallhaltigen Katalysatoren	58
4.3.1	Beladung der porösen Materialien mit Edelmetallsalzen	58
4.3.2	Kalzinierung und Reduktion mit H ₂	59
4.4	Porenfüllung	60
4.4.1	Pluronic P123 [®]	61
4.4.2	Saccharose	61
4.4.3	TEOS	61
4.5	Synthese von Tri(<i>p</i> -phenoxyphenyl)phosphan	62
4.6	Synthese der Polymere	63
4.7	Allgemeine Charakterisierung der porösen Materialien	63
4.7.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	63
4.7.2	Elementaranalyse mit ICP-OES	64
4.7.3	N ₂ -Physisorption	64
4.7.4	H ₂ -Chemisorption	64
4.7.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	65
4.7.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	65

4.8	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	65
4.8.1	Experimentelle Details	65
4.8.1.1	^1H -MAS-NMR	66
4.8.1.2	^{27}Al -MAS-NMR	66
4.8.1.3	^{29}Si -MAS-NMR	67
4.8.1.4	^{31}P -MAS-NMR	67
4.8.2	Beladung der Proben mit Phosphanen	67
4.8.3	Quantitative Evaluierung	68
5	Lokalisierung von Brønstedtsäurezentren in hierarchischen Zeolithen und anderen porösen Materialien	71
5.1	Einführung	71
5.2	Allgemeine Charakterisierung der porösen Materialien	73
5.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	73
5.2.2	Elementaranalyse mit ICP-OES und N_2 -Physisorption	75
5.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	78
5.2.4	^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie	81
5.3	Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte über ^1H -MAS-NMR-Spektro- skopie	81
5.4	Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte von H-MCM-22 und amor- phem Alumosilikat unter Einsatz von Triphenylphosphan	86
5.4.1	Amorpher Alumosilikat	86
5.4.2	H-MCM-22	90
5.5	Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte von hierarchischen Zeolithen mit Triphenylphosphan	94
5.6	Zusammenfassung	98
6	Entwicklung einer Methode zur Detektion von Edelmetallzentren in meso- und mikroporösen Materialien	101
6.1	Einführung	101
6.2	Allgemeine Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien	103
6.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	103
6.2.2	N_2 -Physisorption und ICP-OES	106
6.2.3	Edelmetallbeladung und Dispersion der Katalysatoren	107
6.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	108
6.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	110

6.3	Untersuchung und Auswahl geeigneter Phosphane	112
6.3.1	Voruntersuchungen mit verschiedenen Phosphanen	112
6.3.2	DFT-Berechnungen der Moleküldurchmesser	114
6.3.3	Entwicklung einer geeigneten Beladungsmethode	115
6.3.4	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Trägern und Phos- phanen	117
6.3.5	Untersuchung der Edelmetall-Phosphan-Bindung durch Bestim- mung der Anisotropie der chemischen Verschiebung	120
6.4	Untersuchungen der Edelmetallzentren auf Silica A200® und SBA-15 . . .	124
6.5	Untersuchungen von Edelmetallzentren im Y-Zeolith	127
6.6	Zusammenfassung	133
7	Entwicklung einer Methode zur Detektion von Edelmetallzentren in Mesoporen sowie auf der externen Oberfläche von mesoporösen Ma- terialien	137
7.1	Einführung	137
7.2	Allgemeine Charakterisierung der Katalysatoren	139
7.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	139
7.2.2	N ₂ -Physisorption und ICP-OES	140
7.2.3	Edelmetallbeladung und Dispersion der Katalysatoren	142
7.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	143
7.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	144
7.3	Verwendung eines großen Sondenmoleküls zur selektiven Detektion von Edelmetallzentren in Mesoporen	146
7.3.1	Tri(<i>p</i> -phenoxyphenyl)phosphan	146
7.3.2	Triphenylphosphanbasiertes Polymer	152
7.4	Komplexbildung in sterisch eingeschränkter Umgebung	155
7.5	Unterscheidung zwischen Edelmetallzentren in Mesoporen und auf der externen Oberfläche über Füllen der Poren	157
7.6	Zusammenfassung	167
8	Zusammenfassung	169
	Abbildungsverzeichnis	180
	Tabellenverzeichnis	182

Anhang	183
A.1 Physisorptionsdaten der hierarchischen Zeolithe	183
A.2 DFT-Rechnungen der Phosphandurchmesser	184
A.3 Synthese der triphenylphosphanbasierten Polymere	185
A.4 ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie von SBA-15 und MCM-41	189
Literatur	191

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

*	Rotationsseitenbänder
A200	Silica Aerosil® 200
ASA	Amorpher Alumosilikat
ASD	<i>acid site density</i> , Säurezentrendichte
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , willkürliche Einheit
BAS	<i>Brønstedt acid sites</i> , Brønstedtsäurezentren
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
CAS	<i>chemical shift anisotropy</i> , Anisotropie der chemischen Verschiebung
CP	<i>cross polarization</i> , Kreuzpolarisation
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DCM	Dichlormethan
DeA-Y	Y-Zeolith, dealuminiert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FAU	Faujasitstruktur
FID	<i>free induction decay</i>
H-Y	Y-Zeolith, H-Form
hpdec	<i>high power decoupling</i> , Hochenergieentkopplung
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>international union of pure and applied chemistry</i>
IZA	<i>international zeolite association</i>
kompl.	komplexiert
LAS	<i>Lewis acid sites</i> , Lewissäurezentren
MAS	<i>magic angle spinning</i> , Probenrotation um den magischen Winkel

MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
Na-Y	Y-Zeolith, Na-Form
NM	<i>noble metal</i> , Edelmetall
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
P123	Pluronic® P123
PTPP	Polyvinyltriphenylphosphan
PS- <i>co</i> -PTPP	Polystyrol- <i>co</i> -Polyvinyltriphenylphosphan
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
Sacch.	Saccharose
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMPP	Tris(4-methoxyphenyl)phosphan
TMP	Trimethylphosphan
TMPO	Trimethylphosphanoxid
TPP	Triphenylphosphan
TPPO	Triphenylphosphanoxid
TPPP	Tris(4-phenoxyphenyl)phosphan
Ww.	Wechselwirkungen
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktion

Lateinische Buchstaben

Formelsymbol	Einheit	
c	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	molare Konzentration
B_0	T	Feldstärke des externen magnetischen Feldes
B_1	T	Feldstärke des eingestrahlten magnetischen Feldes
d	m	Durchmesser
d_{hkl}		Netzebenen
D_1	s	Wiederholungszeit
e	C	Elementarladung $1.602 \cdot 10^{-19}$ C
h	J · s	Planck-Konstante $6.626 \cdot 10^{-34}$ J · s
\hat{H}	1	Gesamthamiltonoperator

\hat{H}_{CSA}	1	Hamiltonoperator der Anisotropie der chemischen Verschiebung
\hat{H}_{DI}	1	Hamiltonoperator der heteronuklearen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung
\hat{H}_Q	1	Hamiltonoperator der quadrupolaren Wechselwirkung
\hat{H}_Z	1	Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung
Hz	1/s	Hertz
I	1	Kernspinquantenzahl
k_B	$\frac{J}{K}$	Boltzmann-Konstante
m	g	Masse
m_I	1	magnetische Spinquantenzahl
M	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse
M_0		Magnetisierung
\bar{M}_n, \bar{M}_w	kg/mol	mittleres Molekulargewicht (Polymere)
n	mol	Stoffmenge
N_α, N_β		Besetzungszahlen der Energieniveaus
NS	1	Anzahl der Scans
P_1	s	Pulslänge
q	$\frac{mol}{g}$	Stoffmengendichte
RG		<i>receiver gain</i> , Eingangsverstärkung
	$\frac{m^2}{g}$	BET-Oberfläche
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
T_1	s	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	s	Spin-Spin-Relaxationszeit
V	l	Volumen
$\frac{xG}{(1-x)L}$	1	Gauß/Lorentz-Verhältnis in <i>dmfit</i>

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	
β	$\frac{\text{g}}{\text{l}}$	Massenkonzentration
γ	$\frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}^2}$	gyromagnetisches Verhältnis
δ	ppm	Chemische Verschiebung
$\Delta\sigma$	ppm	Anisotropie der chemischen Verschiebung
η	1	Asymmetrieparameter
θ	°	Diffraktionswinkel
θ	°	Tolman'sche Kegelwinkel
θ	°	<i>magischer Winkel</i> 54.74°
λ	nm	Wellenlänge
μ	$\text{A} \cdot \text{m}^2$	magnetisches Moment
ν_0	MHz	Resonanzfrequenz, Larmorfrequenz
ν_{Rot}	kHz	MAS-Rotationsfrequenz
ν	cm^{-1}	elektronische Tolman-Parameter
σ_{iso}	ppm	Isotrope chemische Abschirmung

Indizes

0	Standarddruck
¹ H	Wasserstoff NMR
³¹ P	Phosphor NMR
Al	Aluminium
Al, VPI-5	Aluminium in VPI-5
i	Probe
NM	Edelmetall
NM,kompl.	Edelmetallkomplex
O	Sauerstoff
O, VPI-5	Sauerstoff in VPI-5
P	Phosphor
P, NM	kompl. Sondenmolekül
P, VPI-5	Phosphor in VPI-5
Pt	Platin
Pt, korr.	Platin, korr.Wert
Rep	<i>repetition</i> , Wiederholung
Si	Silizium
St	Standard

1 Summary

In heterogeneous catalysis, noble metal-loaded porous materials play an important role i.e. in the hydrocracking and steamcracking processes of crude oil, isomerization of alkanes and (de-) hydrogenation processes. Besides the noble metals, Brønsted acid sites contribute as catalytically active sites in bifunctional zeolite systems. The choice of pore size and pore structure of the solid catalysts have a massive influence on the activity and selectivity of the process. The location and accessibility of catalytically active sites in porous solids significantly influence the catalytic activity and selectivity. For the optimization of industrial applied heterogeneous catalysts, it is mandatory to understand their structure. The location in mesopores can cause undesired side products due to the absence of shape selectivity effects. Factors to be avoided are mass transport limitations and the formation of coke poisoning the active sites. But no method to distinguish them is known in the literature. In this work, a new approach to detect noble metal atoms in micro- and mesopores using aryl phosphines and phosphine-based probe molecules is presented. The ^{31}P nucleus is highly sensitive and suitable for quantitative spectroscopic characterization. Until now, no spectroscopic probe molecule for studying the spatial distribution of noble metals inside the pores and at the outer surface of porous support materials exists. This thesis focuses on the localization of noble metal nanoparticles and Brønsted acid sites in porous materials. For the first time a method enabling this is shown. With this method, it is not only possible to localize the active sites, but also to study their accessibility and to quantify them. Investigations of accessibility of noble metals in mesoporous and microporous support materials were performed. The formation of metal-organic complexes with a phosphine allows distinction between metal location inside and outside pores or channels. The present work is divided into three chapters concerning Brønsted acid sites as well as noble metal nanoparticles in microporous and mesoporous materials.

In the first chapter, an easy method for the quantification of Brønsted acid sites (BAS) located on surfaces and in pores of hierarchical zeolites is described. The acid sites in micropores are distinguished from those on the external surface and in mesopores of the

hierarchical zeolites TNU-9/h and ZSM-5/h. The hierarchical pore structure is beneficial for overcoming diffusion limitations in zeolites. Desilication of the parent H-ZSM-5 and H-TNU-9 zeolites introduced additional Brønstedt acid sites. The probe molecules triphenylphosphine (TPP) and ammonia NH_3 are used to distinguish Brønstedt acid sites located on a) external surfaces, b) secondary mesopores and c) micropores. The absolute amount of active acid sites was determined by ammonia adsorption with ^1H -MAS NMR spectroscopy, since it can be assumed that the molecule is not sterically hindered due to its small size. Thus, all acid sites should react with NH_3 and consequently be quantifiable. The probe triphenylphosphine is dissolved in toluene and dichloromethane and separated on dehydrated porous materials. ^1H - and ^{27}Al -MAS NMR spectroscopy showed that the solvent has no influence on the coordination of TPP at the acid sites. For TPP only external surface and secondary mesopores are accessible. The coordination at BAS is determined by ^{31}P -MAS NMR spectroscopy with signals of TPPH^+ at $\delta = 5$ ppm (amorphous aluminosilicate), $\delta = 7$ ppm (hierarchical ZSM-5 and TNU-9), and $\delta = 8$ -12 ppm (H-MCM-22 zeolite). The question for the investigations of the acid density of amorphous aluminosilicate and H-MCM-22 is the dependency between the determined acid sites and the used amount of TPP.

In amorphous aluminosilicates, 12.6 % ($44 \mu\text{mol g}^{-1}$) of the total acid sites are accessible for TPP. On H-MCM-22, 12.4 % ($47 \mu\text{mol g}^{-1}$) of the total acid sites are accessible for TPP, they are located on the external surface and the pore entrance. ^{27}Al -MAS NMR spectra show, that they are located at tetrahedral and pentahedral coordinated aluminium. Furthermore, it is shown, that the determination of the acid site density for both ASA and H-MCM-22 is independent of the amount of TPP used. On H-TNU-9 zeolite 2 % ($10 \mu\text{mol g}^{-1}$) of the acid sites are localized on the external surface, whereas the parent H-ZSM-5 has no acid sites on the external surface. Therefore, the latter mentioned zeolite is beneficial for catalytic applications because all acid sites are located in sterically restricted environments. After the desilication procedure, TNU-9/h has 7.1 % ($29 \mu\text{mol g}^{-1}$) of all acid sites in secondary mesopores. Furthermore, $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ are localized on the external surface. The hierarchical ZSM-5/h has 6.0 % ($20 \mu\text{mol g}^{-1}$) of all acid sites in secondary mesopores. A combination of probe molecules with different diameters enables the quantification of sites with various accessibilities.

The second chapter aims to develop a method for the spatial location of noble metals on porous supports. The focus was on distinguishing between noble metals in micropores from those on the external surface. It is shown that triphenylphosphine is a suitable probe molecule for the complexation of noble metal nanoparticles. The noble metal phos-

phine complexes were prepared via mechanical stirring of noble metal loaded support materials with solid TPP in N₂ atmosphere and heating to 363 K in 20 hours. The complexation of triphenylphosphine (TPP) and trimethoxyphenylphosphine (TMPP) with noble metal-loaded materials silica A200, mesoporous SBA-15, and microporous zeolites DeA-Y and Na-Y was investigated quantitatively. The used noble metals are platinum, palladium, rhodium, and ruthenium. The probe molecules were adsorbed in similar molar equivalents and thermally treated under the same conditions. TPP and TMPP have different molecular diameters, 1.08 nm and 1.30 nm, determined by quantum mechanical calculations. The zeolite Y is composed of hexagonal prisms, sodalite cages with an inner diameter 0.66 nm, and supercages with an inner diameter of 1.14 nm. ³¹P-MAS NMR measurements prove that TPP is able to diffuse into supercages and the 12-ring window (0.74 nm) of the zeolite Y, but TMPP does not. Physisorption of TPP in the secondary mesopores of zeolite DeA-Y is shown by an additional signal at $\delta = -3$ ppm. Zeolite Na-Y has additional signals due to TPP interacting with Na⁺ cations in the supercages. First, the interactions of the phosphines with the support materials are investigated to assign the signals of the formed complexes. Therefore, the assignment of the signals of the formed complex on A200 and SBA-15 was done with the characteristic isotropic chemical shift at $\delta = 33-35$ ppm. Also, an enhanced chemical shift anisotropy for the formed complex of $\Delta\sigma = -80$ to -110 ppm indicates complex formation. The chemical shift anisotropy of TPP is $\Delta\sigma = -38$ ppm. ³¹P-MAS NMR signals at $\delta = 41$ ppm indicate complex formation inside the supercages, which is explained by the low-field shifts due to steric constraints. The complexation of TMPP on noble metal-containing Y zeolite is weaker than for TPP. Hence, a combination of the probe molecules TPP and TMPP enables localizing noble metals on the external surface and micropores of Y zeolites.

The third part of the thesis describes a method for the quantitative distinction of noble metal nanoparticles on the external particle surface and mesopores of MCM-41 and SBA-15. In contrast to microporous materials, the approach of using probe molecules with different sizes cannot be transferred successfully. The reason is that the diameter of the phosphine needs to be significantly higher than the pore diameter of the mesopore (> 2 nm). In this chapter, three different approaches for the localization of noble metals in mesoporous materials are compared. The investigated materials are SBA-15 and MCM-41 loaded with nanoparticles, which are mainly located on the external surface or in the mesopores. The position of the noble metals was verified by TEM-EDX. First, a large probe molecule is sought out that is reactive enough for complexation and stable against oxidation at the same time. The aryl phosphine triphenoxyphenylphosphine (TPPP)

was synthesized and the loading parameters were investigated. The optimum treatment temperature is 333 K, at which the interference of the signals of the crystalline molecules with the complexed ones is minimized. The phosphine/Pt-ratio decreased by increasing the diameter from TPP (1.08 nm) over TMPP (1.30 nm) to TPPP (1.54 nm) from 2.0 to 0.2. With increasing sterical demands, the sensitivity is decreased, and further enlargement of the binding motif is not promising. Also, triphenylphosphine-based polymers were synthesized. The size of the polymers ensures that noble metal nanoparticles on the external surface are detected exclusively. The poly(vinyltriphenylphosphine) showed no complex formation with nanoparticles. In contrast, the copolymer polystyrene-*co*-poly(vinyltriphenylphosphine) showed complex formation with platinum nanoparticles. The second approach investigates the complex formation in sterically restricted environment and compares how the confinement slows down the complex formation. The materials Pt/MCM-41_in (nanoparticles inside the pores) and Pt/MCM-41_out (nanoparticles on the external surface) were treated in the same thermal way after loading with TPP. On Pt/MCM-41_out, the reaction proceeded immediately. With Pt/MCM-41_in the complex formation took multiple weeks until finally, the same phosphine/platinum ratio as Pt/MCM-41_out was achieved. The third approach involves filling the mesopores and subsequently investigating the accessibility of the nanoparticles inside and outside of the pores. The used filling agents are the block-copolymer Pluronic[®] P123, sucrose and tetraethylorthosilicate (TEOS), and a TEOS/water mixture. The first filling agents are not suitable because the nanoparticles on the external surface are covered as well and are no longer accessible. When pure TEOS is used, interactions with the phosphine are observed, so it is not suitable. This is visible due to signals in the same size range as the expected noble metal phosphine complexes. The pore volume impregnation with TEOS/water allows quantification of the signal intensity. Hence, on Pt/MCM-41_in, 66% of the noble metals are located on the external surface. X-ray diffraction measurements have proven that the structure of SBA-15 and MCM-41 is still intact after multiple impregnations and calcination procedures. The pore-filling method can be extended for any probe molecule to quantify and localize not only noble metals, but also acid sites.

2 Einführung der Forschungsfrage

Im Jahr 2022 ist die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern wie Erdgas und Erdöl die größte Herausforderung auf politischer, ökonomischer, sozialer und ökologischer Ebene. Die Vorkommen an fossilen Energieträgern sind begrenzt. Auch wenn die Reserven an Kohle noch mehrere hundert Jahre ausreichen und nicht-konventionelle Fördertechniken wie Fracking etabliert werden, ist ein bewusster Umgang mit diesen Rohstoffen unvermeidbar. Aufgrund zunehmend strikterer Auflagen, verbunden mit höheren Kosten, gewinnt der Aspekt der Nachhaltigkeit (*Green Chemistry*) in der chemischen Industrie eine zunehmend hohe Bedeutung. Zu den politischen Maßnahmen gehört beispielsweise der EU-Emissionshandel, um die Umweltbelastung durch Treibhausgase, welche durch Verbrennung entstehen, zu reduzieren. Die Gewinnung von Kraftstoffen, Brennstoffen und Grundchemikalien aus Erdöl sollte folglich so energieeffizient und ressourcenarm wie möglich sein. Über Steamcracking werden kurzkettige Alkene wie Ethen, Butadien, Propen und aromatische Verbindungen wie Xylole erhalten. Durch katalysierte Prozessschritte kann die Effizienz von chemischen Reaktionen erhöht werden. Heterogene Katalysatoren sind weit verbreitet in der großtechnischen Produktion. So werden in der chemischen Industrie bei 90 % der Reaktionen heterogene Katalysatoren benötigt.^[1] In der heterogenen Katalyse finden mit Metallen modifizierte Feststoffe verschiedener Porosität eine breite Anwendung, z.B. als Katalysatoren beim Hydrocracken oder katalytischen Cracken von Erdölfraktionen, der Isomerisierung und Alkylierung von Alkanen oder in (De-) Hydrierprozessen.^[2] Erdöl und Erdgas werden über Steamreforming und partielle Oxidation zu Synthesegas (H_2 und CO) umgesetzt. In bifunktionellen Katalysatorsystemen wirken neben dem Edelmetall saure Zentren als katalytisch aktive Komponente. Industriell sind kostengünstige Katalysatoren von Interesse, die eine möglichst hohe Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute und Stabilität aufweisen. Ebenso wichtig ist die Standzeit, diese gibt die Zeit an, in welcher mit dem Katalysator ökonomisch sinnvolle Selektivitäten und Aktivitäten erreicht werden. Die Aktivität des Edelmetalls auf einem heterogenen Katalysator hängt neben Trägermaterial, dessen Porensystem, Kristallinität und Oberfläche noch von der Dispersion und Zugänglichkeit des Edelmetalles ab. Auch durch die Wahl der Porengröße der Feststoffkatalysatoren kann ein erheblicher Einfluss

auf die Aktivität und die Selektivität der Katalysatormaterialien auf den jeweiligen Prozess ausgeübt werden. Die heterogen katalysierten Reaktionen sollen an aktiven Zentren stattfinden, welche sich im idealen Fall in den Poren und im Inneren der Hohlräume befinden. Nebenreaktionen, katalysiert an Edelmetallen, die nicht der Formselektivität in den Poren unterliegen, haben oft negative Auswirkungen auf die Selektivität des Katalysators und verursachen zusätzliche Produktionsschritte bei der Aufreinigung der Produkte.^[3] Zu den Hauptproblemen industriell verwendeter Katalysatoren gehört Deaktivierung durch Nebenprodukte, welche sich als Koks ablagern. Deshalb sollten Koksablagerungen reduziert und damit Produktionszyklen verlängert werden, da der Katalysator zwischen diesen aufwendig regeneriert werden muss.^[4]

Die Kenntnisse der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, verbunden mit geeigneten Charakterisierungsmethoden, sind für die Optimierung der Katalysatoreigenschaften notwendig.^[5] Jedoch ist es schwierig, Edelmetallzentren in porösen Materialien selektiv zu detektieren. Bis heute gibt es noch keine geeignete Methode dafür. Techniken basierend auf Elektronenmikroskopie wie TEM und STEM ermöglichen nur zweidimensionale Informationen, weiterhin kann nur ein kleiner Teil der Probe, welcher mit dem Elektronenstrahl interagiert, angeschaut werden. Ein weiterer Nachteil dieser oberflächenanalytischen Methode ist, dass diese im Hochvakuum durchgeführt werden muss. Der Druckunterschied zwischen dem Realkatalysator und dem untersuchten Material, der sog. *pressure gap*, erschwert eine exakte Darstellung des Katalysators. Diffraktionstechniken wie Röntgendiffraktometrie geben nur ein gemittelttes Bild der Struktur, lokale Anordnungen oder Abweichungen sind kaum sichtbar. Weitere Nachteile davon sind lange Messzeiten und fehlende Informationen über Zugänglichkeit. Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie Röntgendiffraktion liefern Informationen über den Zustand der Edelmetalle vor und nach der Katalyse. Die Charakterisierung von edelmetallhaltigen Katalysatoren wird erschwert durch die limitierte Verfügbarkeit der nutzbaren Methoden, (z.B. Synchrotron- und Neutronenbeugungsdiffraktometrie), aber auch durch Limitierung von Standardmethoden wie Chemisorption.

In dieser Arbeit soll zum ersten Mal eine geeignete Methode vorgestellt werden, welche diese Informationen liefern kann. Sie basiert auf der Anwendung von Sondenmolekülen auf Phosphanbasis in Kombination mit Festkörper-NMR-Spektroskopie. Durch den Einsatz von Sondenmolekülen, also Molekülen, die auf der einen Seite eine Wechselwirkung mit den Edelmetallen auf den Trägermaterialien eingehen und andererseits NMR-aktive Kerne enthalten, die in der MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt werden können, ergibt sich eine gute Möglichkeit zur Charakterisierung der mit Edelmetallen beladenen Trä-

germaterialien. Die Edelmetalle auf den Trägermaterialien werden also indirekt sichtbar für die NMR-Spektroskopie. Es existiert bis jetzt kein geeignetes Sondenmolekül für die räumliche Unterscheidung von Edelmetallen zwischen Poren und der äußeren Oberfläche von porösen Materialien. Sterisch anspruchsvolle Phosphane können nur mit den Metallen auf der äußeren Oberfläche, bzw. in den Mesoporen (falls zugänglich) wechselwirken. Die Verwendung von Phosphanen zur Charakterisierung ist vorteilhaft, denn der ^{31}P -Kern (Spin $I = 1/2$) hat die natürliche Häufigkeit 100 % und eine hohe Sensitivität. Im MAS-NMR-Spektrum können aufgrund der Adsorption von Sondenmolekülen an den aktiven Zentren unterschiedliche Signale beobachtet werden. Die Analyse der Phosphansignale der Moleküle, die an Edelmetalle binden, ermöglicht quantitative Aussagen über die Edelmetallpositionen. Bei sauren Katalysatoren können Aussagen über Art, Säurestärke, Säurezentrendichte oder Zugänglichkeit getroffen werden. Ursache hierfür ist, dass die Größe der Sondenmoleküle in der Größenordnung der Reaktanden liegt, die mit dem Katalysator umgesetzt werden können. Vorteile dieser Methode sind die einfache Anwendung verbunden mit quantitativen Aussagen über die Verteilung der Edelmetalle auf den Katalysatoren. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode für die Lokalisierung von Edelmetallnanopartikel, aber auch von Säurezentren in Mikro- oder Mesoporen oder auf der äußeren Oberfläche von porösen Materialien. Die vorliegende Arbeit ist in drei Kapitel aufgeteilt: Lokalisierung von Brønstedtsäurezentren in porösen Materialien, Unterscheidung von Edelmetallen zwischen Mikro- und Mesoporen, sowie zwischen Mesoporen und der externen Oberfläche. Zu Beginn des jeweiligen Kapitels werden Aufgabenstellung und Hintergrund erläutert. Zunächst werden die verwendeten Materialien ausführlich charakterisiert und mit Literaturwerten verglichen. Zudem beinhaltet jedes Kapitel eine Kurzzusammenfassung sowie eine Übersicht und Zuordnung der wichtigsten NMR-Signale.

3 Theorie

3.1 Katalyse in heterogenen und homogenen Systemen

Ein Katalysator ist nach Berzelius eine Substanz, die die Reaktion beschleunigt, nach der Reaktion aber unverändert vorliegt. Berzelius verwendete das Wort *Katalyse* zum ersten Mal im Jahr 1836. Der Term *Katalyse* kommt vom griechischen und bedeutet Auslösung oder Loslösung. Wilhelm Ostwald, der die Reaktionsgeschwindigkeiten von Säuren und Basen eingehend untersuchte, definierte 1984 Katalyse als: „Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“^[6] Er schlussfolgerte, Katalysatoren würden das thermodynamische Gleichgewicht nicht ändern, lediglich die Reaktionskinetik beeinflussen, wobei der Katalysator entweder als Teil des Eduktes oder Produktes vorliegt.^[7,8] Sabatier postulierte, Reaktanden würden mit den Katalysatoren Zwischenprodukte bilden. Abhängig von dessen Stabilität werden diese entweder zerfallen, wobei das Produkt freigesetzt wird, oder sie sind nicht aktiviert genug und bilden kein Oberflächenreaktionsintermediat.^[9] Nach IUPAC (1976) ist ein Katalysator eine Substanz, die in geringen Mengen eingesetzt wird, die Zeit zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes beschleunigt, ohne dabei selbst verändert zu werden. Dabei wird die Energiehyperfläche einer Reaktion verringert, sodass die Reaktion auf einem Reaktionspfad mit niedrigerer Aktivierungsenergie ablaufen kann.^[7,8] Dementsprechend kommt Katalysatoren in der industriellen Anwendung eine große Bedeutung zu, da durch sie die Ausbeute pro Zeit erhöht und die Energiekosten gesenkt werden können. Darum beinhalten 85 % bis 90 % der industriellen chemischen Reaktionen mindestens einen katalytischen Schritt. Hierzu zählen beispielsweise die Fischer-Tropsch-Synthese und die Ammoniaksynthese. Die wirtschaftliche Effizienz kann noch weiter erhöht werden, indem Katalysatoren nach dem Prozess zurückgewonnen und recycelt werden.^[7,8,10,11]

Katalyse wird klassisch in homogene, heterogene und enzymatische Katalyse aufgeteilt. Zu den wichtigsten Eigenschaften bei der Charakterisierung aller Katalysatoren gehört die Produktivität, beschrieben durch die *turnover number* (TON) und die Akti-

vität, ausgedrückt durch die *turnover frequency* (TOF).

Bei homogen katalysierten Reaktionen liegen Reaktanden und Katalysatoren in derselben Phase vor, üblicherweise in der Flüssigphase. Häufig handelt es sich um einen im Lösungsmittel gelösten Übergangsmetallkomplex, mit dem die Reaktanden wechselwirken.^[8] Homogene Katalysatoren zeigen hohe Substrataktivität und Selektivität und die Eigenschaften können über Variation der Liganden eingestellt werden. Die Eigenschaften hängen von der molekularen Struktur des Katalysators ab, und es ist möglich, einen Mechanismus zu definieren. Die Katalysatoren werden häufig in equimolaren Mengen eingesetzt. Im Allgemeinen finden die Reaktionen bei milden Bedingungen, bezogen auf Temperatur und Druck, statt. Zu den Nachteilen gehört die aufwändige Separation des Katalysators und der gewünschten Produkte, um eventuelle Reste von Metallen zu entfernen.

Heterogene Katalyse beschreibt Reaktionen, in welchen Katalysator und Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen. Ein weit verbreitetes Beispiel ist die Reaktion eines festen Katalysators mit Substraten aus der Gasphase. Die entscheidenden katalytischen Prozesse laufen an der Oberfläche des Feststoffes ab. Im ersten Schritt findet die Adsorption des Reaktanden an der Oberfläche statt. Diese sollte nicht zu stark sein, damit sich ein Zwischenprodukt bilden kann. Die Wechselwirkungen dürfen nicht zu stark sein, damit die adsorbierte Spezies aktiviert werden kann (Sabatier-Prinzip). Mindestens ein Reaktand reagiert aus dem adsorbierten Zustand, der andere kann in der Gasphase vorliegen (Eley-Rideal-Mechanismus) oder ebenfalls adsorbiert sein (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Die Reaktionsenergie beinhaltet u.a. die Energie der adsorbierten Reaktanden, sowie der adsorbierten Intermediate und Produkte.^[7,8] Für einen effektiven Prozess wird hohe Temperatur und hoher Druck benötigt. Der Vorteil gegenüber homogenen Systemen ist der vereinfachte Trennungsprozess, sowie die Möglichkeit zur Wiedergewinnung und Wiederverwendung der Katalysatoren. Nachteile sind die niedrigere Selektivität und Aktivität im Vergleich zu homogenen Katalysatoren.

Feste Katalysatoren können weiter in poröse und unporöse Katalysatoren aufgeteilt werden. Zu den porösen Katalysatoren gehören Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren. Vollkatalysatoren bestehen vollständig aus katalytisch aktiven Zentren. Trägerkatalysatoren bestehen aus einem porösen, inerten Träger mit beispielsweise dispergierten Edelmetallen als katalytisch aktive Zentren. Die katalytisch aktive Komponente kann als Schicht auf dem Träger, atomar, oder als Cluster vorliegen. Somit wird eine höhere aktive Oberfläche der Edelmetalle und ein geringerer Verbrauch der teuren Edelmetalle erzielt. Sind die Partikel zu klein, führt dies zu Verringerung der Stabilität. Wenn die spezifi-

sche Oberfläche zu groß wird, steigt die Grenzflächenenergie entsprechend. Diese kann verringert werden, wenn sich kleinere Partikel zu größeren anlagern (Aggregation).^[12] Deshalb werden sehr kleine Partikel auf Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche aufgebracht. Die aktiven Komponenten werden in den Poren des Trägers verteilt und aufgrund von Wechselwirkungen mit der Oberfläche stabilisiert. Geordnete poröse Materialien bilden ein Gerüst, in welchem Metallnanopartikel in dreidimensionalen Kanälen eingebettet sind. Wenn die Nanopartikel sich innerhalb der Poren befinden, wird Leaching durch die geometrischen Limitierungen der Kanäle zurückgehalten. Die Größe der Nanopartikel wird reduziert und die Partikel relativ gleichmäßig dispergiert.^[13] Häufig verwendete Träger sind Zeolithe, amorphes Silika-Alumina, γ -Alumina oder Kohlenstoffe in Form von Aktivkohle. Diese haben hohe spezifische Oberflächen, hohe Porosität, hohe thermische und mechanische Stabilität.^[8,11] Die Stabilität der Katalysatoren ist für industrielle Anwendungen ein wichtiger Parameter zur Prozessoptimierung. So muss Inaktivierung oder Vergiftung der aktiven Zentren verhindert werden. Da industrielle Reaktoren nur eine bestimmte Größe haben, muss das Aktivität/Volumen-Verhältnis möglichst hoch sein. Gleichzeitig darf die Partikelgröße nicht zu klein sein, denn dies würde zu Druckverlust im Katalysatorbett führen. Deshalb werden häufig Pellets verwendet, die einige Millimeter groß sind.^[11]

Bifunktionelle Katalysatoren haben zwei katalytisch wirkende Funktionen. Auf der einen Seite dient z.B. ein Edelmetall als Hydrier-/Dehydrierungskomponente. Auf der anderen Seite liegen beispielsweise Brønstedsäurezentren vor, welche die Carbeniumionen isomerisieren.^[14] Das Trägermaterial selbst kann katalytisch aktiv sein. Der Edelmetallanteil in diesen Katalysatoren beträgt häufig weniger als 1 wt.%. Mögliche Träger sind Polymere, Carbonverbindungen, Oxide oder Zeolithe. Anwendungen von bifunktionalen Katalysatoren sind unter anderem Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen oder Hydrocracking von Alkanen. Zeolithe wurden zuerst in den späten 1950er von Rabo et al. als bifunktionelle Katalysatoren für Hydrocracking oder Schweröldestillation verwendet.^[15,16]

3.2 Poröse Materialien

Poröse Materialien können anhand der Porengrößen unterteilt werden, eine Übersicht ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: IUPAC-Definition poröser Materialien nach Porengrößen, mit Beispielen.^[12,17]

Durchmesser d_P / nm	Material	Beispiele
< 2	Mikroporen	Zeolithe, Metal Organic Frameworks (MOFs), Aktivkohle
$2 < d_P < 50$	Mesoporen	SBA-15, MCM-41
> 50	Makroporen	poröse Gläser

Poröse Materialien können weiter unabhängig vom Porendurchmesser nach ihrem Material klassifiziert werden. So gibt es komplett anorganisch, hybrid organisch-anorganisch und komplett organische poröse oder Carbon-Materialien.^[18] Im Zuge dieser Arbeit wurden vor allem anorganische, geordnete Materialien verwendet, welche in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert werden.

3.2.1 Struktur und Aufbau von Zeolithen

Zeolithe wurden seit den 1960er Jahren als Katalysatoren in der Raffinerie- und der chemischen Industrie verwendet. Der Name ist aufgebaut aus den griechischen Wörtern *zeo* (sieden) und *lithos* (Stein), da Freisetzung von Wasser während des Erhitzens beobachtet werden konnte.^[19] Zeolithe bilden eine Klasse von Materialien, charakterisiert durch Porengrößen, Kanälen und Hohlräumen in molekularen Dimensionen, hoher thermischer Stabilität und hoher Kristallinität. Sie sind Mineralien, welche aus dreidimensionalen Netzwerken aus Aluminosilikaten aufgebaut sind. Charakteristisch für diese Substanzklasse ist das dreidimensionale poröse Netzwerk, das aus eckenverknüpften Koordinationstetraedern aufgebaut ist. Diese bestehen aus SiO_4 und AlO_4^- -tetraedrischen Einheiten, welche über Sauerstoffatome verbunden sind. Strukturen ohne Aluminiumatome werden Silika genannt und sind komplett ungeladen. Der Einbau von Aluminiumatomen mit der Ladung +III in die Gitterstruktur führt zu negativ geladener Struktur (AlO_4^-). Damit das Gitter insgesamt elektrisch neutral ist, wird ein zusätzliches Kation benötigt, um die Ladung auszugleichen. Falls das Gegenion H^+ ist, so bilden sich azide,

katalytisch aktive Brønstedsäurezentren an Si-Al-verbrückenden Sauerstoffatomen wie in Abbildung 3.1 skizziert. Diese werden an Si-O-Al-Brücken in der lokalen Struktur von tetraedrisch koordinierten und negativ geladenen Gitter-Aluminiumatomen gebildet.^[20] Bei hydratisierten Zeolithen ist das Gegenion von einer Hydrathülle umgeben. Alternativ hierzu können auch Alkalimetallkationen verwendet werden. In diesem Fall liegt dann ggf. ein Lewis-saures Zentrum vor. Lewis-Azidität ist in jeder Art von aluminiumhaltigen Zeolithen vorhanden. Zusätzlich ist oktaedrisch, tetraedrisch und dreifach-koordiniertes Gitteraluminium möglich.^[21, 22]

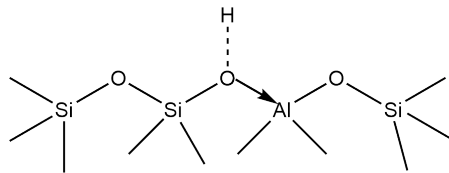


Abbildung 3.1: Darstellung von Al-OH-Si Gruppen, diese Brücken-OH-Gruppe ist ein Brønstedsäurezentrum. Ein zusätzliches Kation M^+ wird benötigt, um die negative Ladung am trivalenten Aluminium auszugleichen. Die Abbildung wurde erstellt in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Hensen et al.^[23]

Das Verhältnis zwischen Si- und Aluminiumatomen hat großen Einfluss auf die Porengröße und auf Materialeigenschaften wie Stabilität und Aktivität in katalytischen Anwendungen. Ein Si/Al-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} < 1$ ist aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der negativ geladenen Aluminiumtetraeder nicht möglich (Löwensteinregel). Somit sind Al-O-Al Verknüpfungen verboten. Die allgemeine chemische Summenformel eines Zeolithgitters ist folgende:^[17]

$$M_{y/m}^{m+}[(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2^-)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O} \quad (3.1)$$

M ist ein Kation mit der Ladung m , x und y sind die Anzahl der Tetraeder in der Elementarzelle, (x/y) ist das Silizium-Aluminium-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ im Gitter.

Die Vielzahl der heute bekannten Zeolithstrukturen lässt sich auf einfache Bauelemente zurückführen. Die eckenverknüpften Tetraeder (primäre Baueinheiten) werden zu sekundären Baueinheiten zusammengefasst (*secondary building unit*, SBU). Die Verknüpfung dieser bildet zusammengesetzte Baueinheiten (*composite building unit*, CBU), damit sind beispielsweise hexagonale Prismen oder Sodalithkäfige gemeint. Durch un-

terschiedliche Verknüpfungen der CBUs werden verschiedene Zeolithstrukturen gebildet. Die CBUs können ein ein-, zwei-, und dreidimensionales Porensystem bilden, in welchen die Poren gerade oder sinoidal verlaufen.^[17] Nachfolgend werden diese graphisch dargestellt:

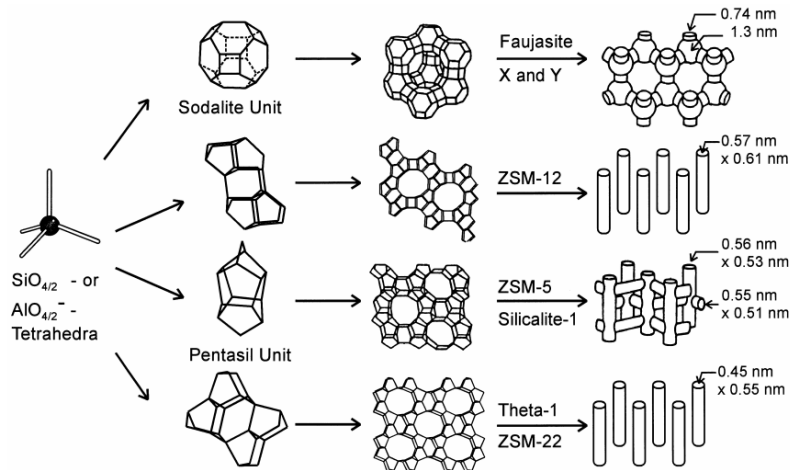


Abbildung 3.2: $\text{SiO}_4/2$ sowie $\text{AlO}_4/2^-$ bilden eine Sodaliteinheit (z.B. im Faujasit) oder eine Pentasileinheit. Von links nach rechts sind primäre Baueinheiten (Tetraeder), sekundäre Baueinheiten, zusammengesetzte Baueinheiten und Poren dargestellt. Die abgebildeten Zeolithe sind von oben nach unten ein X- und Y-Zeolith (Faujasit), ZSM-12, ZSM-5/Silicalite-1 und Theta-1/ZSM-22. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung von Weitkamp et al.^[17] entnommen und modifiziert.

Zeolithe können mittels Hydrothermalsynthese hergestellt werden. Hierfür wird aus Silizium- und Aluminiumquellen, strukturgebenden Reagenzien (Template), einem Mineralisator und Wasser ein Gel gebildet. Als Template dienen häufig organische Verbindungen wie tertiäre Amine, welche als Gegenionen dienen. Die Template bestimmen die Porenform sowie deren Größe. Mit dem Mineralisator, z.B. NaOH wird der pH-Wert basisch eingestellt. Siliziumquellen sind beispielsweise Silikate oder pyrogenes Siliziumdioxid. Als Aluminiumquelle dienen u.a. Aluminiumnitrat oder Aluminiumsulfat. Während des Alterungsprozesses wird das Gel bei hohem Druck und Temperatur in einem Autoklaven kristallisiert. Vor katalytischer Anwendung muss das Template durch thermisches Zersetzen entfernt werden, damit das Porensystem wieder kleine Moleküle aufnehmen kann.

Die sauren Eigenschaften werden über Erzeugung von sauren Zentren erreicht. Die bei der Synthese eingesetzten Kationen, z.B. Na^+ oder K^+ werden zur Überführung des Zeolithes in die H-Form gegen NH_4^+ -Ionen ausgetauscht. Durch anschließende Kalzinierung verdampft NH_3 und die H-Form wird erhalten. Bis nur noch Protonen als Gegenionen vorliegen, muss dieser Austauschprozess mehrfach wiederholt werden.

Für Zeolithe gibt es drei wichtige Arten der Anwendung. Aufgrund des negativ geladenen Gitters werden Zeolithe als Ionentauscher für kleine, mobile Kationen wie Mg^{2+} und Ca^{2+} vs. Na^+ verwendet. Außerdem werden Zeolithe zur Sorption von organischen und anorganischen Substanzen, sowie Wasser verwendet. Bei Molekularsieben sind die Poren so klein, dass darüber ein wasserfreies Lösemittel erhalten werden kann. Hierbei findet selektive Adsorption der Moleküle in unterschiedlicher Größe statt. Zeolithe mit geringem Silizium/Aluminium-Verhältnis haben ein stark polares anionisches Gitter, welches starke Wechselwirkungen mit Wasser eingeht, sodass über das Silizium-Aluminium-Verhältnis Diffusionseffekte beeinflusst werden können.^[24] Zeolith-basierte Katalysatoren werden fast ausschließlich in Raffinerie- und chemischen Prozessen verwendet. Beim katalytischen Cracken werden die hochsiedenden, langkettigen Kohlenwasserstoffe des Rohöls in kleinere Kohlenwasserstoffe gespalten. Anwendungen sind z.B. fluid catalytic cracking oder Hydrocracking von schwerem Petroleum, sowie Separations- und Isomerisierungsprozesse von Kohlenwasserstoffen. Die definierte Kristallstruktur sowie die hohe spezifische Oberfläche von mehreren Hundert Quadratmeter pro Gramm wird in Verstärkung von Interaktionen sichtbar, da im Vergleich zu unporösen Materialien sehr viele reaktive Zentren vorliegen. Bei formselektiver Katalyse gibt es Eduktformselektivität, Produktformselektivität und Formselektivität des Übergangszustandes. Beispielsweise können nur Edukte und Reaktanden unterhalb einer bestimmten Größen in die Poren diffundieren und diese wieder verlassen. So sind zum Beispiel höher alkylierte Produkte daran gehindert, die Poren zu verlassen, und stattdessen findet eine Transalkylierung oder Dealkylierung statt, um die Diffusion zurück ins Bulk zu erleichtern.^[17, 19]

3.2.1.1 Y-Zeolithe

Die Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA) ordnet jeder bekannten Struktur einen Framework Type Code mit drei Buchstaben zu. Y-Zeolithe haben die Faujasitstruktur (FAU) mit einer kubischen Elementarzelle. In Abbildung 3.3 ist eine Elementarzelle mit den zugehörigen Hohlräumen dargestellt.

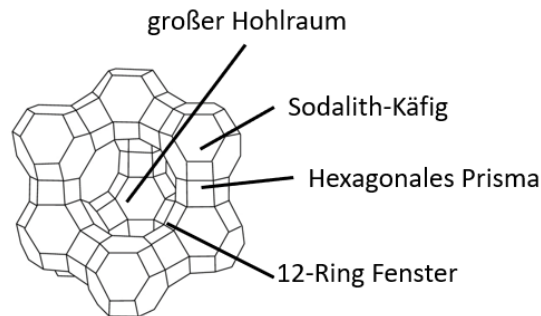


Abbildung 3.3: Charakteristische Struktur einer Elementarzelle des Y-Zeolithes (Faujasittyp). Der große Hohlraum (*Super Cage*, Superkäfig), der Sodalithkäfig (*Sodalite Cage*), das hexagonale Prisma (*Hexagonal Prism*) und das 12-Ring-Fenster sind eingezeichnet. Entnommen aus Referenz^[25]

FAU-Zeolithe sind aus Sodalithkäfigen, verbunden durch hexagonale Prismen, aufgebaut. Die *T*-Atome (Si oder Al) sind verbunden über drei 4-gliedrige Ringe und einem 6-gliedrigen Ring, dargestellt in Abbildung 6.14. Die großen Hohlräume (*Super Cages*) haben den inneren Durchmesser 1.18 nm, sind über 12-gliedrige Sauerstoffringe mit dem Durchmesser 0.74 nm verbunden und von Sodalithkäfigen umgeben. Die 12-gliedrigen Ringe sind tetragonal angeordnet. Der Eingang zu den Sodalithkäfigen sind 6-gliedrige Sauerstoffringe (0.24 nm). Die Sodalithkäfige sind mit vier weiteren über 12-Ring-Fenster in tetraedrischer Anordnung verbunden.^[26]

Eine modifizierte Variante der Y-Zeolithe ist der DeA-Y-Zeolith. Dealuminierte Y-Zeolithe werden über Entfernung von Aluminium-Atomen aus dem Gitter hergestellt. Ziele der Dealuminierung sind das Einstellen eines bestimmten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses, Erhöhung der thermischen Stabilität und der Säurestärke. Hierbei erhöht sich das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, während die Anzahl an verbrückenden OH-Gruppen, Si(OH)Al abnimmt. Dealuminierungsprozesse können über hydrothermales Verdampfen stattfinden, detaillierter beschrieben in Kapitel 3.2.2.

Weitere häufig verwendete Y-Zeolithe sind der NH_4^+ -Zeolith, der H-Y-Zeolith oder der Na-Y-Zeolith. Dabei muss der Austauschgrad der Gegenionen NH_4^+ oder Na^+ nicht 100 % sein.

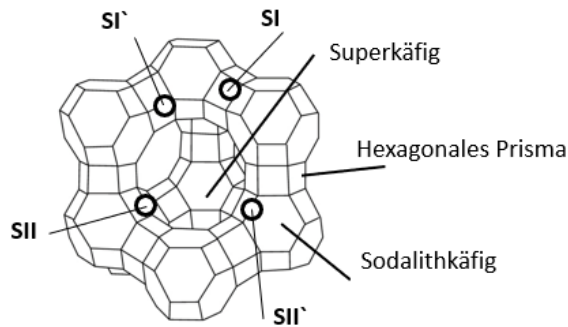


Abbildung 3.4: Kationen-Positionen innerhalb der Käfige des Y-Zeolithes. Im Superkäfig ist SII, im Sodalithkäfig ist SI' und SII' und im hexagonalen Prisma ist SI. Modifiziert nach Ref. [27]

3.2.1.2 H-MCM-22

H-MCM-22 (Strukturtyp MWW) besteht aus zwei unabhängigen Porensystemen. Das erste besteht aus zweidimensionalen sinusoidalen Kanälen und ist über einen 10-Ring mit den Maßen $0.4 \text{ nm} \times 0.59 \text{ nm}$ zugänglich. Das andere Porensystem verbindet 12-Ring Superkäfige ($0.71 \text{ nm} \times 0.71 \text{ nm} \times 1.82 \text{ nm}$) durch 10-Ring-Fenster, welche den Zugang zum großen Hohlraum ($0.4 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$) ermöglichen. Die Raumgruppe ist $P6/mmm$. Zheng et al. [28] postulierten, dass die Kombination zweier Porensysteme in dieser Zeolithstruktur

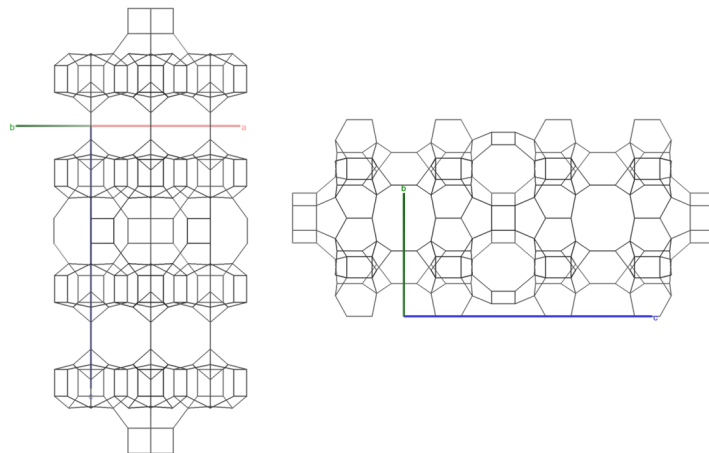


Abbildung 3.5: Charakteristische Struktur einer Elementarzelle eines H-MCM-22-Zeolithes. [26]

tur Diffusionslimitierungen durch große Transportporen reduziert, und über mittelgroße Poren die Formselektivität gewährleistet. Der klassische Weg zur Synthese von H-MCM-22 wird über Hexamethylenimin als strukturgebende Reagenz durchgeführt.^[28-31] In Abbildung 3.5 ist eine Elementarzelle von der Seitenansicht (links) und entlang der a -Achse zu sehen.

3.2.1.3 H-TNU-9

Der Strukturtyp des TNU-9-Zeolithes ist TUN. Die Porendurchmesser betragen jeweils $0.55\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$ und $0.54\text{ nm} \times 0.55\text{ nm}$, beide Kanäle enthalten 10-Ringe.^[26] TNU-9 besteht aus 24 kristallographisch und topologisch unterschiedlichen tetraedrischen Positionen. Die Raumgruppe ist $C2/m$ und die Einheitszelle beträgt $a = 28.2219\text{ \AA}$, $b = 20.0123\text{ \AA}$ und $c = 19.4926\text{ \AA}$.^[32] Die erste Synthese wurde 2004 von Hong et al. publiziert.^[33] In Abbildung 3.6 ist links die Projektion entlang der a -Achse gezeigt, dabei sind zwei unterschiedliche 10-Ring-Kanäle zu sehen. In Abbildung 3.6 ist rechts der Zeolith von der Seite dargestellt.

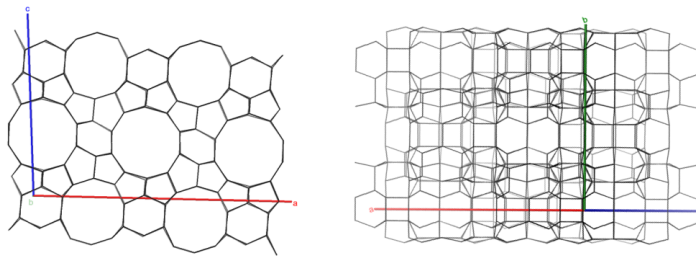


Abbildung 3.6: Charakteristische Struktur einer Elementarzelle des H-TNU-9-Zeolithes.^[26]

3.2.1.4 H-ZSM-5

ZSM ist die Abkürzung für *Zeolite Socony Mobil* und gehört zum Gittertyp *Mobile Five* (MFI) mit der Raumgruppe $Pmma$. Diese Zeolithe haben eine hohe thermische Stabilität und ein dreidimensionales System von 10-Ring-Kanälen. Die Durchmesser der Kanäle, welche entlang der b -Achse verlaufen, sind $0.53\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$ und entlang der a -Achse $0.51\text{ nm} \times 0.55\text{ nm}$.^[19,24,26,30] Die Poren entlang der a -Achse (100) sind sinusoidale Kanäle, verbunden mit gerade verlaufenden Poren in der (010)-Richtung. Eine Darstellung des Porensystems ist in Abbildung 3.7 zu sehen.

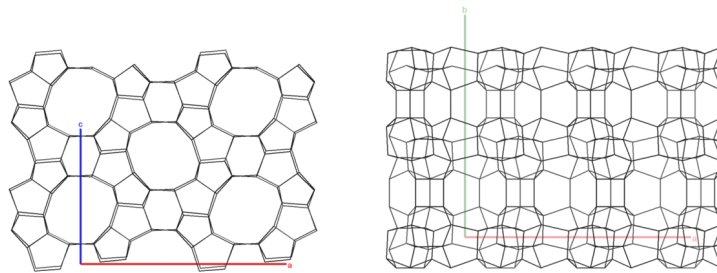


Abbildung 3.7: Charakteristische Struktur mit Projektion entlang der b -Achse (010) sowie die Seitenansicht einer Elementarzelle des H-ZSM-5-Zeolithes.^[26]

3.2.2 Hierarchische Zeolithe

Eine der Einschränkungen in der katalytischen Anwendung ist die Abwesenheit von Meso- oder Makroporen. Die Anwendung ist limitiert auf kleine Reaktanden, denn größere organische Moleküle erfordern größere Poren als herkömmliche Zeolithe. Da die eigentliche Reaktion an der Grenzfläche zweier Phasen stattfindet, muss der Flüssigphasentransport der Reaktanden zum Katalysator und der Abtransport der Produkte berücksichtigt werden.^[7] Im Allgemeinen ist der Transportprozess zu, oder von den aktiven Zentren in Mikroporen diffusionslimitiert. Dies verringert die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch die Leistung industrieller Katalysatoren begrenzt wird. Ebenso begünstigen Diffusionslimitierungen Nebenreaktionen.^[12,34]

Hierarchische Zeolithe zeichnen sich aus durch intrinsische Mikroporosität, integriert in einem mesoporösen Netzwerk von inter- oder intrakristallinen Kanälen. Im für katalytische Anwendung idealen Fall befinden sich die aktiven Zentren wie Säure- oder Edelmetallzentren in den formselektiven Mikroporen.^[35] Die Vorteile dieser neuen mesoporösen Zeolithe, verglichen mit konventionellen Zeolithen, beruhen auf der höheren spezifischen äußeren Oberfläche. Der Diffusionsweg ist sehr viel kürzer, dadurch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionslimitierter Reaktionen. Außerdem führen bessere Transporteigenschaften zu erhöhten Selektivitäten zum Zielmolekül. Weitere Vorteile für katalytische Anwendungen sind langsamere Deaktivierungsraten, verursacht durch Blockierung des Poreneinganges und leichterem Entfernen von Koks-Ablagerungen.

Um diese Limitierung zu umgehen, wird versucht, die Zeolithkristalle zu verkleinern oder die Porengröße der Zeolithe zu erhöhen. Viele Syntheschemata zur Herstellung kleiner Zeolithkristalle (weniger als 50 nm) wurden veröffentlicht. Aufgrund komplexer

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist die Kristallgröße nicht leicht zu kontrollieren.^[34] Dennoch existieren verschiedene Routen zur Synthese von Zeolithen mit hierarchischer Porenstruktur. Allgemein können Zeolithe entweder nachträglich oder schon während der Synthese modifiziert werden, was als *top-down* bzw. *bottom-up approach* bezeichnet wird.^[36] Eine Möglichkeit ist mit kleinen Zeolithkristallen zu starten und den Support durch Kalzinierung zu entfernen. Eine andere Möglichkeit ist die Wände von mesoporösen Silikaten wie MCM-41 oder SBA-15 umzukristallisieren. Außerdem können Zeolithprecursor an den Wänden von mesoporösen Trägern abgelagert werden.

Eine weit verbreitete, post-synthetische Methode zur Generierung von Mesoporen beinhaltet dampfende Säurebehandlung (Dealuminierung) oder alkalische Behandlung (Desilizierung) der Zeolithkristalle. Die hydrothermale Behandlung beschreibt eine Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen (steaming). Reagenzien zur chemischen Behandlung sind z.B. EDTA, SiCl_4 -Dampf, CrCl_3 -Lösung oder Mineralsäuren. Wärmebehandlung führt zu Dehydroxylierung und Abbau von Brønstedsäurezentren, wobei Wasser abgespalten wird und sich Lewisäurezentren bilden. Diese Methoden erzeugen Mesoporen durch Extraktion von Aluminium- oder Siliziumatomen aus dem Zeolithgitter.^[37] Während des Dealuminierungsvorganges verbleibt Aluminium in den Poren, nachdem es aus dem Gitter entfernt wurde. Dieses *Extra-Gitter-Aluminium* führt zu Nebenreaktionen, da sich die Anzahl an Lewisäurezentren erhöht. Hierbei wird die Geometrie von Aluminium in oktahedrische Koordination konvertiert, was sich negativ auf die Katalyse auswirkt. Das aus dem Gitter gelöste Aluminium kann nur schlecht aus diesem abtransportiert werden. Die Dealuminierung wird mit schwachen Säuren wie Oxalsäure oder Citronensäure durchgeführt. Durch diesen Prozess sinkt die Dichte an Brønstedsäurezentren und steigt die Säurestärke. Deshalb ist die Verwendung von Basen und das Entfernen von Silizium (Desilizierung) verbreiteter. Die Mesoporen, welche während des Steamings entstanden sind, befinden sich hauptsächlich in den Käfigen der Zeolithkristalle, da zylindrischen Poren die äußere Oberfläche mit dem Inneren des Kristalles verbinden.^[34]

3.2.3 Mesoporöse Materialien

3.2.3.1 Grundlegende Eigenschaften mesoporöser Materialien

Periodische, mesoporöse Silikamaterialien kombinieren eine geordnete Anordnung der Poren, definierte Porengrößen, hohe innere Oberflächen sowie einstellbare physikalische Eigenschaften der inneren Oberfläche wie Oberflächenazidität oder Hydrophobizität.^[38]

Mesoporöse Silikate werden aufgrund der niedrigen Säurestärke selten direkt als Katalysatoren eingesetzt und dienen hauptsächlich als Träger für katalytisch aktive Stoffe. Aufgrund der im Vergleich zu mikroporösen Materialien größeren Poren bieten sie sich für größere und weniger flexible Reaktanden an. Der Stofftransport wird erleichtert, und aufgrund der hohen inneren Oberfläche kann eine große Anzahl an aktiven Zentren im Material integriert werden. Nach IUPAC können mesoporöse Materialien in geordnete und ungeordnete Materialien unterteilt werden. Ungeordnete Materialien wie KIT-1 haben einheitliche Kanäle, welche nicht regelmäßig angeordnet sind, sodass keinerlei Nah- und Fernordnung besteht.^[18] Eine mögliche Anwendung dieser Materialien ist die Redoxkatalyse. Durch den Austausch von Siliziumatomen im Gitter mit z.B. Titan, Zinn, Vanadium oder die Imprägnierung mit Aktivkomponenten können mesoporöse Materialien als redoxaktive Katalysatoren verwendet werden. Diese werden beispielsweise zur selektiven Oxidation von organischen Verbindungen verwendet. Weitere mögliche Anwendungsmöglichkeiten sind z.B. Drug delivery, aufgrund der geringen Toxizität und der guten Biokompatibilität.^[39]

Mesoporöse Materialien können in verschiedenen Morphologien vorliegen wie lamellar, hexagonal oder kubisch, diese sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

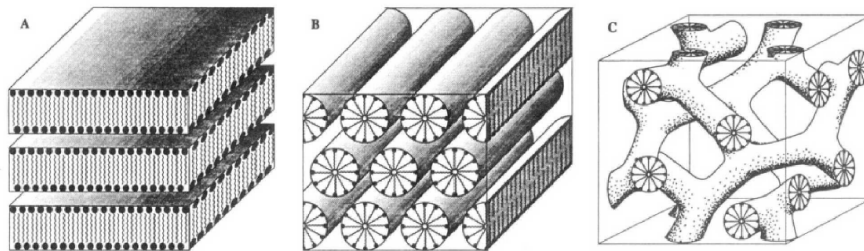


Abbildung 3.8: Verschiedene Morphologien von mesoporösen Materialien. A: lamellar, B: hexagonal, C: kubisch.^[40]

Es gibt zwei etablierte Wege, um siliziumbasierte Materialien zu synthetisieren. Die erste Route erfolgt über die Bildung der flüssigkristallinen Phase der Template, vor Zugabe der Silikaspezies. Die zweite Möglichkeit ist die Bildung von Mizellen durch Addition der Silikaspezies. Eine detaillierte Erläuterung zu den Syntheserouten findet sich in Kapitel 3.2.3.2 und 3.2.3.3 anhand der Beispiele MCM-41 und SBA-15.

Unabhängig der zur Synthese genutzten Methode haben sich zwei Verfahren zur Entfernung des Templates durchgesetzt: Kalzinierung und Extraktion. Kalzinierung ist oft mit Verkleinerung der Poren verbunden. Das Material wird auf Temperaturen von über

450 °C aufgeheizt und mehrere Stunden bei diesen Temperaturen gehalten. Das Templat wird vollständig entfernt. Durch Extraktion, z.B. durch Rühren in Ethanol bei erhöhter Temperatur, kann das Tensid erhalten und wiederverwendet werden. Durch Filtration oder Zentrifugieren kann dann das mesoporöse Material von der Templatlösung getrennt werden. Vorteil gegenüber einer Kalzinierung ist, dass thermisch instabile Eigenschaften des Gerüsts erhalten bleiben können. Nachteilig ist, dass gegebenenfalls Templat in den Poren verbleibt.^[41–43]

3.2.3.2 MCM-41

Die ersten mesoporösen Materialien wurden im Jahr 1992 beschrieben.^[44] MCM-41 ist ein hoch geordnetes mesoporöses Silikat und gehört zur M41S-Familie. MCM ist die Abkürzung für *Mobile Composition of Matter* und wurde von der *Mobil Oil Corporation* entdeckt.^[12,45] Neben MCM-41 gehört MCM-48 mit einer dreidimensionalen kubischen Porenstruktur *IA3d* zu den M41S-Materialien. MCM-48 weist ähnlich zu MCM-41 eine hohe thermische Stabilität auf. MCM-50 (*p2*) besitzt eine lamellare Anordnung und wird aufgrund seiner Instabilität nicht verwendet, da es bei der Kalzinierung zerfällt.^[12]

MCM-41 hat eine zweidimensionale Struktur (Raumgruppe: *P6mm*), woraus sich ein eindimensionales Porensystem ergibt, welches aus regulärer hexagonaler Anordnung von Kanälen besteht, welche in der charakteristischen Honigwaben-Struktur zu sehen sind. Es hat eine langreichweitige Ordnung, und obwohl ein geordnetes Porensystem vorliegt, bestehen die Porenwände aus amorphem Silika. MCM-41 hat eine spezifische Oberfläche bis zu 1200 m²/g und Porendurchmesser von 2-10 nm. Die Porenwand ist etwa 0.8-1.2 nm dick. Dies ist relativ dünn, und ein Grund weshalb MCM-41 gegen Feuchtigkeit und mechanischem Druck wenig stabil ist.^[12, 17, 45–47]

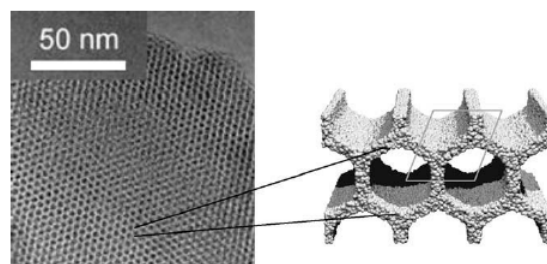


Abbildung 3.9: TEM-Aufnahme von MCM-41, zu sehen ist die Honigwabenstruktur sowie ein Querschnitt der hexagonal angeordneten, eindimensionalen Poren.^[47]

Eine der beiden bereits erwähnten Methoden zur Synthese von mesoporösen Materialien ist der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*Liquid crystal templating*, LCT). Im Allgemeinen findet die Reaktion eines positiv geladenen, strukturdirigierenden Templates (*structure-directing agents*, SDA) mit einer negativ geladenen Siliziumspezies in basischer Umgebung statt, skizziert in Abbildung 3.10.

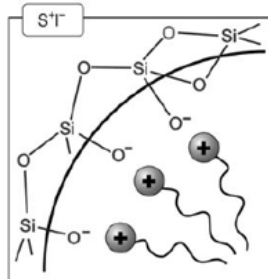


Abbildung 3.10: Die positiv geladenen Template interagieren mit einer negativen Siliziumspezies, so kommt es zu Mizellbildung.^[48]

Zur Synthese von MCM-41 wird häufig das quartäre *n*-Alkylammoniumsalz Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Templat und Tetraethylorthosilikat als Siliziumquelle verwendet. Der erste Schritt ist die Auflösung des Templates im Lösemittel. Die Template sind Tenside und bestehen aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Gruppe. Sobald die kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) erreicht ist, kommt es zur Bildung von Mizellen, die sich in hexagonaler Struktur anordnen, dargestellt in Abbildung 3.14.^[49] Die Konzentration der Tenside ist relativ hoch, sodass sich bereits in wässriger Lösung eine lyotrope flüssigkristalline Phase bil-

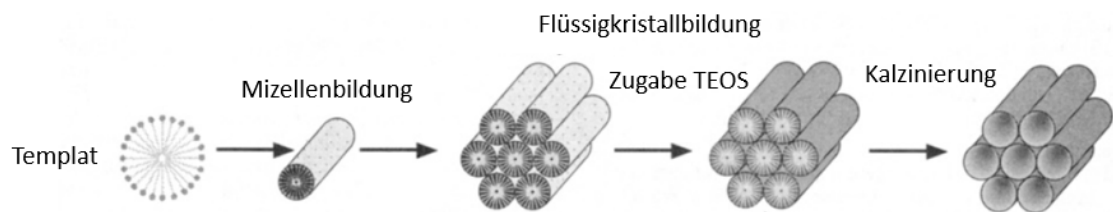


Abbildung 3.11: Übersicht über die Synthese von MCM-41. Die Abbildung wurde von Beck et al. übernommen und modifiziert.^[49] Bei MCM-41 ist die flüssigkristalline Phase bereits vor Zugabe von TEOS intakt.

det.^[48] Nach der Mizellbildung wird die Siliziumquelle (z.B. TEOS, Tetramethylorthosilikat) zugegeben, welche in basischer Umgebung hydrolysiert wird. D.h. es kondensieren die Silanolgruppen und bilden ein Gerüst um die Mizellen. Dies wird stabilisiert durch ionische Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Siliziumspezies. Dann kann das Material gewaschen und getrocknet werden. Anschließend wird das Templat über Extraktion oder Kalzinierung entfernt.^[12, 18, 41, 49]

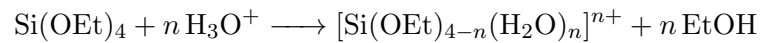
Über Variation der Art des Tensides, Zusammensetzung des Gels, pH-Wert, Temperatur und weitere Zusatzstoffe können verschiedene M41S-Materialien hergestellt werden. Durch positiv geladene Tenside entstehen begünstigt hexagonal angeordnete Materialien. Falls negativ geladene Tenside verwendet werden, ist die Bildung von lamellaren und ungeordneten Mesostrukturen bevorzugt. Die Mesoporengröße kann durch die Länge der Alkylketten der ionischen Template angepasst werden. Durch Einsatz von Zusätzen wie Aromaten oder Fettsäuren kann der Mesoporendurchmesser weiter vergrößert werden. Kresge et al. berichteten, dass bei Zugabe von 1,3,5-Trimethylbenzol der Porendurchmesser bis auf 10 nm erhöht werden kann. Organische Substanzen wie diese lagern sich in den hydrophoben Teilen der Mizellen ein.^[42, 44, 49]

3.2.3.3 SBA-15

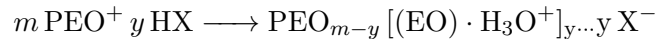
Im Jahr 1998 wurde ein mesoporöses Siliziumdioxid mit geordnetem Porensystem, genannt SBA, gefunden. SBA ist die Abkürzung für *Santa Barbara Amorphous*, und zu deren wichtigsten Spezies gehören SBA-15 und SBA-16. Wie MCM-41 hat SBA-15 eine zweidimensionale hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $P6mm$. Im Gegensatz zu MCM-41 besitzt SBA-15 mikroporöse Kanäle, welche die Wände der Mesoporen verbinden. Die Porendurchmesser betragen etwa 4-30 nm und die der Mikroporen 0.5-3 nm. Die Porenwände sind relativ dick (3-6 nm), weshalb SBA-15 eine vergleichsweise hohe hydrothermale Stabilität gegenüber Wasser aufweist.^[41, 42, 50]

Die zweite Möglichkeit zur Synthese mesoporöser Materialien ist das Flüssigkristall-Templat-Verfahren mit kooperativer Selbstanordnung. Allgemein wird eine positiv geladene Siliziumquelle in saurer Umgebung mit nicht-ionischen Templaten verwendet. Im Gegensatz zur Synthese von MCM-41 ist die verwendete Tensidkonzentration deutlich geringer. Deshalb ist die Anwesenheit der Siliziumquelle notwendig zur Bildung der Stäbchen-Mizellen und der hexagonalen Anordnung.^[48] Die anorganischen Silikaprecursoren (z.B. Tetraethoxysilan (TEOS), Tetramethoxysilan (TMOS)) bilden bei $\text{pH} < 1$

kationische Spezies. Die Silikaspezies wird säurebasiert (z.B. HCl, HNO₃) protoniert:



Die Polyethylenoxid-Segmente (PEO) des Templates interagierten ebenfalls mit H₃O⁺ und werden protoniert. Dabei brechen die Sauerstoffbindungen innerhalb der Polyalkylenoxidketten auf.



Hierbei interagieren die kationische Silikaspezies und die hydrophilen, ebenfalls protonierten PEO-Einheiten über Coulomb-Wechselwirkungen. Dies führt zu kooperativer Selbstanordnung mit Bildung eines Gels.^[42] Für Wechselwirkungen zwischen der kationischen Silikaspezies und dem kationischen Templat wird ein weiteres Anion benötigt, z.B. Cl⁻.^[48]

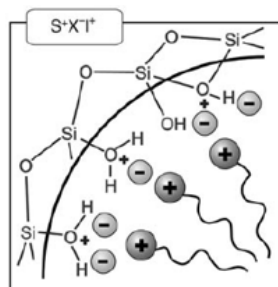


Abbildung 3.12: Die Siliziumspezies liegt protoniert vor und koordiniert an die Anionen der Säure. Diese wiederum interagieren mit den ebenfalls protonierten strukturdirigierenden Reagenzien.^[48]

Dieses Gel wird zur weiteren Kondensation und Umorganisation des Materials zu einer geordneten Anordnung weiter hydrothermal behandelt, hier kommt es zu einer partiellen Oligomerisation des Silikas.

Die Synthese wird durchgeführt mit organischen nicht-ionischen Polyalkylenoxid-Templaten, wie dem Triblockcopolymer Pluronic[®] P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), bestehend aus Polyethylenoxid(EO)- und Polypropylenoxid(PO)-Blöcken. Die Mikroporen, welche orthogonal zu den Mesoporen angeordnet sind und diese querverbinden, kommen aus den Polyethylenoxidblöcken, welche in Richtung wässriger Lösung ausgerichtet sind.^[50] Über die Länge der PEO-Blöcke kann der Durchmesser der Mikroporen und deren Wandstärke

beeinflusst werden. Die Polypropylenoxidblöcke sind hydrophober und tragen zur internen Struktur der Mesoporen bei. Die Variation der Länge der Polypropylenoxidblöcke beeinflusst den Porendurchmesser der Mesoporen. Über das Verhältnis der PEO/PPO-Einheiten kann die Mesophase eingestellt werden. Über Variation der Synthesebedingungen lässt sich SBA-15 in sphärischer Form, Fasern oder Stäbchen erreichen. Durch strukturdirigierende Reagenzien mit kurzen PEO-Segmenten bilden sich bei Raumtemperatur bevorzugt lamellare Strukturen. Das kubische SBA-16 wird über Pluronic® F127 mit einer längeren PEO-Einheit $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ hergestellt. Zusätzlich wird *n*-Butanol als co-Templat eingesetzt, dadurch kommt es zu einer kubischen Anordnung.^[12, 18, 41, 44, 50, 51]

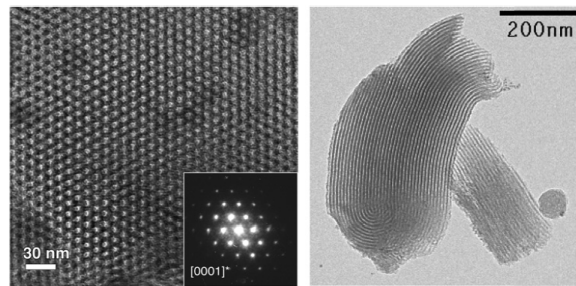


Abbildung 3.13: TEM-Aufnahme von SBA-15. Zu sehen ist die Honigwabenstruktur sowie ein Querschnitt der hexagonal angeordneten, zweidimensionalen Poren.^[43]

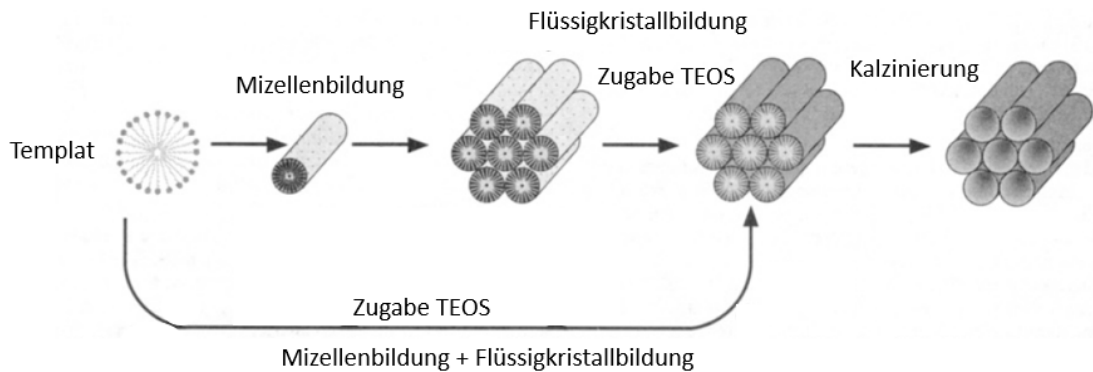


Abbildung 3.14: Übersicht über die Synthese von SBA-15 und MCM-41. Die Abbildung wurde von Beck et al.^[49] übernommen und modifiziert. Zur Synthese von SBA-15 (unten) ist die Zugabe von TEOS notwendig, damit es zur Flüssigkristallbildung kommt. Bei MCM-41 ist die flüssigkristalline Phase bereits vor Zugabe von TEOS intakt (oben).^[18]

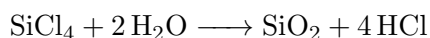
Der isoelektrische Punkt von Silika liegt bei etwa $\text{pH} = 2$, im pH -Bereich zwischen 2 und 6 bildet sich allerdings kein Silikagel. Bei etwa $\text{pH} = 7$ wird amorphes Silika erhalten. Zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 7$ sind die elektrostatischen Wechselwirkungen und die H-Bindungen nicht mehr stark genug zur Bildung von Mizellen.

In Abbildung 3.14 ist eine schematische Darstellung der MCM-41- und SBA-15-Synthese mit dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, mit (unten) und ohne (oben) kooperative Selbstanordnung dargestellt.

3.2.4 Amorphe Materialien

3.2.4.1 Silica A200[®]

Die amorphe Kieselsäure Silika ist eine Gruppe von Verbindungen mit der chemischen Formel SiO_2 , welche eine amorphe Struktur ohne definierte Poren oder Kristallinität aufweist. Aerosil[®] ist eine registrierte Handelsmarke der Evonik Industries AG. Aerosil[®] ist aus einem dreidimensionalen Netzwerk von unregelmäßig angeordneten SiO_4 -Tetraedern aufgebaut, mit kurzreichweitiger Nahordnung. Die nachfolgenden Angaben und Erklärungen wurden, sofern nicht extra erwähnt, Herstellerangaben entnommen.^[52] Aerosil[®]200 ist eine pyrogene Kieselsäure und besitzt eine spezifische Oberfläche (BET) von 175 bis $225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einen pH -Wert zwischen 3.7 und 4.5. Die spezifische Oberfläche wird über die Mittelwerte der primären Partikel bestimmt. Die mittlere Primärteilchengröße beträgt zwischen 5 und 50 nm. Silika wird von Evonik in einem nass-chemischen und einem pyrogen/thermischen Prozess hergestellt. Der pyrogen/thermische Prozess kann weiter in Lichtbogen, Flammenhydrolyse und Plasma unterteilt werden. Aerosil[®]200 wird mittels kontinuierlicher Flammenhydrolyse hergestellt. Wasser, welches aus Wasserstoff und Sauerstoff der Luft entsteht, reagiert mit verdampften Siliziumtetrachlorid.



Die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche kann durch die Konzentration der Reaktionspartner, der Flammentemperatur und der Verweilzeit des gasförmigen SiCl_4 verändert werden. Pyrogen hergestellte Kieselsäuren bilden kettenförmige, verzweigte Aggregate, die als feines Pulver vorliegen. Zu Beginn der Reaktion bilden sich Nuklide, diese bilden größere Droplets, welche primäre Partikel genannt werden. Gelangen diese Droplets in den kälteren Bereich der Flamme, verfestigen sich diese. Primärteilchen sind die kleinsten Bausteine, diese sind miteinander verwachsen und bilden ein Aggregat,

die einzelnen Schritte dabei sind Nukleation, Wachstum, Koagulation. Ein Agglomerat setzt sich aus mehreren Aggregaten zusammen, die durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Flammenhydrolysiert hergestellte Kieselsäuren haben nur eine äußere Oberfläche, d.h. innerhalb der Primärteilchen gibt es praktisch keine Poren, allerdings Hohlräume ohne definierte Struktur. Das mit Physisorptionsmessungen bestimmte Porenvolumen beschreibt das Volumen zwischen den Primärteilchen.

Bei Silikaten liegen zwei funktionelle Gruppen vor, Silanolgruppen und Siloxangruppen. Die Siloxangruppen (SiOSi) sind inert und haben hydrophobe Eigenschaften. Silanolgruppen können isoliert, geminal oder vicinal vorliegen, dargestellt in Abbildung 3.15. Während einer Wärmebehandlung kondensieren die Silanol-Gruppen und es bilden sich Siloxangruppen. Der Prozess heißt partielle Dehydroxylierung; die Konzentration der Siloxangruppen hängt von der Dehydroxylierungstemperatur ab. Zunächst entstehen aus vicinale Silanolgruppen isolierte.^[10,53] Die Konzentration der Silanolgruppen verläuft linear zur spezifischen Oberfläche. Die pyrogenen Kieselsäuren haben frei zugängliche Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche. Dadurch sind sie hydrophil und können z.B. mit Wasser benetzt werden. Für viele Anwendungen werden hydrophobe Materialien benötigt. Deshalb kann in einem weiteren Schritt zusätzlich eine Reaktion mit organischen Gruppen wie z.B. Dichlordimethylsilan durchgeführt werden. Über die Si-OH-Gruppen können ebenfalls homogene Katalysatoren immobilisiert werden.^[12,38]

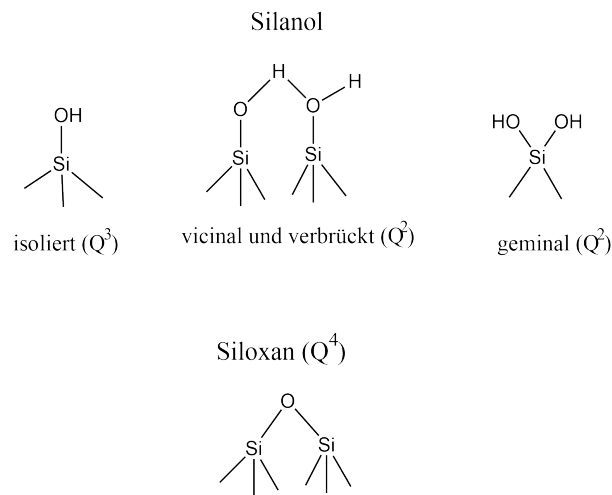


Abbildung 3.15: Übersicht über drei Gruppen von Si-OH-Gruppen auf Aerosil[®]200. In der oberen Reihe sind isolierte Si-OH-Gruppen Q³, vicinal und verbrückte sowie geminale Q² und Siloxane Q⁴.^[53,54]

Über den Parameter Q^n wird die Koordination des Siliziumatoms beschrieben. Der Index n bezeichnet die Anzahl an verbrückenden Sauerstoffen ($-\text{OSi}$) welche dieses direkt umgeben. Nach Herstellerangaben sind im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum Signale bei etwa -90 ppm (Q^2 , $\text{Si}(2\text{Si},2\text{OH})$), bei -100 ppm (Q^3 , $\text{Si}(3\text{Si}1\text{OH})$) und -110 ppm (Q^4 , $\text{Si}(4\text{Si})$) zu sehen. Dabei ist Q^3 das Hauptsignal und die zwei anderen Signale dessen Schultern.^[52] Die Dichte und Konzentration der Silanolgruppen kann über IR-Spektroskopie, oder Umsetzung mit z.B. LiAlH_4 oder B_2H_6 erfolgen. Hierbei wird über Druckmessungen die Menge an gebildetem Wasser bestimmt.^[52]

3.2.4.2 Amorpher Silika-Alumina (ASA)

Amorpher Silika-Alumina (ASA) hat kein definiertes Porensystem, besitzt aber Lewis-säurezentren und Brønstedtsäurezentren. ASA wird z.B. in Hydrocrackingkatalysatoren zur Produktion von Mitteldestillaten aus der Schwerölfraction verwendet.^[23] Industriell hergestellter ASA ist aufgebaut aus Silika (SiO_2) und γ -Alumina (Al_2O_3). Nach Crépeau^[16] gibt es Domänen aus reinem Silika, aus reinem γ -Alumina und Bereiche in denen Mischoxide vorliegen. Die Verteilung hängt von der Synthesemethode und vom Si/Al-Verhältnis ab. Yao et al.^[54] beschrieben, dass ein steigendes Si/Al-Verhältnis zu einem deutlichen Anstieg der Partikelgröße führt. Der Aluminiumanteil beträgt häufig zwischen 5 % und 60%.^[55] In den Bereichen, in welchen beide Spezies vorliegen, bilden sich saure Hydroxylgruppen, welche so azide sein können wie die des dealuminierten H-Y-Zeolithes. Diese befinden sich vermutlich bei tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen. Es gibt zwei Arten von LAS, sehr azide ($\text{Al}^{+\text{IV}}$) und mittelmäßig azide ($\text{Al}^{+\text{VI}}$).^[56] Mögliche Synthesewege sind die Sol-Gel-Methode oder Kopräzipitation von Aluminiumpräkursoren auf der Silikaoberfläche.^[54,55] Durch die Kalzinierung bei hoher Temperatur kommt es zur Diffusion von Aluminium ins Silizium-Netzwerk, dabei kann das Aluminium (Al^{3+}) das Silizium (Si^{4+}) substituieren und es bilden sich Brønstedtsäurezentren. Durch Kalzinierung kommt es auch zum Sintern von Aluminium in separaten Domänen, in welchen oktaedrisch koordiniertes Aluminium vorliegt. Die Azidität steigt mit der Kalziniertemperatur.^[57]

3.2.5 Immobilisierte molekulare Katalysatoren

Immobilisierte molekulare Katalysatoren kombinieren Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren. Ein wichtiger Grund der Immobilisierung ist die erhöhte Selektivität gegenüber den homogenen Analoga des Katalysators. Die Erhöhung der Selektivität

kann durch sterische Einschränkungen zwischen den Porenwänden, den Liganden und dem katalytisch aktiven Zentrum erklärt werden. Durch sterische Einschränkung des Reaktionsvolumens in den Poren kommt es zu höherem Einfluss des chiralen Liganden, verglichen zur homogenen Umgebung, in welcher der Katalysator flexibel bleibt und rotieren kann. Weiterhin gibt es keine metallischen Verunreinigungen in den Produkten, da der Katalysator wieder entfernt werden kann, was die Recyclebarkeit erhöht.^[12,58] Ein räumliches *Confinement* wird über organometallische Katalysatoren, sowie definierte Porenformen und Porengrößen erhalten. Hierfür muss der Katalysator selektiv innerhalb und nicht auf der externen Oberfläche der Poren funktionalisiert werden. Weiterhin müssen Diffusionsprozesse und die Polarität der Poren für den Transport der Substrate berücksichtigt werden. In mesoporösen Porensysteme können enantioselektive Komplexe fixiert werden. Dabei ist der Linker nicht direkt am katalytischen Zentrum gebunden. Es bestehen keine direkten Wechselwirkungen des Katalysators mit der Oberfläche. Mesoporöse Materialien wie z.B. Carbonmaterialien, SiO₂ oder Al₂O₃ sind vorteilhaft gegenüber Mikro- und Makroporen, da die Porengröße relativ zur verankerten Spezies, den beteiligten Reaktanden, angepasst werden kann.^[12]

Ziegler et al.^[59] konnten über molekulardynamische Simulationen zeigen, dass Modifikationen der Oberfläche die Adsorption und lokales Anreichern von Substraten unterdrücken können. Die Metallkomplexe können entweder direkt oder über einen Linker mit dem festen heterogenen Träger verbunden werden. Als Linker dienen beispielsweise Kohlenwasserstoffketten mit funktionellen Gruppen, die über kovalente Bindungen auf festen anorganischen Trägern immobilisiert werden können. Häufig werden bereits während der Synthese organische Gruppen eingebaut, z.B. durch Verwendung von Alkylalkoxysilanen wie Alkylamine oder Alkylthiole als Siliziumquelle (*co-condensation* oder *one pot synthesis*). Vorteil dieser Methode ist, dass der Einbau der Funktionalitäten und die Herstellung des mesoporösen Materials in einem Schritt erfolgt. Allerdings kann der Einbau einer aktiven Spezies zu einem niedriger geordnetem Material führen.^[12,50,58] Über die Graftingreagenzien kann auch die Hydrophobizität der Poren eingestellt werden, dies steuert den Wassertransport und erhöht die hydrothermale Stabilität. Alternativ werden die mesoporösen Materialien nach der Synthese modifiziert (*post synthesis* oder *grafting technique*). Somit bestimmt die Anzahl der SiOH-Gruppen, welche über die Vorbehandlungstemperatur eingestellt werden kann, die Anzahl möglicher Zentren für die Immobilisierung.^[5,50]

3.3 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

3.3.1 Allgemeine Aspekte der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR) ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Umgebung von Atomkernen mit Kernspin und deren Wechselwirkung mit benachbarten Atomen durch die Wechselwirkung des magnetischen Momentes der Kerne mit einem externen Magnetfeld. Ein Kernspinresonanzspektrum kann als Fingerabdruck von Molekülen gesehen werden und liefert viele Informationen über die Struktur dieser Moleküle sowie über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen. Die Lage der einzelnen Signale wird chemische Verschiebung δ genannt, welcher kein absoluter Wert zugeordnet werden kann, sondern auf eine Referenz bezogen werden muss. Dabei gilt für die chemische Verschiebung δ (in ppm):

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (3.2)$$

mit der Resonanzfrequenz der Probe ν_{Probe} und der Referenz ν_{Referenz} . Die chemische Verschiebung ist dimensionslos und wird in *parts per million* (ppm) angegeben.^[60] Die chemische Verschiebung ist unabhängig von der externen Magnetfeldstärke und für jeden Kern in Abhängigkeit seiner Umgebung charakteristisch. Diese Technik lässt sich auch *in-situ* anwenden, wodurch es möglich ist, katalytische Reaktionen zu verfolgen und so Mechanismen aufzuklären. NMR-Spektren können von festen und flüssigen Substanzen aufgenommen werden. Am bedeutendsten ist Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie. Charakteristisch sind sehr schmale Signale (geringe Linienbreite) aufgrund der thermischen Eigenbewegung der Teilchen, welche anisotrope Wechselwirkungen ausmittelt. Beispielsweise können über Isotopenmarkierung Übergangszustände und Reaktionspfade verfolgt werden. Des Weiteren findet NMR Anwendung zur Untersuchung der Gerüststruktur und der Nahordnung geordneter Strukturen. Speziell bei Zeolithen liefert Kernspinresonanzspektroskopie Informationen über die Struktur des Gitters und die Arten von funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Hydroxylgruppen. Vor der Einführung von speziellen Verschmälerungstechniken war die Aufnahme von aufgelösten Spektren mit separierbaren Signalen im Festkörper kaum möglich. Die Spinquantenzahl I gibt Informationen über den Eigendrehimpuls und sagt aus, ob der Kern NMR-aktiv ist oder nicht. Ein NMR-aktiver Kern hat einen von null-verschiedenen Kernspin ($I \neq 0$); dies ist der Fall bei allen Isotopen, welche eine ungerade Anzahl an Protonen und Neutronen besitzen.^[61, 62] In Tabelle 3.2 ist eine Übersicht der wichtigsten NMR-aktiven Elementen

mit deren häufigsten bzw. relevanten Isotopen aufgelistet.

Tabelle 3.2: Am häufigsten untersuchten Kerne mit zugehörigem Kernspin I und deren natürlichen Häufigkeit. Ein Kern ist NMR-aktiv wenn $I \neq 0$.^[63–65]

Kern	Kernspin I	Natürliche Häufigkeit / %
^1H	1/2	99.98
^2H	1	0.015
^{13}C	1/2	1.10
^{27}Al	5/2	100.00
^{29}Si	1/2	4.69
^{31}P	1/2	100.00
^{103}Rh	1/2	100.00
^{195}Pt	1/2	33.40

3.3.2 Kernspin-Wechselwirkungen

Die Position und die Form, bzw. Linienverbreiterung, werden durch die Summe aller Kernspin-Wechselwirkungen mit dem Magnetfeld vorgegeben. Ein solches System wird durch die Schrödingergleichung exakt beschrieben, wobei der Hamiltonoperator \hat{H} , der auf die Kerne wirkt, als Summe über die einzelnen Wechselwirkungen geschrieben werden kann.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_K + \hat{H}_{DI} + \hat{H}_{CSA} + \hat{H}_J \quad (3.3)$$

Der Gesamthamiltonoperator \hat{H} ist die Summe der Zeeman-Wechselwirkung \hat{H}_Z , der quadrupolaren Wechselwirkung \hat{H}_Q , der Knight-Verschiebung \hat{H}_K , der Dipol-Dipol-Wechselwirkung \hat{H}_{DI} , der anisotropen chemischen Abschirmung \hat{H}_{CSA} und der J-Kopplung \hat{H}_J . Die Lösung des daraus resultierenden Eigenwertproblems liefert die Energieniveaus, zwischen welchen die Übergänge stattfinden können.^[65] Die Intensität des Signals ist proportional zum Besetzungsunterschied zwischen den einzelnen Energieniveaus, die Form und Position wird von anderen Wechselwirkungen beeinflusst.

3.3.2.1 Zeeman-Wechselwirkungen

Kerne mit Kernspin I besitzen ein magnetisches Dipolmoment μ . Mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ , welches das Verhältnis zwischen dem Drehimpuls und dem magne-

tischen Moment des Kernes beschreibt, lässt sich folgender Zusammenhang definieren:

$$\mu = -\gamma\hbar I \quad (3.4)$$

Das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum \hbar bezeichnet das Planck'sche Wirkungsquantum h geteilt durch 2π . Der Kernspin und das magnetische Moment sind gequantelt, d.h. alle erlaubten Beträge sind ganzzahlige Vielfache von \hbar . Ein Kern mit Spin $I = 1/2$ hat zwei äquidistante Energieniveaus (Eigenzustände) mit den magnetischen Spinquantenzahlen $m_I = +1/2, -1/2$. Für die magnetische Kernspinquantenzahl m_I gilt im Allgemeinen:

$$m_I = +I, I - 1, \dots, -I \quad (3.5)$$

Ein Kern mit Spin $I = 1$ hat drei Eigenzustände mit $m_I = +1, 0, -1$, dargestellt in Abbildung 3.16. Das magnetische Dipolmoment μ interagiert mit dem externen magnetischen Feld B_0 , dadurch kommt es zur Zeeman-Aufspaltung. Die Zeeman-Wechselwirkung quantisiert die Orientierungen der Richtung des magnetischen Dipolmomentes, und eine Aufspaltung der Energieniveaus in $2I + 1$ Eigenzustände wird sichtbar. Ohne das statische Magnetfeld B_0 sind die Spinzustände entartet.

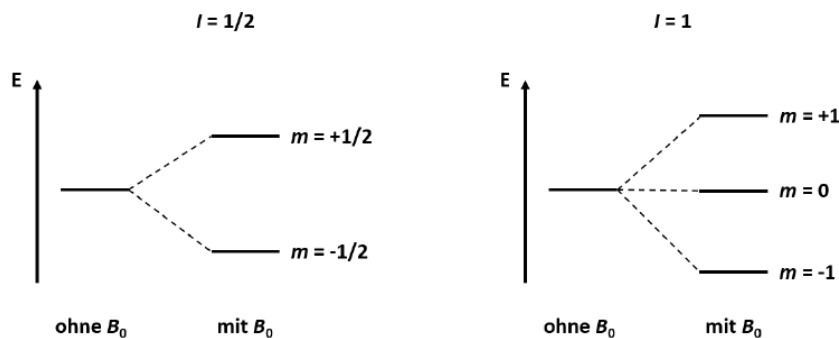


Abbildung 3.16: Energieniveaus für Kerne mit Spin $I = 1/2$ (links) und Spin $I = 1$ (rechts), mit und ohne externes Magnetfeld B_0 . Diese Abbildung wurde aus der Dissertation von Utz Obenaus entnommen.^[66]

Für einen Übergang gilt die Auswahlregel: $\Delta m = \pm 1$.^[61,62,65,67] Die resultierende Energie der Eigenzustände ist:

$$E = m_I \hbar \gamma B_0 \quad (3.6)$$

Daraus ergibt sich für den Abstand zwischen den Energieniveaus ΔE in Abhängigkeit

von B_0 :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.7)$$

Der entsprechende Hamiltonoperator \hat{H}_Z ist:^[68]

$$\hat{H}_Z = -\gamma_I \hbar I B_0 \quad (3.8)$$

Die Larmorfrequenz ν_0 beschreibt die Übergangsfrequenz zwischen den Energieniveaus. Dabei handelt es sich um die Resonanzfrequenz eines isolierten, nicht-abgeschirmten Kernes mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ_I . Die Spinnmagnetisierung hat eine zirkulare Bewegung um die z -Achse des magnetischen Feldes mit der Winkelgeschwindigkeit ω_0 , auch Larmor-Präzession genannt, zur Folge. Übergänge können induziert werden, wenn die Strahlungsfrequenz einer eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung, der Larmorfrequenz, entspricht:^[61, 62]

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \quad (3.9)$$

Im klassischen Modell präzediert ein Ensemble von Kernspins auf einem Doppelkegel. Die Addition der z -Komponente aller Kernspins erzeugt die Magnetisierung M_0 in z -Richtung. Die Magnetisierung steht in direktem Zusammenhang mit der Besetzung der Zeeman-Energieniveaus. Die makroskopische Magnetisierung ist die Summe von allen magnetischen Momenten μ_I , die auf dem Kegelmangel um die z -Achse präzedieren.^[65] Eine anschauliche Darstellung im klassischen Modell ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

Die Besetzung der Energieniveaus folgt einer Boltzmann-Verteilung. Für ein System mit Kernspin $I = 1/2$ und den z -Komponenten α und β ergibt sich folgende Verteilung:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\gamma \hbar B_0 / k_B T_S} = e^{-\Delta E / k_B T_S} \quad (3.10)$$

N_α und N_β sind die Besetzungen der Energieniveaus, N_β (energieärmer) ist geringfügig stärker besetzt als N_α .^[65] Über Einstrahlung eines elektromagnetischen Pulses orthogonal zu B_0 werden Übergänge induziert. Die Übergänge finden vom höherem zum tieferem, sowie vom tieferem zum höherem Niveau statt. Aufgrund des Besetzungsunterschiedes ist die Absorption der dominante Prozess. Die Intensität des aufgenommenen Signales ist proportional zum Besetzungsunterschied $N_\alpha - N_\beta$. Durch Einstrahlung des elektromagnetischen Pulses kommt es zur Erhöhung der Spintemperatur T_S .^[69]

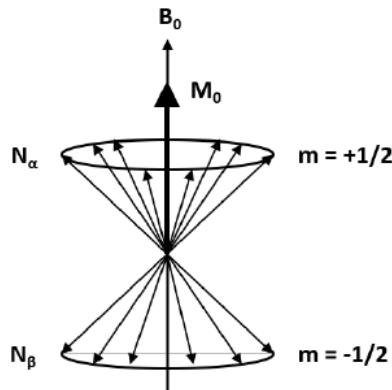


Abbildung 3.17: Vereinfacht ist die Larmorfrequenz ν_0 die Umlauffrequenz der Magnetisierung M_0 auf einer Kegelfläche, die entlang des magnetischen Feldes B_0 ausgerichtet ist. Im thermischen Gleichgewicht ist der Magnetisierungsvektor M_0 parallel zu B_0 . Diese Abbildung wurde der Dissertation von Utz Obenaus entnommen.^[65,66]

3.3.2.2 Quadrupolare Wechselwirkungen

Quadrupolare Wechselwirkungen sind Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment eQ und dem elektrischen Feldgradient eq am Kernort. Der elektrische Feldgradient wird durch nicht-sphärische Ladungsverteilung in direkter Umgebung des resonanten Kernes verursacht. Hierbei handelt es sich um eine anisotrope Wechselwirkung. Diese Kerne interagieren mit der z -Komponente des elektrischen Feldgradienten $V_{ZZ} = eq$. Bei Kernen mit Spins $I \geq 3/2$ beeinflusst das Quadrupolmoment Q die Form des Signals. Die elliptische elektrische Ladungsverteilung der Elektronendichte führt zur Ausbildung eines elektrischen Kern-Quadrupolmomentes.^[62,70,71] In nachfolgender Tabelle sei eine Übersicht der Quadrupolmomente verschiedener relevanter Kerne gegeben.

Tabelle 3.3: Angabe von Quadrupolmomenten eQ verschiedener Kerne, in Abhängigkeit der Elementarladung e .^[68]

Kern	Kernspin I	Quadrupolmoment eQ
^2H	1	0.29 e
^{23}Na	3/2	10.40 e
^{27}Al	5/2	14.66 e
^{41}Ca	7/2	6.70 e

Für Spins $I > 1/2$ gibt es neben dem Zentralübergang $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ zusätzlich die Satellitenübergänge $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ oder $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$. Kerne mit ganzzahligem Spin haben keine Zentralübergänge. Das Signal der Zentralübergänge tritt beim Hauptsignal ν_0 auf.

Der Asymmetrieparameter η_Q des elektrischen Feldgradiententensor ist:^[61,70,72]

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (3.11)$$

V_{xx} und V_{yy} sind Bestandteile des elektrischen Feldgradienten V ($|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$). Die Quadrupolkopplungskonstante C_Q beschreibt die Stärke der quadrupolaren Wechselwirkung^[61]

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} = \frac{V_{zz} e Q}{h} \quad (3.12)$$

Im Allgemeinen sind Quadrupol-Wechselwirkungen schwächer als Zeeman-Wechselwirkungen. Quadrupol-Wechselwirkungen 1. Ordnung sind viel stärker als die chemische Verschiebung und dipolare Wechselwirkungen und unabhängig vom externen magnetischen Feld.^[67] Der Hamiltonoperator \hat{H}_Q der Quadrupol-Wechselwirkung lautet:^[68]

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_Z^2 - I(I+1)) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \sin^2(\theta) 2\alpha}{2} \right) \quad (3.13)$$

α und β sind die Euler-Winkel zwischen den Hauptachsen des Tensors des elektrischen Feldgradienten und dem Laborkoordinatensystem.

3.3.2.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Das magnetische Dipolmoment eines Kernes mit Spin I interagiert mit dem magnetischen Feld an der Position des benachbarten Kernes mit Spin S , dadurch ergeben sich dipolare Wechselwirkungen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen haben den größten Beitrag zur Linienverbreiterung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie für Kerne mit Spin $I = 1/2$.^[65] Die Dipolmomente des benachbarten Kernes S verursachen schwache magnetische Felder am Ort des resonanten Kernes I , welche mit dem äußeren Magnetfeld B_0 überlappen.^[62,68] Diese hängen vom Kern-Kern-Abstand r_{IS} , den gyromagnetischen Verhältnissen γ beider Kerne und dem Winkel θ_{IS} zwischen dem Kern-Kern-Vektor und der Richtung des B_0 -Feldes ab. Zusätzlich wird zwischen homonuklearen (gleiche Kerne) und heteronuklearen (ungleichen Kerne) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unterschieden.

Der Hamiltonoperator for homonukleare $\hat{H}_{DI,II}$ ($\gamma_I = \gamma_S$) und heteronukleare $\hat{H}_{DI,IS}$ ($\gamma_I \neq \gamma_S$) lautet:^[71]

$$\hat{H}_{DI,II} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3} \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta_{IS}}{2} \right) (3I_Z S_Z - IS) \quad (3.14)$$

bzw.

$$\hat{H}_{DI,IS} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3} \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta_{IS}}{2} \right) I_Z S_Z \quad (3.15)$$

μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden in Lösung ausgemittelt, die Aufspaltung verschwindet und nur ein einziger Peak bleibt sichtbar. Die Auswertung der Stärke dipolarer Wechselwirkungen ermöglicht die Bestimmung von Kern-Kern-Abständen. Die Zentrallinie sowie die Rotationsseitenbänder zeigen eine charakteristische Verbreiterung im Falle homogener Wechselwirkungen wie der homonukleare magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen mehr als zwei Kernen.

3.3.2.4 Anisotrope chemische Abschirmung und Verschiebung

Aufgrund der Existenz einer Elektronenschale um den resonanten Kern wird das effektive Magnetfeld B_0 durch die Verteilung der umgebenden Elektronenwolke beeinflusst. Die Elektronen induzieren nach der Lenz'schen Regel ein magnetisches Feld, welches dem externen Feld entgegen wirkt. Die chemische Verschiebung eines Moleküls hängt im festen Zustand von der Orientierung im externen magnetischen Feld ab.^[73] Der Term der chemischen Verschiebung ist direkt proportional zur Stärke des externen magnetischen Feldes.^[62, 67, 68] Dies resultiert in einem isotropen Abschirmungstensor σ_{iso} .^[60, 73, 74]

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (3.16)$$

In der flüssigen Phase sorgt die schnelle Umorientierung der Moleküle für eine Ausmittelung des anisotropen Terms, somit bleibt für Kerne mit Spin $I = 1/2$ die Resonanzfrequenz:^[62]

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma_{\text{iso}}) \quad (3.17)$$

Die chemische Verschiebung und die Abschirmung ist im Allgemeinen anisotrop, nur in Lösung werden die anisotropen Anteile ausgemittelt, sodass σ_{iso} bleibt. Für die Anisotropie der chemischen Abschirmung im Festkörper $\Delta\sigma_{CSA}$ gilt:^[61, 75]

$$\Delta\sigma_{CSA} = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) - \sigma_{zz} \quad (3.18)$$

mit $\sigma_{zz} \geq \sigma_{yy} \geq \sigma_{xx}$. Für den Asymmetrieparameter η_{CSA} gilt:^[62]

$$\eta_{CSA} = \frac{3}{2} \frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})}{\Delta\sigma_{CSA}} \quad (3.19)$$

Der Asymmetrieparameter gilt: $-1 \leq \eta \leq 1$. Die Grenzwerte entsprechen axial symmetrischen Tensoren.^[75] Für den Hamiltonoperator der anisotropen chemischen Verschiebung \hat{H}_{CSA} gilt:

$$\hat{H}_{CSA} = \gamma\hbar I_Z B_0 \left(\sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta_{CSA}}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha \right) \right) \quad (3.20)$$

Die zugehörige Frequenzverteilungsfunktion ist:^[68]

$$\nu = \nu_0 \left((1 - \sigma_{\text{iso}}) - \Delta\sigma \left(\frac{3\cos^2(\beta - 1)}{2} + \frac{\eta_{CSA}}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha \right) \right) \quad (3.21)$$

3.3.2.5 J-Kopplung

J-Kopplungen kommen durch skalare Wechselwirkungen zweier Kernspins, die über die Polarisation der vorhandenen Bindungselektronen hervorgerufen wird, zustande. Diese Wechselwirkung wird durch indirekte Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen Bindungselektronen verursacht. Die J-Kopplung hat die geringste Stärke aller beschriebenen Wechselwirkungen und ist somit im Festkörper-NMR aufgrund der Breite der anderen Wechselwirkungen kaum sichtbar, wohingegen sie in der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie von großer Bedeutung ist. Der skalare Wert ist unabhängig von der Stärke des magnetischen Feldes B_0 .^[65,68] Der Hamiltonoperator \hat{H}_J lautet:

$$\hat{H}_J = h\hat{I}_S J \hat{I}_I \quad (3.22)$$

I_S und I_I sind die Kernspinoperatoren der Kernspins I und S , und J ist der Tensor der skalaren Wechselwirkung.

3.3.3 Experimentelle Techniken

3.3.3.1 Pulsanregung

Ein Spinensemble N kann durch einen Hochfrequenzpuls oder eine Puls-Sequenz angeregt werden. Ein Radiofrequenz-Puls ($\pi/2$, 90°) mit der magnetischen Feldstärke B_1 verursacht eine Drehung der Magnetisierung M_0 mit der Nutationsfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ aus der z -Richtung des magnetischen Feldes in die xy -Ebene, sodass das System nicht mehr im Gleichgewicht vorliegt. M und B_0 sind nicht mehr parallel zueinander, sondern M präzessiert um die z -Achse mit der Frequenz ω_1 .^[76]

Bei Kernen mit Spin $I = 1/2$ führt der 90° -Puls zunächst zu Gleichverteilung beider Energieniveaus ($N_\alpha = N_\beta$).^[69] Dabei werden die Spins in der xy -Ebene gebündelt. Quantenmechanisch werden Übergänge der Energieniveaus induziert. T_1 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit oder longitudinale Relaxationszeit, hierbei kommt es zum Austausch zwischen Spinsystem und dem Gitter. Nach der Anregung verschiebt sich die Spinpopulation ins thermodynamisch-stabile Gleichgewicht, dies wird als Relaxationsprozess bezeichnet. Bei Anregung mit $\pi/2$ -Pulsen sollte die Wiederholungszeit der Pulse t_{Rep} mindestens $5 \cdot T_1$ betragen, damit Sättigung, bzw. unvollständige Relaxation vermieden wird. Die charakteristische Zeitkonstante zur Beschreibung des *free induction decay* (FID) ist die transversale Relaxationszeit T_2 . Diese beschreibt die Abnahme der Magnetisierung in der xy -Ebene, ohne Änderung der Energie des Spinsystems.^[65] Über die Bestimmung der T_1 -Zeit kann Aussagen über die Mobilität der Spezies auf der Oberfläche gemacht werden. Umso mobiler, desto kürzer ist die T_1 -Zeit.^[77] Die Antwort des Kerns auf die Anregung durch Oszillation ist ein elektromagnetisches Signal. Über eine Spule in der xy -Ebene wird der FID $G(t)$ aufgenommen und über Fourier-Transformation $F(\nu)$ in ein NMR-Spektrum überführt.^[61, 62, 76] Die makroskopische Gesamtmagnetisierung M wird ausgedrückt über das Curie-Gesetz:^[65]

$$M = NB_0 \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \quad (3.23)$$

Die messbare Magnetisierung kann durch Erhöhung von B_0 oder Erniedrigung der Temperatur gesteigert werden.^[30] In der Praxis wird ein breiter Frequenzbereich zum gleichen Zeitpunkt angeregt, dies führt zu einem Relaxationssignal von allen Kernen.^[68]

3.3.3.2 Probenrotation um den magischen Winkel

Für Kerne mit Spin $I = 1/2$ ist Rotation um den magischen Winkel (*magic angle spinning*, MAS) die wichtigste Methode zur Signalverschmälerung. Im Festkörper-NMR werden anisotrope Kernwechselwirkungen nicht durch Bewegung ausgemittelt, deshalb ist das Signal sehr breit. In der Flüssigphase sind diese Effekte vernachlässigbar, da die hohe Mobilität dieser Moleküle zur Ausmittlung möglicher Zustände führt. Mit MAS ist eine Linienverschmälerung der Anisotropie der chemischen Verschiebung, heteronuklearen Dipol-Dipolwechselwirkungen und Quadrupolwechselwirkungen möglich.^[61,62] Um diese Linien zu verschmälern muss die Korrelationszeit der thermischen Bewegung τ_c groß im Vergleich zur reziproken Frequenz der Probenrotation ($\tau_c \geq \tau_{\text{Rot}} = 1/\nu_{\text{Rot}}$) sein. Die Zentrallinien sind durch homonukleare magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflusst, die durch höhere Spinfrequenzen oder Multi-Puls-Techniken verringert werden können. Falls die Signale durch inhomogene Verbreiterungseffekte verbreitert werden, kann die Auflösung durch eine höhere Flussdichte des elektrischen Feldes verbessert werden.^[20,61,78] Die meisten Hamiltonoperatoren der Kernspin-Wechselwirkungen enthalten den Geometrieterm $3\cos^2(\theta) - 1$ (Legendre-Polynom). Bei schneller Rotation mit der Rotationsfrequenz ν_{Rot} um den sogenannten magischen Winkel $\theta = 54.74^\circ$ wird dieser Term ausgemittelt, und die Festkörper-Interaktionen der anisotropen chemischen Verschiebung und der dipolaren Kopplung sind reduziert.^[67] θ ist der Winkel zwischen der Richtung des externen magnetischen Feldes und der Rotationsachse der Proben, eingezeichnet in Abbildung 3.18.

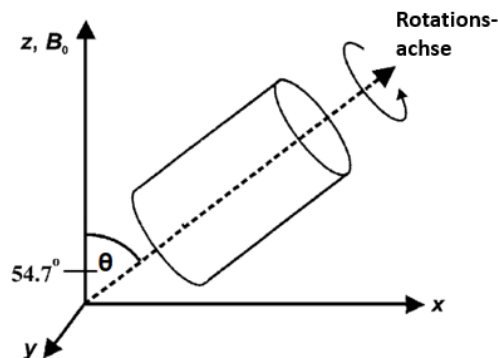


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Rotation um den magischen Winkel (*magic angle spinning*, MAS). Der Winkel θ zwischen der Rotationsachse des Rotors und dem Magnetfeld B_0 ist 54.57° . Die Abbildung wurde modifiziert nach Ref.^[61]

MAS-NMR-Spektren bestehen aus einem Hauptsignal bei ν_0 und Rotationsseitenbänder in einem Abstand relativ zum Hauptsignal, sichtbar in Abbildung 3.19. Der Abstand vom Hauptsignal ν_0 kann über die Frequenz $\nu_n = \nu_0 \pm n \cdot \nu_{\text{Rot}}$, mit $n = 1, 2, \dots$, und die Ordnung der Rotationsseitenbänder n bestimmt werden.^[75] Rotationsseitenbänder sind in allen Spektren dieser Arbeit mit * markiert. Die Anzahl der Rotationsseitenbänder kann durch Erhöhung der Rotationsfrequenz verringert werden. Die Intensitäten der Rotationsseitenbänder können zur Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{CSA}$ verwendet werden.^[75]

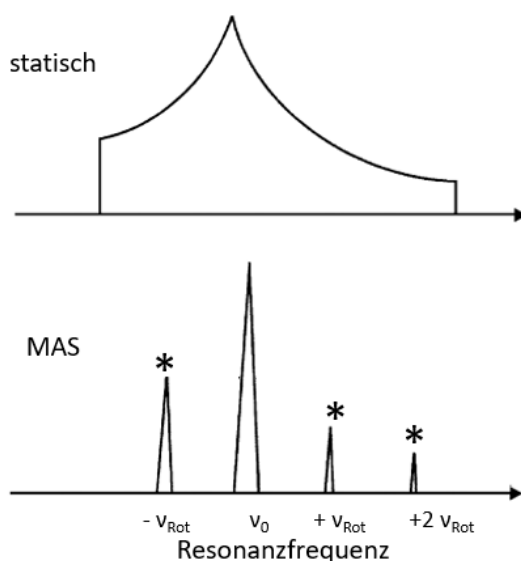


Abbildung 3.19: Linienverbreiterung und Rotationsseitenbänder bei MAS. Die Resonanzfrequenz beim Hauptsignal ν_0 sowie die Rotationsseitenbänder mit den Abständen $\nu_n = \nu_0 \pm n \cdot \nu_{\text{Rot}}$ sind eingezeichnet. Die Abbildung wurde modifiziert und entnommen nach.^[30]

Ein isotropes Signal kann nur erreicht werden, wenn die Winkelgeschwindigkeit der Rotation (ν_{Rot}) größer ist als die Linienbreite, welche ohne Rotation vorliegen würde. Ist die Winkelgeschwindigkeit kleiner als diese Linienbreite kommt es zu Rotationsseitenbänder in Abständen von ganzzahligen Vielfachen der Rotationsgeschwindigkeit.^[69, 75] Wenn quadrupolare Wechselwirkungen auftreten ist die Verschmälerung auf den Faktor 3.6 limitiert.^[30, 61, 62] Die Quadrupolverbreiterung 2. Ordnung des Hauptsignals kann also durch MAS nicht komplett unterdrückt werden, denn der zugehörige Hamiltonope-

rator beinhaltet das zweite und das vierte Legendre-Polynom. Das zweite Legendre-Polynom wird nicht eliminiert, und das vierte nur geringfügig reduziert.^[67] Ursache hierfür ist, dass die Frequenzverteilungsfunktion bei quadrupolarer Wechselwirkung eine mehrfache Winkelabhängigkeit besitzt. Möglichkeiten zur vollständigen Ausmittelung quadrupolarer Wechselwirkungen sind z.B. Probenrotation um zwei Achsen (DOR), oder Mehrquanten-NMR-Experimente (MQ).^[70] Die Entwicklung von Doppelrotationstechniken entfernt neben Verbreiterungseffekten 1. Ordnung auch Quadrupolwechselwirkungen 2. Ordnung.^[19]

3.3.3.3 Hochenergieentkopplung (hpdec)

Um heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Kernen zu eliminieren wird Hochenergiekopplung (*high power decoupling*, hpdec) verwendet. Durch Einstrahlung auf den Kern mit hohem gyromagnetischen Verhältnis kann die dipolare Kopplung unterdrückt werden. Durch heteronukleare Entkopplung werden die Wechselwirkungen zwischen den *I*- (häufig auftretender Kern) und den *S*-Spins (selten auftretender Kern) in Gleichung 3.15 aufgehoben. Dies erfolgt durch Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes mit der Resonanzfrequenz des *I*-Kernes senkrecht zu B_0 . Die Stärke dieses Feldes muss in der Größenordnung der Stärke der *I*-*S*-Kopplung liegen. Konventionelle Einstrahlungsmethoden beinhalten kontinuierliche Anregungen, wobei die Entkopplungseffizienz mit steigender Leistung der Einstrahlung ansteigt.^[67]

3.3.3.4 Kreuzpolarisation

Eine vielfach verwendete Methode zur Signalverstärkung ist die Doppelresonanztechnik Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP). Kerne wie ^{13}C und ^{29}Si weisen eine niedrige Intensität und ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Ein anderer Grund zur Verwendung von Kreuzpolarisation ist eine sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeit des Kernes. Die Intensitäten der Signale der Kernspins *S* mit kleinem gyromagnetischen Verhältnis γ_S und geringer natürlicher Häufigkeit werden durch einen Polarisationstransfer von dipolar wechselwirkenden Kernspins *I* mit großem gyromagnetischen Verhältnis γ_I und großer natürlicher Häufigkeiten erhöht. Wenn ein seltener Kern *S* und ein häufiger Kern *I* benachbart sind, koppeln sie über magnetische dipolare Wechselwirkungen.^[64] Das entspricht einer Veränderung des Besetzungszahlunterschiedes N_α/N_β .

B_1 ist die Amplitude des Radiofrequenzfeldes, welches auf *I* und *S* eingestrahlt wird. Die Feldstärken $B_{1,I}$ und $B_{1,S}$ sind so aufeinander abgestimmt, dass die Aufspaltung

der Kernspin-Energieniveaus für die Spins I und S in den magnetischen Feldkomponenten der Kontaktpulse gleich sind. Die maximale Polarisation wird übertragen, wenn die Magnetisierung der Spins I und S die Hartmann-Hahn Bedingung erfüllt, für diese gilt:

$$\gamma_I B_{1,I} = \gamma_S B_{1,S} \quad (3.24)$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen der beiden Heterokerne ist in diesem Fall gleich, und die Polarisation wird über effektive dipolare Wechselwirkungen zwischen beiden Kernen transferiert.^[64] Die Polarisation $M_s(t)$ der Spins S , ausgelöst durch Kreuzpolarisation, hängt von der Dauer τ_{CP} der Kontaktpulse ab. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) wird bestimmt durch die des häufig vorkommenden Kernes unter CP-Bedingungen.^[67] Um die Spektren zu optimieren wird eine Variation der Kontaktzeiten durchgeführt, da jedes Spinpaar über eine individuelle Relaxationszeit $T_{1,S}$ verfügt.

Vorteilhaft ist die Verwendung von großen Besetzungszahlunterschieden der Kernspin-Energieniveaus ΔN_I von dipolar koppelnden Kernen I zur Verstärkung von ΔN_S über Polarisationstransfer von I zu S -Spins, dies resultiert in:^[61, 62]

$$\frac{\Delta N_I}{\Delta N_S} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (3.25)$$

N_I und N_S beschreiben die Anzahl der resonanten und nicht-resonanten Kerne in der Probe. Die Besetzungszahlunterschiede ΔN_I und ΔN_S sind proportional zur messba-

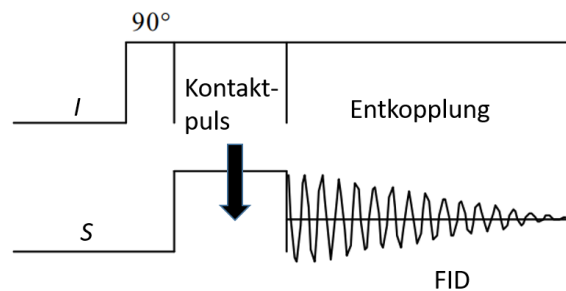


Abbildung 3.20: Eine Pulssequenz von einem Kern I überträgt Polarisation zu Kern S , anschließend kommt es zu Entkopplung dieses Kernes. Der *Free induction decay* (FID) von Kern S wird aufgenommen. Diese Abbildung wurde modifiziert nach Ref.^[61]

ren Magnetisierung. In Abbildung 3.20 ist die eine häufig verwendete Pulssequenz der Kreuzpolarisation dargestellt.

Ein $\pi/2$ -Puls (90°) wird eingestrahlt, und dadurch die häufigen Spins I mit höherem gyromagnetischen Verhältnis oder einer niedrigeren Relaxationszeit angeregt. Danach wird auf die Spins I und S ein langer Kontaktpuls eingestrahlt. Die Spinpolarisation wird während dieses Kontaktpulses τ_{CP} gleichzeitig auf die Kerne I und S angewendet.^[68,79] Nach der Kontaktzeit wird der FID der Spins S aufgezeichnet, während ein schwacher, langer Entkopplungspuls auf I eingestrahlt wird, um dipolare Wechselwirkungen zu mitteln und somit Signalverbreiterung zu verringern.

^{29}Si -Kreuzpolarisation ermöglicht zwischen verschiedenen $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen an der Oberfläche zu unterscheiden.^[53] Eine quantitative Evaluierung ist nicht möglich, da Parameter unbekannt sind, bzw. aufwändig experimentell bestimmt werden müssten. Die Intensität des Signales eines Kerns (^{29}Si) hängt von der Anzahl der benachbarten, koppelnden ^1H -Kerne ab. Die Effizienz der Kreuzpolarisation hängt von der Stärke der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ab, weswegen niedrige Spinfrequenzen (MAS) vorteilhaft sind.^[61]

3.4 Sondenmoleküle zur Charakterisierung reaktiver Zentren

3.4.1 Brønsted- und Lewissäurezentren

Eine etablierte Methode zur Charakterisierung von Zeolithen ist die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR). Damit ist die direkte Detektion von Brønstedsäurezentren (BAS) möglich. Über basische Sondenmoleküle wie Pyridin (0.57 nm) oder NH_3 (0.26 nm) wird zusätzlich eine hohe Sensitivität erreicht. Nachteile dieser Methode sind der unbekannte IR-Extinktionskoeffizient und folglich die aufwendige Quantifizierung der Säurezentren. Weitere Möglichkeiten zur Quantifizierung sind Titration mit Basen wie beispielsweise temperaturprogrammierte Desorption mit NH_3 und Mikrokalorimetrie.^[80] Die Stärke von Brønstedsäurezentren kann über kalorimetrische Methoden, in welchen die Adsorptionswärme von Basen gemessen wird, bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Stärke von BAS ist Adsorption von CO oder Pyridin mit Messung der zugehörigen Streckschwingungen.^[78,80] Durch die Adsorption an einem Lewissäurezentrum verschiebt sich die Bande im IR-Spektrum zu höheren (charakteristischen) Wellenzahlen.

Eine weitere wichtige Charakterisierungsmethode ist MAS-NMR-Spektroskopie. Über ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie können Hydroxylgruppen, Silanolgruppen oder Brücken-OH-Gruppen selektiv unterschieden werden. Mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie werden Informationen über die Art der Aluminium-Koordination im Kristallgitter erhalten.^[78] Weitere Details dazu sind in Kapitel 4.8.1 zu finden. Auch Festkörper-NMR-Spektroskopie in Kombination mit basischen Sondenmolekülen ist eine häufig angewandte Methode um BAS zu untersuchen. Durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Sondenmolekülen können Säurezentren an der Oberfläche von katalytisch zugänglichen Säurezentren unterschieden werden. Eines der am häufigsten verwendeten Sondenmoleküle um Brønstedsäurezentren zu detektieren ist Trimethylphosphanoxid (TMPO) aufgrund des großen Bereiches möglicher Verschiebungen. Aufgrund des Durchmessers von 0.55 nm ist TMPO vergleichsweise klein und mobil.^[80] TMPO hat ein partiell negativ geladenes Sauerstoffatom, welches mit der Hydroxylgruppe interagiert. Die Elektronendichte am Phosphorkern, nahe am Sauerstoffatom, sinkt mit steigender Säurestärke der BAS, was zu Tieffeldverschiebung führt.^[78,80] Stark basische Sondenmoleküle (z.B. Trimethylphosphan (TMP) oder NH_3) sind nicht geeignet, um leicht azide Zentren von den adsorbierten Molekülen zu unterscheiden.^[81] Ein weiterer Nachteil von TMP bei der Detektion von BAS ist der enge Verschiebungsbereich von TMPH^+ bei etwa 3 ppm.^[78] Ein

Problem ist, dass alle Säurezentren damit bestimmt werden, und keine Unterscheidung bezüglich der Säurestärke erfolgt. Damit die Säurestärke bestimmt werden kann, müssen die Sondenmoleküle eine gewisse Basizität aufweisen, weshalb hierfür hauptsächlich Amine und Phosphane eingesetzt werden. Schwache Basen (z.B. Acetonitril, Aceton) erlauben eine quantitative Unterscheidung zwischen Brønstedtsäurezentren mit unterschiedlichen Säurestärken.^[20] Triphenylphosphan (TPP) hat eine hohe Protonenaffinität (972.8 kJ/mol), damit werden nur starke Säurezentren quantifiziert. NH_3 und Pyridin haben eine geringere Protonenaffinität, 853.6 kJ/mol und 930 kJ/mol und detektieren alle zugänglichen Säurezentren.^[82] Baltusis et al.^[83] untersuchten Trialkylphosphane als Sondenmoleküle zur Untersuchung von Säurezentren auf amorphen Alumosilikat, worauf in Kap. 5.4 detailliert eingegangen wird. Ein großer Nachteil der starken Basizität der Alkylphosphane ist, dass Säurezentren, welche zu schwach für katalytische Anwendungen sind, detektiert werden. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Oxidationsempfindlichkeit.

Als Lewissäurezentren (LAS) in Zeolithen und porösen Materialien liegen u.a. dreifach koordinierte, neutrale Aluminiumzentren vor.^[83] Die Charakterisierung von Lewissäurezentren kann ebenfalls mit Hilfe von Sondenmolekülen erfolgen, wobei es zur quantitativen Analyse mit Phosphanen kein allgemein etabliertes Verfahren gibt. Das Problem ist der geringe Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen an Lewissäurezentren koordinierter und physisorbierter Phosphane. Baltusis et al.^[85] haben gezeigt, dass Trialkylphosphanoxide, z.B. TMPO oder Triethylphosphanoxid, geeigneter sind zur Unterscheidung zwischen LAS und physisorbierten Phosphanoxiden als reine Phosphane. Baltusis et al.^[85] und Hu et al.^[86] konnten Lewissäurezentren nicht mit Triphenylphosphan und anderen Triarylphosphanen unterscheiden, da die chemischen Verschiebungen zu nahe beieinander liegen. Zheng et al.^[80] untersuchten Lewissäurezentren mit Trime-

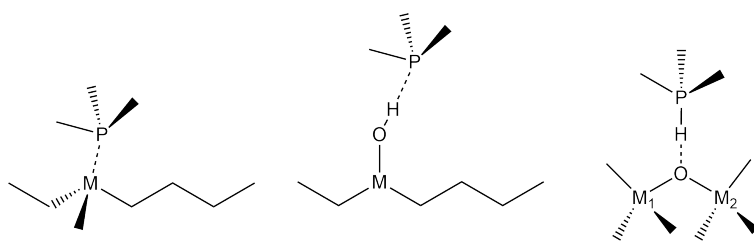


Abbildung 3.21: TMP-Koordinationsmöglichkeiten: TMP koordiniert an ein Metall M (LAS) (links), es interagiert mit dem Proton eines Lewissäurezentrums (Mitte) oder es koordiniert an eine verbrückende $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppe, bzw. ein Brønstedtsäurezentrum, dabei bildet sich TMPH^+ (rechts). Die Abbildung wurde modifiziert nach Peng et al.^[84]

thylphosphan. Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten von TMP sind in Abbildung 3.21 dargestellt. TMP ist ein Elektronendonator (Lewisbase), und durch Koordination bildet sich ein stabiles Intermediat mit einem Kation an der Oberfläche (Lewissäure), siehe Abbildung 3.21. Je geringer die Elektronendichte am Lewissäurezentrum, desto stärker ist die Bindungsenergie zwischen TMP und der Lewissäure. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Säurezentrums mit dem basischen TMP ergibt eine positivere Verschiebung im NMR-Spektrum.^[80,84]

3.4.2 Eigenschaften von Phosphanliganden

Alkyl- und Arylphosphane werden häufig in katalytischen Anwendungen von Übergangsmetallkomplexen und in der Organometallchemie verwendet. In C-C-Kreuzkupplungsreaktionen, wie z.B. der Heck-Reaktion, dienen Phosphane als Liganden im Palladium-Komplex.^[87] Hier wird PPh_3 verwendet, um $\text{Pd}(0)$ zu stabilisieren.^[88] Die Vorteile von Phosphor enthaltenden Sondenmolekülen in der NMR-Spektroskopie sind die hohe Sensitivität des ^{31}P -Kerns, dessen hohe natürliche Häufigkeit (100 %) sowie eine kurze Relaxationszeit. Der ^{31}P -Kern mit Spin $I = 1/2$ ist das einzige natürlich vorkommende Isotop von Phosphor, deshalb ist keine zusätzliche Isotopenanreicherung notwendig. Über Modifikation und Anpassung der elektronischen und sterischen Struktur der Liganden können Selektivität, Produktivität und Aktivität des Komplexes relativ einfach erhöht werden. Daher ist es notwendig, die Metall-Phosphor-Bindung zu verstehen. Auch industriell sind Phosphanliganden von Bedeutung. Shell verwendete für katalysierte Hydroformulierungen Trialkylphosphan-modifizierte Cobalt-Carbonyl Katalysatoren zur Produktion von Reinigungsalkoholen. Bei Verwendung von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ anstatt des Dicobaltocarbonylkomplexes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beispielsweise sank die Aktivität geringfügig, aber die Selektivität gegenüber dem gewünschten Isomer ist gestiegen.^[89,90]

Nachfolgend werden die Parameter zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Liganden anhand der Schwingungsfrequenz (ν) und der sterischen Eigenschaften mit dem Kegelwinkel (θ) von tertiären Phosphanliganden kurz erklärt. Als Beispiel wird der $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplex in Abbildung 3.22 verwendet. Der elektronische Parameter ν ist charakterisiert durch die A_1 -Schwingungsfrequenz von CO (ν_{CO}) in $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ gelöst in CH_2Cl_2 . Diese Schwingungsfrequenz ist leicht experimentell bestimmbar. Sie ist dargestellt in Wellenzahlen, mit der Einheit cm^{-1} .^[91]

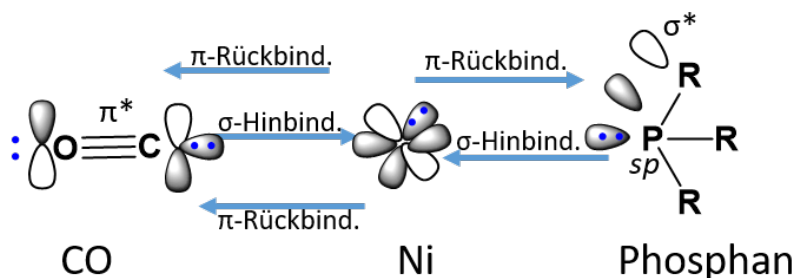


Abbildung 3.22: Konzept zur Bindung von Phosphanen mit einem tetraedrischen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplex. Dieser besteht aus dem Edelmetall $\text{Ni}(0)$ und 3 CO-Liganden sowie dem PR_3 -Liganden, abgekürzt mit L . Dargestellt ist die σ -Hinbindung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zum Nickel, sowie die π -Rückbindung des Metalls in das leere σ^* -Orbital des Phosphanes. Diese Abbildung wurde erstellt basierend auf den Veröffentlichungen von Setiawan et al. und Cremer et al..^[92,93]

Liganden werden allgemein in σ - und π -Liganden, sowie Donor- und Akzeptor-Liganden unterteilt. Häufig tritt eine Kombination aus einer σ -Donor-Akzeptor-Bindung mit π -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall auf. Der elektronische Ladungstransfer von Ligand (L) zu Metall (Ni) wird Hinbindung genannt, der Transfer vom Metall zum Ligand (L , hier: PR_3) Rückbindung.

In Abbildung 3.22 ist die σ -Hinbindung vom Ligand PR_3 zum Ni-Atom eingezeichnet. Phosphanliganden sind häufig starke σ -Donoren, denn ein freies Elektronenpaar (*lone pair*) mit s -Charakter ist verantwortlich für die σ -Bindung zum Metall.^[94] Ein Teil der dadurch erhöhten Elektronendichte im besetzten d -Orbital des Edelmetalls wird in die antibindenden, energetisch niedrig liegenden, π^* -Orbitale des CO verschoben (π -Rückbindung), was zu deutlich geringeren Streckschwingungsfrequenzen ν_{CO} und einer schwächeren CO-Bindung führt.^[92,95,96] Die σ -Hinbindung zwischen dem Carbonylliganden und dem Ni-Atom führt zu Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum. Durch den Transfer von Elektronendichte aus dem σ -Orbital des CO in das d -Orbital des Metalles wird dessen Elektronendichte erhöht. Diese höhere Elektronendichte wird an den Liganden weitergegeben (π -Rückbindung), und die Schwingungsfrequenz der C-O-Bindung nimmt zu.^[95] Der Ligand ist in diesem Fall ein π -Akzeptor.^[94,96,97] Die σ^* -Orbitale der P-R-Bindungen sind die akzeptierenden Orbitale im PR_3 -Rest. Die Besetzung des P-R σ^* -Orbitals des Liganden durch Rückbindung des Metalls führt zur Ver-

längerung der P-R-Bindung.^[94] Dies verursacht Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signales im Vergleich zum freien Phosphan. Bei steigender Elektronegativität der Restgruppe PR_3 sinkt die Energie des P-R σ^* -Orbitals und wird ein besserer π -Akzeptor für die Rückbindung des Metalls. Folglich sind die besten π -Akzeptorliganden PF_3 und PCl_3 .^[97,98] Im Allgemeinen haben Alkylphosphane eine schwache π -Azidität, Aryl- und Alkoxygruppen sind π -azider.^[94] Tetriäre Phosphanoxide wie Triphenylphosphanoxid (TPPO) sind schwache Basen mit niedrigem Donor-Charakter, denn die $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung reduziert Elektronendichte am Sauerstoff.^[99] Die Donor/Akzeptor-Stärke der Liganden kann über die Differenz in den Orbitalenergien der involvierten Metalle in der Hin- und Rückbindung erklärt werden. Die π -Akzeptorstärke sowie die Stärke des σ -Donors hängt von der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Metalls (3d für Ni) und dem LUMO des Liganden ab. Je kleiner die Energiedifferenz, desto größer ist der π -Akzeptorcharakter. Die Donorfähigkeit des Liganden steigt mit sinkendem Energieunterschied.^[97] Die σ -Hinbindung und die π -Rückbindung verstärken sich gegenseitig, weshalb dies als Donor-Akzeptor-Synergie bezeichnet wird.

Der Tolman'sche Kegelwinkel θ , dargestellt in Abbildung 3.23, ist ein Wert zur Beschreibung des sterischen Anspruchs von Phosphanliganden und ein Standardparameter, um verschiedene Ligandengrößen zu vergleichen.^[98] Tolman bestimmte die Kegelwinkel der Liganden durch Messungen von idealisierten *space-filling* CPK-Modellen.^[100,101]

Hunter et al.^[101] testeten die chemischen Verschiebungen in $\text{CpRu}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$ mit

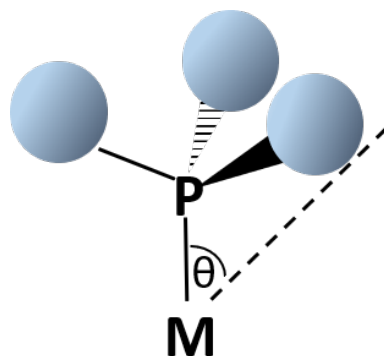


Abbildung 3.23: Die MPR_3 -Gruppe zeigt den Tolman'schen Kegelwinkel θ am Metallzentrum M . Dies ist der Winkel eines kleinstmöglichen Kegels, in welchen die MPR_3 -Gruppe passt, und zur Bewertung der sterischen Eigenschaften eines Phosphanliganden genutzt wird. Die Abbildung wurde erstellt nach Tolman et al.^[98]

$\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$ und PBU_3 . Dabei wurde herausgefunden, dass PMe_3 die stärksten Bindungen und PPh_3 die schwächsten Bindungen zum Ruthenium bildet. Kleinere Kegelwinkel, aufgelistet in Tabelle 3.4, in diesen Komplexen korrelieren mit stabileren Ru-P-Bindungen, denn der weniger sperrige Bulk ermöglicht den Phosphanen sich dem Ruthenium näher anzunähern. Sterische Effekte beeinflussen elektronische Effekte. Die Erhöhung der Winkel zwischen den Substituenten führt zur Erniedrigung des s -Charakters im freien Elektronenpaar des Phosphors.

Tabelle 3.4: Kegelwinkel θ von ausgewählten monodentaten Phosphanliganden.^[89,91,98,100,102–104]

Phosphanligand		Tolman $\theta / ^\circ$
P(OEt)_3	Triethoxyphosphan	109
PMe_3	Trimethylphosphan	118
P(n-Bu)_3	Tri- <i>n</i> -butylphosphan	132
PPh_3	Triphenylphosphan	145
P(i-Pr)_3	Tri-isopropylphosphan	160
PCy_3	Tricyclohexylphosphan	179
P(t-Bu)_3	Tri- <i>tert</i> -butylphosphan	182
PNp_3	Trinaphtylphosphan	196

Ein großer Kegelwinkel bedeutet nicht, dass sperrige Liganden an das Edelmetall nicht mehrfach koordinieren. Der Kegelwinkel von Tricyclohexylphosphan (PCy_3) beträgt 179° und Komplexe wie $\text{Pt(PCy}_3)_3$ existieren.^[98,104,105] Elektronenreiche Liganden mit sterisch anspruchsvollen Resten bevorzugen axiale Koordination und beeinflussen somit die Struktur der Intermediate oder Übergangszustände. Eine geringe Koordination wird auch durch eine niedrige Oxidationsstufe bzw. elektronenreiche Metalle begünstigt. Sterisch anspruchsvolle Phosphane stabilisieren niedrige Koordinationszahlen und fördern die reduktive Eliminierung der Produkte.^[89] Beispielsweise hat PdL_2 mit PCy_3 und $\text{P(t-Bu)}_2\text{Ph}$ koordinativ ungesättigte 14-Elektronen Komplexe.^[88] Außerdem haben diese im Vergleich zu kleineren Liganden höhere Dissoziationsraten.

Die Schwingungsfrequenz (ν) und die sterischen Eigenschaften mit dem Kegelwinkel (θ) von Phosphanliganden sind hilfreiche Parameter, um Aussagen über die Reaktivität und Eigenschaften der Liganden zu treffen. Dennoch wurde das 1976 vorgestellte Modell weiterentwickelt.^[98] Beispielsweise Cremer et al.^[93] bestimmten anstatt der Wellenzahl der CO-Streckschwingung die Kraftkonstante der Metall-Ligand-Streckschwingung.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Chemikalien

Im Folgenden sind die verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Reinheit aufgelistet. Diese wurden ohne weitere Aufreinigung oder Vorbehandlung verwendet.

Tabelle 4.1: Übersicht über verwendete Chemikalien, sowie deren Hersteller und Reinheit.

Substanz	Abkürzung /Summenformel	Hersteller + Reinheit
Ammoniak	NH ₃	Westfalen AG, $\geq 99.99\%$
Ammoniumhydroxid, 25 %	NH ₄ OH	Sigma-Aldrich
Amorphes Alumosilikat	ASA	Saint-Gobain
1,4-Dibrombutan		Sigma-Aldrich, 99.9 %
4-Bromdiphenylether	C ₁₂ H ₉ BrO	Sigma-Aldrich, 98.7 %
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich, 99.8 %
Hexadecyltrimethylammonium- bromid	CTAB	Fluka, 99.9 %
Magnesium	Mg	Sigma-Aldrich
H-MCM-22		
Methanol	MeOH	Carl Roth GmbH + Co.KG, >99 %
1-Methylpyrrolidin		Sigma-Aldrich, 98 %
Natriumhydroxid	NaOH	Sigma-Aldrich
Natriumnitrat	NaNO ₃	Merck, >99 %
Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₄	Merck KGaA, p.a.
Phosphortrichlorid	PCl ₃	Merck KGaA, 99.8 %

Pluronic® P123	PEG-PPG-PEG	Sigma-Aldrich
Platintetrakis	Pt(PPh ₃) ₄	Sigma-Aldrich
Rhodium(III)-chlorid Hydrat	RhCl ₃ · x H ₂ O	Alfa Aesar, 99.99 %
Ruthenium(III)-chlorid Hydrat	RuCl ₃ · x H ₂ O	Alfa Aesar, 99.99 %
D(+)-Saccharose		Carl Roth GmbH + Co KG, 99.5 %
Salzsäure, 37 %	HCl	Sigma Aldrich
Silica Aerosil 200®	A200	Evonik, >99.8 %
4-Styroidiphenylphosphan		Sigma-Aldrich
Tetraamminpalladium(II)-chlorid Hydrat	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ . x H ₂ O	ChemPur, 99.95 %
Tetraamminplatinum(II)-chlorid Hydrat	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ . x H ₂ O	ChemPur, 99.95 %
Tetraethylorthosilikat	TEOS, Si(OH) ₄	Merck KGaA, 99.6 %
Toluol		Sigma-Aldrich, 99 %
Trimethoxyphenylphosphan	TMPP, P(4-PhOMe) ₃	Sigma-Aldrich
Trimethylphosphan	TMP	Sigma-Aldrich, 97 %
Triphenylphosphan	TPP, PPh ₃	Sigma-Aldrich, 99.8 %
Dealuminierter Y-Zeolith	DeA-Y	Degussa AG
Y-Zeolith (Na ⁺ -Form)	Na-Y	Degussa AG
H-ZSM-5		Tricat Inc., USA
Wasserstoff	H ₂	Westfalen AG, 99.999 %

4.2 Synthese und Präparation der porösen Trägermaterialien

4.2.1 Zeolithe

4.2.1.1 10-Ring-Zeolithe H-TNU-9 und H-ZSM-5

H-TNU-9 wurde von Alan Kurtz im Rahmen seiner Masterarbeit nach einer modifizierten Prozedur von Hong et al.^[33] synthetisiert. 106.7 ml H₂O und 4.46 g NaOH wurden in einem Kolben gerührt, 1.75 g Al(NO₃)₃ wurde als Aluminiumquelle zugegeben, und die Mischung wurde 30 min gerührt. 2.65 ml 1,4-Dibrombutan und 5.96 g 1-Methylpyrrolidin wurden langsam zugegeben und für 30 min weiter gerührt. Daraufhin wurden 8.92 g SiO₂ zugegeben. Schließlich, wurde 0.1 g TNU-9 als Keimkristall zugegeben. Nach weiterem Rühren für 24 h wurde das Gel in Teflonbecher überführt ($V=130$ ml), die sich in einem Stahlautoklaven befanden. Die Keimbildung und Kristallisation wurde bei 433 K für 14 Tage mit einer Umdrehungsfrequenz von 10 rpm durchgeführt. Vor den Desilizierungsexperimenten wurden der TNU-9 bei 573 K über Nacht kalziniert, um diesen in die aktive H-Form zu überführen. Hierarchischer TNU-9/h wurde ausgehend von H-TNU-9 von Maximilian Schmidt im Rahmen eines Forschungspraktikums synthetisiert. Dabei wurde der Zeolith in 30 ml/g NaOH-Lösung (0.8 mol/l) bei 348 K für 30 min gerührt. Der Zeolith wurde mit Wasser frei von alkalischen Anteilen gewaschen, und umgehend mit 100 ml/g HCl (0.5 mol/l) für 6 h bei 338 K gerührt, und wieder gewaschen, um alle Unreinheiten zu entfernen.

Das kommerzielle H-ZSM-5 (Tricat Inc., USA) wurde vor der Verwendung bei 823 K für 5 h (Heizrate 1 K/min) kalziniert. Hierarchischer ZSM-5/h wurde ausgehend von H-ZSM-5 modifiziert, durch Rühren des Zeolithes in 30 ml/g NaOH-Lösung (0.8 mol/l) bei 338 K für 30 h. Die Lösung wurde gründlich mit Wasser gewaschen. Nach einer nachfolgenden Säurebehandlung mit 100 ml/g wässrige HCl (0.5 mol/l) für 6 h bei 338 K folgte ein weiterer Waschschrift mit Wasser.

4.2.1.2 H-MCM-22

H-MCM-22 wurde nach einer Vorschrift von Unverricht et al.^[106] synthetisiert und nach 48 h Kalzinierung bei 813 K erhalten. Um die Brønstedsäurezentren zu erhalten, wurde beim Zeolith ein zweifacher Ionenaustausch mit 30 ml/g wässriger NH₄NO₃-Lösung (1 mol/l) durchgeführt. Dann wurde dieser mit Wasser gewaschen, bis kein Nitrat mehr

nachweisbar war, und NH_3 wurde bei 773 K für 12 h (Heizrate 1 K/min) vor der eigentlichen Verwendung desorbiert. Das direkt synthetisierte Material liegt in einer Schichtstruktur vor. Durch die Kalzinierung, bei welcher das Templat aus dem Porensystem des geschichteten Materials entfernt wird, kommt es zu Kondensation der Silanol-Gruppen, und der eigentliche dreidimensionale Zeolith entsteht. Bei diesem Vorgang werden außerdem Brønstedsäurezentren erzeugt.^[107]

4.2.1.3 Y-Zeolithe

Die Na-Y und DeA-Y-Zeolithe (Degussa AG) wurden über wässrigen Ionenaustausch aufgereinigt. Hierfür wurde der Zeolith in 1.0 mol/l wässriger NaNO_3 -Lösung gerührt. Nachdem der Zeolith bei 353 K für 4 h aufgeheizt wurde, wurde dieser über einen Blaubandfilter filtriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis keine Nitrationen mehr nachweisbar waren. Die Zeolithe wurden bei 353 K für 24 h getrocknet. Vor der Verwendung wurden alle Zeolithe bei 723 K für 12 h evakuiert.

Der H-Y-Zeolith, welcher als Referenz zur Quantifizierung von Brønstedsäuren verwendet wurde, wurde über vierfachen Ionenaustausch des Na-Y Zeolithes mit einer wässrigen NH_4NO_3 -Lösung (1.0 mol/l) ausgetauscht. Dies führte zu einem Austauschgrad von 91 %. Nachfolgend wurde die NH_4^+ -Form des Y-Zeolithes kalziniert und bei 723 K für 12 h evakuiert, um Ammoniak zu desorbieren, und anschließend luftdicht in Glasröhrchen verschlossen.

4.2.2 Amorphe Materialien, Silica A200[®] und ASA

Kommerzielles Silica A200[®] (Evonik) mit einer spezifischen Oberfläche von 175-225 m^2/g wurde nach Kalzinierung für 12 h bei 823 K (Heizrate: 4 K/min) in synthetischer Luft (Flussrate: 58 l/min) verwendet.

Amorpher Silika-Alumina (ASA) (Saint-Gobain) wurde vor Verwendung bei 823 K für 5 h (Heizrate: 1 K/min) in synthetischer Luft (Flussrate: 58 l/min) kalziniert.

4.2.3 Mesoporöse Materialien

Mesoporöses SBA-15 wurde nach einer Prozedur von Zhao et al. synthetisiert.^[41] Die gewählte molare Zusammensetzung war 1 TEOS:0.016 P123:4.7 HCl:170 H_2O . Hierfür wurden 6 g des Surfactant Pluronic[®] P123 in 192 ml Wasser dispergiert. Es wurde 30 ml

Salzsäure (37%) zugegeben, und für weitere 60 min bei 298 K gerührt. Der Precursor Tetraethylorthosilikat (TEOS) (13.2 g) wurde langsam zugegeben, gefolgt von weiterem Rühren für 10 min. Das Gemisch wurde auf 313 K aufgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Hydrothermalsynthese erfolgte anschließend in einem Autoklav ($V=130$ ml) bei 373 K für 24 h. Danach wurde das Gemisch filtriert (Blauband), mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 353 K für 12 h getrocknet. Um das Templat zu entfernen, wurde das synthetisierte SBA-15 bei 823 K für 5 h in synthetischer Luft kalziniert (Flussrate: 58 ml/min).

Das mesoporöse MCM-41 wurde synthetisiert gemäß Kumar et al. und Meynen et al.^[46,47] Die chemische Zusammensetzung ist 1 TEOS:0.15 CTAB:1.64 NH₃:126 H₂O. Hierfür wurde 2.4 g des Templates Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in 120 ml demineralisiertem Wasser gelöst und für 1 h gerührt. 10 ml Ammoniumhydroxid wurde tropfenweise zugegeben, bis ein pH~10 erreicht wurde. Nach weiterem Rühren (10 min) wurde 10 ml TEOS als Silliziumquelle zugegeben. Das Gemisch wurde 20 h gerührt, mit demineralisiertem Wasser und Methanol gewaschen und bei 363 K für 24 h getrocknet. Das Templat wurde durch Kalzinierung bei 823 K für 5 h in synthetischer Luft (Flussrate 95 ml/min) entfernt.

4.2.4 Aktivierung der Materialien

Vor der Verwendung wurden alle Materialien etwa 3 cm hoch in Glasröhrchen gefüllt, und im Vakuum 2 h bei 393 K, gefolgt von 12 h bei 723 K erhitzt, um eventuelle Reste von

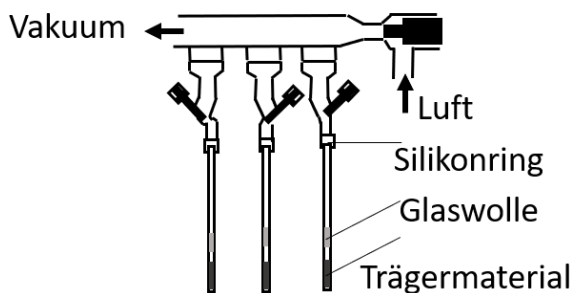


Abbildung 4.1: Aufbau, welcher bei der Aktivierung verwendet wurde. Die Trägermaterialien wurden in Glasröhrchen mit einem Silikonring gefüllt und mit Glaswolle abgetrennt. Über einen Hahn kann das Glasröhrchen von der Vakuumapparatur entfernt werden. Die Glasröhrchen wurden von unten in einem Ofen beheizt.

Wasser zu entfernen. Im Abstand von etwa 2 cm über den Trägern wurde etwa 3 cm Glaswolle in das Röhrchen geschoben. Nach der Dehydratisierung wurden die Glasröhrchen luftdicht abgeschlossen. Nachfolgend ist der Aufbau der hier verwendeten Apparatur zu sehen.

4.3 Herstellung der edelmetallhaltigen Katalysatoren

4.3.1 Beladung der porösen Materialien mit Edelmetallsalzen

Die Nomenklatur der edelmetallhaltigen Katalysatoren wird am Beispiel $xM/\text{Träger}$ erklärt. Die Ziffer x beschreibt die Masse des Edelmetalles M in Gewichtsprozent. Zum Beispiel: $1.6Pt/A200$ ist ein mit 1.6 wt.% Platin beladener Silica A200[®]. Die Endungen „_in“ und „_out“ geben die Position an, an welcher sich die Nanopartikel aufgrund unterschiedlicher Synthesen bevorzugt befinden.

Die Beladung von Silica A200[®] mit Edelmetallsalzen wurde mit der Methode der *strong electrostatic adsorption* (SEA) durchgeführt. Dabei wurden 5 g des kalzinierten Silica A200[®] in 100 ml demineralisiertem Wasser bei 313 K für 2 h ($\beta_{A200} = 50 \text{ g/l}$) gerührt. Folgend wurde eine wässrige Ammoniaklösung (25 wt. %) zugegeben, bis der pH-Wert ungefähr 10 erreichte. Danach wurde die wässrige Edelmetallsalzlösung ($\beta_{NM} = 2.5 \text{ g/l}$) mit der gewünschten Menge an $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ tropfenweise zugegeben. Diese Lösung wurde für weitere 18 h bei 313 K gerührt. Schließlich wurde über einen Blaubandfilter filtriert, mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und 12 h bei 353 K getrocknet.

Bei den mesoporösen SBA-15 und MCM-41 wurde eine *wet impregnation* (nasse Imprägnierung) mit den Edelmetallsalzen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die Metallsalze wurden in demineralisiertem Wasser gelöst ($\beta_{NM} = 5 \text{ g/l}$) und tropfenweise zu trockenem mesoporösem Material in einem Rundkolben zugegeben. Nach etwa 5 min wurde das Wasser im Vakuum bei 313 K unter vermindertem Druck entfernt. Die imprägnierten Materialien wurden bei 353 K 12 h getrocknet.

Die edelmetallhaltigen DeA-Y-Zeolithe wurden ebenfalls durch *wet impregnation* hergestellt. Die Edelmetallsalze wurden in demineralisiertem Wasser gelöst ($\beta_{NM} = 2.5 \text{ g/l}$). Diese Lösung wurde tropfenweise zugegeben ($\beta_{\text{DeA-Y}} = 5 \text{ g/l}$), dann wurde das Wasser

mit reduziertem Druck bei 313 K entfernt.

Die Na-Y-Zeolithe wurden über wässrigen Ionenaustausch mit den erwähnten Edelmetallsalzen durchgeführt. Hierfür wurde zunächst der Na-Y-Zeolith in demineralisiertem Wasser suspendiert, und eine wässrige Edelmetallsalzlösung wurde tropfenweise zugegeben. Dann wurde die Suspension bei 353 K für 12 h gerührt, über einen Blaubandfilter filtriert, mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 353 K 24 h getrocknet.

4.3.2 Kalzinierung und Reduktion mit H₂

Die edelmetallhaltigen Katalysatoren wurden in einem Muffelofen von *Nabertherm* in synthetischer Luft (58 ml/min) kalziniert, um die Liganden der eingesetzten Edelmetallsalze zu entfernen. Die Proben wurden in 10 h auf 353 K aufgeheizt, für 3 h kalziniert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ru-Katalysatoren wurden gemäß Literatur nicht kalziniert, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden.^[108–110]

Die zur Reduktion benötigte Apparatur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Vor der eigentlichen Reduktion wurden die Materialien bei 110 kN für 60 Minuten gepresst und gemörsert, dabei wurden Partikelgrößen von 200 bis 315 µm durch entsprechende Siebe erhalten. Die vorbehandelten Materialien wurden etwa 4 bis 5 cm hoch in den Quarzglasreaktor gefüllt. Zunächst wurde der Reaktor mit N₂ für 5 min durchgespült. Die Katalysatoren wurden im Wasserstoffstrom (95 ml/min) auf 623 K in 3 h aufgeheizt (Pt-, Rh-, Pd-enhaltende Katalysatoren). Die Temperatur wurde 2 h im H₂-Strom gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (in H₂) wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre in Glasröhrchen gefüllt, bei 298 K für 12 h evakuiert ($p < 10^{-2}$ Pa), und anschließend in den Glasröhrchen eingeschmolzen. Die Ru-Katalysatoren wurden auf 673 K in 3 h im Stickstoffstrom aufgeheizt. Bei Erreichen der Reduktionstemperatur von 673 K wurde das Gas auf H₂ (95 ml/min) umgestellt, und die Temperatur für 2 h gehalten. Die Proben wurden im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Um Oxidation zu vermeiden, wurden die Proben ebenfalls in den Glasröhrchen eingeschmolzen.

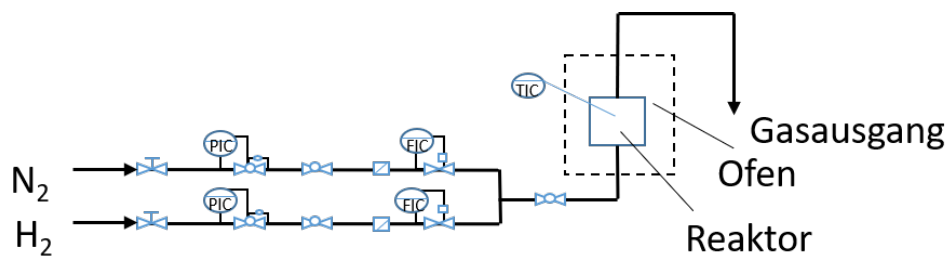


Abbildung 4.2: Aufbau der Reduktionsanlage für die Reduktion von Edelmetallen in einem Festbettreaktor. Der Reaktor kann mit N_2 und H_2 gespült werden. Verschiedene *flow indication controller* (FIC), *pressure indication controller* (PIC) und *temperature indication controller* (TIC) sind eingezeichnet.

4.4 Porenfüllung

Nachfolgend ist das Konzept der Porenfüllung dargestellt. Die Edelmetallnanopartikel (schwarze Punkte) befinden sich nach der Synthese innerhalb der Poren sowie auf der äußeren Oberfläche der mesoporösen Materialien. Um die Nanopartikel selektiv detektieren zu können, werden die Poren selektiv gefüllt (siehe Abbildung 4.3). Die Phosphane können nun nur mit den Nanopartikeln auf der äußeren Oberfläche reagieren. In Abbildung 4.3 sind die komplexierten Phosphane blau und die physisorbierten grün markiert.

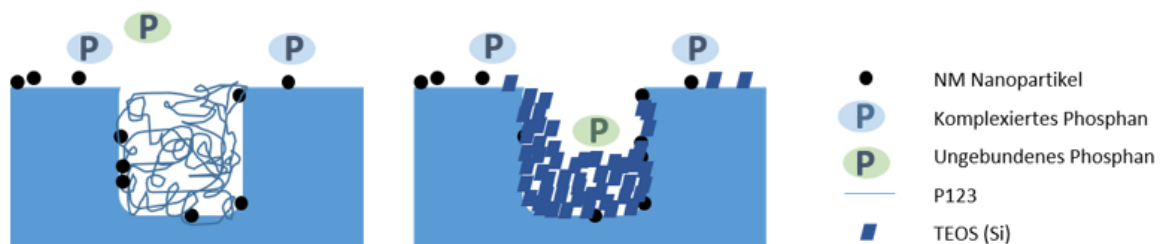


Abbildung 4.3: Querschnitt einer Pore gefüllt mit dem Polymer Pluronic P123[®] oder Saccharose (links) sowie TEOS (rechts). TEOS reagiert mit Wasser zu Silikat.

4.4.1 Pluronic P123[®]

Die Methode zur Füllung der Poren mit dem Triblockcopolymer Pluronic P123[®] orientierte sich an einer in der Literatur beschriebenen Methode.^[59,111] 1 g des reduzierten Katalysators und 4 g Pluronic[®] P123 wurden in 15 ml trockenem Ethanol gelöst und 48 Stunden in N₂-Atmosphäre gerührt. Das Lösemittel wurde anschließend über Zentrifugation (10000 rpm, 10 min) entfernt, und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Verwendung wurde dieser luftdicht in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Nach Füllung der Poren wurde keine weitere Reduktion mit H₂ durchgeführt.

4.4.2 Saccharose

Das Füllen der Poren mit Saccharose wurde analog einer in der Literatur beschriebenen Polymerisationsmethode durchgeführt.^[112,113] 0.89 g D-(+)-Saccharose wurde in 6 ml Wasser gelöst, und die nicht-reduzierten Katalysatoren (0.67 g) wurden zugegeben. Nachdem 30 min bei 298 K gerührt wurde, wurde 0.6 g Oxalsäure zugegeben und weitere 24 h gerührt. Im nächsten Schritt erfolgte die Kalzinierung in synthetischer Luft (970 ml/min), zunächst 5 h bei 373 K, gefolgt vom Aufheizen auf 433 K in 5 Stunden und Halten der Temperatur für weitere 5 h. Der Imprägnierungs- und Kalzinierungsprozess wurde zweimal wiederholt. Nach der Reduktion konnten die Materialien standardmäßig mit Phosphanen beladen werden.

Ausgewählte Proben wurden nach 30 min Rühren in Oxalsäure mit 100 ml demineralisiertem Wasser gewaschen, um Ablagerungen von Saccharose und Oxalsäure zu entfernen. Darauf folgten die Kalzinierung in synthetischer Luft, Reduktion im Wasserstoffstrom und die Phosphanbeladung wie beschrieben.

4.4.3 TEOS

Um das Tetraethylorthosilikat (TEOS) selektiv in den Poren abzulagern, wurde eine Porenvolumenimprägnierung, gefolgt von einer Kalzinierung, durchgeführt. Das Porenvolumen, welches über N₂-Physisorptionsdaten bestimmt wurde, wurde durch eine Lösung aus TEOS und Wasser aufgefüllt (1:4, *n:n*). Bei diesem Mischungsverhältnis wird die vollständige Hydrolyse von TEOS erwartet. Die darauffolgende Kalzinierung in synthetischer Luft (970 ml/min) startete mit Aufheizen in 6 h auf 573 K, gefolgt vom Halten der Temperatur für 10 h, Abkühlen auf 423 K und Halten dieser Temperatur im Stickstoffstrom für weitere 3 h. Nachfolgend wurde der Katalysator reduziert, wie oben beschrieben. Als Alternative wurden die Poren nur mit TEOS, d.h. ohne Wasser, befüllt.

Hier wurde ebenfalls eine Porenvolumenimprägnierung durchgeführt. Die Kalzinierung erfolgte im Stickstoff-Strom bei 493 K für 10 h. Hierfür wurde die Probe ausgehend von 423 K in 6 h aufgeheizt.

4.5 Synthese von Tri(*p*-phenoxyphenyl)phosphan

Tri(*p*-phenoxyphenyl)phosphan (TPPP) wurde nach einer Vorschrift von Davies et al., modifiziert von Saitoh et al.^[114,115] synthetisiert. Als erstes wurde das Grignard-Reagenz 4-Magnesium-bromdiphenylether (3 eq.) hergestellt, dieses reagierte mit PCl_3 (1 eq.) zu Tri(*p*-phenoxyphenyl)phosphan (1 eq.). Das Grignard-Reagenz wurde aus Magnesium ($m = 7.45 \text{ g}$, $n = 0.3066 \text{ mmol}$) und Diethylether ($V = 20 \text{ ml}$) in Argon-Atmosphäre hergestellt. Das Magnesium wurde vor der Verwendung mit Iodkristallen bei 298 K aktiviert. 4-Bromdiphenylether ($V = 10 \text{ ml}$, $n = 0.057 \text{ mmol}$) wurde tropfenweise zugegeben, und die Lösung für 18 h bei 313 K gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die festen Bestandteile abfiltriert. Der 4-Magnesiumbromdiphenylether in Diethylether wurde mit einer Trockeneis/Aceton Mischung abgekühlt und mit Diethylether ($V = 10 \text{ ml}$) verdünnt. Dann erfolgte die eigentliche Grignard-Reaktion. PCl_3 ($V = 1.25 \text{ ml}$, $n = 0.0143 \text{ mmol}$) wurde tropfenweise zugegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde in Argon-Atmosphäre filtriert, und das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Nachdem 2 Tage bei 253 K gekühlt wurde, bildeten sich gelbe Kristalle, die unter leichtem Erhitzen in Ethanol gelöst wurden. Nach 2 Tagen bildete sich ein Feststoff, der 2 h getrocknet wurde. Dieser wurde in *n*-Pentan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Die zwei durchgeführten Reaktionen sind nachfolgend dargestellt.

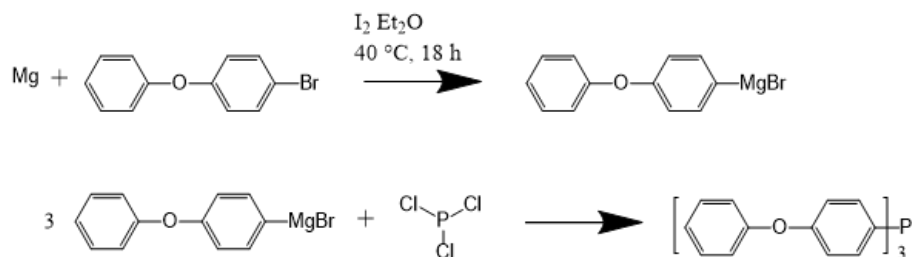


Abbildung 4.4: Die obere Reaktion zeigt die Reaktion von Magnesium und 4-Bromdiphenylether zum Grignard-Reagenz 4-Magnesiumbromdiphenylether. Im nächsten Schritt erfolgt die eigentliche Reaktion, 4-Magnesiumbromdiphenylether reagiert mit PCl_3 zu Tri(*p*-phenoxyphenyl)phosphan.

4.6 Synthese der Polymere

Die Polymere Polytriphenylphosphan (PTPP) und Polystyrol-*co*-Polytriphenylphosphan wurden von M.Sc. Lukas Stein hergestellt. Der Syntheseweg, sowie Charakterisierungsdaten sind im Anhang in Teil A.3 zu finden.

4.7 Allgemeine Charakterisierung der porösen Materialien

4.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurden an einem X-ray *Bruker D8* Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) durchgeführt. Alle Messungen wurden unter atmosphärischen Bedingungen bei 298 K durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Bruker Software *DIFFRAC plus XRD Commander* und der Bruker Software *EVA 20.0.0.0*. Die Messparameter sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die mikroporösen Materialien wurden mit einem *VANTEC-1 PSD* Detektor, die mesoporösen Materialien mit einem *Scintillation Counter* Detektor, vermessen. Vor der Messung wurden die Proben fein gemörsert und auf dem Probenhalter aus Kunststoff mit einem Objektträger angepresst, bis eine glatte Oberfläche erhalten wurde. Kleinwinkelstreuung wird für mesoporöse Materialien und Strukturen zwischen 1 nm und 100 nm verwendet.

Tabelle 4.2: Verwendete Messparameter zur Charakterisierung wie Winkelbereich 2θ , Integrationszeit, Schrittweite und verwendete Detektoren für alle Trägermaterialien, sowie mit Edelmetall (NM) beladenen Materialien.

Material	Winkelbereich 2θ			Integrationszeit /s	Detektor
	Start /°	Ende /°	Inkrement /°		
Zeolithe	3.0	49.997	0.015	79.6	VANTEC-1 PSD
SBA-15	0.54	5.0	0.005	10.0	Scintillation Counter
MCM-41	1.5	7.0	0.005	10.0	Scintillation Counter
NM/Zeolithe	3.0	49.997	0.015	79.5	VANTEC-1 PSD
NM/SBA-15	2.0	80.004	0.008	3.0	VANTEC-1 PSD
NM/MCM-41	2.0	80.004	0.008	3.0	VANTEC-1 PSD

4.7.2 Elementaranalyse mit ICP-OES

Die elementare Zusammensetzung der edelmetallhaltigen Katalysatoren wurde von Heike Fingerle über optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), und einem *Varian Vista-MPX CCP Simultaneous ICP-OES* von *Agilent Technology* durchgeführt. Hierfür wurden 50 mg hydratisierte Proben in 3 ml wässriger Flusssäurelösung (10%) sowie 3 ml Königswasser vor der Messung in einer Mikrowelle bei 453 K aufgeschlossen. Daraufhin wurden erneut 3 ml Königswasser zugegeben, und die Lösung wurde mit demineralisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

4.7.3 N₂-Physisorption

Die Physisorptionsmessungen der porösen Materialien wurden über N₂-Sorption bei 77 K von Dorothea Häussermann und Ann-Katrin Beurer durchgeführt. Zuerst wurden die Proben bei 623 K für 16 h im Hochvakuum ausgeheizt, um physisorbiertes Wasser und Luft zu entfernen. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumen wurden an einer *Autosorb-3B* von Quantachrome vermessen. Für die Auswertung wurde die Software *ASiQwin* verwendet. Das Volumen der Monoschicht der adsorbierten N₂-Moleküle auf der Oberfläche wurde über die BET-Methode berechnet. Das Mesoporenvolumen wurde aus dem Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$, und das Mikroporenvolumen nach der V-t-Methode (deBoer), bestimmt. Der Mesoporendurchmesser wurde mithilfe der *BJH* (Barret-Joyner-Halenda)-Methode aus dem Adsorptionszweig berechnet.

4.7.4 H₂-Chemisorption

Die Edelmetalldispersion wurde mithilfe H₂-Chemisorption an einer *Autosorb-1C* (Quantachrome Instruments) durchgeführt. Hierbei wurde eine Stöchiometrie von 1 H-Atom je Edelmetallatom angenommen. Die Vorbehandlung bestand aus einer Vorbereitungs- und einer Reduktionsprozedur. Zuerst wurden die gepressten und gesiebten Proben in Helium auf 393 K (Heizrate 20 K/min) aufgeheizt. Die Temperatur wurde für 30 min gehalten, anschließend kühlte die Probe ab. Die Reduktion mit Wasserstoff wurde bei 350 K für 120 min mit einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Nach 2 h Evakuierung wurde die Adsorption statisch-volumetrisch bei 303 K gemessen, dabei wurden jeweils 20 Datenpunkte für schwache und starke Adsorption aufgenommen. Die Auswertung wurde über Extrapolation der Datenpunkte auf 0 mm Hg durchgeführt. Über die Menge des adsorbierten Wasserstoffes wurde die Dispersion, die Partikelgröße und die aktive Oberfläche berechnet. Für die Auswertung wurde die Software *ASiQwin* verwendet.

4.7.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenaufnahmen (TEM) wurden an einer *Philipps FEG CM200* mit einem EDX-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 200 V durchgeführt. Die Messungen wurden durchgeführt von Quian Song und Joachim Hildebrand. Dabei wurden Bilder im Hell- und Dunkelfeld mit geringem Unter-Fokus für einen besseren Porenkontrast durchgeführt. Die Partikelgrößen wurden mit der Software *ImageJ* evaluiert. TEM liefert strukturelle Informationen auf der Nanometerskala.

4.7.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit einer *Cambridge CamScan 44* von *Obducat CamScan* bei einer Anregungsspannung von 15 kV durchgeführt. Die Messungen wurden von Hang Liu und Paul Rößner durchgeführt. Zuerst wurden die Proben gemörsert, auf einen Probenträger aufgebracht und mit einer dünnen Goldschicht bedeckt. Dazu wurde ein Kathodenzerstäuber K55 von *Emitech* verwendet. Die Partikelgröße wurde mit *ImageJ* abgeschätzt.

4.8 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

4.8.1 Experimentelle Details

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der untersuchten Kerne mit Angabe der Kernspins I , Resonanzfrequenzen ν_0 und Pulswinkeln P_1 .

Kern	Kernspin I	Resonanzfrequenz ν_0 / MHz	Pulswinkel P_1
^1H	1/2	400.13	$\pi/2$
^{27}Al	5/2	104.26	$\pi/8$
^{29}Si	1/2	79.50	$\pi/2$
^{31}P	1/2	161.98	$\pi/2$

Alle Messungen wurden an einem Bruker Avance III 400 WB Spektrometer mit einer magnetischen Feldstärke von $B_0 = 9.4\text{ T}$ durchgeführt. Die verwendete Rotationsfrequenz um den magischen Winkel ν_{Rot} betrug 8 bis 10 kHz. Die Messungen wurden, wenn nicht

anders vermerkt, in 4 mm-Rotoren aus ZrO_2 mit Kel-F Kappen durchgeführt. Für Vorbehandlungen bei hoher Temperatur wurden Torlon Kappen mit O-Ringen verwendet. Das Präparieren der Rotoren wurde meist in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Spektren wurden mit *Bruker Topspin 3.0* und *DMFIT* evaluiert und ausgewertet. Eine Übersicht über die untersuchten Kerne mit zugehörigen Kernspins, Resonanzfrequenzen und Puls winkeln ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

4.8.1.1 ^1H -MAS-NMR

Festkörper-NMR-Spektren von Protonen wurden bei einer Resonanzfrequenz ν_0 von 400.13 MHz mit $\pi/2$ -Pulsanregung und einer Wiederholungszeit von 20 s aufgenommen. Hierbei wurden meist $\text{NS} = 80$ Scans aufgenommen. Als externe Referenz der chemischen Verschiebung wurde Tetramethylsilan verwendet (TMS). Der Referenzwert der Signalintensität wurde über den Standard Na,H-Y-Zeolith (Ammoniumaustauschgrad 35 %) bestimmt.

Ammoniakbeladungen wurden zur Bestimmung der Anzahl an Brønstedsäurezentren (BAS) durchgeführt. Der Aufbau wurde bereits in Abbildung 4.1 dargestellt. Zunächst wurde die trockene Probe in N_2 -Atmosphäre in 4 mm-Rotoren gefüllt. Im Vorbereitungsschritt wurden das Vorratsgefäß mit Ammoniak und das Glasrohr, in welchem sich der Rotor befindet, an den beschriebenen Aufbau angeschlossen. Dann wurde die Apparatur mit einem Volumen von $V = 76.6$ ml evakuiert. Zur Adsorption von Ammoniak wurde ein Druck von ca. 100 mbar vorgelegt, und das Ventil zum Glasrohr mit dem Rotor geöffnet. Nachdem der Druck sich nicht mehr änderte, wurde zunächst für 10 Minuten evakuiert, um physisorbiertes NH_3 zu entfernen, daraufhin wurde für 2 Stunden bei 453 K ($p < 10^{-2}$ mbar) evakuiert. Weitere Informationen zur Evaluierung der Brønstedsäurezentrendichte ist in Kapitel 4.8.3 beschrieben.

4.8.1.2 ^{27}Al -MAS-NMR

Aluminiumkerne haben den Kernspin $I=5/2$ und weisen somit ein elektrisches Quadrupolmoment auf. Die Resonanzfrequenz ν_0 beträgt 104.30 MHz, und eine $\pi/8$ -Pulsanregung wurde durchgeführt. Es wurden normalerweise 2400 Scans addiert, die Wiederholungszeit betrug dabei $D_1=0.5$ s. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren wurden nach vollständiger Hydratisierung der Proben für mindestens 24 h über einer gesättigten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung oder im dehydratisierten Zustand vermessen. Dies ist bei den Spektren jeweils angegeben. Das dehydratisierte Material hat eine hohe Quadrupolkopplungskonstante, was zu einer

starken Verbreiterung des Zentralüberganges führt. Nach Hydratisierung konnte ein Absinken der Quadrupolkopplungskonstante beobachtet werden.^[67] Als externe Referenz dient eine wässrige AlNO_3 -Lösung ($c = 0.1 \text{ mol/l}$).

4.8.1.3 ^{29}Si -MAS-NMR

Der gesamte Bereich der ^{29}Si chemischen Verschiebungen erstreckt sich über 500 ppm. Nicht-äquivalente Si-Atome, sowie die Koordination kann aufgeklärt werden.^[19] ^{29}Si -MAS-NMR Spektren wurden mit der Resonanzfrequenz 79.50 MHz, der Pulslänge $P_1 = \pi/2$, und der Spinningfrequenz $\nu_{\text{Rot}} = 3.5 \text{ kHz}$ in 7 mm- ZrO_2 -Rotoren aufgenommen. Für ein Spektrum wurden $NS = 1200$ Scans mit der Wiederholungszeit $D_1 = 20 \text{ s}$ akkumuliert. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan.

4.8.1.4 ^{31}P -MAS-NMR

Phosphorkerne haben die Resonanzfrequenz $\nu_0 = 161.9 \text{ MHz}$ und den Kernspin $I = 1/2$. Die Messungen wurden in einem 4 mm-MAS-NMR-Rotor, verschlossen mit einer Kel-F Kappe, und einer Rotationsfrequenz zwischen 8 und 10 kHz aufgenommen. Die ^{31}P -MAS-NMR Messung wurde bei gleichzeitiger Entkopplung der ^1H -Kerne aufgenommen (*hpdéc*). Weitere zu berücksichtigende Parameter sind $\pi/2$ Direktanregung sowie Wiederholungszeiten D_1 zwischen 20 und 240 s, um Sättigungseffekte auszuschließen. Um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Spektren zu ermöglichen, wurde der *Receivergain* (*RG*, Eingangsverstärkung) und die Anzahl der durchgeführten Scans möglichst gleich gehalten. ^1H - ^{31}P Kreuzpolarisations-Messungen (CP) wurden mit $NS = 80$ Scans mit der Wiederholungszeit $D_1 = 5 \text{ s}$ und einer Kontaktzeit von $P = 2 \text{ ms}$ durchgeführt. VPI-5 wird als externer Intensitätsstandard verwendet, mit der Wiederholungszeit $D_1=240 \text{ s}$.

4.8.2 Beladung der Proben mit Phosphanen

Die Adsorption der Phosphansondenmoleküle wie Triphenylphosphan (TPP, PPh_3) oder Trimethoxyphenylphosphan (TMPP, $\text{P}(4\text{-PhOMe})_3$) auf porösen Materialien wurde durchgeführt, indem 4-12 mg trockenes TPP oder trockenes TMPP sowie 40-50 mg des dehydratisierten Trägermaterials in einem 4 mm-Rotor vermischt wurden. Um Luftkontakt zu vermeiden, wurde die Prozedur in einer Glovebox mit trockenem N_2 durchgeführt. Die exakten Mengen des Sondenmoleküls und des Katalysators wurden während der Präparation gewogen. Um eine gleichmäßige Verteilung der Sondenmoleküle und der Katalysa-

toren zu erzielen, wurden die Rotoren mit einer Torlon-Kappe verschlossen und bei 363 K für 20 h erhitzt. Anschließend wurden die Proben bis zu 2 Wochen bei Raumtemperatur equilibriert, damit die Komplexbildung quantitativ abläuft. Für andere Sondenmoleküle wurde eine Temperatur etwas höher als der Schmelztemperatur ausgewählt.

Bei der Lösemittelbeladung wurden 0.8-1.2 ml trockenes Lösemittel (Toluol oder Dichlormethan (DCM)) zum Katalysator und dem Phosphan in einem Glasgefäß gegeben. Der Katalysator wurde komplett benetzt, vorsichtig gerührt und für mindestens 1 Stunde bei Raumtemperatur equilibriert. Daraufhin wurden die Glasgefäße offen in einen Exikator, gespült mit trockenem N_2 , gegeben. Das Lösemittel verdampfte bei 298 K innerhalb eines Tages. Die Entfernung des Lösemittels wurde mithilfe 1H -MAS-NMR-Spektroskopie überprüft. Falls vorhanden, wurden Spuren von Toluol oder DCM im Vakuum bei 338 K entfernt.

4.8.3 Quantitative Evaluierung

Mikroporöses Silicoaluminophosphat VPI-5 wurde als ^{31}P -Intensitätsstandard verwendet. Hierbei wurde der Zeolith im hydratisiertem Zustand mit einem Wassergehalt von 22.0 wt % verwendet.

Es wurden Simulationen der Spektren durchgeführt, um die Beiträge der einzelnen Signale zu bestimmen. Im ersten Schritt wurden die Spektren mit *Topspin 3.0* phasen- und basislinienkorrigiert. In *DMFIT* wurde eine Variation der Amplitude, der Breite (Halbwertsbreite bei halber Höhe des Maximums), der Position, sowie das Gauss/Lorentz Verhältnis $\frac{xG}{(1-x)L}$ für jedes Signal angepasst. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, bis die Summe aller Signale mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmte.^[116] Die absolute Stoffmenge einer einzelnen Spezies kann über den prozentualen Anteil an der Gesamtpeakfläche berechnet werden.

Mit bekanntem Wassergehalt beträgt die Anzahl der ^{31}P -Kerne $q_{P, VPI-5}$ in 1 g VPI-5:

$$q_{P, VPI-5} = \frac{n_{P, VPI-5}}{n_{Al, VPI-5} \cdot M_{Al} + n_{P, VPI-5} \cdot M_P + n_{O, VPI-5} \cdot M_O}. \quad (4.1)$$

$n_{Al, VPI-5}$, $n_{P, VPI-5}$, $n_{O, VPI-5}$, sind die jeweiligen Anteile der Spezies in einer Einheitszelle, M_{Al} , M_P und M_O sind die molaren Massen von Aluminium, Phosphor und Sauerstoff.

Damit beträgt die spezifische Anzahl Phosphoratome $q_{P, VPI-5}$ in einer Einheitszelle von VPI-5:

$$q_{\text{P, VPI-5}} = \frac{18\text{mol}}{18\text{mol} \cdot 26,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 18\text{mol} \cdot 30,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 72\text{mol} \cdot 15,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8,22 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Die Konzentration von ^{31}P in der Probe i c_i kann aus der Masse des Standards VPI-5 m_{St} , der Fläche der Spezies i A_i , der Masse von i m_i und der Fläche des Standards A_{St} bestimmt werden.^[20]

$$c_i = \frac{c_{\text{St}} \cdot m_{\text{St}} \cdot A_i}{m_i \cdot A_{\text{St}}} \quad (4.2)$$

Die von Jiang et al.^[20] beschriebene Formel wurde abgeändert, indem die Konzentration c_i mit der partiellen spezifischen Stoffmenge der Substanz $q_{\text{P}, i}$ ausgetauscht wurde. Die Formel wurde zudem um den *receiver gain* und die Anzahl der durchgeführten Scans erweitert. Daraus ergibt sich

$$q_{\text{P}, i} = \frac{RG_{\text{VPI-5}}}{RG_i} \cdot \frac{m_{\text{VPI-5, dry}}}{m_i} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{VPI-5}}} \cdot \frac{NS_{\text{VPI-5}}}{NS_i} \cdot q_{\text{P, VPI-5}} \quad (4.3)$$

RG_{St} und RG_i sind der *receiver gain*, und NS_{St} und NS_i gibt die Anzahl der Scans des Standards und der Probe an. Die lineare Abhängigkeit der Intensität von der Eingangsverstärkung wurde zuvor experimentell bestätigt.

Die Spektren des Standards VPI-5 wurde mit dem *receiver gain* $RG = 456$, der Wiederholungszeit $D_1 = 240$ s, der Masse $m = 57$ mg und $NS = 36$ Scans evaluiert. Bei Integration des Referenzspektrums wurden die stärksten Signale und alle deutlich zu sehenden Seitenbänder auf beiden Seiten verwendet. Diese Fläche wurde als 1000 FE festgelegt.

Bei ^1H -MAS-NMR-Messungen wurde der dehydratisierte Zeolith H,Na-Y (Ammoniumaustauschgrad 35 %) als externer Standard für die Intensität verwendet. Die Evaluation der Brønstedtsäurezentren in Zeolithen wurde über NH_3 -Beladung, beschrieben in Abschnitt 4.8.1.1, durchgeführt. Die Brønstedtsäurezentrendichtebestimmung mit NH_3 wurde nach der selben Methode durchgeführt. Für die Reaktion gilt $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+$, deshalb muss die bestimmte Stoffmengenichte durch 4 geteilt werden. Alle weiteren Details der Quantifizierung entsprechen der von ^{31}P .

5 Lokalisierung von Brønstedtsäurezentren in hierarchischen Zeolithen und anderen porösen Materialien

5.1 Einführung

Ein Großteil aller industriell wichtigen Reaktionen beinhaltet mindestens einen katalytischen Schritt. Dabei stellt die heterogene Katalyse eine wichtige und weit verbreitete Kategorie dar, in welcher unter anderem Zeolithe häufig verwendet werden. Diese erlauben aufgrund ihres strukturellen Aufbaus eine hohe Selektivität bezüglich der gewünschten Produkte. Reaktionen, welche durch Zeolithe katalysiert werden, der Edukte zum aktiven Zentrum, bzw. der Produkte zum Bulk, limitierend. Dies führt zu Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität. Durch die Entwicklung neuer, hierarchischer Zeolithe mit Transportporen soll die Diffusion erleichtert werden. Neben den Transportporen im mesoporösen Bereich bleiben Mikroporen, in welchen sich die aktiven Zentren befinden und die eigentliche Reaktion stattfindet. Synthesemethoden zur Erzeugung von Mesoporen sind die Dealuminierung oder Desilizierung entsprechender Zeolithe, welche in Kapitel 3.2.2 beschrieben werden. Die Vorteile dieser neuen Materialklasse sind bessere Transporteigenschaften, eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei stofftransportlimitierten Reaktionen und langsamere Deaktivierung durch Blockierung der Porenöffnungen und vereinfachtes Abbrennen von Koksablagerungen. Zusätzliche Brønstedtsäurezentren in Mesoporen sind unerwünscht, denn außerhalb einer definierten Geometrie führt der Verlust von Formselektivität zu der Bildung von Nebenprodukten. Für katalytische Anwendungen ist es wichtig, dass sich alle aktiven Zentren nur in den Mikroporen befinden. Es gibt aber noch keine literaturbekannte Methode diese zu quantifizieren, bzw. zu lokalisieren.^[117]

Das Ziel des folgenden Kapitels ist die Entwicklung einer Methode zur Quantifizie-

zung von Brønstedtsäurezentren auf Oberflächen, in den sekundären Mesoporen und den Mikroporen von hierarchischen Zeolithen. Hierfür wird die Kombination der unterschiedlich großen Sondenmoleküle NH_3 und Triphenylphosphan (PPh_3) verwendet. Triphenylphosphan (TPP) kann nur in Poren größer als 1.08 nm diffundieren, bei NH_3 (0.26 nm) gibt es nahezu keine sterischen Beschränkungen.^[118,119] Die Methodik wird zunächst an Säurezentren verschiedener heterogener Katalysatoren wie dem amorphen Aluminosilikat und MCM-22 erprobt. Dabei soll eine mögliche Abhängigkeit der bestimmten Säurezentrendichte von der Menge der verwendeten Sondenmoleküle untersucht werden. Eine Konzentrationsabhängigkeit der bestimmten Säurezentrendichte von der eingesetzten Menge an verwendeten Sondenmolekülen ist in der Literatur beschrieben.^[83,86] Bei den Zeolithen H-ZSM-5 und H-TNU-9 wird eine Desilizierung durchgeführt, so entstehen hierarchische Zeolithe mit sekundärem Porensystem (Mesoporen), ZSM-5/h und TNU-9/h. Die Ausgangsmaterialien, die Zeolithe H-TNU-9 und H-ZSM-5, werden mit den korrespondierenden mesoporösen Zeolithen TNU-9/h und ZSM-5/h verglichen. Über verschiedene Charakterisierungsmethoden wie Röntgendiffraktometrie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie soll gezeigt werden, dass die Zeolithstruktur nach der Desilizierung erhalten bleibt. Weiterhin soll bestimmt werden, wieviele Säurezentren sich in den Mikroporen befinden. TPP ist zu groß für die Poren der Zeolithe, die sekundären Mesoporen bleiben aber zugänglich. Aus der Differenz der Gesamtmenge der Säurezentren (durch NH_3 bestimmt) und den auf der Oberfläche sowie sich in den Mesoporen befindenden Säurezentren, kann die Säurezentrendichte in den Mikroporen bestimmt werden.

Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Publikation „C. Rieg, Z. Li, A. Kurtz, M. Schmidt, D. Dittmann, M. Benz, M. Dyballa, A method for the selective quantification of Brønsted acid sites on external surfaces and in mesopores of hierarchical zeolites, *Journal of Physical Chemistry C* 125 (1) (2021) 515–525.“ veröffentlicht.^[82]

5.2 Allgemeine Charakterisierung der porösen Materialien

5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

In den nachfolgenden Abbildungen 5.1 und 5.2 sind Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe H-TNU-9 und TNU-9/h, sowie H-ZSM-5 und ZSM-5/h dargestellt.

In Abbildung 5.1 und 5.2 sind Röntgendiffraktogramme der Zeolithe H-ZSM-5 und H-TNU-9 dargestellt (rot). Diese zeigen die charakteristischen Reflexe von Materialien mit MFI und TUN-Struktur (blau).^[26] Die schwarz dargestellten Röntgendiffraktogramme zeigen die Zeolithe nach der Desilizierung. Die Messungen zeigen, dass die charakteristischen Reflexe für beide Materialien nach der Desilizierung erhalten bleiben und keine zusätzlichen Reflexe auftreten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Gitterstruktur intakt ist, und die hierarchischen Zeolithe nach der Desilizierung die Struktur der Ausgangsmaterialien beibehalten. Aus den Diffraktogrammen kann ebenfalls geschlossen werden, dass sich keine zusätzliche Phase aus Ablagerungen oder amorphem Material nach der Desilizierung gebildet hat. In Abbildung 5.3 ist das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm des Zeolithes H-MCM-22 dargestellt.

Das Diffraktionsmuster stimmt mit Literaturwerten überein (blau) und zeigt die zur MWW-Struktur gehörenden Reflexe, das Material ist daher phasenrein.^[26,107] Dass die

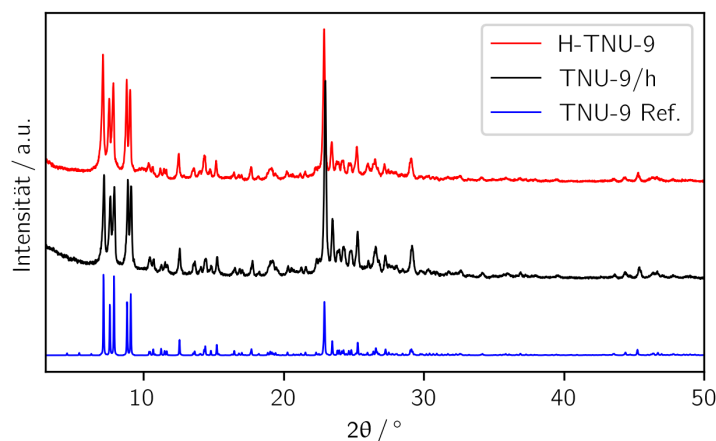


Abbildung 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials H-TNU-9 (rot), mesoporösem TNU-9/h (schwarz), sowie der Referenz (blau) aus der IZA-Datenbank.^[26] Bei beiden Materialien wurde das Templat nach der Kalzinierung entfernt.

Reflexe nicht so scharf sind wie bei den bereits diskutierten Zeolithen, liegt an der sehr kleinen Kristallitgröße und strukturellen Unordnungen, welche für dieses Material bekannt sind.^[31] Vom amorphen Alumosilikat (ASA) wurden keine Röntgenaufnahmen durchgeführt, da aufgrund der Amorphizität keine Reflexe zu erwarten sind.

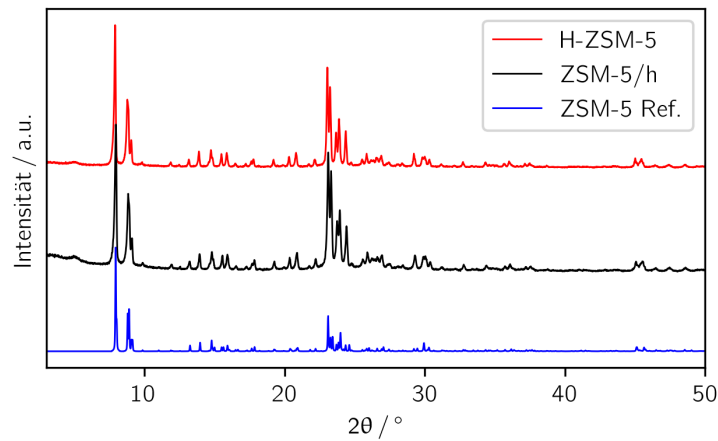


Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials H-ZSM-5 (rot), mesoporösem ZSM-5/h (schwarz) und der Referenz aus der IZA-Datenbank (blau).^[26] Bei beiden Materialien wurde das Templat nach der Kalzinierung entfernt.

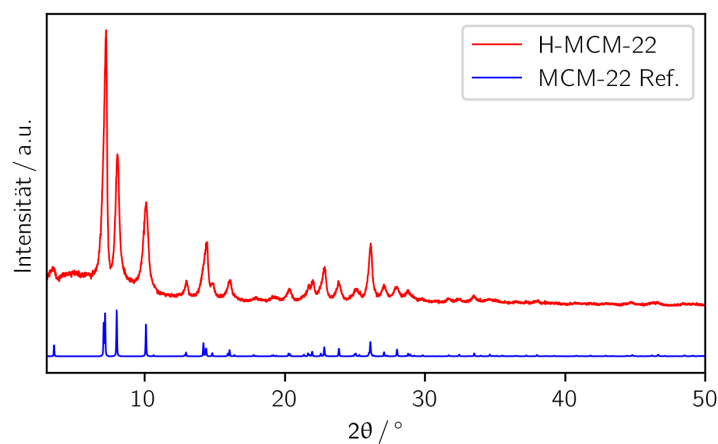


Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiffraktogram von H-MCM-22 (rot), sowie Literaturwerte aus der IZA-Datenbank (blau).^[26]

5.2.2 Elementaranalyse mit ICP-OES und N₂-Physisorption

In der nachfolgenden Tabelle 5.1 sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse, die Porendurchmesser, die BET-Oberflächen, sowie die Mikro- als auch Mesoporenvolumina der untersuchten Materialien dargestellt.

Tabelle 5.1: Physikochemische Eigenschaften der Zeolithe H-MCM-22, H-TNU-9, H-ZSM-5 und der hierarchischen Zeolithe TNU-9/h and ZSM-5/h, und dem amorphen Alumosilikat. Gegeben sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , die BET-Oberfläche der Mikroporen S_{Mikro} , das Volumen der Mikroporen V_{Mikro} und der Mesoporen V_{Meso}

Material	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}^{\text{a}}$	d_{Pore} / nm ^{b,c}	S_{Ges} / m ² g ⁻¹ d	S_{Mikro} / m ² g ⁻¹ d	V_{Mikro} / cm ³ g ⁻¹ d	V_{Meso} / cm ³ g ⁻¹ e
ASA	3.0	6 ^b	350	30	0.01	nicht def.
H-MCM-22	20	0.40 × 0.56 ^c 0.41 × 0.51 ^c	560	435	0.17	0.33
H-TNU-9	16	0.55 × 0.56 ^c 0.54 × 0.55 ^c	480	430	0.17	0.21
TNU-9/h	18	0.55 × 0.56 ^c 0.54 × 0.55 ^c 3.7 ^b	530	370	0.15	0.41
H-ZSM-5	24	0.51 × 0.55 ^c 0.53 × 0.56 ^c	370	330	0.10	0.07
ZSM-5/h	26	0.51 × 0.55 ^c 0.53 × 0.56 ^c 3.2 ^b	235	170	0.07	0.13

a: berechnet über ICP-OES. b: Mittlerer Mesoporendurchmesser berechnet über die BJH-Methode aus dem Adsorptionszweig der N₂-Physisorption. c: Mikroporendurchmesser nach der IZA-Datenbank.^[26] d: Bestimmt durch N₂-Physisorption. e: Das Mikroporenvolumen wurde vom Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$ subtrahiert.

Die experimentell ermittelten Werte in Tabelle 5.1 entsprechen im wesentlichen Literaturwerten. Hensen et al.^[23] synthetisierten amorphes Alumosilikat (ASA) mit verschiedenen Methoden. Sie erzielten BET-Oberflächen von 350-400 m²g⁻¹. Das untersuchte Material liegt mit 350 m²g⁻¹ in diesem Bereich. Allerdings hängt die BET-Oberfläche von verschiedenen Faktoren wie dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, der Größe der Al₂O₃- und SiO₂-Domänen, sowie dem Syntheseweg ab, sodass nur schwer mit Literaturwerten verglichen werden kann. Zudem liegen keine definierten Zentren vor. Das Mesoporenvolumen resultiert aus undefinierten Mesoporen ohne Struktur und das Mikroporenvolumen ist vernachlässigbar gering.

Die experimentell bestimmten Parameter des untersuchten H-MCM-22 liegen jeweils in derselben Größenordnung wie Vergleichswerte aus der Literatur. Zhu et al.^[120] synthetisierten H-MCM-22 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 25. Dieses hat eine spezifische Oberfläche von 479 m²g⁻¹, welche nur geringfügig kleiner ist als das hier untersuchte Material ($S_{\text{Ges}} = 560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Das Mikroporenvolumen beträgt 0.21 cm³g⁻¹, was mit den Ergebnissen von Ayrault et al.^[121] vergleichbar ist, die bei einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 17 ein Mikroporenvolumen von 0.22 cm³g⁻¹ sowie ein Mesoporenvolumen von 0.30 cm³g⁻¹ fanden. Die BET-Oberfläche betrug 551 m²g⁻¹ und die Oberfläche in den Mikroporen 437 m²g⁻¹, was mit dem selbst bestimmten Wert nahezu übereinstimmt. Folglich war die Synthese erfolgreich, und das Material kann für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Die gemessene gesamte BET-Oberfläche des H-TNU-9-Zeolithes ist 480 m²/g, das Mesoporenvolumen 0.21 cm³g⁻¹ und das Mikroporenvolumen 0.17 cm³g⁻¹. Aus den Physisorptionsdaten kann die externe Oberfläche (50 m²g⁻¹) und die Mikroporenoberfläche (430 m²g⁻¹) entnommen werden. Die Synthese von H-TNU-9 wurde nach einer Vorschrift von Hong et al.^[33] durchgeführt. Hong et al. erzielten bei H-TNU-9 eine BET-Oberfläche von 490 m²g⁻¹, dies stimmt nahezu mit den hier gemessenen Werten überein. Der Referenzwert des Mikroporenvolumens beträgt 0.155 cm³g⁻¹, dieser Wert liegt ebenfalls nahe an den gemessenen Werten. Bei H-TNU-9 kann ein geringer Anstieg des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses nach der Desilizierungsprozedur aus 4.2.1.1 beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist die Entfernung von amorphen AlOx-Ablagerungen durch Waschen mit Säure nach der alkalischen Behandlung. Obwohl bei der Bildung der sekundären Mesoporen neben Silizium auch Aluminiumatome entfernt werden, wird dieser Prozess als Desilizierung bezeichnet. Durch N₂-Physisorptionsmessungen wurde 3.7 nm als Mesoporendurchmesser bestimmt. Die Desilizierung des H-TNU-9 führte zu steigender BET-Oberfläche ($S_{\text{Ges}}=530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und verringerter Mikroporenoberfläche (370 m²g⁻¹). Die

Differenz $S_{\text{Meso+extern}}$ beträgt $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und besteht aus der Mesoporenoberfläche und der externen Oberfläche. Da beim Ausgangsmaterial die externe Oberfläche bestimmt wurde ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), sollte die Mesoporenoberfläche etwa $110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sein. Die Daten sind zur besseren Übersicht im Anhang in Tabelle A.1 aufgelistet. Das Mikroporenvolumen wurde durch die Desilizierung nur geringfügig verändert, dies indiziert, dass die eigentliche Struktur durch Einführung von sekundären Mesoporen nicht verändert wurde. Gorá-Marek et al.^[122] führten ebenfalls bei H-TNU-9 mit NaOH eine Desilizierung durch. Sie beobachteten dabei einen Anstieg der BET-Oberfläche von 362 auf $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, analog zu den hier dargestellten Werten. Weiterhin beobachteten sie einen starken Anstieg der BET-Oberfläche in den Mesoporen und eine geringe Veränderung des Mikroporenvolumens. Im Unterschied zu den hier gezeigten Werten sank das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 14.6 auf 11.1. Hier ist das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis leicht gestiegen. Die Ursache ist, dass in der Veröffentlichung von Gorá-Marek et al. der Zeolith nach der Desilizierung nicht mit Säure gewaschen wurde, um Aluminiumablagerungen zu entfernen.

Für H-ZSM-5 wurde eine BET-Oberfläche von $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Mesoporenvolumen von $0.78 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ gemessen. Der Mesoporendurchmesser des desilizierten Materials ist 3.2 nm. Das in dieser Arbeit verwendete Material hat eine externe Oberfläche von $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und eine Mikroporenoberfläche von $330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Das Mikroporenvolumen ($0.10 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) ist in derselben Größenordnung wie die Referenzwerte ($0.17 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).^[117] In der Referenz von Thibault-Starzyk et al.^[117] wurde eine Mesoporenoberfläche von $58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt, sowie ein Mesoporenvolumen von $0.11 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die BET-Oberfläche beträgt $449 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dies ist etwas größer als der über N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmte Wert. In der Referenz von Zhao et al.^[78] beträgt die BET-Oberfläche $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dies liegt näher an den hier untersuchten Materialien. Wie bei H-TNU-9 führt die Desilizierung zu einem geringen Anstieg des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses. Was die BET-Oberfläche betrifft, weisen die beiden Zeolithe ein unterschiedliches Verhalten auf. Das zeigt sich dadurch, dass die Desilizierung von H-ZSM-5 im Gegensatz zu H-TNU-9 zu sinkender BET-Oberfläche S_{Ges} führt, diese ist nur $235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Bei beiden Zeolithen, H-TNU-9 und H-ZSM-5, wurde während der Desilizierung die Mikroporenoberfläche verringert, allerdings bei H-ZSM-5 deutlicher als bei H-TNU-9. Die Mikroporenoberfläche beträgt $170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Das bedeutet, $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ist die externe Oberfläche und die Mesoporenoberfläche. Wird die externe Oberfläche des Ausgangsmaterials abgezogen, verbleibt eine Mesoporenoberfläche von $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Xu et al.^[123] diskutierten ebenfalls einen hierarchischen ZSM-5-Katalysator mit der BET-Oberfläche $487 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Dies ist relativ groß im Vergleich zum hergestellten Material. Der Mikroporendurchmesser war 0.55 nm und das Mikroporenvolumen betrug $0.10 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$; dabei hat sich das Mikroporenvolumen vergli-

chen mit dem nicht-hierarchischen Material ebenfalls nicht geändert.

Die Kombination des aus Physisorptionsmessungen bestimmten Porenvolumens und den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5.1 und 5.2 zeigt, dass das hierarchische Porensystem erfolgreich eingeführt wurde, ohne das kristalline Zeolithgitter signifikant zu verändern. Nach der Desilizierung ist weiterhin ein intaktes Mikroporensystem vorhanden.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Visualisierung der Struktur und Abschätzung der Partikelgröße wurden REM-Aufnahmen aufgenommen. In der folgenden Abbildung 5.4 sind REM-Aufnahmen von H-MCM-22 dargestellt.

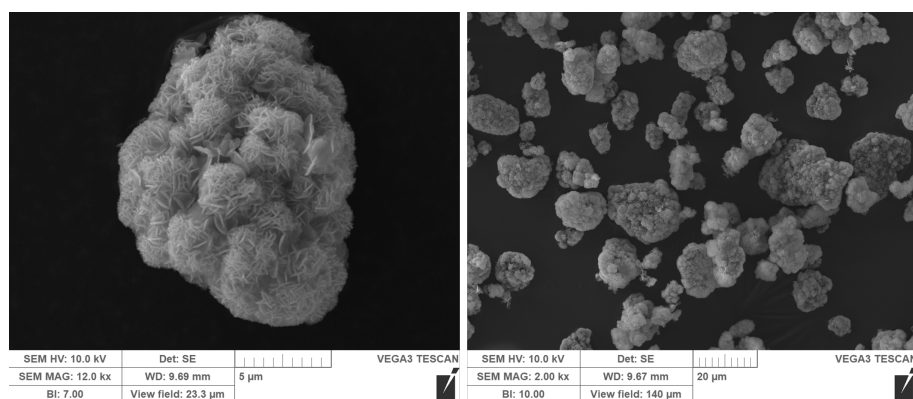


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen von mikroporösem H-MCM-22.

H-MCM-22 hat Partikel mit einem Durchmesser von etwa 10 μ m. Diese Partikel sind aus sehr vielen kleineren Kristalliten aufgebaut, wie in der linken Abbildung deutlich zu sehen ist. Bei Unverricht et al.^[106] sind bei demselben n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 20 scheibenförmige Kristalle mit Durchmesser von weniger als 1 μ m zu sehen. Bei Tempelman et al.^[36] hingegen hat der H-MCM-22-Zeolith eine plättchenartige Morphologie. Diese Plättchen sind mehrere Nanometer groß, von welchen wiederum mehrere Plättchen größere, sekundäre Partikel mit einem Durchmesser von 30-40 nm bilden. Aus den unterschiedlichen Ergebnissen der jeweiligen Arbeitsgruppen wird geschlossen, dass die Morphologie stark vom Herstellungsprozess abhängt. Außerdem ist bei REM oder TEM immer nur ein sehr kleiner Ausschnitt dargestellt, sodass ein Vergleich der Partikelgrößen schwierig und nur eingeschränkt aussagekräftig ist.

REM-Aufnahmen von amorphem Alumosilikat sind in Abbildung 5.5 dargestellt. ASA hat Partikel mit einem Durchmesser von etwa 5-10 μm . Wie bei H-MCM-22 hängt die Morphologie stark vom Herstellungsprozess ab, sodass Vergleiche mit Literaturwerten nicht sinnvoll sind.^[54]

Von den untersuchten Zeolithen wurden rasterelektronische Aufnahmen vor- und nach der Desilizierung angefertigt. Dabei sollen Veränderungen der Struktur durch die Desilizierung nachverfolgt werden. In der nachfolgenden Abbildung 5.6 sind REM-Aufnahmen von H-TNU-9, TNU-9/h (meso), H-ZSM-5 und ZSM-5/h (meso) dargestellt.

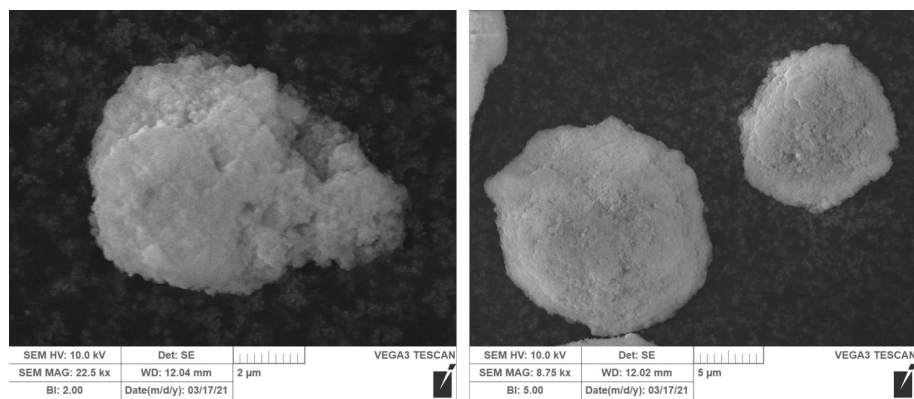


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen von amorphem Alumosilikat (ASA).

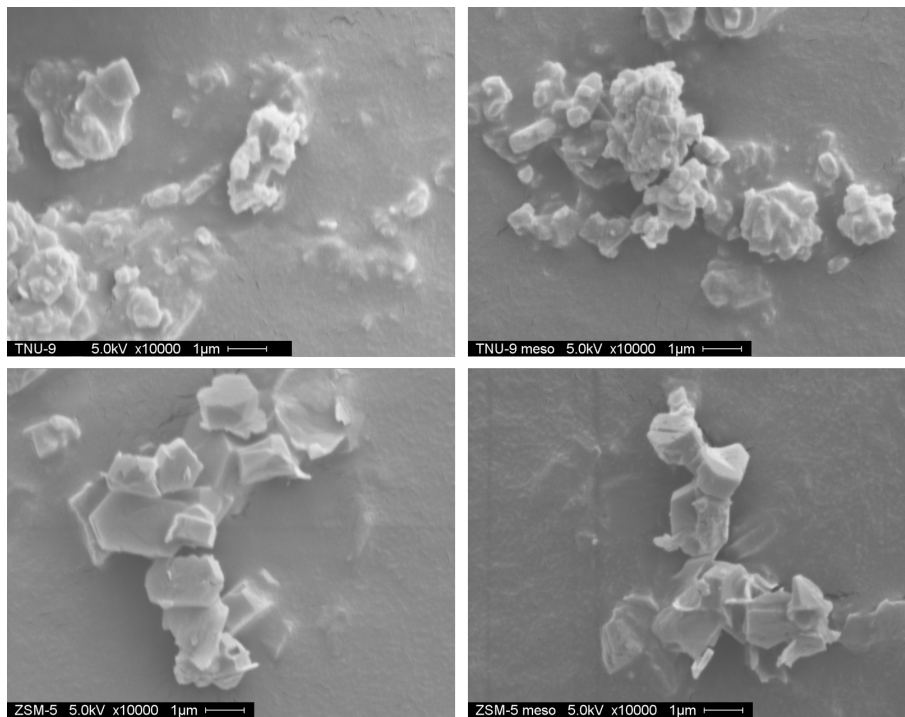


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen von mikroporösem H-TNU-9 und H-ZSM-5 (links) und mesoporösem TNU-9/h (meso) und ZSM-5/h (meso) auf der rechten Seite.

Die H-TNU-9-Kristallite haben in beiden Aufnahmen eine Größe von 1-2 μm . Hong et al.^[33] beobachteten stäbchenförmige Kristallite mit etwa 10 μm Länge und 0.3 μm Durchmesser. ZSM-5-Zeolithe zeigen vor und nach Desilizierung eine sargförmige Struktur wie sie für Materialien des MFI-Typs typisch ist. Die Kristallite haben einen Durchmesser von 1-2 μm . Verboekend et al.^[35] berichteten von mesoporösem ZSM-5 mit Kristallgrößen von etwa 0.5 μm , bei welchen es sich um Agglomerate handelt. Bei Zhao et al.^[78] ist die Größe 0.2-3.0 μm . Die Agglomerate und Aggregate zeigen keine bedeutenden Veränderungen der Partikelgröße und Form nach der Desilizierung. Zusammen mit den Pulverdiffraktogrammen in Abbildung 5.1 und 5.2 sowie den über Physisorption bestimmten Daten in Tab. 5.1 kann auf eine erfolgreiche Desilizierung geschlossen werden. Weiterhin können mit den REM-Aufnahmen Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

5.2.4 ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie

Es wurden ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren aufgenommen, um die Koordination des Aluminiums zu untersuchen, bzw. ob Veränderungen nach der Desilizierung aufgetreten sind. Im Allgemeinen lassen sich Änderungen im Kristallgitter sehr sensitiv mit dieser Methode nachweisen. Die folgende Abbildung 5.7 zeigt das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von H-MCM-22 nach Hydratisierung.

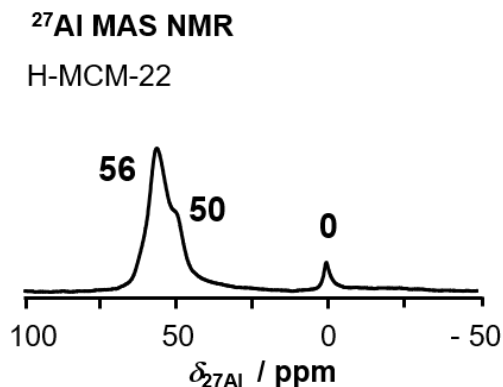


Abbildung 5.7: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von H-MCM-22. Der Zeolith lag in hydratisiertem Zustand vor. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beträgt 3.0.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Signale des H-MCM-22 können folgendermaßen zugeordnet werden: tetraedrisch ($\delta = 56$ ppm), gestört tetraedrisch, bzw. pentaedrisch ($\delta = 50$ ppm) und oktaedrisch ($\delta = 0$ ppm) koordiniertes Aluminium.^[27] Das oktaedrisch koordinierte Aluminium befindet sich außerhalb des Zeolithgitters. Hierbei wird deutlich, dass fast alles Aluminium in das Kristallgitter eingebaut wurde, da insgesamt das tetraedrisch koordinierte Aluminium überwiegt. Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von ASA ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von H-TNU-9 und H-ZSM-5 sowie deren hierarchischen Spezies sind in Abbildung 5.16 dargestellt und diskutiert.

5.3 Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte über ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Die Anzahl und Zugänglichkeit aktiver Zentren können effizient über Sondenmoleküle bestimmt werden. Die Verwendung von NH_3 als Sondenmolekül mit Untersuchung über

^1H -MAS-NMR-Spektroskopie ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte (BAS-Dichte). Jedoch ist NH_3 mit dem Durchmesser 0.26 nm nicht sterisch anspruchsvoll genug zur Unterscheidung zwischen Brønstedtsäurezentren auf Oberflächen, innerhalb der Poren oder am Poreneingang der Zeolithe. Deshalb kann die Brønstedtsäurezentrendichte, welche durch NH_3 -Beladung bestimmt wurde, als gesamte BAS-Dichte angenommen werden. In der folgenden Abbildung 5.8 sind ^1H -MAS-NMR-Spektren von allen untersuchten Materialien dargestellt, jeweils vor und nach der Reaktion mit NH_3 .

Alle in der Abbildung eingezeichneten Signale sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

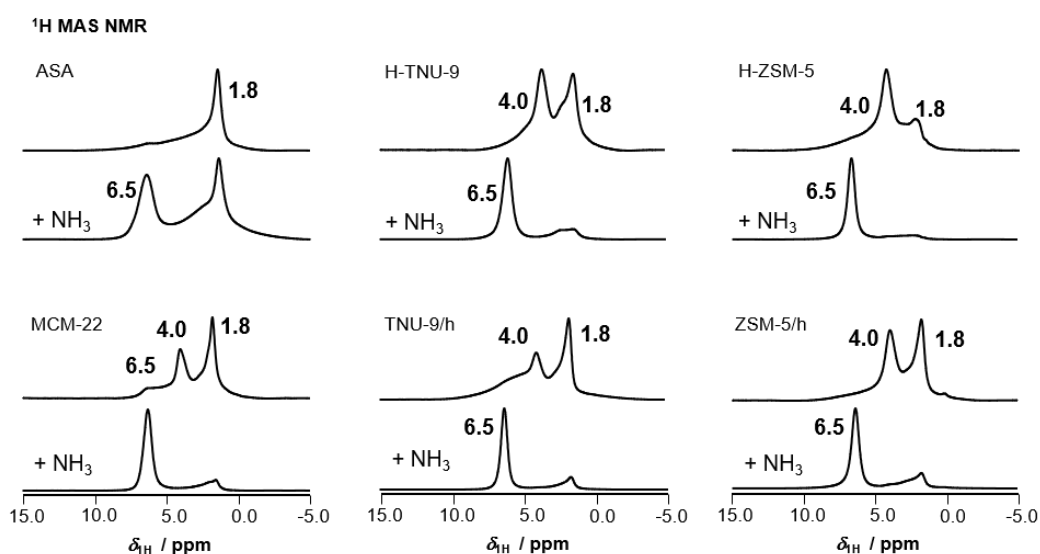


Abbildung 5.8: ^1H -MAS-NMR-Spektren von amorphem Alumosilikat (ASA) und den Zeolithen H-MCM-22, H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5 und ZSM-5/h vor (oben) und nach (unten) Reaktion mit NH_3 .

Tabelle 5.2: Signalzuordnung der ^1H -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 5.8, vor und nach der NH_3 -Beladung. Die verwendeten Materialien sind ASA, H-MCM-22, H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5 und ZSM-5/h.

Signal / ppm	Zuordnung	Material
1.8	Si-OH	alle
1.8-5 (Schulter)	Si-OH, Nähe Al	ASA
3	Lewissäure und NH_3	ASA (nach Beladung)
1.8-2.2 (Schulter)	Interaktion mit Oberfläche	H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5, ZSM-5/h
4.0	Si(OH)Al	alle
6.5	BAS (mit NH_3)	alle (nach Beladung)
6.5	Si(OH)Al gestört	H-MCM-22

Zunächst werden die Spektren vor der NH_3 -Beladung diskutiert. ASA ist ein amorphes Material und hat ein Signal bei $\delta = 1.8$ ppm und eine Schulter von 1.8 ppm bis etwa 5 ppm. Dies repräsentiert gestörte Si(OH)Al-Gruppen, bzw. Si(OH)-Gruppen polarisiert durch benachbarte Lewissäurezentren. Die breitere Komponente beschreibt azidere OH-Gruppen, welche in der Literatur im Bereich $\delta = 2.5 - 3.8$ ppm angegeben werden.^[124] Hensen et al.^[23] detektierten drei Signale bei $\delta = 1.8$ ppm, 2.3 ppm und 3.8 ppm. Das Signal bei $\delta = 2.3$ ppm kann isolierten nicht-aziden Aluminolgruppen zugeordnet werden. Signale im Bereich $\delta = 2.9 - 5.8$ ppm ordneten sie Hydroxylgruppen in Aluminiumhydroxiden und Aluminiumoxiden zu. Das breite Signal um $\delta = 3.8$ ppm gehört zu Brückenhydroxylgruppen, welche an mehr als ein Aluminiumion koordinieren.^[125] Das H-MCM-22 (II) hat bereits vor der NH_3 -Beladung ein Signal bei $\delta = 6.5$ ppm, das gestörten verbrückenden Si(OH)Al-Gruppen zugeordnet wird.^[82] Das Signal bei $\delta = 1.8$ ppm ist vor der Beladung bei jedem Material vorhanden und kann jeweils freien Si(OH)-Gruppen zugeordnet werden.^[124, 125] Die Zeolithe H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5 und ZSM-5/h haben neben den freien Si(OH)-Gruppen bei $\delta = 1.8$ ppm eine Schulter bis etwa 2.2 ppm, was darauf hindeutet, dass die Si(OH)-Gruppen mit der Oberfläche interagieren. Das Signal bei $\delta = 4.0$ ppm zeigt Brønstedtsäurezentren auf der Kristalltoberfläche an, welches bei allen Materialien außer ASA sichtbar ist.^[36, 125] Die Schulter bis 5 ppm zeigt die Bildung von gestörten Si(OH)Al-Gruppen.

Jedes zugängliche Brønstedtsäurezentrum (Si(OH)Al) kann mit NH_3 zu NH_4^+ reagieren, indem es NH_3 protoniert. Nach der Reaktion ist in jedem Spektrum ein Signal bei $\delta = 6.5$ ppm sichtbar, welches NH_4^+ -Ionen zuzuordnen ist, und somit eine erfolgrei-

che Ladungsprozedur für die ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt.^[119] Die in Abb 5.8 eingezeichneten chemischen Verschiebungen stimmen gut mit Literaturwerten für die chemische Verschiebung von NH_3 , adsorbiert an Brønstedtsäurezentren in der ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie, überein. Diese liegen in einem Bereich von $\delta = 6$ ppm bis 7 ppm.^[126] Das Signal bei $\delta = 4$ ppm ist nach der Reaktion mit NH_3 nicht mehr vorhanden, da die zugehörigen Protonen nicht mehr zu Brønstedtsäurezentren gehören, sondern als NH_4^+ vorliegen. Somit können bei jedem der untersuchten Materialien Brønstedtsäurezentren über die Verwendung von NH_3 als Sondenmolekül detektiert werden. Im Falle des amorphen Aluminosilikat ASA (I) hat das Signal der $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppe eine breite Schulter bis 5 ppm, da die $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen durch Lewisäurezentren polarisiert werden. Die Polarisierung ist dabei so stark, dass das NH_3 protoniert werden kann. Nach der Beladung ist die Schulter bei 3 ppm noch vorhanden, dies weist auf Wechselwirkungen der Lewisäurezentren mit NH_3 hin.

Die Stoffmengenichte der Ammoniumionen wird über Verwendung einer externen Referenz (Na,H-Y-Zeolith) und die korrespondierenden Signalintensitäten bestimmt, weshalb die Stoffmengenichte der Protonen durch den Faktor vier geteilt werden muss.^[20] Die nachfolgende Tabelle 5.3 vergleicht die mit NH_3 bestimmte Säurezentrendichte mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen, Porendurchmessern d_{Pore} und den BET-Oberflächen S_{Ges} .

Tabelle 5.3: Physikochemische Eigenschaften der festen Säuren ASA, H-MCM-22, H-TNU-9, H-ZSM-5 und den hierarchischen Zeolithen TNU-9/h und ZSM-5/h. Gegeben sind jeweils das Silizium/Aluminium-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die BET-Oberfläche S_{Ges} und die über Reaktion mit Ammoniak bestimmte Säurezentrendichte $\text{NH}_3\text{-BAS}$.

Material	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ^a	d_{Pore} / nm ^{b,c}	S_{Ges} / m ² g ⁻¹ d	$\text{NH}_3\text{-BAS}$ / $\mu\text{mol g}^{-1}$ e
ASA	3.0	6 ^b	350	350
H-MCM-22	20	0.40 × 0.56 ^c 0.41 × 0.51 ^c	520	380
H-TNU-9	16	0.55 × 0.56 ^c 0.54 × 0.55 ^c	480	440
TNU-9/h	18	0.55 × 0.56 ^c 0.54 × 0.55 ^c 3.7 ^b	530	590
H-ZSM-5	24	0.51 × 0.55 ^c 0.53 × 0.56 ^c	370	490
ZSM-5/h	26	0.51 × 0.55 ^c 0.53 × 0.56 ^c 3.6 ^b	235	330

a: Bestimmt über ICP-OES. b: Mittlerer Mesoporendurchmesser mit der BJH-Methode aus dem Adsorptionszweig. c: Mikroporendurchmesser nach der IZA-Datenbank.^[26] d: Bestimmt über N_2 -Physisorption. e: Quantitative ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie der NH_4^+ -Ionen nach der NH_3 -Beladung.

Bei den hier verglichenen Zeolithen korreliert die über NH_3 bestimmte Säurezentrendichte (Spalte 5) mit der BET-Oberfläche S_{Ges} in Spalte 4. TNU-9/h hat eine höhere BET-Oberfläche und eine höhere Säurezentrendichte als H-TNU-9. Im Gegensatz dazu hat ZSM-5/h eine niedrigere BET-Oberfläche und Säurezentrendichte als H-ZSM-5.

Mitchell et al.^[127] untersuchten ebenfalls die BAS von ZSM-5 nach Desilizierung, wobei sie eine Reduktion der BAS, einen Anstieg der LAS sowie einen Anstieg der BET-Oberfläche beobachteten. Die Brønstedtsäurezentrendichte nahm um 20-30 % ab, wie es bei den hier gemessenen Werten der Fall ist. Bei Zhao et al.^[78] wurden bei ZSM-5 mit

NH₃-TPD bei einem Silizium-Aluminium-Verhältnis von 26, 490 μmolg⁻¹ Säurezentren detektiert, was den in dieser Arbeit gemessenen Werten entspricht. Es muss jedoch beachtet werden, dass mit TPD nicht zwischen BAS und LAS unterschieden werden kann.

5.4 Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte von H-MCM-22 und amorphem Alumosilikat unter Einsatz von Triphenylphosphan

5.4.1 Amorpher Alumosilikat

Versuche zur Charakterisierung von amorphem Alumosilikat (ASA) über Phosphane wie Triphenylphosphan (TPP) als Sondenmoleküle sind literaturbekannt.^[83,86] Hu, Gay et al.^[86] untersuchten die Oberflächenazidität von ASA über Detektion von Alkyl- und Arylphosphanen mit verschiedenen Säurestärken. Sie berichteten von starkem Einfluss der Stoffmenge des verwendeten TPP auf die quantifizierte Säurezentrendichte. Sie erhöhten die Menge an adsorbierten Phosphanen und berechneten die Menge an protoniertem TPP aus den Spektren. Zunächst stieg die Intensität des TPPH⁺-Signals mit zunehmender Menge TPP. Bei zu hoher Beladungsmenge sank diese wieder. Dies resultierte in verschiedenen Säurezentrendichten mit einem Maximum. Die Autoren erklärten die Abnahme der absoluten Intensitäten des TPPH⁺-Signals damit, dass das TPPH⁺ von basischen Zentren auf der Oberfläche deprotoniert wird. Eine weitere Möglichkeit diesen Trend zu erklären, bezeichneten sie als Austausch von physisorbierten TPP und TPPH⁺ bei hohen Beladungsmengen. Sie erzielten damit BAS zwischen 28 und 72 μmol g⁻¹. Hu, Gay et al. verglichen ebenfalls Phosphane mit unterschiedlichem Durchmesser (Tolylphosphane und TPP), hier wurde eine niedrigere Anzahl an zugänglichen Säurezentren für die größeren Sondenmoleküle beobachtet. Bei Verwendung von Tri-*p*-tolylphosphan und Tri-*m*-tolylphosphan wurden weniger BAS detektiert als bei TPP.^[86,104]

Baltusis et al.^[83] untersuchten Trialkylphosphane (Triphenylphosphan und andere) als Sondenmoleküle zur Untersuchung von Säurezentren auf amorphem Alumosilikat. Dabei beobachteten sie, wie sich die verwendete Menge an Sondenmolekül auf die Anzahl an bestimmten Säurezentren auswirkte. Bei niedriger Phosphankonzentration wurden nur Brønstedtsäurezentren detektiert. Mit Erhöhung der Phosphankonzentration bindet das Phosphan auch an Lewissäurezentren oder war auf der Oberfläche physisorbiert. Darüber hinaus fand mit zunehmender Größe des Phosphanes weniger Koordination an BAS statt, womit die Abhängigkeit der Säurekonzentration von der Wahl des Phosphans

gezeigt werden konnte. Mit dem kleinsten Phosphan, Trimethylphosphan (TMP) konnten Brønstedt- und Lewisäurezentren voneinander unterschieden, quantifiziert, und Peaks konnten verschiedenen Umgebungen von Komplexen zugeordnet werden.

Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, hat ASA keine definierten Poren, und alle Säurezentren befinden sich auf der externen Oberfläche, jedoch sind sie für große Moleküle nicht zugänglich. Möglicherweise befinden sich die Säurezentren auf ungleichen Partikeln, oder sind so nah beieinander, dass sich die TPPH^+ -Ionen gegenseitig stören. Hier soll nun untersucht werden, wie die Signalintensität des TPPH^+ von der Beladungsmenge des Sondenmoleküls abhängt, bzw. ob ebenfalls ein Maximum auftritt. In Abbildung 5.9 ist ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von ASA beladen mit zwei verschiedenen Phosphankonzentrationen dargestellt. Die Phosphanbeladung wurde mit dem Lösemittel Toluol, beschrieben in Unterkapitel 4.8.2, durchgeführt.

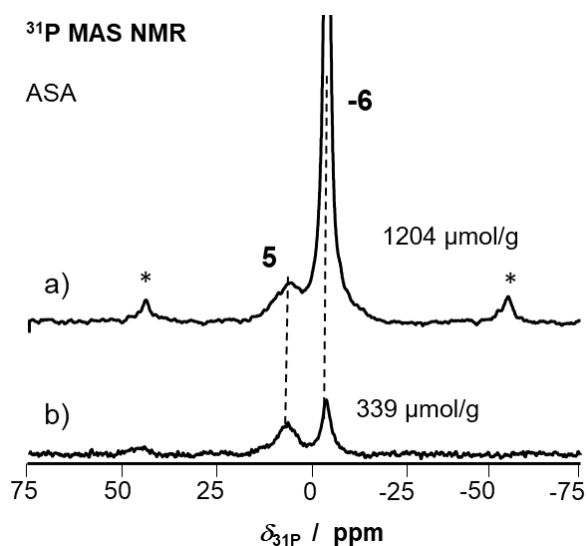


Abbildung 5.9: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von amorphem Alumosilikat beladen mit Triphenylphosphan. Die verwendeten Beladungsmengen sind a) $1204 \mu\text{mol g}^{-1}$ und b) $339 \mu\text{mol g}^{-1}$. Rotationsseitenbänder sind als Asterisks eingezeichnet.

Die Säurezentrendichte wurde über die Konzentrationen an TPP bestimmt, aufgetragen in Abbildung 5.10. Spektrum a), mit höherer Phosphanbeladung, hat ein stärkeres Signal bei $\delta = -6 \text{ ppm}$, dieses Signal zeigt physisorbiertes TPP. Die Menge an Brønstedtsäurezentren wurde bestimmt aus den relativen Flächen der Signale der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren verglichen mit der externen Referenz VPI-5.^[20] Das Signal bei $\delta = 5 \text{ ppm}$

zeigt das protonierte Sondenmolekül TPPH^+ , welches in beiden Spektren auftritt. Analog dazu wird beim H-Y-Zeolith TPP ebenfalls protoniert, sichtbar an einem Signal bei $\delta = 8$ ppm, was die Signalzuordnung bestätigt.^[128] Die Menge an zugänglichen Säurezentren, und folglich die Signalintensitäten von TPPH^+ , sind limitiert. Eine weitere Erhöhung der Menge an Sondenmolekül führt lediglich zu Physisorption, deutlich sichtbar in Abbildung 5.9. Aus den Experimenten geht hervor, dass alle zugänglichen BAS ab einer spezifischen Phosphankonzentration gesättigt sind. Dies ist ebenfalls Abbildung 5.10 zu entnehmen.

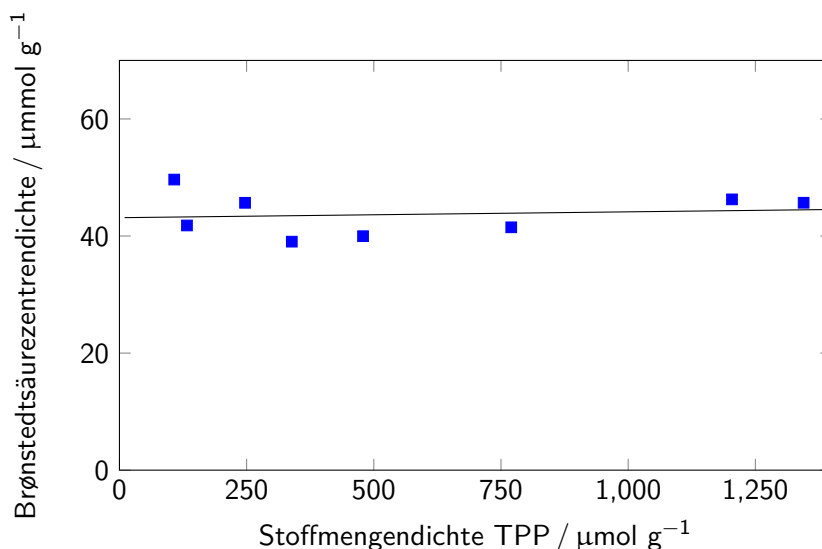


Abbildung 5.10: Die Brønstedtsäurezentrendichte von ASA in Abhängigkeit der verwendeten Stoffmenge von TPP. Die Gesamtmasse einer gemessenen Probe ist um die Masse des TPPs korrigiert.

Die experimentell bestimmte Brønstedtsäurezentrendichte wurde über der Stoffmengendichte von TPP aufgetragen. Über die Steigung der Ausgleichsgeraden können Aussagen über die Abhängigkeit der BAS-Dichte von der Stoffmengendichte von TPP getroffen werden. In beiden Literaturreferenzen, von Baltusis et al.^[83] sowie Hu, Gay et al.,^[86] wurde mit zunehmender Stoffmengendichte des Sondenmoleküles eine höhere Anzahl an zugänglichen BAS erreicht. Die Ausgleichsgerade der gemessenen Werte in Abbildung 5.10 hat die Steigung $0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ und verläuft somit nahezu parallel zur x -Achse. Der Mittelwert der Säurezentrendichte ist $43.1 \mu\text{mol g}^{-1}$. Anders als in der Literatur beschrieben ist somit keine Abhängigkeit zwischen Brønstedtsäurezentrendichte und Menge an eingesetztem Phosphan vorhanden. Der Vergleich der Säurezentrendichte ($43.1 \mu\text{mol g}^{-1}$)

mit der über NH_3 -Adsorption bestimmten Säurezentrendichte ($350 \mu\text{mol g}^{-1}$) liefert das Resultat, dass das größere TPP nur 12.6 % aller Säurezentren erreichen kann, siehe Tabelle 5.3. Der Wert liegt im von Hu, Gay et al.^[86] bestimmten Bereich ($28\text{-}72 \mu\text{mol g}^{-1}$). Hensen et al.^[23] detektierten mit CO-IR etwa $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ sehr starke Brønstedtsäurezentren, und $50\text{-}150 \mu\text{mol g}^{-1}$ schwächere BAS in Abhängigkeit des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses. Basierend auf dieser Arbeit wurden ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von ASA vor und nach der Reaktion mit TPP aufgenommen, dargestellt in Abbildung 5.11. Die Beladung erfolgte über Lösemittelbeladung mit Toluol wie in Unterkapitel 4.8.2 beschrieben.

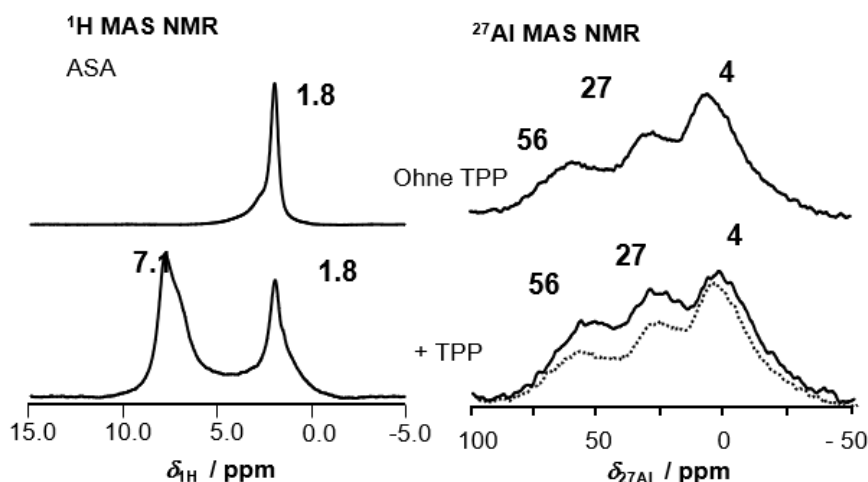


Abbildung 5.11: ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von amorphem Alumosilikat vor (oben) und nach Beladung (unten) mit Triphenylphosphan (TPP). Das Material lag vor der Beladung nicht hydratisiert vor. Zur besseren Übersicht ist das Spektrum des unbeladenen ASA erneut eingezeichnet (grau).

Die ^1H -NMR-Messung wurde unter anderem durchgeführt, um zu überprüfen, ob nach der Equilibrierung in N_2 -Atmosphäre noch Lösemittelreste vorhanden sind. Vor der Beladung mit TPP ist im ^1H -MAS-NMR-Spektrum nur das Signal bei $\delta = 1.8$ ppm der freien $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen sichtbar.^[125] Die breite Schulter zu niedrigerem Feld wurde bereits in Unterkapitel 5.3 diskutiert. Als Lösemittel wurde Toluol verwendet, dieses hat Signale bei $\delta = 7.1$ ppm und bei $\delta = 2.1$ ppm. Folglich konnte das Lösemittel komplett entfernt werden, da bei $\delta = 2.1$ ppm kein Signal mehr vorhanden ist.

Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des dehydratisierten Alumosilikates sind Signale bei

$\delta = 56$ ppm, 27 ppm und 4 ppm sichtbar. Diese können tetraedrisch, pentaedrisch (bzw. gestört tetraedrisch) oder oktaedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet werden. Bei der Überlagerung der Spektren vor und nach der Beladung mit TPP fällt auf, dass sich die Intensitäten der Signale bei $\delta = 56$ ppm und 27 ppm stärker ändern als das Signal bei 4 ppm. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die zugänglichen Säurezentren bevorzugt bei tetraedrisch und pentaedrisch koordiniertem Aluminium sind.

5.4.2 H-MCM-22

H-MCM-22 hat zwei unabhängige Porensysteme; dabei befinden sich die sauren Si(OH)Al-Gruppen hauptsächlich im Mikroporensystem sowie auf der externen Oberfläche. Wang et al.^[31] untersuchten die Reaktion zwischen TPP und H-MCM-22 über MAS-NMR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenzelementaranalyse und theoretischen Simulationen. Im untersuchten Material befanden sich 6 % aller Brønstedtsäurezentren auf der externen Oberfläche. Dabei fanden sie zwei Spezies von TPP, beide protoniert mit den chemischen Verschiebungen $\delta = 11.1$ ppm und 14.8 ppm. Diese beruhen auf Protonierung an zwei verschiedenen Aluminiumpositionen auf der externen Oberfläche. Zusätzlich trat das Signal von physisorbiertem TPP bei $\delta = -4.6$ ppm auf. Durch Kombination von Sondenmolekülen mit verschiedenen Größen können Brønstedtsäurezentren in verschiedenen Positionen von porösen Materialien unterschieden und quantifiziert werden.^[129] Mit durchgeführten Simulationen zeigten Wang et al.,^[31] dass TPP definitiv zu groß für die Poren von MCM-22 ist und somit nur Säurezentren auf der externen Oberfläche für TPP zugänglich sind. Dies wurde aufgrund der in Kap. 5.1 beschriebenen Porendurchmesser, 0.40×0.56 nm und 0.41×0.51 nm, erwartet. In der Literatur wurde beim amorphen Alumosilikat die Abhängigkeit der Säurezentrendichte von der Menge an Sondenmolekül gezeigt. Hier wird untersucht, ob dies auch beim mikroporösen H-MCM-22 zutrifft. Die Gesamtmenge der für TPP zugänglichen Säurezentren wurde mit ansteigender Menge an TPP untersucht, bis ein konstanter Wert erreicht wurde. Die nachfolgenden Spektren zeigen H-MCM-22 beladen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen von Triphenylphosphan. Die Beladung des Zeolithes mit TPP wurde in Dichlormethan durchgeführt.

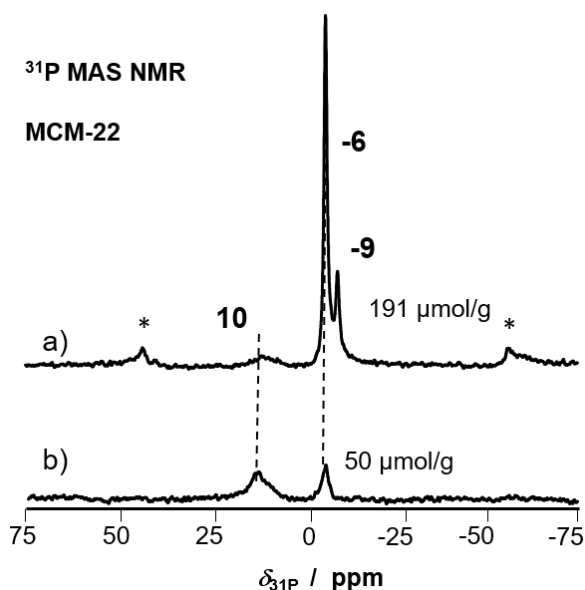


Abbildung 5.12: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren des Zeolithes H-MCM-22 beladen mit Triphenylphosphan, a) hat eine höhere TPP-Beladung ($191 \mu\text{mol g}^{-1}$) als b) ($50 \mu\text{mol g}^{-1}$). Rotationsseitenbänder sind mit * eingezeichnet.

Analog zu Wang et al.^[31] sowie Hu, Gay et al.^[86] kann das Signal bei $\delta = -6$ ppm physisorbiertem TPP zugeordnet werden, während das Signal bei $\delta = -9$ ppm zu kristallinem TPP gehört. Ein breites Signal zwischen $\delta = 8$ und 12 ppm ist in beiden Spektren zu sehen und kann TPPH^+ zugeordnet werden. Wang et al. zeigten chemische Verschiebungen von $\delta = 11.1$ und 14.8 ppm in einem ähnlichen System. Sie ordneten das Signal bei $\delta = -4.6$ ppm TTP zu, in den hier gezeigten Spektren in Abbildung 5.12 ist das Signal zu $\delta = -6$ ppm verschoben. Wird diese Tieffeldverschiebung auf die anderen Signale übertragen, stimmen die gemessenen Werte mit den Referenzen aus der Literatur überein.^[31]

Die Brønstedtsäurezentrendichte des H-MCM-22 wird über Konzentrationsreihen mit steigender Beladung von TPP bestimmt, dargestellt in Abbildung 5.4.2.

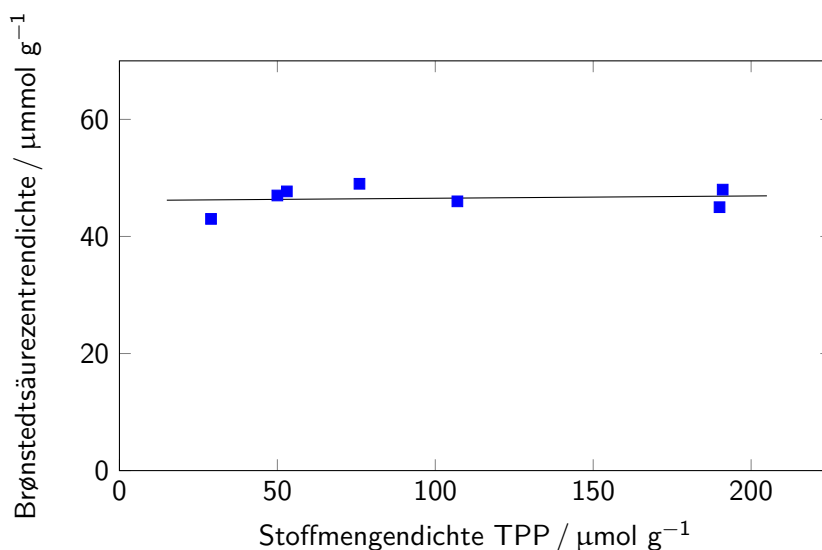


Abbildung 5.13: Brønstedtsäurezentrendichte von H-MCM-22, in Abhängigkeit von TPP. Die Gesamtmasse wurde durch die Masse von TPP selbst korrigiert.

Die Säurezentrendichte kann mit TPP auf $47.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ bestimmt werden. Damit sind etwa 12.4 % aller mit NH_3 zugänglichen Säurezentren auch zugänglich für TPP. Wie bei ASA ist die Säurezentrendichte unabhängig von der Menge an TPP. Dies zeigt sich im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 5.12 bei etwa $\delta = 10 \text{ ppm}$. Wang et al.^[31] ordneten etwa 6 % der BAS der externen Oberfläche eines vergleichbaren Materials zu. Sie gaben ein $n_{\text{Si}}-n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 16 an. Wird dies nun mit den 6 % verrechnet, ergibt sich ein Wert von etwa $60 \mu\text{mol g}^{-1}$, in der Annahme alle Aluminiumatome sind Teil einer $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ -Gruppe. Dies ist im selben Größenbereich wie die hier bestimmten Werte. Ayrault et al.^[121] vermuteten, dass die sauren verbrückenden $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ sich nicht nur in den inneren Poren, sondern auch auf der externen Oberfläche befinden. Sie berichteten außerdem, dass andere Gruppen mit verschiedenen Sondenmolekülen zwischen 6 % und 12 % Säurezentren auf der externen Oberfläche fanden. Um die Koordination von TPP und den Einfluss des Lösemittels DCM zu untersuchen, wurden ^1H -MAS-NMR- und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Dies wurde jeweils für dehydratisiertes H-MCM-22, mit DCM benetztes H-MCM-22 und mit TPP in DCM auf H-MCM-22 durchgeführt. Bei letzterem wurde das Lösemittel desorbiert. Die Protonierung von TPP zu TPPH^+ wird durch ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren bestätigt, dargestellt in nachfolgender Abbildung.

Das Signal bei $\delta = 1.8 \text{ ppm}$ zeigt $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen an, während die Signale bei 4.1 ppm und 6.5 ppm zu den verbrückten $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ -Gruppen und gestörten $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ -Gruppen

gehören.^[125] Nach Zugabe von DCM (Mitte) erscheint ein zusätzliches Signal bei $\delta = 5.5$ ppm, dieses basiert auf den Protonen von DCM (Literaturwert: $\delta_{\text{Lit,DCM}} = 5.25$ ppm^[130]). Nachdem DCM desorbiert wurde (unten), verschwindet das Signal erwartungsgemäß wieder. Die Signale der Si(OH)Al-Gruppen bleiben unverändert, womit bestätigt ist, dass sich keine Änderung der Säurezentren durch DCM ergibt. Nach der Beladung mit TPP zeigt das Spektrum ein Signal bei $\delta = 7.1$ ppm, welches den Phenylprotonen von TPP entspricht (Literaturwert: $\delta_{\text{Lit,TPP}} = 7.2$ ppm^[130]). Weiterhin ist ein Signal bei $\delta = 1.8$ ppm vorhanden, welches den Silanolgruppen entspricht.

Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum zeigt das dehydratisierte H-MCM-22 (oben) kein Signal. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.7 ein ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum nach Hydratisierung dargestellt. Die Breite des Signals basiert auf Quadrupolwechselwirkungen, vgl. 3.3.2.2.^[70] Nach Zugabe von DCM (Mitte) ist ein schwaches Signal im Bereich um $\delta = 50$ ppm zu sehen, aber es zeigt, dass DCM nicht an Brønstedtsäurezentren koordiniert, da andernfalls zusätzliche Signale zu erwarten wären. Nachdem TPP zugegeben und DCM entfernt wurde (unten), sind deprotonierte Si(OH)Al-Gruppen in tetraedrischer Koordination sichtbar, anhand zweier Signale bei $\delta = 47$ ppm und 56 ppm. Tempelman et al.^[36] ordneten das Signal bei $\delta = 56$ ppm (tetraedrisch koordiniert) Aluminium

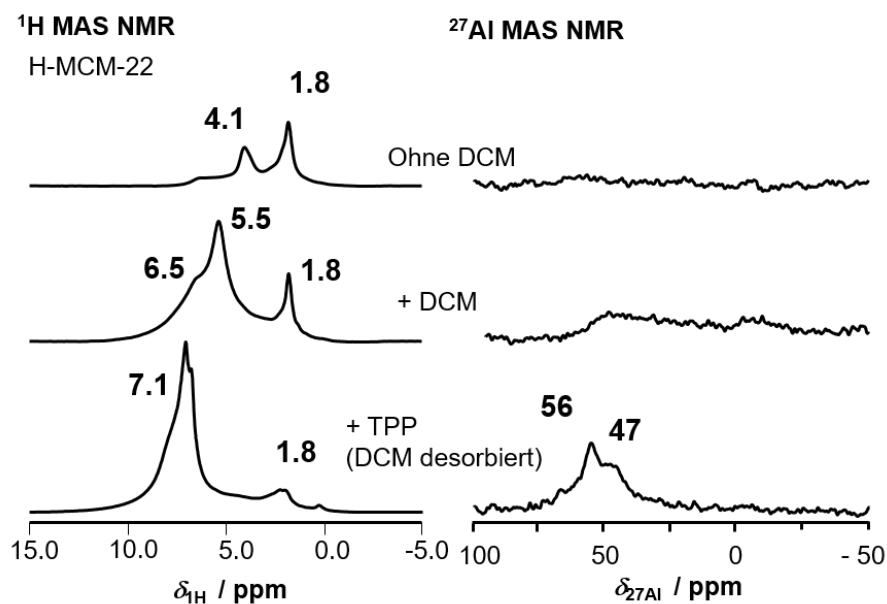


Abbildung 5.14: ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von H-MCM-22 beladen mit TPP in DCM. Von oben nach unten: Dehydratisiertes H-MCM-22, H-MCM-22 mit DCM ohne TPP, H-MCM-22 mit TPP und desorbiertem DCM.

in den Mikroporen und das Signal bei $\delta = 47$ ppm (gestört tetraedrisch) Aluminium auf der externen Oberfläche oder großen Hohlräumen zu.

5.5 Bestimmung der Brønstedtsäurezentrendichte von hierarchischen Zeolithen mit Triphenylphosphan

Wie in Unterkapitel 5.3 diskutiert, konnte durch Desilizierung Mesoporen in die Zeolithe H-ZSM-5 und H-TNU-9 eingeführt werden. In den nachfolgenden Untersuchungen sollen die Säurezentren in diesen quantifiziert werden. Die sekundären Mesoporen sind zugänglich für TPP, die Mikroporen aber nicht. Aus der Differenz mit dem über NH_3 bestimmten Wert können die Anteile an der gesamten Säurezentrendichte in Meso- und Mikroporen abgeschätzt werden. In Abbildung 5.15 sind ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe H-ZSM-5, H-TNU-9 und der hierarchischen Zeolithe ZSM-5/h and TNU-9/h gezeigt. Diese vier Materialien wurden in Dichlormethan mit TPP beladen. Die Charakterisierungsdaten der Materialien sind in Tabelle 5.1 zu finden.

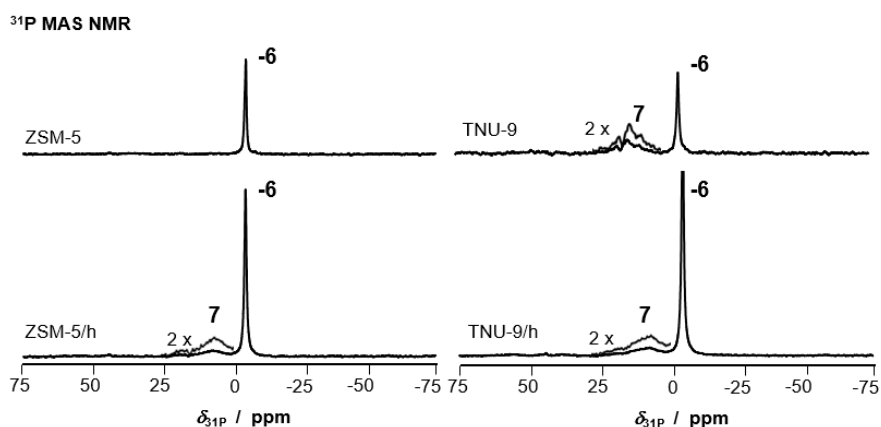


Abbildung 5.15: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Ausgangsmaterialien H-ZSM-5 und H-TNU-9 (oben) und der hierarchischen Zeolithe ZSM-5/h und TNU-9/h (unten), jeweils beladen mit TPP.

Alle Spektren zeigen physisorbiertes TPP bei $\delta = -6$ ppm. H-TNU-9, TNU-9/h und ZSM-5/h haben zusätzlich ein schwaches Signal bei $\delta = 7$ ppm, dieses entspricht durch die Säurezentren protoniertes TPPH^+ . Die wichtigsten Daten der Quantifizierung sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Mit TPP wurden $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS auf H-TNU-9 detektiert,

verglichen mit $440 \mu\text{mol g}^{-1}$ bestimmt über NH_3 , sind nur 2.3 % der Gesamtsäurezentren zugänglich. H-ZSM-5 jedoch hat keine BAS auf der externen Oberfläche. Die korrespondierenden mesoporösen Materialien TNU-9/h und ZSM-5/h haben 20 bzw. $39 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS, das entspricht 7.1 % bzw. 6.0 % der über NH_3 bestimmten Menge. TNU-9/h hat eine höhere Säurezentrendichte als H-TNU-9, dies lässt sich mit der steigenden BET-Oberfläche nach dem Desilizierungsprozess erklären. Dadurch wurden durch die Desilizierung vorher unzugängliche Säurezentren zugänglich. Die gesamte BET-Oberfläche nimmt zu. Die BET-Oberfläche der Mesoporen, in welchen die zugänglichen Säurezentren sind, nimmt deutlich zu. ZSM-5/h hat eine niedrigere BAS-Dichte und eine niedrigere BET-Oberfläche nach dem Desilizierungsprozess von H-ZSM-5, sichtbar in Tabelle 5.3. Durch Abschätzung der Säurezentrendichte, welche durch den Desilizierungsprozess entstanden ist, kann die Differenz zwischen der BAS-Dichte der Zeolithe H-TNU-9 und H-ZSM-5 und den korrespondierenden mesoporösen Zeolithen bestimmt werden. Beim mesoporösen ZSM-5/h befinden sich $20 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS in den Mesoporen. Daraus ergibt sich, dass beim TNU-9/h $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ auf der externen Oberfläche und $29 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS im Mesoporensystem lokalisiert sind.

Tabelle 5.4: Bestimmung der Brønstedtsäurezentren über TPP (TPP-BAS) und NH_3 (NH_3 -BAS) als Sondenmoleküle, sowie der Anteil an der über TPP bestimmten Brønstedtsäurezentren an der Gesamtsäurezentrendichte (BAS-Verhältnis).

Material	TPP-BAS / $\mu\text{mol g}^{-1}$	NH_3 -BAS / $\mu\text{mol g}^{-1}$	BAS-Verhältnis / %
H-TNU-9	10	440	2.3
TNU-9/h	39	590	7.1
H-ZSM-5	0	490	0.0
ZSM-5/h	20	330	6.0

Weiterhin soll untersucht werden, ob sich das Zeolithgitter und die Säurezentren durch die Desilizierung verändert haben. Die Brønstedtsäurezentren selbst werden zusätzlich mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5.17 sind ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von H-ZSM-5, H-TNU-9 und den desilzierten Zeolithen ZSM-5/h und TNU-9/h dargestellt.

Die deutlich zu erkennenden Signale bei $\delta = 54 \text{ ppm}$ bzw. 56 ppm sind tetraedrisch koordiniertes Aluminium, welches als AlO_4^- im Gitter vorliegt. Das Aluminium ist

kovalent an vier Si-Atome über Sauerstoffbrücken verbunden und ein Teil des Gitters.^[21] Die Signale bei $\delta = 0$ ppm indizieren oktaedrisch koordiniertes *Extra-Gitter*-Aluminium AlO_6^- . Der mikroporöse Zeolith H-TNU-9 besteht nur aus tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium. Der mesoporöse TNU-9/h hat ein zusätzliches Signal bei $\delta = 0$ ppm. Dies bedeutet, dass während des Desilizierungsprozesses oktaedrisch koordiniertes *Extra-Gitter*-Aluminium entstand und in den nachfolgenden Waschprozessen nicht vollständig entfernt wurde. Im Gegensatz dazu zeigen H-ZSM-5 und ZSM-5/h jeweils beide Koordinationen von Aluminium, und die Säurebehandlung hatte keinen Einfluss auf die Aluminiumkoordination. Abbildung 5.17 zeigt ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von TNU-9/h und ZSM-5/h nach Beladung mit TPP.

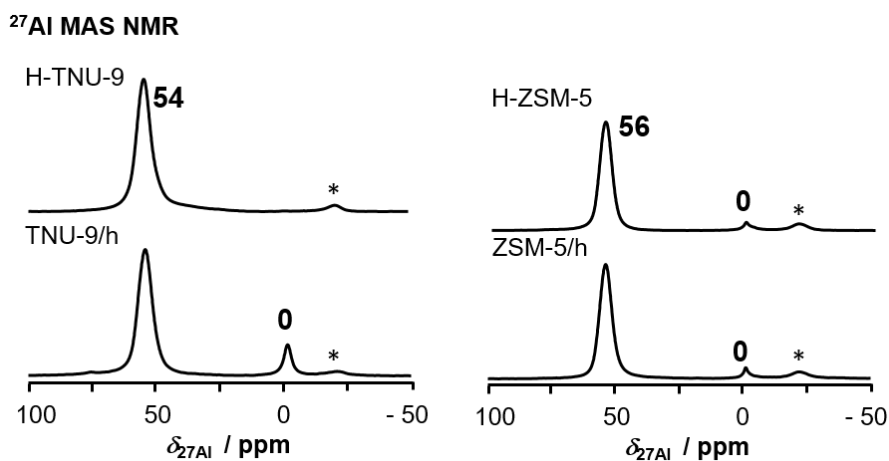


Abbildung 5.16: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von H-TNU-9 und H-ZSM-5 (oben) und TNU-9/h und ZSM-5/h (unten). Vor den Messungen wurden die Materialien vollständig hydratisiert.

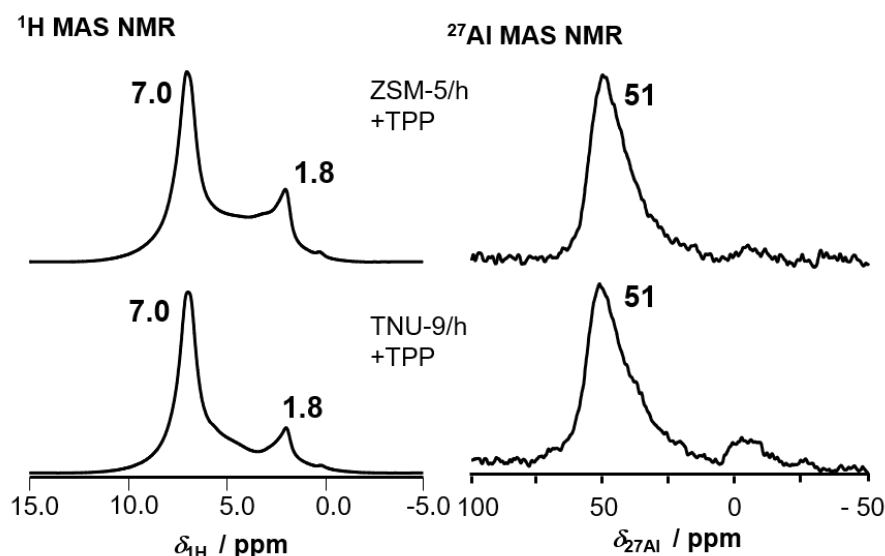


Abbildung 5.17: ^1H und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von TNU-9/h (oben) und ZSM-5/h (unten) nach Beladung mit TPP. Für die Ladungsprozedur wurde kein Lösemittel verwendet. Die Materialien wurden in dehydratisiertem Zustand vermessen.

Aus dem ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 5.17 kann entnommen werden, dass TPP an Säurezentren koordiniert. Das Signal bei $\delta = 51$ ppm kann leicht gestörtem tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugewiesen werden. Folglich führt die Koordination von TPP zu leichten Änderungen im Gitter. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum ist bei beiden hierarchischen Zeolithen jeweils ein Signal für Si-OH-Gruppen ($\delta = 1.8$ ppm) und die aromatischen Protonen im TPP ($\delta = 7.0$ ppm) zu sehen. In Abbildung 5.8 sind ^1H -MAS-NMR-Spektren von TNU-9/h und ZSM-5/h dargestellt, jeweils mit einem Signal bei $\delta = 4.0$ ppm und 1.8 ppm. Ersteres repräsentiert Brønstedtsäurezentren auf der Kristallitoberfläche. Da dieses Signal nach der Reaktion mit TPP nicht mehr vorhanden ist, kann geschlossen werden, dass alle für TPP zugänglichen BAS vollständig mit diesem reagiert haben. Dies bestärkt die in dieser Arbeit vorgestellte Methode, Säurezentren in porösen Materialien mit Sondenmolekülen unterschiedlicher Größe zu detektieren.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine einfache Methode zur Quantifizierung von Brønstedtsäurezentren (BAS) in porösen Materialien gefunden. Dazu wird das Sondenmolekül Triphenylphosphan (TPP) in Toluol oder Dichlormethan gelöst und auf dehydratisierten porösen Materialien verteilt. Über ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass das Lösemittel keinen Einfluss auf die Koordination des TPP an den Säurezentren hat. Über die Sondenmoleküle Triphenylphosphan und NH_3 kann zwischen Brønstedtsäurezentren auf Oberflächen, in sekundären Mesoporen und in Mikroporen unterschieden werden. Für TPP sind nur die externe Oberfläche und die sekundären Mesoporen erreichbar. Da es für NH_3 nahezu keine sterischen Beschränkungen der Porengrößen gibt, kann die über NH_3 bestimmte Säurezentrendichte als Gesamtsäurezentrendichte angenommen werden. Die Koordination am BAS wird sichtbar an Signalen von TPPH^+ bei $\delta = 5$ ppm (amorphes Alumosilikat), 7 ppm (hierarchisches ZSM-5 und TNU-9) und 8-12 ppm (H-MCM-22). Beim amorphen Alumosilikat (ASA) sind etwa $44 \mu\text{mol g}^{-1}$ und somit 12.6 % der Gesamtsäurezentren auch für TPP zugänglich. Bei H-MCM-22 sind 12.4 % aller Säurezentren ($47 \mu\text{mol/g}$) für TPP zugänglich, diese befinden sich auf der externen Oberfläche sowie am Poreneingang. Aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren kann entnommen werden, dass sich diese bei tetraedrisch und pentaedrisch koordiniertem Aluminium befinden. Bei ASA und bei H-MCM-22 ist die bestimmte Säurezentrendichte unabhängig von der eingesetzten Menge an TPP. Bei den hierarchischen Zeolithen TNU-9/h und ZSM-5/h konnte zwischen Säurezentren in Mikroporen von Säurezentren auf der externen Oberfläche und innerhalb der Mesoporen unterschieden werden. Beim Zeolith H-TNU-9 sind etwa $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ (2 %) der Säurezentren auf der externen Oberfläche lokalisiert. H-ZSM-5 hat keine Säurezentren auf der Oberfläche. Dadurch ist es für katalytische Anwendungen geeignet, da die Reaktionen nur an Säurezentren ablaufen, welche der Formselektivität unterliegen. Nach der Desilizierung befinden sich bei mesoporösem TNU-9/h $29 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS in sekundären Mesoporen, das sind 7.1 % der gesamten Säurezentren. Weitere $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ sind auf der externen Oberfläche lokalisiert. Bei ZSM-5/h sind $20 \mu\text{mol g}^{-1}$ BAS in sekundären Mesoporen, das sind 6.0 % der Gesamtmenge.

Nachfolgend ist eine Zusammenfassung der Brønstedtsäurezentrendichte (BAS) von allen untersuchten Materialien aufgeführt, jeweils bestimmt über NH_3 und Triphenylphosphan (TPP)-Beladung.

Tabelle 5.5: Bestimmung der Brønstedtsäurezentren über TPP und NH_3 als Sondenmoleküle. Gegeben ist die Anzahl der über das Sondenmolekül TPP (TPP-BAS) und NH_3 (NH_3 -BAS) und der Anteil der über TPP bestimmten Säurezentren zur Gesamtsäurezentrendichte (BAS)-Verhältnis.

Material	TPP-BAS / $\mu\text{mol g}^{-1}$	NH_3 -BAS / $\mu\text{mol g}^{-1}$	BAS-Verhältnis / %
ASA	43	350	12.6
H-MCM-22	47	380	12.4
H-TNU-9	10	440	2.3
TNU-9/h	39	590	7.1
H-ZSM-5	0	490	0.0
ZSM-5/h	20	330	6.0

In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten MAS-NMR-Signale zusammengefasst:

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der häufigsten NMR-Signale im ^{31}P -MAS-NMR.^[20,82]

Signal / ppm	Spezies	Material
-9	TPP kristallin	H-MCM-22
-6	TPP physisorbiert	ASA, H-MCM-22
5	TPPH^+	ASA
7	TPPH^+	H-TNU-9, TNU-9/h, ZSM-5/h
8-12	TPPH^+	H-MCM-22

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten NMR-Signale, sowie weitere Angaben zur Spezies und anderen Bedingungen im ^1H -MAS-NMR.^[17, 20, 82, 125, 131]

Signal / ppm	Spezies	Material
1.8	Si(OH)	ASA, H-MCM-22, ZSM-5, TNU-9, ZSM-5/h, TNU-9/h
4.0	Si(OH)Al	H-MCM-22, ZSM-5, TNU-9, ZSM-5/h, TNU-9/h
6.5	NH_4^+	ASA, H-MCM-22, ZSM-5, TNU-9, ZSM-5/h, TNU-9/h
6.5	verbr. Si(OH)Al	H-MCM-22
7.1	TPP	

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Signale mit zugehöriger Koordination der Aluminiumatome im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum.^[82, 119, 125, 131]

Signal / ppm	Spezies	Material
0	oktaedrisch	H-MCM-22, TNU-9/h, H-ZSM-5, ZSM-5/h
4	oktaedrisch	ASA
30-50	pentaedrisch	ASA
47-50	gestört tetraedrisch	H-MCM-22
54-56	tetraedrisch	H-MCM-22, ASA, H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5, ZSM-5/h

6 Entwicklung einer Methode zur Detektion von Edelmetallzentren in meso- und mikroporösen Materialien

6.1 Einführung

Hohe Selektivitäten und Aktivitäten einer Reaktion basieren auf formselektiven Katalysatoren, welche sich in definierten Poren von porösen Materialien befinden. Daher muss zwischen Edelmetallzentren in Mikroporen von jenen auf der externen Oberfläche unterschieden werden, denn durch das Fehlen einer definierten geometrischen Umgebung an der Oberfläche werden auch Nebenreaktionen katalysiert, wodurch die Selektivität sinkt. Es ist derzeit keine Charakterisierungsmethode bekannt, um quantitative Aussagen bezüglich der Lokalisierung der Edelmetallkatalysatoren zu treffen.

In diesem Kapitel wird erstmalig eine solche Methode vorgestellt. Eine bereits etablierte Charakterisierungsmethode ist NMR-Spektroskopie, aber Edelmetalle (NM) wie z.B. Palladium oder Ruthenium sind nicht NMR-aktiv. Eine Alternative ist nicht die Position der Edelmetalle selbst zu bestimmen, sondern die Position von Sondenmolekülen, welche an diese koordinieren. Allerdings existiert kein geeignetes Sondenmolekül für die räumliche Unterscheidung von Edelmetallen in Poren von denen auf der externen Oberfläche von porösen Materialien. Die Zugänglichkeit der Edelmetalle soll durch den Einsatz von Sondenmolekülen für die Praxis relevantere Ergebnisse liefern, da die Größe der Sondenmoleküle in der Größenordnung der Reaktanden liegt, die mit dem Katalysator umgesetzt werden können. Da Phosphane, welche aus sterischen Gründen nicht in die Mikroporen diffundieren können, nur mit den Metallen auf der externen Oberfläche wechselwirken, können quantitative Aussagen über die Edelmetallposition getroffen werden. Phosphane werden aufgrund der Sensitivität des Phosphorkernes und der hohen natürlichen Häufigkeit bevorzugt.

Zu diesem Zweck werden in dieser Arbeit Alkyl- und Arylphosphane als Sondenmo-

leküle eingesetzt, um Silica A200[®], mesoporöses SBA-15 und mikroporöse Y-Zeolithe, beladen mit vergleichbaren Mengen an Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium zu untersuchen. Zunächst erfolgt die Synthese einer Vielzahl von porösen, geträgerten Edelmetallkatalysatoren, sowie eine ausführliche Charakterisierung dieser. Nach einem Screening von potentiellen Phosphan-Sondenmolekülen sollen verschiedene Beladungskonditionen untersucht und eine Beladungsmethode für feste Phosphane zur Wechselwirkung mit Edelmetallnanopartikeln entwickelt werden. Die edelmetallhaltigen Katalysatoren werden mittels ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie nach Phosphanbeladung quantitativ und qualitativ untersucht. Die Komplexbildung soll durch Tieffeldverschiebung des ³¹P-MAS-NMR-Signals zu einer charakteristischen chemischen Verschiebung, sowie über die Anisotropie der chemischen Verschiebung verifiziert werden. Die Methode zur Komplexbildung soll auf das größere, gleich reagierende, Trimethoxyphenylphosphan (TMPP) übertragen werden. Verschiedene Y-Zeolithe werden auf unterschiedliche Zugänglichkeit von TPP und TMPP untersucht. Die Katalysatoren werden mit einer vergleichbaren Menge der Liganden TPP und TMPP beladen und auf demselben Weg vorbehandelt. Dabei liegt der Fokus auf der Unterscheidung zwischen Mikroporen und externen Oberfläche. Es wird angenommen, dass für Trimethoxyphenylphosphan die Mikroporen und Hohlräume der Y-Zeolithe zu klein sind, und nur Edelmetallzentren auf der externen Oberfläche zugänglich sind. Somit soll experimentell bestimmt werden, wieviele Nanopartikel in den größeren Superkäfgen, in den kleinen Sodalithkäfgen oder auf der externen Oberfläche sind.

Teile dieses Kapitels wurden publiziert als „M. Dyballa, C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, M. Buchmeiser, B. Plietker, M. Hunger, Potential of triphenylphosphine as solid-state NMR probe for studying the noble metal distribution on porous supports, *Microporous and Mesoporous Materials* 293 (2020) 109778.“^[128] und „C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurtz, I. Lorenz, D.P. Estes, M. Buchmeiser, M. Dyballa, M. Hunger, Noble metal location in porous supports determined by reaction with phosphines, *Microporous and Mesoporous Materials* 310 (2021) 110594.“^[129]

6.2 Allgemeine Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien

6.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Zeolithe Na-Y, DeA-Y und H-Y wurden über Röntgenpulverdiffraktometrie vermessen und auf die Faujasit-Struktur überprüft. Die Röntgendiffraktogramme (Weitwinkel) sowie Referenzwerte aus der IZA-Datenbank sind in den nachfolgenden Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 dargestellt.

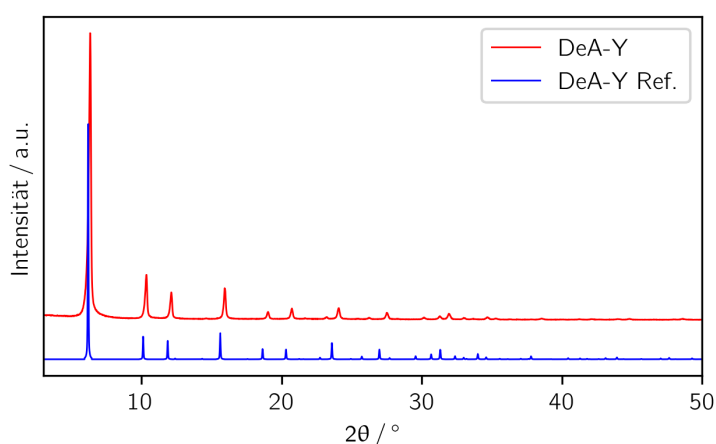


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm eines DeA-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$.

Bei allen untersuchten Zeolithen stimmen die Reflexe mit den charakteristischen Reflexen der Faujasitstruktur überein. Weiterhin sind keine zusätzlichen Reflexe beobachtbar, die Materialien sind daher phasenrein.^[26,132]

Zur Untersuchung von mesoporösen Materialien wird Kleinwinkelstreuung benötigt. In Abbildung 6.4 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des verwendeten SBA-15 Materials gezeigt. In Abbildung 6.4 sind drei Reflexe bei $2\theta = 1.01^\circ$, $2\theta = 1.66^\circ$ und $2\theta = 1.89^\circ$ deutlich zu erkennen. Das Referenzmaterial von Meynen et al.^[47] zeigt ebenfalls nur diese Reflexe mit zugehörigen Netzebenenabständen, bei $2\theta = 0.985^\circ$ (d_{100}), $2\theta = 1.615^\circ$ (d_{110}) und $2\theta = 1.845^\circ$ (d_{200}). Die Reflexe des verwendeten SBA-15 sind zu leicht höheren 2θ -Werten verschoben, was auf eine geringe Kontraktion der Porenstruktur, im

Vergleich zur Referenz, zurückzuführen ist.^[41] Das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt die hexagonale Struktur mit Strukturtyp $P6mm$.^[21,47] Folglich war die Synthese von SBA-15 erfolgreich.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Silica A200[®] wurde nicht vermessen. Nach Angaben des Herstellers werden schwache und sehr diffuse, amorphe *Halos* erwartet.^[52]

Über Weitwinkeldiffraktometrie wurde untersucht, welche Platinspezies vorliegt. In

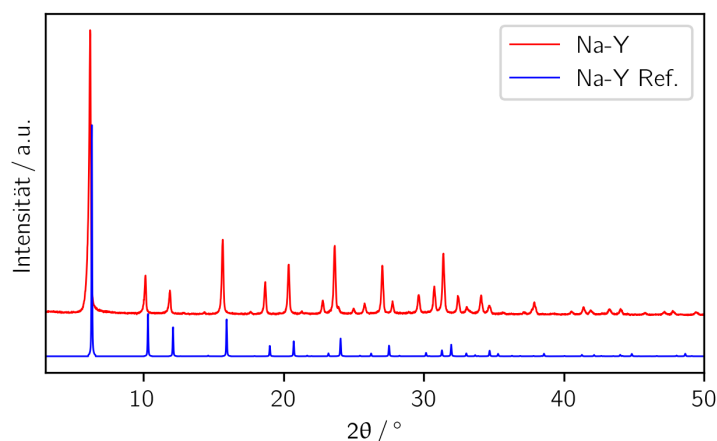


Abbildung 6.2: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Na-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$.

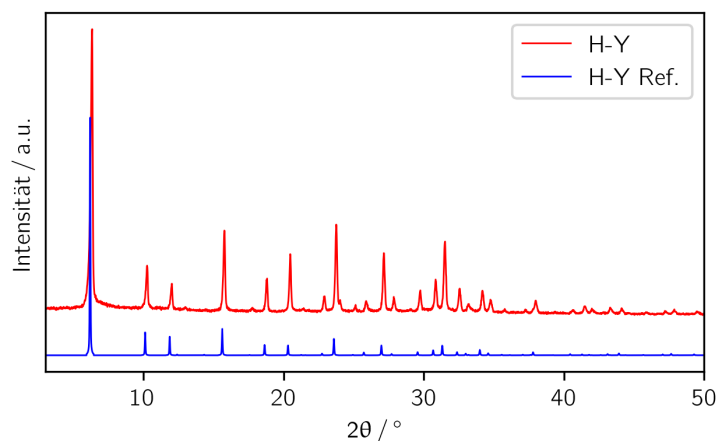


Abbildung 6.3: Röntgenpulverdiffraktogramm eines H-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$.

Abbildung 6.5 ist stellvertretend für edelmetallhaltige Katalysatoren ein Röntgendiffraktogramm des mit Platin beladenen SBA-15 zu sehen.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind drei Reflexe bei $2\theta = 39.8^\circ$ (d_{111}), $2\theta = 46.2^\circ$ (d_{200}) und $2\theta = 67.5^\circ$ (d_{220}) sichtbar, diese können metallischem Platin zugeordnet werden. Zhu et al.^[133] beluden SBA-15 mit Platin und beschrieben drei auf-

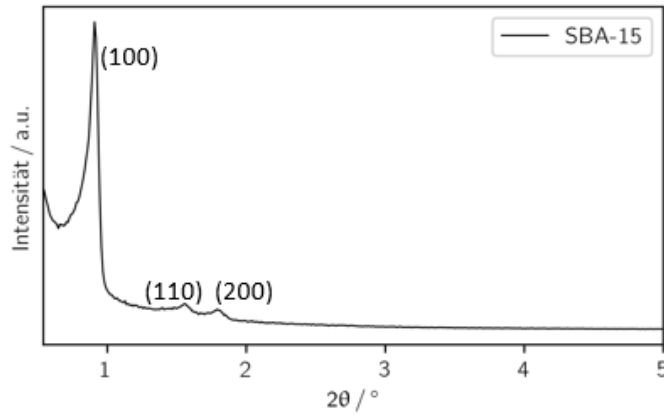


Abbildung 6.4: Kleinwinkelröntgendiffraktogramm von SBA-15 im Bereich von $2\theta = 0.5^\circ$ bis $2\theta = 5^\circ$.

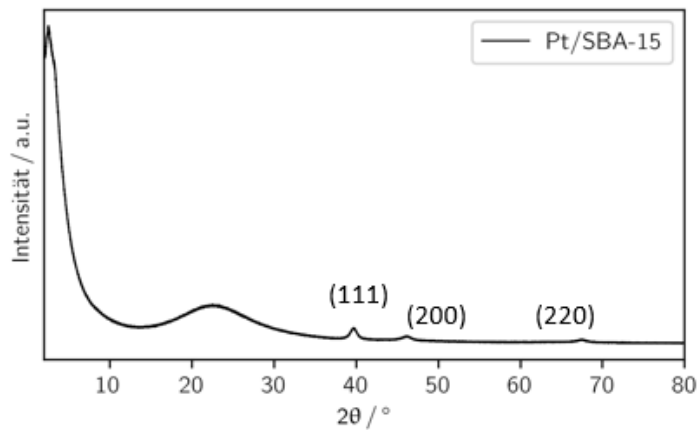


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramm von 1.9Pt/SBA-15 im Bereich von $2\theta = 2.0^\circ$ bis $2\theta = 80^\circ$. Die Probe wurde vor der XRD-Messung mit H_2 reduziert.

gelöste Reflexe bei $2\theta = 39.78^\circ$ (d_{111}), $2\theta = 46.28^\circ$ (d_{200}) und $2\theta = 67.48^\circ$ (d_{220}). Wang et al.^[134] ordnete das breite Signal bei etwa $2\theta = 22-24^\circ$ amorphem Silika in den Porenwänden von SBA-15 zu, angegeben mit $2\theta = 22.47^\circ$. Folglich wurde die erzielte Platinspezies erhalten.

6.2.2 N₂-Physisorption und ICP-OES

In der nachfolgenden Tabelle 6.1 sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse, die Porendurchmesser, die BET-Oberflächen, sowie die Mikro- als auch Mesoporenvolumina der untersuchten Trägermaterialien dargestellt.

Tabelle 6.1: Physikochemische Eigenschaften von mikroporösen DeA-Y-, Na-Y- und H-Y-Zeolithen sowie von mesoporösem SBA-15 und Silica A200[®]. Gegeben sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , das Volumen der Mikroporen V_{Mikro} und der Mesoporen V_{Meso}

Material	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ^a	d_{Pore} ^b / nm	S_{ges} ^c / m ² g ⁻¹	V_{Mikro} ^d / cm ³ g ⁻¹	V_{Meso} ^e / cm ³ g ⁻¹
DeA-Y	93	0.74 × 0.74 1.12	800	0.27	0.15
Na-Y	2.5	0.74 × 0.74	870	0.31	0.08
H-Y	2.5	0.74 × 0.74	767	0.25	0.14
Silica A200 [®]	> 1000	4.5	180	0.0	0.60
SBA-15	> 1000	6.5	730	0.08	0.79

a: Über ICP-OES bestimmt. b: Mikroporendurchmesser wurden der IZA-Datenbank entnommen.^[26] c: Berechnet über die BJH-Methode aus dem Adsorptionszweig. d: Bestimmt über N₂-Physisorption. e: Berechnet durch Subtraktion des Mikroporenvolumens vom Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$.

Bei der Dealuminierung, beschrieben in Kapitel 4.2.1.1, wurden Aluminiumatome aus dem Zeolithgitter entfernt. Aus diesem Grund hat DeA-Y im Gegensatz zu Na-Y sekundäre Mesoporen, deren Größe als zweite Angabe für den Porendurchmesser in Tabelle 6.1 aufgeführt wird. Infolge dessen weist dieses Material ein etwa doppelt so großes Mesoporenvolumen auf als Na-Y sowie ein deutlich höheres $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Die BET-

Oberfläche hängt vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und der Behandlungsprozedur ab, und ist somit nur schwer mit Literaturwerten vergleichbar.

Im Falle des synthetisierten SBA-15 stimmen die N_2 -Physisorptionsdaten mit den Literaturwerten überein. Das Referenzmaterial von Meynen et al.^[47] hat eine BET-Oberfläche von 650 bis 950 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ und einen Porendurchmesser von 5.0 bis 7.0 nm. Die gemessenen Werte sind 730 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ und 6.5 nm und liegen somit im angegebenen Bereich. Die BET-Oberfläche von Silica A200[®] beträgt nach Herstellerangaben 175-225 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.^[52] Der experimentell bestimmte Wert (180 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) liegt in diesem Bereich.

Alle Materialien sind strukturell intakt und können für weitergehende Untersuchungen verwendet werden. Dies bestätigt bei SBA-15 ebenfalls ein ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum im Anhang in Abbildung A.5.

6.2.3 Edelmetallbeladung und Dispersion der Katalysatoren

Mehrere poröse Träger wurden mit Nanopartikeln der Edelmetalle Platin, Rhodium, Palladium und Ruthenium beladen. In Tabelle 6.2 sind die verwendeten Katalysatoren mit zugehöriger Edelmetallbeladung und den gemessenen Dispersionwerten aufgelistet.

Da Platin eine deutlich höhere molare Masse als die anderen verwendeten Edelmetalle hat, wurde eine Beladungsmenge von 2 wt.% angestrebt, für die anderen Edelmetalle 1 wt.%. Die Dispersionswerte wurden über H_2 -Chemisorption bestimmt. Hierfür wurde eine 1:1 Stöchiometrie von 2 Edelmetallatomen (NM) auf ein Molekül H_2 angenommen. Auf den meso- bzw. unporösen Trägern SBA-15 und A200 ist die Dispersion in Spalte 4 höher als bei den Y-Zeolithen. Obenaus et al.^[135] erzielten bei Platin auf sehr ähnlichen Systemen Dispersionswerte von 70-80 % und bei Rhodium etwa 60 %. Bei 1.1Pd/SBA-15 wurde mit 139 % ein deutlich zu hoher Wert gemessen, was sich durch die Löslichkeit von H_2 in Palladiumclustern erklären lässt. Hierbei kommt es zur Bildung von Palladiumhydriden, damit wird die 1:1 Stöchiometrie H/NM deutlich überschritten.^[136] Drault et al.^[1] berichteten von H/Pd-Verhältnissen bis 2.77. 0.9Rh/A200 hat einen Dispersionswert von 101 %. Bei Rhodium liegt häufig eine höhere Stöchiometrie als 2 Edelmetallatome auf ein Molekül H_2 vor. Dieses Ergebnis stimmt mit Literaturberichten überein, wonach Rhodium nach Drault et al.^[1] eine H/NM Stöchiometrie bis zu 2.3 aufweisen kann. Dies wird durch Adsorption nahe bei der Metalloberfläche oder Mehrfachadsorption am Metallzentrum erklärt.^[137] Im Allgemeinen sind bei den Rutheniumkatalysatoren auf allen Materialien die Dispersionswerte niedriger als bei den anderen untersuchten Metallen, was mit Literaturwerten übereinstimmt. So beobachteten Hartmann et al.^[108]

Tabelle 6.2: Edelmetallbeladung bestimmt über ICP-OES (Abweichung: ± 10 %) sowie die Edelmetalldispersion bestimmt über H_2 -Chemisorption (Abweichung: ± 10 %).

Katalysator	Edelmetallbeladung / wt. %	Edelmetallbeladung / mmol g ⁻¹	Dispersion / %
Pt/SBA-15	1.9	0.097	35
Rh/SBA-15	1.0	0.097	68
Pd/SBA-15	1.1	0.103	139
Ru/SBA-15	1.2	0.119	37
Pt/A200	1.6	0.080	73
Rh/A200	0.9	0.087	101
Pd/A200	1.1	0.099	79
Ru/A200	1.0	0.097	40
Pt/DeA-Y	1.7	0.087	31
Rh/DeA-Y	0.9	0.087	61
Pd/DeA-Y	1.1	0.094	89
Ru/DeA-Y	0.9	0.089	11
Pt/Na-Y	1.9	0.097	96
Rh/Na-Y	0.8	0.078	87
Pd/Na-Y	0.9	0.085	81
Ru/Na-Y	0.8	0.079	64

nur 36 % für 2.0Ru/SBA-15. Bianchi et al.^[109] beschrieben Dispersionen bis 37 % bei Rutheniumnanopartikeln auf porösen Trägermaterialien. Aufgrund von Agglomeration werden durch direkte Reduktion in Wasserstoff oder durch Kalzinierung niedrige Dispersionswerte erreicht.

Die gewünschte Beladungsmenge von 1.0 wt.% (Rhodium, Palladium, Ruthenium), bzw. 2.0 wt.% (Platin) wurde jeweils erzielt. Weiterhin sind die Dispersionswerte hoch genug, damit mit diesen Materialien gearbeitet werden kann. Die Dispersion beschreibt den Anteil der für H_2 zugänglichen Edelmetallatome an der Gesamtzahl der Edelmetalle. Bei einem niedrigen Dispersionswert steht eine hohe Zahl an Edelmetallatomen für die Reaktion nicht zur Verfügung und quantitative Ergebnisse können verfälscht werden.

6.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden jeweils die Ausgangsmaterialien ohne Edelmetallbeladung, Silica Aerosil 200® (A200) und SBA-15 charakterisiert.

6.2 Allgemeine Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien

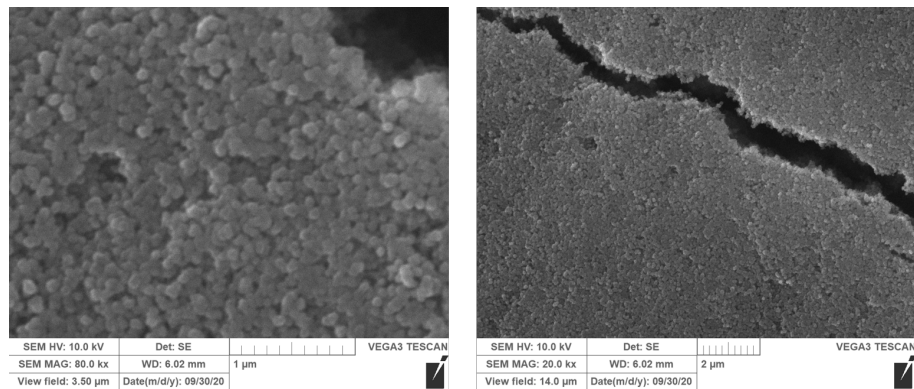


Abbildung 6.6: Röntgenelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Silica A200[®] in verschiedenen Vergrößerungen.

Besonderes Augenmerk der REM-Aufnahmen lag auf den Partikelmorphologien, sowie auf den Partikelgrößen. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 6.6 und 6.7 gezeigt.

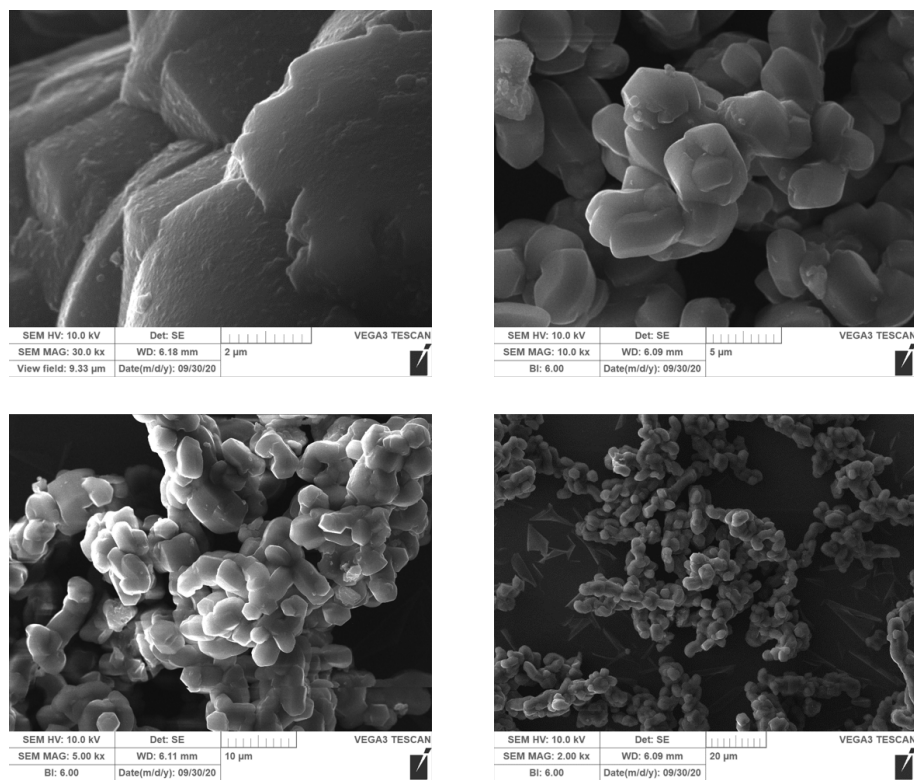


Abbildung 6.7: Röntgenelektronenmikroskopie-Aufnahmen von kalziniertem SBA-15 in verschiedenen Vergrößerungen.

Auf den REM-Aufnahmen sind die in Kapitel 3.2.4 bereits beschriebenen Aggregate und Agglomerate, die aus den Primärpartikeln zusammengesetzt sind, sehr deutlich zu erkennen. Die Makroporosität des Materials, die durch Aneinanderreihung von mehreren Partikeln entsteht, ist in der linken Abbildung klar erkennbar. Auf den Vergleich zu REM-Aufnahmen von unkalziniertem A200 wurde an dieser Stelle verzichtet, da es bei der Kalzinierung von A200 nicht um ein Ausbrennen von Templat, wie bei SBA-15, geht, sondern lediglich um eine Aufreinigung. In Abbildung 6.7 sind REM-Aufnahmen von kalziniertem SBA-15 gezeigt. Die REM-Aufnahmen von SBA-15 zeigen sphärische Strukturen (Agglomerate) im ein- bis mehrstelligen Mikrometerbereich. Mit steigender Vergrößerung lässt sich erkennen, dass dieser lockere Verbund aus Agglomeraten aus kleineren Aggregaten besteht. Die gezeigten Partikel sind stäbchenförmig mit einer Partikelgröße von 5.0 bis 20 μm . Qu et al.^[138] synthetisierten SBA-15 Partikel mit stäbchenförmiger Morphologie in der Größe von 20 bis 40 μm . Somit ist das selbst hergestellte SBA-15 nur geringfügig kleiner als das Referenzmaterial und für weitere Untersuchungen geeignet.

6.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um die für SBA-15 theoretisch vorhergesagte hexagonale Struktur zu verifizieren, wurden die Träger über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, und Aufnahmen werden exemplarisch in Abbildung 6.9 gezeigt. Die hexagonale Anordnung, d.h. die Wabenstruktur der Mesoporen ist deutlich sichtbar. In der linken Spalte ist das SBA-15 in Porenverlaufsrichtung (oben) und orthogonal (unten) zu dieser zu sehen.

Die mit Edelmetallen beladenen Trägermaterialien wurden ebenfalls mittels TEM untersucht. Hierzu wurden kalzinierte Proben nach der Reduktion verwendet. Augenmerk lag bei diesen TEM-Aufnahmen auf der Verteilung der Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial sowie deren Partikelgröße. Als komplementäre Methode wurde die Dispersion zusätzlich mittels Chemisorption bestimmt (Tabelle 6.2). In Abbildung 6.9 sind zwei TEM-Aufnahmen von 1.6 wt.% Platin auf Silica Aerosil 200[®] (1.6Pt/A200) gezeigt. Auf beiden TEM-Aufnahmen sind die typischen Agglomerate aus SiO₂-Primärpartikeln zu erkennen, wobei die schwarzen Stellen Platinpartikel sind. Da Silica A200[®] nur eine externe Oberfläche aufweist und maximal noch makroporös ist, ist eine Unterscheidung bezüglich der Lage der Platinzentren hier hinfällig. Die Nanopartikel haben einen Durchmesser bis 10 nm. In Abbildung 6.10 ist repräsentativ ein mit Edelmetall beladenes SBA-15 und ein mit 1.9 wt.% Platin beladenes SBA-15 in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt.

Die Partikelgröße beträgt je nach Ausschnitt 2 bis 3 nm oder 4 bis 7 nm. Es ist davon auszugehen, dass sich diese in den Mesoporen befinden (Porendurchmesser: 6.5 nm). Zhu et al.^[133] beluden ebenfalls über diese Methode SBA-15 mit Platinnanopartikeln (*wet impregnation*, vgl. Unterkapitel 4.3.1) und erzielten eine Kristallgröße von 3-8 nm. Bei Wang et al.^[134] ist für ein ähnliches System eine mittlere Partikelgröße von 7.8 nm

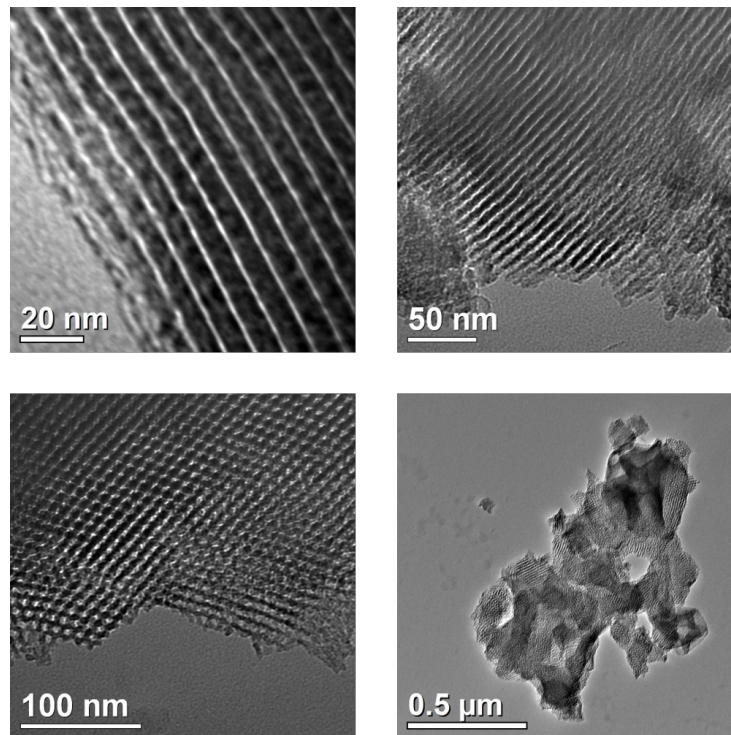


Abbildung 6.8: TEM-Aufnahmen von mesoporösem SBA-15 in verschiedenen Vergrößerungen. Das Material wurde vor den Aufnahmen kalziniert.

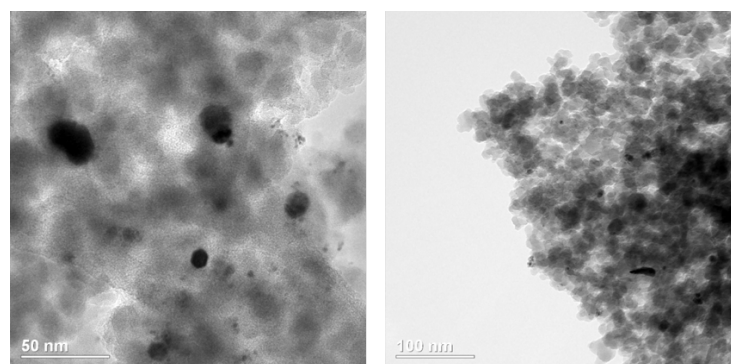


Abbildung 6.9: TEM-Aufnahmen von Platinnanopartikeln auf A200[®] (1.6Pt/A200).

angegeben. Weiterhin ist die hexagonale Struktur nach der Beladung und Reduktion deutlich sichtbar und somit erhalten.

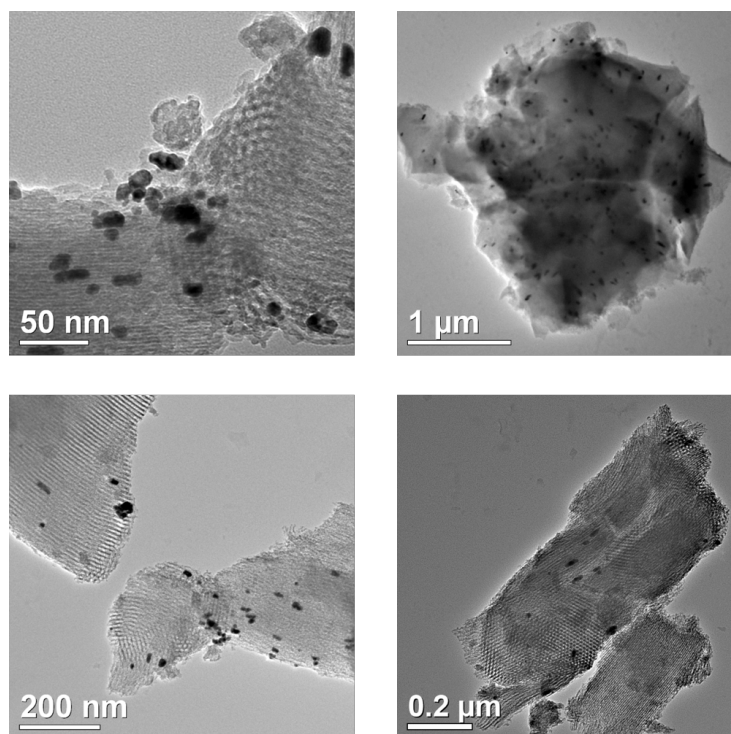


Abbildung 6.10: TEM-Aufnahmen von Platinnanopartikeln nach Reduktion auf kalziniertem SBA-15. Die Beladung betrug 1.9 wt.%

6.3 Untersuchung und Auswahl geeigneter Phosphane

6.3.1 Voruntersuchungen mit verschiedenen Phosphanen

Die Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Sondenmoleküls sind unter anderem eine leichte und stabile Komplexbildung mit Edelmetallnanopartikeln, geringe Toxizität und eine niedrige Schmelztemperatur, um eine reproduzierbare und einfache Beladungsmethode zu etablieren. Außerdem sollten die chemischen Verschiebungen des freien Phosphans und des komplexierten Phosphans sich deutlich unterscheiden, um die einzelnen Signale separieren zu können. Die wichtigsten sterischen und elektronischen Effekte zur Auswahl eines phosphanbasierten Sondenmoleküls sind in Kapitel 3.4 zusammengefasst. Durch die Untersuchung verschiedener Beladungsmethoden soll zunächst ein Sondenmolekül und dessen Beladungsprozedur etabliert werden. Eine Herausforderung hierbei

sind die verschiedenen Schmelz- und Siedepunkte, sowie die Oxidationsempfindlichkeit der unterschiedlichen Aryl- und Alkylphosphane.

Da die Anwendung von Sondenmolekülen zur Charakterisierung von Edelmetallzentren bislang noch wenig erforscht ist, wurde zunächst Trimethylphosphanoxid (TMPO) untersucht, welches sich zur Untersuchung von Brønstedtsäurezentren und Lewisäurezentren bewährt hat. Allerdings konnte zwischen den Edelmetallnanopartikeln und TMPO keine Komplexbildung beobachtet werden, womit die Notwendigkeit neuer Sondenmoleküle gezeigt ist.^[78,80,82] Um Edelmetalle in Zeolithporen mit geringem Durchmesser zu erreichen, wird zudem ein kleines Sondenmolekül benötigt. Ein vielversprechendes Molekül bezüglich den genannten Eigenschaften ist Trimethylphosphan (TMP, PMe_3), welches einen niedrigen Kegelwinkel, einen kleinen kinetischen Durchmesser von 0.55 nm und ein stark abgeschirmtes ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = -62$ ppm) hat.^[139] Es ist ein starker σ -Donor und besitzt eine sehr hohe Elektronendichte am Phosphor.^[97] Bei Reaktion mit nicht-reduzierten Katalysatoren wurde beobachtet, dass das TMP durch das Edelmetall zu TMPO oxidiert wird. Folglich liefert TMP Informationen über den Oxidationszustand der Edelmetallnanopartikel. Da TMP bei Raumtemperatur flüssig ist, wurde eine Methode zur Adsorption über die Gasphase entwickelt. Dies wird in einer separaten, bereits eingereichten, Veröffentlichung diskutiert.^[140] In einem weiteren Schritt wird ein größeres Alkylphosphan untersucht. Tributylphosphan (PBu_3) ist aufgrund seiner hohen Oxidationsempfindlichkeit aufwendiger in der Handhabung. Es konnte keine Komplexbildung beobachtet werden. Als nächstes wurde Dimethylphenylphosphan aufgrund der Ähnlichkeit zu TPP und TMP getestet. Es ist bei Raumtemperatur flüssig, dennoch war eine Beladungsprozedur über die Gasphase aufgrund des geringen Dampfdruckes nicht möglich. Über eine zusätzliche Temperaturbehandlung wurde eine Komplexbildung erreicht, im Spektrum waren aber viele weitere Signale zu sehen.

Triphenylphosphan (TPP, PPh_3) hat einen deutlich größeren Kegelwinkel und einen Durchmesser von 1.08 nm.^[118,129] Wie die meisten anderen Arylphosphane ist TPP bei Raumtemperatur fest. Folglich konnte eine Beladungsprozedur entwickelt werden. Die Proben wurden präpariert wie in Unterkapitel 4.8.2 beschrieben. Weiterhin wurde Trime-thoxyphenylphosphan (TMPP) untersucht. Es wird erwartet, dass die Elektronendichte am Phosphorkern sich ähnlich zu TPP verhält und es sich nur in der Größe (1.30 nm) unterscheidet. Das größte in den Vorarbeiten untersuchte Arylphosphan war Trinaphthylphosphan. Dabei handelt es sich um eine Flüssigkeit, die sich nicht zur Komplexbildung mit Nanopartikeln eignete.

6.3.2 DFT-Berechnungen der Moleküldurchmesser

Um verschiedene Positionen von Edelmetallen innerhalb der porösen Materialien mit Sondenmolekülen zu bestimmen, ist es elementar, deren Durchmesser zu kennen. Für größere Sondenmoleküle wie TMPP sind keine Literaturwerte vorhanden. Deshalb wurden quantenmechanische Berechnungen von M.Sc. Katrin Gugeler, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, durchgeführt. Da die den Berechnungen zu Grunde liegende Frage lautet, ob Moleküle in die Zeolithe diffundieren können, wurde der Moleküldurchmesser als der kleinst mögliche Zylinder definiert, in welchen das Molekül in beliebiger Orientierung passt. Dabei wurde der Durchmesser jedes Atoms als der van-der-Waals Radius angenommen. Um die Größe der Sondenmoleküle zu bestimmen, wurde zunächst eine Auswahl der kleinsten Konformere mit dem Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool (CREST)^[141] auf GFN2-xTB^[142,143] Niveau bestimmt. Die gefundenen Molekülgeometrien wurden auf B3LYP-D3^[144,145] Level optimiert, wobei die Variation im Durchmesser der Konformere weniger als 0.02 nm beträgt. Die Analyse wurde graphisch mit dem Programm VMD^[146] dargestellt, sichtbar in Abbildung 6.11. Weitere Details zu den Berechnungen befinden sich im Anhang in Abschnitt A.2.

Der berechnete Durchmesser von TPP ist 1.08 nm und der Durchmesser von TMPP

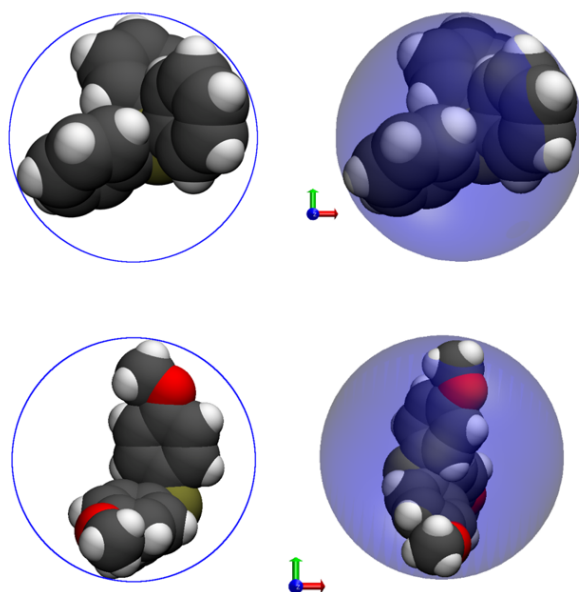


Abbildung 6.11: Graphische Darstellung von TPP (oben) und TMPP (unten) mit Van-der-Waals-Radien. Die blauen Kreise repräsentieren eine zylindrische Pore mit den Durchmessern 1.08 nm und 1.30 nm.

ist 1.30 nm. Hjortkjaer et al.^[147] gaben als Literaturwert für die Größe von TPP 0.72 nm an, allerdings ist in der Veröffentlichung nicht nachvollziehbar, wie dieser Wert bestimmt wurde. Nach Okumura et al.^[148] beträgt dessen Durchmesser 1.0 nm. Der Moleküldurchmesser wurde ebenfalls bestimmt von Wang et al.^[31] zu 1.17×0.71 nm. Somit liegt der berechnete Durchmesser nahe dem von Okumura et al.^[148] bestimmten Wert und etwa in der Mitte der drei in der Literatur angegebenen Werte. Die verwendete Methode scheint geeignet zur Bestimmung des Moleküldurchmessers.

6.3.3 Entwicklung einer geeigneten Beladungsmethode

Um reproduzierbare Messungen mit den Sondenmolekülen durchführen zu können, müssen Beladungsbedingungen wie Temperatur, Beladungsdauer und Mischprozesse untersucht und optimiert werden. TPP ist ein festes Sondenmolekül, was dessen Diffusion in die Poren erschwert. Gleichzeitig ist die Nutzung von Lösungsmitteln nicht möglich, da es sonst zur Oxidation und Leaching der Edelmetallnanopartikel kommen kann, die jedoch erhalten bleiben sollen. Diese Parameter werden anhand dem Na-Y-Zeolith untersucht, da an diesem Diffusionseffekte in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit leicht zu beobachten sind.

Im ersten Schritt wurde bei einer konstanten Temperatur (363 K) die optimale Beladungsdauer untersucht. So sollte diese möglichst kurz, aber dennoch lang genug sein, damit sich das Komplexbildungsgleichgewicht einstellen kann. Um die bestmögliche Verteilung zu gewährleisten, wird eine Temperatur leicht höher als die Schmelztemperatur von Triphenylphosphan (ca. 353 K) benötigt.^[86] Zunächst wurden Beladungsdauern bis 40 h untersucht, sichtbar in Abbildung 6.12 (links). Hierbei stellte sich heraus, dass 20 h lange genug sind, da sich die relativen Intensitäten der einzelnen Signale bei längerer Temperaturbehandlung nicht mehr ändern. Während der ersten 20 h nahm das Signal bei $\delta = 1$ ppm, welches an Na^+ koordinierendem TPP zugeordnet wird, deutlich zu. Dabei befinden sich die Na^+ -Gegenionen innerhalb des Y-Zeolith-Superkäfes. Gleichzeitig nahmen die anderen Signale bei $\delta = -6$ ppm (physisorbiertes TPP) und -9 ppm (kristallines TPP) ab. Nach insgesamt 40 h haben sich die Signale nicht mehr nennenswert verändert, womit gezeigt wurde, dass 20 h für die Beladung ausreichend sind.

Bei der Optimierung der Vorbehandlungstemperatur wurden Temperaturen beginnend bei 363 K und somit leicht über dem Schmelzpunkt von TPP bis 393 K (120 °C) gewählt. Im flüssigen Zustand wird eine homogenere Verteilung und Mobilität der Phosphane erwartet. Die daraus resultierenden Spektren sind in Abbildung 6.12(rechts) dargestellt.

Im Allgemeinen ist die Reaktion zwischen den Edelmetallnanopartikeln und den Phosphanen ein Gleichgewicht aus Adsorptions- und Desorptionsprozessen. Bei hoher Temperatur wird entropiebedingt der Desorptionsvorgang begünstigt, weshalb die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden muss. Ebenfalls sind die gebildeten Komplexe bei hoher Temperatur instabil, sodass Zerfall oder Oxidation des Phosphanes sowie des gesamten Komplexes erleichtert wird. Bei 363 K befindet sich nach 20 h ein Großteil des TPP im Superkäfig, sichtbar am Signal bei $\delta = 1$ ppm. Dieser Befund liegt auch bei 378 K und 393 K vor, jedoch sind hier die Signale des physisorbierten und kristallinen TPP wie erwartet geringer. Da sich aus der Erhöhung der Temperatur jedoch keine messbaren Vorteile für den Beladungsprozess ergeben, wird gemäß den eingangs genannten Argumenten 363 K als ideale Beladungstemperatur angegeben.

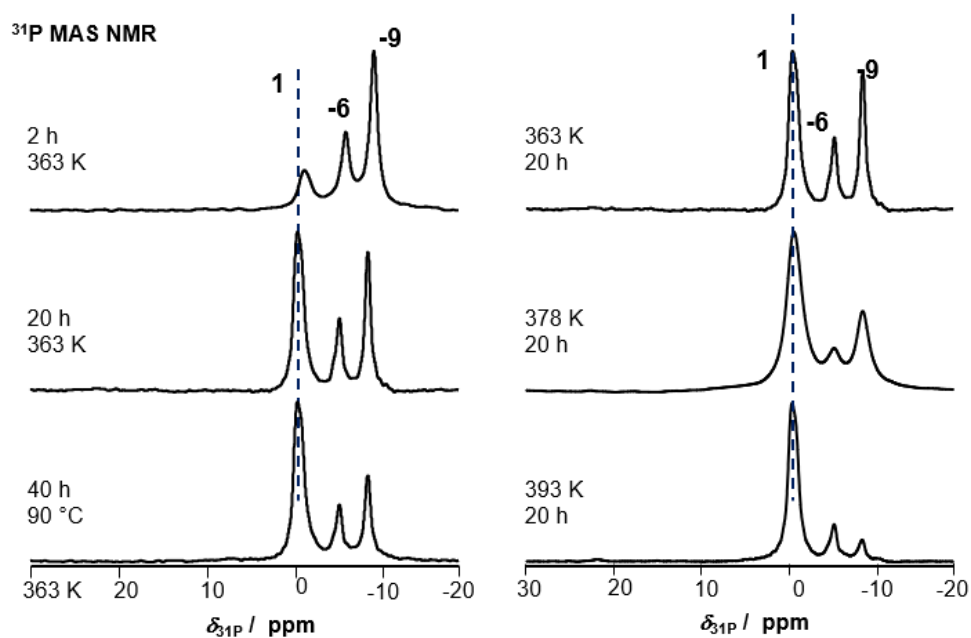


Abbildung 6.12: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren eines mit TPP beladenen Na-Y-Zeoliths. Die drei Spektren auf der linken Seite zeigen dehydratisiertes Na-Y, beladen mit TPP und Temperaturbehandlung für 2 h, 20 h und 40 h bei 363 K. Auf der rechten Seite sind Spektren bei konstanter Beladungsdauer von 20 h, temperaturbehandelt bei 363 K, 378 K und 393 K gezeigt.

6.3.4 Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Trägern und Phosphanen

Die Edelmetallatome können sich im Y-Zeolith an verschiedenen Stellen befinden, d. h. in Mesoporen der dealuminierten Zeolithe, im Superkäfig, im Sodalithkäfig und auf der externen Oberfläche.^[149] Eine Skizze einer Elementarzelle des Y-Zeolithes ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Superkäfige sind zugänglich durch einen 12-gliedrigen Sauerstoffring mit dem Durchmesser 0.74 nm. Der berechnete Durchmesser von TPP ist 1.08 nm und der von TMPP 1.30 nm. Somit wäre anzunehmen, dass beide Phosphane nicht in den Zeolith migrieren können. Die Phosphane sind nicht statisch, sondern weisen eine dynamische Mobilität auf. Das ermöglicht es, durch Poren zu diffundieren, die etwas kleiner sind als die berechneten Durchmesser in Kapitel 6.3.2. Nach Okumura et al.^[148] können Triphenylphosphanderivate wie Triphenylmethan oder Triphenylsilan aufgrund struktureller Flexibilität problemlos in die Superkäfige im Y-Zeolith diffundieren. Dies ist durch thermische Behandlung möglich. Eine alternative Möglichkeit sind Defektstellen im Gitter oder innerhalb der Bindungen der 12-gliedrigen Ringe, welche die Diffusion ermöglichen.^[148] Bereits bei 333 K beobachteten sie das Eindringen von TPP in die Poren des β -Zeolithes. Sie begründeten dies damit, dass bei thermischen Schwingungen sich der Kegelwinkel verkleinert. Weiterhin beschrieben sie, dass beim Y-Zeolith mit TPP bei dessen Schmelztemperatur (ca. 363 K) der Zeolith nach 3 h mit TPP gesättigt war. Allerdings ist bei den hier untersuchten Materialien eine deutliche Änderung der Intensitäten der einzelnen Signale nach 20 Stunden zu sehen. Es ist davon auszugehen, dass die Sättigung nach 3 h nicht erreicht ist. Die Grundidee der nachfolgenden Untersuchungen ist, dass TPP die 12-Ring-Fenster und somit die Superkäfige betreten kann, das größere TMPP aber nicht. Da der innere Durchmesser der Superkäfige 1.14 nm beträgt, ist die Bildung eines Komplexes sterisch möglich. Der innere Durchmesser des Sodalithkäfiges ist 0.66 nm, deshalb ist dieser für beide Phosphane nicht zugänglich.

Um die Signale von kristallinen und physisorbierten Sondenmolekülen von komplexierten Phosphanen zu unterscheiden, wurden zunächst Untersuchungen an meso- und mikroporösen Materialien ohne Edelmetalle durchgeführt. Die jeweiligen Spektren der Sondenmoleküle TPP und TMPP auf den Trägern A200, DeA-Y, Na-Y und H-Y sowie im kristallinen Zustand sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Vor der Beladung, beschrieben in Unterkapitel 4.8.2, wurden alle Trägermaterialien dehydratisiert. Alle geträgerten Edelmetallkatalysatoren wurden durch Temperaturbehandlung bei 363 K für 20 h und Equilibrierung für zwei Wochen bei Raumtemperatur hergestellt.

Die chemische Verschiebungen der kristallinen Sondenmoleküle (obere Reihe) sind

$\delta = -9$ ppm und -14 ppm. Das Signal von kristallinem TPP bei $\delta = -9$ ppm stimmt mit Literaturwerten (-9.3 ppm) überein.^[86] Bei Silica A200[®] und SBA-15 (nicht gezeigt) kann durch Physisorption eine Tieffeldverschiebung zu $\delta = -6$ ppm bzw. -10 ppm beobachtet werden. Gleichzeitig ist noch ein geringer Rest an kristallinem TPP vorhanden. Dies ist ebenfalls literaturbekannt.^[63,86]

Um die Signale von TPP in Y-Zeolithen zu verstehen, müssen zunächst die möglichen Positionen der Kationen innerhalb der Elementarzelle bekannt sein. Eine Elementarzelle eines Y-Zeolithes ist in Abbildung 6.14 nach Hunger et al.^[27] dargestellt.

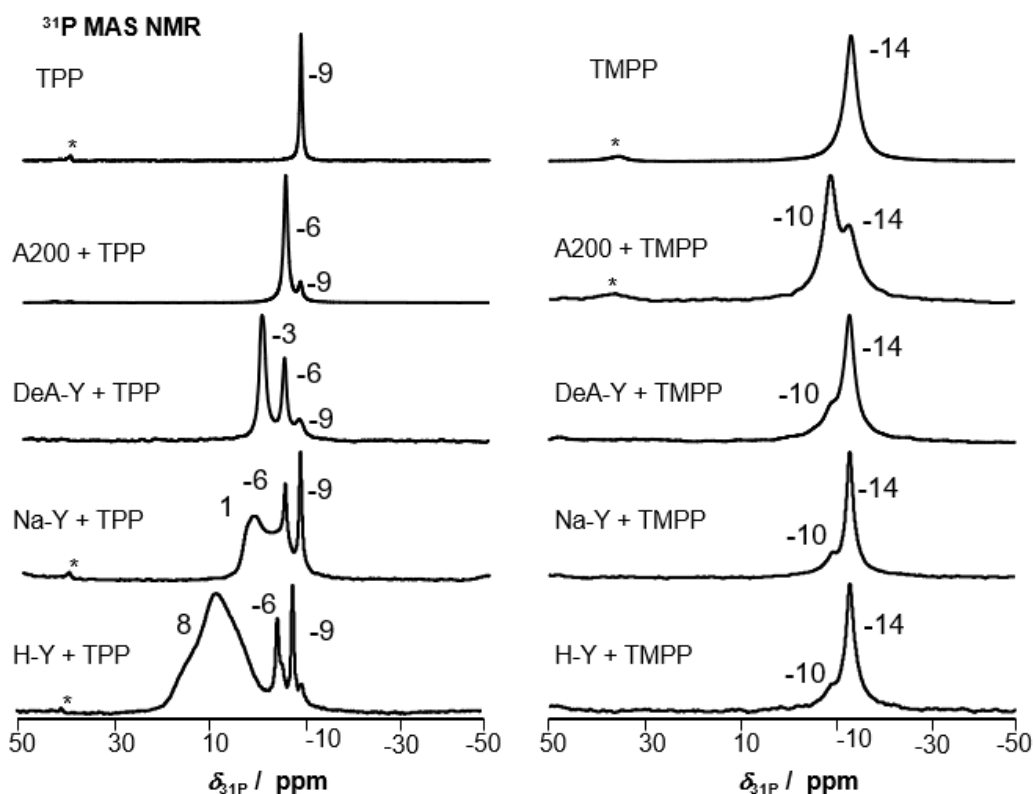


Abbildung 6.13: ³¹P-MAS-NMR-Spektren von TPP und TMPP in kristallinem Zustand und physisorbiert auf Silica A200[®], DeA-Y, Na-Y und H-Y-Zeolithen. Die dehydratisierten Träger wurden nach einer Temperaturbehandlung für 20 h bei 363 K vermessen. Rotationsseitenbänder sind als Asterisks (*) eingezeichnet.

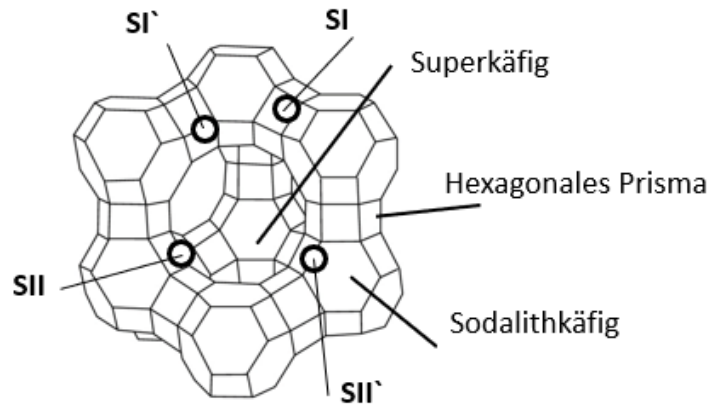


Abbildung 6.14: Mögliche Kationen-Positionen innerhalb der Käfige des Y-Zeolithes. Eingezeichnet sind SII im Superkäfig, SI' und SII' im Sodalithkäfig und SI im hexagonalen Prisma. Die Abbildung wurde modifiziert nach Hunger et al.^[27]

Auf DeA-Y-Zeolithen ist gegenüber Silica A200[®] ein zusätzliches Signal bei $\delta = -3$ ppm sichtbar. Dieses beschreibt TPP, welches sich im Superkäfig (SII) befindet. Aufgrund sterischer Beschränkungen kommt es zu Tieffeldverschiebung.^[148] Der H-Y-Zeolith wurde mit TPP beladen, um Wechselwirkungen mit Brønstedtsäurezentren (BAS) zu untersuchen, die sich in den großen Hohlräumen befinden. Es ist literaturbekannt, dass TPP durch diese zu TPPH⁺ protoniert werden kann, sichtbar am Signal bei $\delta = 8$ ppm.^[86] Die Brønstedtsäurezentren liegen als azide, verbrückende OH-Gruppen Si(OH)Al vor. Dieses Signal ist relativ breit, da TPP mit BAS an verschiedenen kristallographischen Positionen wechselwirkt (SII und SI'). Die Protonierung wird ebenfalls in Kapitel 5 beschrieben. Im Na-Y-Zeolith ist gegenüber Silica A200[®] ein zusätzliches Signal bei $\delta = 1$ ppm vorhanden. Die kristallographischen Positionen der Na⁺-Gegenionen sind literaturbekannt.^[150, 151] Es handelt sich um SI' und SII im Superkäfig und Sodalithkäfig, dargestellt in Abbildung 6.14. Dies erklärt, warum das Signal bei $\delta = 1$ ppm relativ breit ist.^[152]

TMPP zeigt auf keinem der Y-Zeolithe ein Signal, mit Ausnahme der physisorbierten Spezies bei $\delta = -10$ ppm und der kristallinen Spezies bei -14 ppm. Dies beweist, dass TPP mit den Na⁺-Gegenionen und den Brønstedtsäurezentren in den Superkäfigen wechselwirken kann, TMPP aber nicht. Weiterhin ist ein unterschiedliches Verhalten der Träger sichtbar, nämlich die Intensitätsverhältnisse von physisorbiertem zu kristal-

linem TMPP auf Silica A200[®] gegenüber den Zeolithen. So liegt auf den Y-Zeolithen ein höherer Anteil an kristallinem Phosphan ($\delta = -14$ ppm) gegenüber physisorbiertem Phosphan (-10 ppm) vor. Auf A200 zeigt das physisorbierte TMPP eine höhere Intensität als das kristalline. Ursache hierfür ist die geringere externe Oberfläche der Zeolithe, womit weniger Oberfläche für die Physisorption zur Verfügung steht.

Zusammengefasst zeigt sich, dass TPP in die Superkäfige diffundieren kann und Wechselwirkungen mit den Gegenionen H^+ und Na^+ eingeht. Dies ist für TMPP nicht möglich. Die Ursache für die Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = -3$ ppm im DeA-Y-Zeolith ist Physisorption auf den sekundären Mesoporenoberflächen, sowie starke sterische Beschränkungen in den Superkäfigen des Y-Zeolithes.

6.3.5 Untersuchung der Edelmetall-Phosphan-Bindung durch Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung

Über die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) $\Delta\sigma_{CSA}$ können zusätzlich zur chemischen Verschiebung weitere Informationen über die nähere Umgebung einer NMR-aktiven Spezies gewonnen werden. Die Höhe der Anisotropie hängt von der Orientierung eines Kernes im externen Magnetfeld ab.^[72,73] Um sicher zu gehen, dass eine Edelmetall-Phosphan-Bindung vorliegt, wurden Simulationen der chemischen Anisotropie durchgeführt. Die Koordination von TPP an Edelmetallzentren wäre an einer Tieffeldverschiebung und einer höheren Anisotropie der chemischen Verschiebung sichtbar, da das ^{31}P -Atom einerseits entschirmt wird und andererseits nicht mehr frei rotieren kann. Um die Signale, welche sich Tieffeld verschoben befinden, zuordnen zu können,

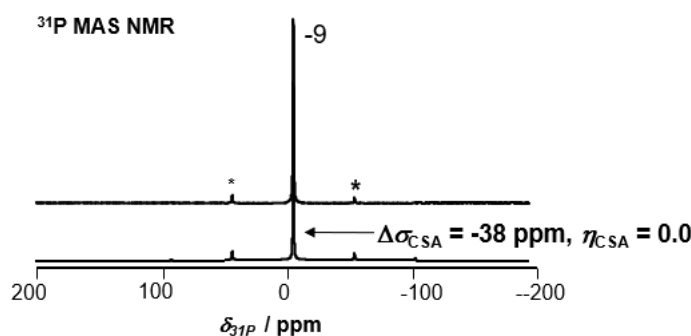


Abbildung 6.15: Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{CSA}$ und Asymmetrieparameter η_{CSA} von kristallinem TPP. Die Rotationsfrequenz betrug 8 kHz.

wird die Anisotropie aus den relativen Intensitäten der Seitenbänder bestimmt.^[72] Die Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{\text{CSA}}$ wird berechnet nach Gleichung 3.18 in Kapitel 3.3.2.4. Der Asymmetrieparameter η_{CSA} wird berechnet nach Gleichung 3.19. Zunächst wird kristallines Triphenylphosphan untersucht, dies ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

Die über Seitenbänder berechnete Anisotropie der chemischen Verschiebung des Signals bei $\delta_{31\text{P}} = -9$ ppm beträgt $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -38$ ppm. Der angenommene Asymmetrieparameter ist $\eta_{\text{CSA}} = 0.0$. Nach Bemis et al.^[63] beträgt die chemische Verschiebung von TPP $\delta_{31\text{P}} = -7.2$ ppm und die chemische Anisotropie $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = 50$ ppm. Die bestimmten Werte für die Anisotropien unterscheiden sich deutlich von den Referenzwerten. Deshalb wurde zum Vergleich die oxidierte Form (TPPO) herangezogen, da diese möglicherweise entstanden ist. Die chemische Verschiebung von kristallinem TPPO beträgt $\delta_{31\text{P}} = 29.2$ ppm und die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = 200$ ppm.^[77] Der Phosphor(+V)-Kern (TPPO) zeigt einer höhere Entschirmung und Anisotropie als der Phosphor(+III)-Kern (TPP). Somit kann die bestimmte Anisotropie von $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = 50$ ppm nicht über Vorliegen der Oxidationsprodukte erklärt werden.

Um Informationen über die $\text{Pt}_x(\text{PPh}_3)_y$ -Spezies zu erhalten, welche offensichtlich über die Metall-Phosphan-Bindung entsteht, wird kristallines $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ vermessen und ebenfalls simuliert, dargestellt in Abbildung 6.16.

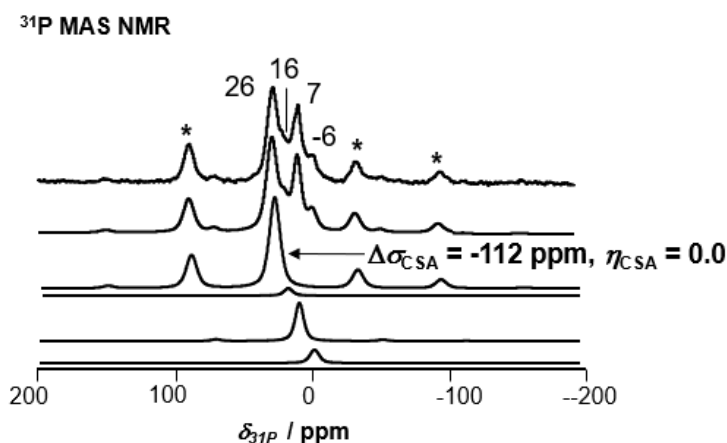


Abbildung 6.16: Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{\text{CSA}}$ und Asymmetrieparameter η_{CSA} bei kristallinem $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 10 kHz.

Der über Simulation bestimmte Wert für die Anisotropie des Tetrakis(triphenylphosphan)platinumkomplexes $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ist $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -112 \text{ ppm}$. Nach Bemis et al.^[63] zeigt der Phosphorkern in einem Phosphan-Metall-Komplex, verglichen mit freiem TPP, einen deutlich vergrößerten Anstieg der Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{\text{CSA}}$. Aufgrund dessen kann angenommen werden, dass die Phosphor-Edelmetall-Bindung und die Spezies $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ vorliegt. Die gemessene chemische Verschiebung dieses Komplexes ist $\delta_{31\text{P}} = 26 \text{ ppm}$. Die deutliche Veränderung beider Parameter gegenüber TPP zeigt, dass sich die elektronische Umgebung des Phosphors deutlich verändert hat. Richmond et al.^[153] postulierten, dass bei $\text{PdPh}(\text{OH})(\text{PPh}_3)$ auf Silica A200[®] zwei verschiedene Spezies vorliegen, da ein Signal bei $\delta = 30 \text{ ppm}$ sowie ein Signal bei 23 ppm auftreten, dies entspricht in etwa dem hier auftretendem Signal. Hierbei handelt es sich aber um zwei nicht-äquivalente Phosphoratome. Das Signal bei $\delta_{31\text{P}} = -6 \text{ ppm}$ zeigt physisorbiertes Triphenylphosphan. Die Signale bei $\delta_{31\text{P}} = 16 \text{ ppm}$ und $\delta_{31\text{P}} = 7 \text{ ppm}$ können vermutlich zersetzten $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ -Spezies zugeordnet werden. Der Tetrakiskomplex erscheint in Abbildung 6.16 mit einem Maximum bei $\delta_{31\text{P}} = 16 \text{ ppm}$.

Im Abbildung 6.17 ist das gemessene ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum, sowie die Simulation des geträgerten Katalysators 1.9Pt/SBA-15 gezeigt.

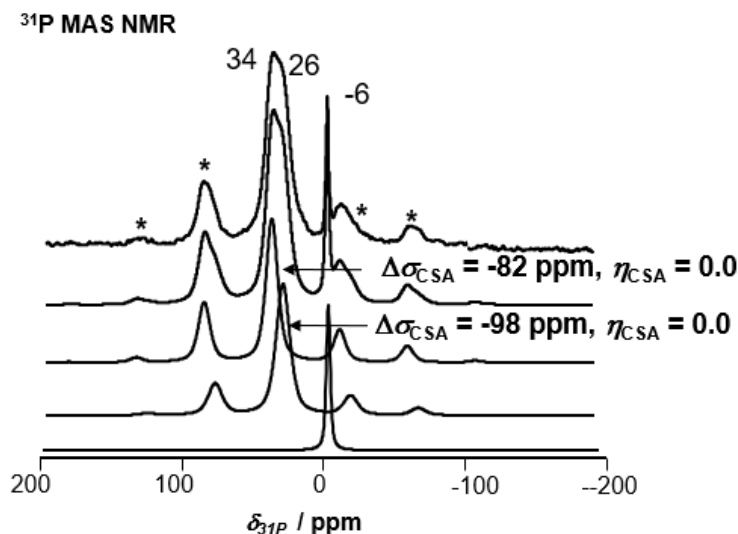


Abbildung 6.17: Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{\text{CSA}}$ sowie Asymmetrieparameter η_{CSA} bei 1.9Pt/SBA-15, beladen mit TPP. Die Rotationsgeschwindigkeit war 8 kHz.

Das oberste Spektrum zeigt die gemessenen Signale. Das direkt darunter liegende zeigt die Simulation der Messdaten. Unterhalb sind die aufgelösten Komponenten dargestellt. Es ist nach der P-Pt-Bindung ein deutlicher Anstieg der Anisotropie der chemischen Verschiebung gegenüber kristallinem TPP ($\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -38$ ppm) zu sehen. Diese beträgt $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -82$ ppm sowie $\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -98$ ppm. Die erhaltenen Werte sind nahe an der bestimmten Anisotropie der chemischen Verschiebung des kristallinen Tetrakis(triphenylphosphan)platinumkomplexes ($\Delta\sigma_{\text{CSA}} = -38$ ppm). Wie in Abbildung 6.16 lässt sich ein Signal bei $\delta = 26$ ppm erkennen, welches zum kristallinen Tetrakis(triphenylphosphan)platinumkomplexes entspricht. Zusätzlich ist ein Signal bei $\delta = 34$ ppm vorhanden. Dieses kommt dadurch zustande, dass der gebildete Komplex auf SBA-15 physisorbiert ist. Es kommt zu Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrücken, welche zu Tieffeldverschiebung des Signales bei $\delta = 26$ ppm führen. Lan et al.^[154] ordneten ein Signal bei $\delta = 36.5$ ppm HRh(CO)(PPh₃)₃ physisorbiert auf SBA-15 an. Dies spricht für eine Metall-Phosphan-Bindung.

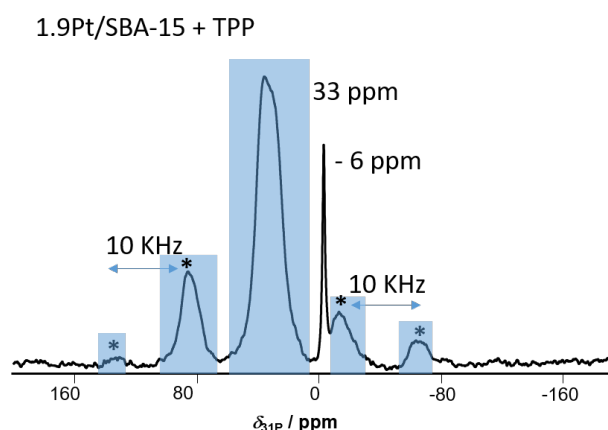


Abbildung 6.18: Die integrierten Signale, welche zur Bestimmung der komplexierten Phosphane benötigt werden, sind mit blauem Balken markiert. Die Rotationsseitenbänder sind mit * gekennzeichnet. Das Signal bei $\delta = 33$ ppm lässt sich dem gebildeten Komplex zuordnen, das Signal bei $\delta = -6$ ppm ist physisorbiertes TPP (PPh₃).

6.4 Untersuchungen der Edelmetallzentren auf Silica A200[®] und SBA-15

Nachdem die Edelmetall-Phosphan-Bindung über Simulationen der Anisotropie der chemischen Verschiebung verifiziert wurde, wird das Phosphan/Edelmetall-Verhältnis (P/NM) quantitativ untersucht. Dabei sollen Aussagen bezüglich der unterschiedlichen Edelmetalle sowie der unterschiedlich großen Phosphane getroffen werden. Hierfür wurden Reaktionen mit Pt-, Pd-, Rh- und Ru-Nanopartikeln auf mesoporösem SBA-15 und unporösem Silica A200 mit den Phosphanen TPP und TMPP durchgeführt.

Eine beispielhafte Auswertung der Signale ist stellvertretend bei 1.9Pt/SBA-15 mit TPP in Abbildung 6.18 gezeigt.

Das Signal bei $\delta = -6$ ppm stellt physisorbiertes TPP dar. Das stärkste Signal bei 33 pm und alle deutlich erkennbaren zugehörigen Seitenbänder (blau markiert) wurden evaluiert. Die Entfernung zwischen dem Hauptsignal und den Rotationsseitenbändern beträgt 10 kHz, dies ist die Rotationsfrequenz bei welcher gemessen wurde. Die Seitenbänder sind zusätzlich mit * markiert. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich, müssen die Rotationsseitenbänder zur Quantifizierung mit integriert werden, da sonst Intensität verloren geht.

Die Dispersionswerte der untersuchten Katalysatoren sind zusammen mit den Beladungsmengen der Edelmetalle in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die ³¹P-MAS-NMR-Spektren sind repräsentativ für 1.6Pt/A200 und 1.0Rh/SBA-15 mit TPP und TMPP in Abbildung 6.19 dargestellt.

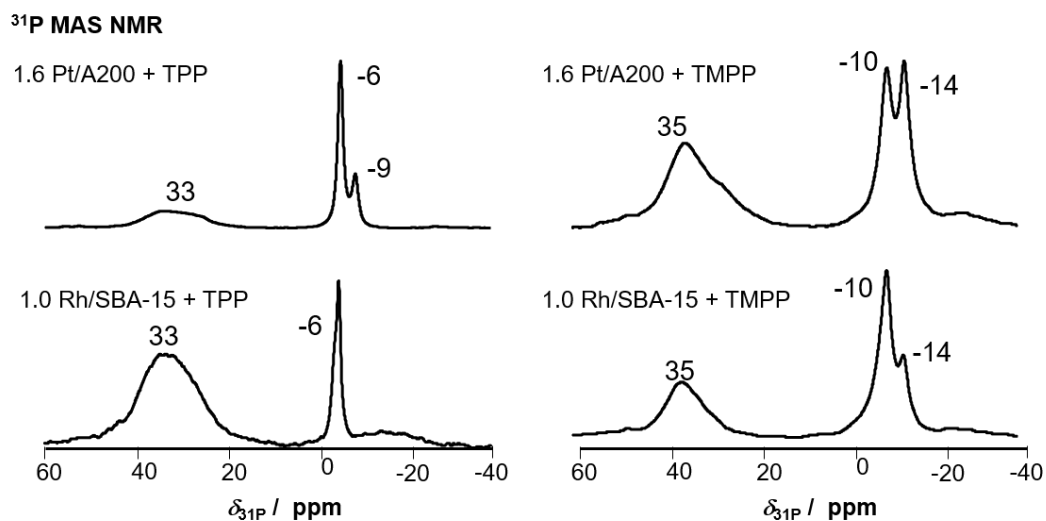


Abbildung 6.19: ³¹P-MAS-NMR-Spektren von 1.6Pt/A200 (oben) und 1.0Rh/SBA-15, jeweils beladen mit TPP (links) und TMPP. Beide Proben wurden bei 363 K für 20 h thermisch behandelt und bei Raumtemperatur 2 Wochen equilibriert.

Bei beiden untersuchten Materialien sind Signale zwischen $\delta = 33$ und 35 ppm bei Beladung mit den jeweiligen Sondenmolekülen vorhanden. Die Signale sind breit, verglichen mit den schmalen Signalen von physisorbiertem und kristallinem TPP ($\delta = -6$ ppm, -9 ppm) sowie TMPP (-10 ppm, -14 ppm). Der Vergleich mit den Signalen in Abbildung 6.17 legt nahe, dass es sich um Phosphan/Edelmetall-Komplexe handelt. Beim Vergleich des unporösen Silika mit dem mesoporösen SBA-15 können keine verschiedenen Signale oder signifikante Unterschiede in der Linienform festgestellt werden. Der Mesoporendurchmesser von SBA-15 ist 6.5 nm, was die fehlenden sterischen Einschränkungen im Spektrum erklärt. Lan et al.^[154] haben einen immobilisierten Wilkinson-Komplex $(\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3)/\text{SBA-15}$ und einen $\text{P}(\text{Ph}_3)\text{Rh}/\text{SBA-15}$ -Komplex vermessen. Bei ersterem trat ein Signal bei $\delta = 35.2$ ppm und bei letzterem zwei Signale bei -5.5 ppm (freies Phosphan) sowie 36.8 ppm auf. Dies ist sehr breit und wurde von den Autoren als PPh_3 koordiniert an Rh-Nanopartikel zugeordnet. Yan et al.^[155] konnten über komplementäre Methoden wie IR-Spektroskopie ein Signal bei $\delta = 30.1$ ppm dem PPh_3 zuordnen, welches an Rhodium-Nanopartikel auf SiO_2 koordiniert. Somit können die Signale bei $\delta = 33$ ppm und 35 ppm eindeutig zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Quantifizierung der komplexierten Phosphane auf den edelmetallbeladenen mesoporösen und unporösen Materialien sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Übersicht über Edelmetallbeladungen, die Menge an komplexierten ^{31}P -Atomen der Sondenmoleküle TPP und TMPP, sowie das Verhältnis von komplexiertem Phosphan zu Edelmetall TPP/NM und TMPP/NM.

Katalysator	NM-Beladung / mmol g ⁻¹	kompl. TPP / mmol g ⁻¹	TPP/NM	kompl. TMPP / mmol g ⁻¹	TMPP/NM
1.6Pt/A200	0.080	0.227	2.8	0.227	2.8
0.9Rh/A200	0.087	0.216	2.5	0.226	2.3
1.1Pd/A200	0.103	0.222	2.1	0.089	0.9
1.0Ru/A200	0.099	0.112	1.2	0.124	1.2
1.9Pt/SBA-15	0.097	0.281	2.9	0.199	2.0
1.0Rh/SBA-15	0.097	0.338	3.4	0.186	1.9
1.1Pd/SBA-15	0.103	0.222	2.3	0.094	0.9
1.2Ru/SBA-15	0.119	0.204	1.7	0.131	1.1

Die Komplexbildung ist bei allen untersuchten Edelmetallen erfolgreich, sichtbar an P/NM-Verhältnissen bis zu 3, was bedeutet, dass 3 Phosphane an ein Edelmetallatom koordinieren. Die TPP/NM-Verhältnisse in Spalte 4 sind höher als die TMPP/NM-Verhältnisse in Spalte 6, dies lässt bessere Zugänglichkeit des kleineren TPP schlussfolgern. Prinzipiell gibt es keine Unterschiede zwischen A200 und SBA-15, wodurch eine sterische Hinderung durch die Mesoporen ausgeschlossen wird. Die Mesoporen von SBA-15 mit Durchmesser 6.5 nm sind groß genug, dass die Komplexbildung nicht durch sterische Einschränkungen gehindert wird, sodass bei TPP und TMPP sehr ähnliche Ergebnisse vorliegen. Tendenziell weisen Pt und Rh höhere Stöchiometrien P/NM (2-3) auf. Auf den mit Ru beladenen Katalysatoren ist die Stöchiometrie (< 2) am niedrigsten. Das lässt sich aus der niedrigeren Dispersion (40 % und 37 %), aufgelistet in Tabelle 6.2, und der damit verbundenen geringeren aktiven Oberfläche der Nanopartikel erklären.

Urata et al.^[156] untersuchten die Komplexbildung von Pd(PPh₃)₂. In flüssiger Lösung liegt der Komplex monomerisch und koordinativ ungesättigt vor. Mit TPP reagierte dieser weiter zu Pd(PPh₃)₃ und Pd(PPh₃)₄. Koordinativ ungesättigte Tetrakisphosphan-komplexe mit nur 2 Liganden und mit *d*¹⁰-Konfiguration sind mit größeren Liganden, wie z.B. PCy₃, stabil.^[156] Damit wäre der TPP-1.1Pd/A200-Komplex mit der Stöchiometrie von 2.1 nicht stabil. So muss davon ausgegangen werden, dass 3-4 Phosphane an ein Pd-Atom koordinieren und ein weiterer Teil der Pd-Atome keine Koordination zu Phosphanen aufweist. Lan et al.^[154] setzten bei der Bildung des PPh₃Rh/SBA-15 einen vierfa-

chen Überschuss des Phosphanes gegenüber Rh ein und erzielten ein TPP/Rh-Verhältnis von etwa 3.0. Yan et al.^[155] erreichten bei der Reaktion von TPP mit Rhodium-Nanopartikeln auf SiO₂ ebenfalls eine Stöchiometrie von 3.0 TPP/Rh. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex mit 3 oder 4 Phosphanliganden vorliegt. Somit liegen die experimentell bestimmten Werte und die Literaturwerte nahe beieinander.

6.5 Untersuchungen von Edelmetallzentren im Y-Zeolith

Es wurde gezeigt, dass die Träger SBA-15 und A200 die Komplexbildung nicht beeinflussen. Dagegen werden für die mikroporösen Materialien DeA-Y und Na-Y aufgrund der unterschiedlichen Größe der Sondenmoleküle, in der Dimension der Mikroporen der Zeolithe, zusätzliche Effekte, wie z.B. Tieffeldverschiebung der Signale, erwartet. In Abbildung 6.20 sind die Edelmetallkomplexe auf DeA-Y mit den Phosphanen TPP und TMPP dargestellt.

Die Komplexbildung ist verglichen mit Abbildung 6.19 bei beiden Sondenmolekülen gering, d.h. die Signale im Bereich $\delta = 33\text{--}35$ ppm sind weniger stark ausgeprägt als die Signale im selben Bereich in Abbildung 6.19. Die Platinanopartikel auf DeA-Y, welche sich in den sekundären Mesoporen befinden, sind anhand des über Physisorption bestimmten Porendurchmessers (1.12 nm) zugänglich für TPP. Diese Komplexe befinden sich auf der externen Oberfläche oder innerhalb der Mesoporen und können nicht näher lokalisiert werden. TPP kann nur die Edelmetalle in den Superkäfigen (SII) erreichen. TMPP hingegen hat aufgrund der Größe eine erhöhte sterische Hinderung und weniger Flexibilität für schlechter zugängliche Edelmetallatome und kann nicht in die Superkäfige und die sekundären Mesoporen diffundieren. Ein im Superkäfig gebildeter Komplex wäre über Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 33$ ppm zu identifizieren, ein solches ist nicht vorhanden. TMPP (rechts) zeigt nach Reaktion mit den Edelmetallen ein schwaches Signal, aber nur für 1.7Pt/DeA-Y ist Quantifizierung möglich. Bei allen anderen ist die Intensität der Signale zu gering, d.h. eine quantitative Auswertung kann nicht durchgeführt werden. Würden sich die Nanopartikel auf der externen Oberfläche befinden, ähnlich zu Silica A200, müsste dies anhand deutlicher Signale bei $\delta = 35$ ppm erkennbar sein. Deshalb befindet sich ein großer Teil der Edelmetalle in nicht zugänglichen Positionen, in Sodalithkäfigen und hexagonalen Prismen. Eine Ursache hierfür ist, dass die Edelmetalle, die über *wetness impregnation* (Unterkapitel 4.3.1) in den DeA-Y-Katalysator eingeführt wurden, vor allem in die stabilsten Positionen mit starker Sauerstoff-Koordination migrieren. Diese sind bevorzugt in den kleinen Käfigen wie dem

Sodalithkufig (SII') und den hexagonalen Prismen (SI). Weiterhin migrieren Edelmetallatome aufgrund des Kalzinierungsprozesses in die Sodalithkufige von Y-Zeolithen.^[131] Die P/NM-Verhältnisse in Tabelle 6.4 sind deutlich geringer als auf A200 und SBA-15 in Tabelle 6.3.

Der Na-Y-Zeolith hat verglichen mit DeA-Y keine sekundären Mesoporen, dafür Na⁺-Ionen als Gegenionen. Der Einfluss dieser auf die Komplexierung soll untersucht werden. In Abbildung 6.21 sind die Edelmetallkomplexe auf dem Na-Y-Zeolith dargestellt.

Alle Spektren der mit Edelmetallnanopartikeln beladenen Zeolithe (linke Spalte) zeigen Signale von physisorbiertem und kristallinem TPP bei $\delta = -6$ und -9 ppm. Weiterhin sind in jedem Spektrum Signale bei $\delta = 1$ ppm und 8 ppm sichtbar. Bei der Reduktion der Edelmetalle entsteht eine geringe Menge von Bronstedsaurezentren. Wie aus Abbildung 6.13 ersichtlich, kommt es durch Wechselwirkungen mit den BAS des H-Y-Zeolithes

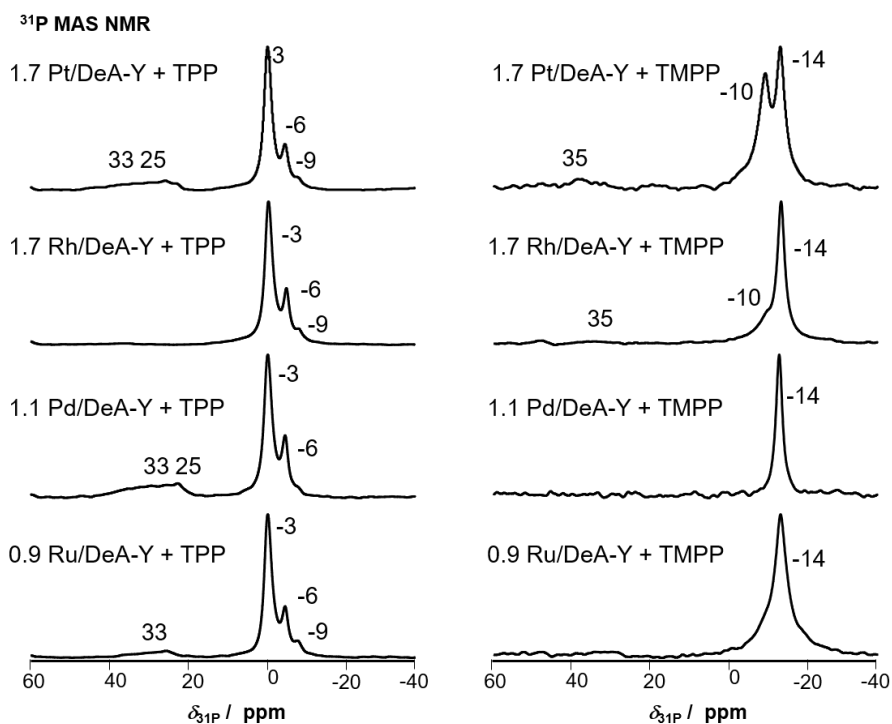


Abbildung 6.20: ³¹P-MAS-NMR-Spektren von TPP (links) und TMPP (rechts) auf DeA-Y-Zeolithen imprägniert mit verschiedenen Edelmetallen. Die Spektren wurden aufgenommen nach Temperaturbehandlung bei 363 K für 20 h und nachfolgender Equilibrierung für 2 Wochen. Rotationsseitenbänder sind mit Asterisks (*) eingezeichnet.

zu einem Signal bei $\delta = 8$ ppm. Das Signal bei $\delta = 1$ ppm kann Interaktionen des TPP mit Na^+ -Kationen zugeordnet werden, ebenfalls sichtbar in Abbildung 6.13. Außerdem können für jedes Edelmetall Signale zwischen $\delta = 33$ ppm und 41 ppm beobachtet werden. Die Signale bei $\delta = 33$ ppm können ungestörten Komplexen zugeordnet werden, welche sich auf der externen Oberfläche befinden, wie bereits beschrieben. Die tieffeldverschobenen Signale bei $\delta = 41$ ppm können sterisch gehinderten Komplexen mit TPP in den Superkägigen der Na-Y-Zeolithe zugeordnet werden. Die Anzahl an ungestörten Komplexen sowie die Anzahl der Komplexe im Superkäfig kann quantitativ bestimmt werden. Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von 1.7Pt/Na-Y und 0.9Pd/Na-Y wurden simuliert und in die einzelnen Signale aufgelöst. Das oberste Spektrum in Abbildung 6.22

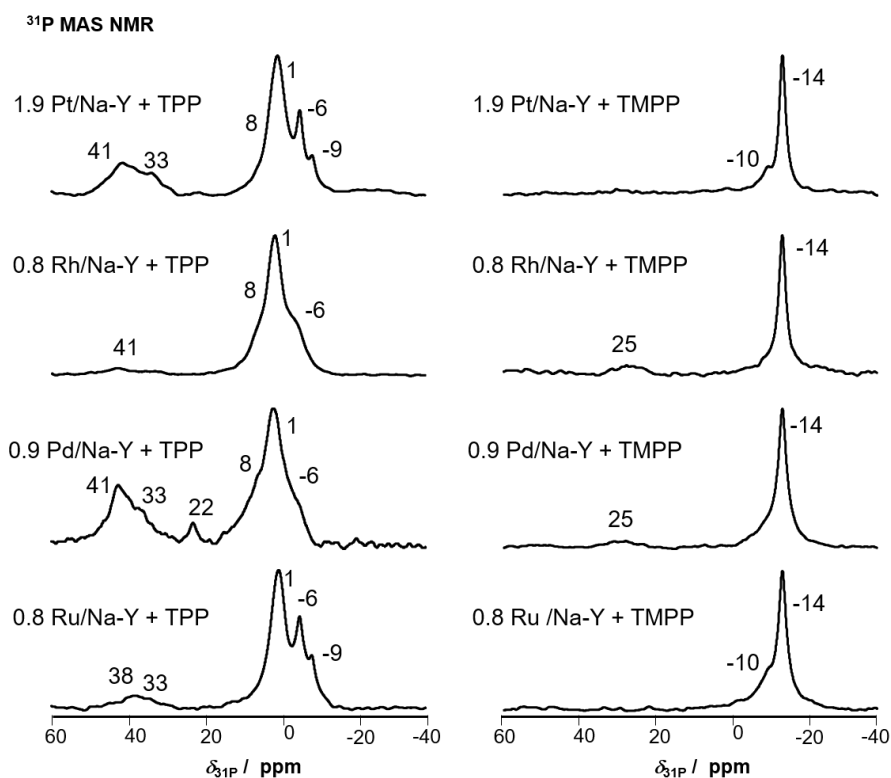


Abbildung 6.21: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von TPP (links) und TMPP (rechts) auf Na-Y-Zeolithen imprägniert mit verschiedenen Edelmetallen. Die Spektren wurden aufgenommen nach Temperaturbehandlung bei 363 K für 20 h und nachfolgender Equilibrierung für 2 Wochen. Rotationsseitenbänder sind mit Asterisks (*) eingezeichnet.

zeigt das gemessene Spektrum, die beiden anderen Spektren die Simulation der Signale bei $\delta = 41$ ppm und 33 ppm.

^{31}P MAS NMR

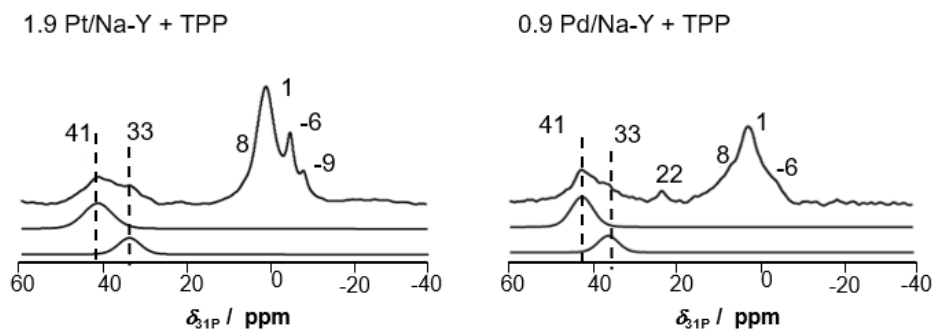


Abbildung 6.22: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von 1.7Pt/Na-Y (links) und 0.9Pd/Na-Y (rechts). Die Proben wurden bei 363 K für 20 h temperaturbehandelt und für 2 Wochen bei Raumtemperatur equilibriert. Das Spektrum in der oberen Reihe zeigt die Messdaten, das mittlere Spektrum das Signal bei $\delta = 41$ ppm und das untere Spektrum das Signal bei 33 ppm.

Die Evaluation erfolgte wie in Abbildung 6.18 dargestellt. Das Signal bei $\delta = 41$ ppm beinhaltet etwa 70 % der Intensität, somit befindet sich eine deutliche Mehrheit der Edelmetallnanopartikeln in den Superkägigen. Beim Sondenmolekül TMPP (rechte Spalte) ist neben den bereits beschriebenen Signalen bei $\delta = -10$ ppm und -14 ppm noch ein Signal mit geringer Intensität bei 25 ppm sichtbar. Mit TMPP ist keine Komplexbildung sichtbar. Der Großteil der Edelmetallnanopartikel ist folglich im Superkäfig, welcher für TMPP nicht zugänglich ist.

Die edelmetallbeladenen Na-Y Katalysatoren wurden über Ionen-Austausch hergestellt, beschrieben in Unterkapitel 4.3.1. Gallezot et al.^[151] empfahlen Ionen-Austausch, um Migration und Sintern des Metalles während der Reduktion zu vermeiden. Durch diese Beladungsmethode nehmen die Edelmetalle im idealen Fall exakt definierte *Extra-Gitter*-Kationenpositionen ein. Über Röntgenbeugungsdiffraktometrie lassen sich die Positionen der Kationen ermitteln. Bei Proben mit hoher Metallbeladung kann durch Nutzung der radialen Verteilungsfunktion die Position der Metalle in Bezug auf die Kationen bestimmt werden.

Gallezot et al.^[151] beschrieben die Untersuchung von Pt/Na-Y vor und nach der Reduktion bei erhöhter Temperatur. Durch einen Kalzinierschritt, sowie die Wahl der Kalziniertemperatur zwischen Ionen-Austausch und Reduktion, wird die Position der Kationen sowie deren Reduzierbarkeit beeinflusst.^[15] Nach XRD-Untersuchungen von Gallezot^[150] befinden sich die bei 300 °C reduzierten Pt-Atome in Pt/Na-Y-Zeolithen bevorzugt in Superkäfigen, wie bei SII vor den 6-gliedrigen Ringfenstern. Er beobachtete keine SI, SI' und SII'-Kationen, folglich muss sich Pt(0) in den Superkäfigen befinden.^[15] Vor der Kalzinierung von Pd/Na-Y befinden sich die Edelmetalle hauptsächlich auf der SI'-Position innerhalb der Sodalithkäfige. Die Pd²⁺-Ionen koordinieren an die Sauerstoffatome des 6-gliedrigen Ringes des hexagonalen Prismas. Palladiumatome migrieren leichter aus Sodalithkäfigen als Platinatome.^[15] Nach der Kalzinierung befinden sich die Pd²⁺-Ionen in den Superkäfigen und den Sodalithkäfigen (SI'). Durch die Reduktion migriert ein Großteil des Pd(0) in die Superkäfige. Nach Gallezot et al.^[15] befinden sich die Rhodium-Cluster vor allem in den Superkäfigen. Gallezot^[15] beschrieb die Lokalisierung von Ru-Atomen an SII'-Positionen vor dem 6-gliedrigen Ring im Sodalithkäfig, diese ist in Abbildung 6.14 eingezeichnet.^[152] Tabelle 6.4 zeigt die quantitative Auswertung der Spektren in Abbildung 6.20 und 6.21 zusammengefasst.

Die Ergebnisse in Tabelle 6.4 sind bei beiden Zeolithen sehr ähnlich. Die P/NM Verhältnisse des komplexierten Triphenylphosphanes sind geringer als 1, dies ist deutlich weniger als bei den auf Silica A200[®] und SBA-15 gebildeten Komplexen, bei welchen diese Werte etwa 2 bis 3 betragen. Bei den Zeolithen ist analog zu den meso- bzw. unporösen Materialien ein Trend zwischen den einzelnen Edelmetallen sichtbar. So sind bei

Tabelle 6.4: Edelmetallbeladungen, Menge von komplexierten ³¹P-Atomen in TPP und TMPP und dem Verhältnis von komplexiertem TPP/NM und TMPP/NM auf DeA-Y und Na-Y-Zeolithen.

Katalysator	NM-Beladung / mmol g ⁻¹	komp. TPP / mmol g ⁻¹	TPP/NM	komp. TMPP / mmol g ⁻¹	TMPP/NM
1.7Pt/DeA-Y	0.087	0.044	0.5	0.010	0.1
0.9Rh/DeA-Y	0.087	0.004	0.1	0	0
1.0Pd/DeA-Y	0.094	0.034	0.4	0	0
0.9Ru/DeA-Y	0.089	0.027	0.3	0	0
1.9Pt/Na-Y	0.097	0.135	1.4	0	0
0.8Rh/Na-Y	0.078	0.014	0.2	0	0
0.9Pd/Na-Y	0.085	0.039	0.6	0	0
0.8Ru/Na-Y	0.079	0.017	0.2	0	0

Pt und Pd die Stöchiometrien etwas höher als bei Rh und Ru, was sich ebenfalls über die Dispersionswerte erklären lässt. Mit TMPP ist auf keinem Zeolith Komplexbildung möglich.

Diese Annahme stimmt mit den experimentellen Werten in Tabelle 6.4 überein. Die mit Pd-beladenen Katalysatoren haben niedrigere Stöchiometrien als die Pt-Katalysatoren, da Pd in Superkäfig und Sodalithkäfig aufgeteilt und Pt nur im Superkäfig ist. Die Position der Ru-Atome in den Sodalithkäfigen erklärt das niedrige P/Ru-Verhältnis. Eine Übersicht über mögliche Edelmetallpositionen in DeA-Y und Na-Y sowie deren Zugänglichkeit für TPP und TMPP ist in Tab. 6.5 zusammengefasst.

Weiterhin sind neben den Signalen bei $\delta = 33$ ppm und 35 ppm, welche die Komplexe auf der externen Oberfläche repräsentieren, Signale bei 19-27 ppm sichtbar, diese gehören zu den zersetzten sowie oxidierten Sondenmolekülen TPP und TMPP, gezeigt in Abbildung 6.23.

Tabelle 6.5: Mögliche Edelmetallpositionen in Na-Y und DeA-Y-Zeolithen und die Signale mit TPP und/oder TMPP.

Position	Edelmetallposition	zugängliches Phosphan	Verschiebung / ppm
	externe Oberfläche	TPP + TMPP	33-35
	sekundäre Mesoporen in DeA-Y	TPP	33
SII	Superkäfige (Pt, Pd, Rh)	TPP	41
SII'	Sodalithkäfige (Pd, Ru)	-	-
SI	Hexagonales Prisma	-	-

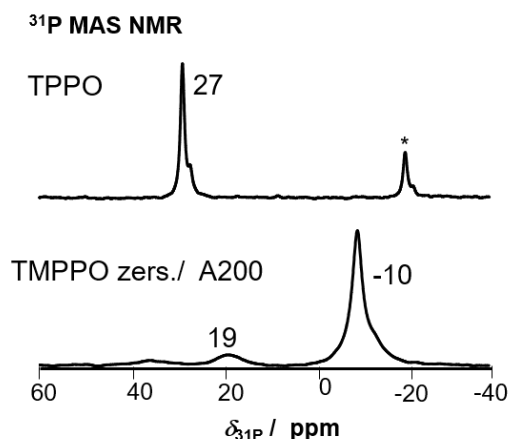


Abbildung 6.23: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von kristallinem TPPO und zersetztem TMPP auf Silica A200[®].

Das TMPPO konnte durch Oxidation von TMPO bei 450 °C an Luft erzeugt werden. Weiterhin wurde das kommerzielle TPPO vermessen. Das zersetzte TPPO hat Signale bei $\delta = 19$ ppm und -10 ppm. Der Literaturwert für TPPO beträgt 23.2 ppm.^[99]

6.6 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung einer Methode zur Untersuchung der räumlichen Lokalisierung von Edelmetallen auf porösen Trägermaterialien. Dabei liegt der Fokus auf der Unterscheidung zwischen Edelmetallen in Mikroporen und auf der externen Oberfläche. Zunächst musste ein geeignetes Sondenmolekül gefunden werden. Hierbei zeigte sich Triphenylphosphan (TPP) als geeignetes Sondenmolekül zur Komplexbildung für Edelmetallnanopartikel. Das etwas größere Trimethoxyphenylphosphan (TMPP) ist ebenfalls zur Komplexbildung geeignet. Die Herstellung von Edelmetall-Phosphan-Komplexen wurde durch mechanisches Vermischen der edelmetallhaltigen Trägermaterialien mit festem TPP in N_2 -Atmosphäre und Erhitzen auf 363 K für 20 Stunden durchgeführt. Im ersten Schritt wurden die Wechselwirkungen mit den porösen Trägern Silica A200, SBA-15, DeA-Y und Na-Y untersucht. Hier traten Signale bei $\delta = -6$ ppm und -9 ppm für physisorbiertes und kristallines TPP auf. Analog dazu sind bei TMPP Signale bei $\delta = -10$ ppm und -14 ppm, welche physisorbiertem und kristallinem TMPP zugeordnet werden können. Die Signalzuordnung auf edelmetallhaltigen Materialien wurde mit charakteristischen spektroskopischen Parametern durchgeführt. Auf der einen

Seite ist die isotrope chemische Verschiebung des gebildeten Komplexes im Bereich von $\Delta\sigma = 26\text{-}34$ ppm. Auf der anderen Seite liegt eine erhöhte Anisotropie der chemischen Verschiebung bei $\Delta\sigma = -80\text{-}-110$ ppm vor, was auf eine Komplexierung hindeutet. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung von TPP ist $\Delta\sigma = -38$ ppm. Zur weiteren Untersuchung der geträgerten Edelmetallkatalysatoren wurden zwei Sondenmoleküle mit verschiedener Größe, TPP und TMPP verwendet. Deren Moleküldurchmesser wurde über DFT-Rechnungen bestimmt und betragen 1.08 nm und 1.30 nm. Die edelmetallhaltigen Träger (NM) A200, SBA-15, DeA-Y und Na-Y wurden mit den gleichen molaren Mengen Sondenmolekül beladen. Der gebildete Komplex wurde quantitativ evaluiert. Beim unporösen Silica A200 und mesoporösem SBA-15 sind die TPP/NM-Verhältnisse geringfügig höher als die TMPP/NM-Verhältnisse. Diese betragen für TPP 1.2-3.4 und für TMPP 0.9-2.8. Bei beiden Sondenmolekülen ist die Komplexierung bei Platin und Ruthenium ausgeprägter, während bei Ruthenium die geringsten Stöchiometrien vorliegen. Y-Zeolithe haben Superkäfige, welche für TPP zugänglich sind, für TMPP nicht. Dies zeigt sich an Signalen, welche Interaktionen mit Na^+ -Gegenionen und Brønsted-säurezentren repräsentieren. Die Sodalithkäfige und hexagonale Prismen sind für beide Sondenmoleküle nicht zugänglich. Die sekundären Mesoporen des DeA-Y-Zeolithes sind für TPP ebenfalls zugänglich. Zwischen diesen und der externen Oberfläche kann nicht weiter unterschieden werden, da beide ein Signal bei $\delta = 33$ ppm aufweisen. Die sekundären Mesoporen sind zu groß, dass sich die Elektronendichte am Phosphor verändert. Da TMPP nahezu keine Komplexe bildet, müssen folglich die Edelmetalle in den sekundären Mesoporen sein. Beim Na-Y-Zeolith sind Signale bei $\delta = 33$ ppm, welche an Edelmetall koordiniertes TPP repräsentieren, sichtbar. Zusätzlich zu DeA-Y ist ein Signal mit höherer Intensität bei $\delta = 41$ ppm sichtbar, welches diese Komplexe in den Superkäfigen zeigt. Die Tieffeldverschiebung indiziert, dass der Phosphorkern in sterisch eingeschränkter Umgebung vorliegt. TMPP liegt nur physisorbiert und kristallin vor. Die Komplexierung ist sichtbar am Signal bei $\delta = 33$ ppm bzw. 35 ppm. Die Phosphor/Edelmetall-Verhältnisse betragen < 1 (TPP) oder sind nahezu 0. Insgesamt sind bei den unporösen bzw. mesoporösen Materialien diese Verhältnisse viel höher als bei den Zeolithen. Daher ist eine Kombination aus TPP und TMPP geeignet, Edelmetalle auf der externen Oberfläche von Y-Zeolithen zu lokalisieren und zu quantifizieren.

Nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten ^{31}P -MAS-NMR-Signale:

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten ^{31}P -MAS-NMR-Signale, deren Spezies, Oxidationsprodukte und der äußeren Konditionen von TPP und TMPP, in ^{31}P -MAS-NMR.

Signal / ppm	Spezies	Struktur	Material
-14	TMPP	kristallin	Y-Zeolithe, A200, SBA-15
-10	TMPP	physisorbiert	Y-Zeolithe, A200, SBA-15
-9	TPP	kristallin	Y-Zeolithe, A200, SBA-15
-6	TPP	physisorbiert	Y-Zeolithe, A200, SBA-15
-3	TPP	physisorbiert (sek. Mesoporen)	DeA-Y
1	TPP	koord. an Na^+ -Kationen	Na-Y
8	TPP	protoniertes TPPH^+	H-Y, Na-Y
19-25	TPP + TMPP	Zersetzungsprodukte z.B. TPPO	DeA-Y, Na-Y
26	$\text{NM}(\text{TPP})_x$	kristallin	
33	$\text{NM}(\text{TPP})_x$	physisorbiert	Y-Zeolithe, A200, SBA-15
35	$\text{NM}(\text{TMPP})_x$	physisorbiert	DeA-Y, A200, SBA-15
41	$\text{NM}(\text{TPP})_x$	physisorbiert (Superkäfig)	Na-Y

7 Entwicklung einer Methode zur Detektion von Edelmetallzentren in Mesoporen sowie auf der externen Oberfläche von mesoporösen Materialien

7.1 Einführung

Für die Entwicklung von Katalysatoren zur Anwendung in der heterogenen Katalyse sind Informationen über die Zugänglichkeit von Edelmetallzentren wichtig. Aber nur wenige Methoden zur Untersuchung sind literaturbekannt. Röntgenadsorptionsspektroskopie sowie Röntgendiffraktion liefern beispielsweise Informationen über den Zustand der Edelmetalle vor und nach der Katalyse. Allerdings werden lange Messzeiten benötigt, und es werden hierbei kaum Informationen über die Zugänglichkeit der Edelmetallatome erhalten. Andere etablierte Methoden wie Elektronentransmissionsmikroskopie (TEM und STEM) liefern dagegen nur zweidimensionale Informationen über das Katalysatorsystem; weiterhin kann dabei nur ein kleiner Teil der Probe betrachtet werden. Im vorherigen Kapitel wurde erfolgreich eine Methode zur Unterscheidung zwischen Edelmetallen in Mikroporen und der externen Oberflächen von Zeolithen vorgestellt. In Kapitel 6 wurden zwei Sondenmoleküle in verschiedener Größe verwendet, wobei die Edelmetalle in Mikroporen nur für eines dieser zugänglich waren.^[129] Dabei wurde ausgenutzt, dass das kleinere Triphenylphosphan (TPP) in die Superkäfige von Y-Zeolithen diffundieren kann, das größere Trimethoxyphenylphosphan (TMPP) nicht. Weiterhin ist eine Methode zur Unterscheidung zwischen Edelmetallzentren in Mesoporen und der externen Oberfläche notwendig. Die in Kapitel 6 entwickelte Methode soll erweitert werden, um die Unterscheidung zwischen Edelmetallpositionen in Mesoporen und auf der externen Oberfläche zu ermöglichen.

Im Folgenden werden drei Methoden vorgestellt, um quantitativ die Lokalisierung der Edelmetalle in Mesoporen von denen auf der externen Oberfläche zu unterscheiden. Dabei werden Arylphosphane in verschiedenen Größen als Sondenmoleküle verwendet. Mesoporen haben nach Definition einen Porendurchmesser von mindestens 2 nm, allerdings ist der Porendurchmesser in vielen Materialien wie in SBA-15 meistens deutlich größer.^[47] Folglich wird ein Phosphan benötigt, welches einen größeren Durchmesser hat, um dessen Zugänglichkeit auszuschließen. Das Phosphan sollte eine Bindung zu den Edelmetallzentren eingehen und luftstabil sein. Ein solches ist kommerziell nicht verfügbar. Zum ersten Mal werden sterisch anspruchsvolle Sondenmoleküle wie Polymere auf Triphenylphosphanbasis verwendet. Weiterhin wird ein großes Arylphosphan, Triphenoxyphenylphosphan (TPPP) synthetisiert und untersucht. Die Komplexe der Arylphosphane werden über ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Als zweite Methode zur Unterscheidung wird der Einfluss von unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Sondenmoleküle, u.a. abhängig von der Größe, untersucht. Eine weitere Methode zur Lokalisierung ist das selektive Blockieren der Mesoporen mit inerten Reagenzien wie dem Polymer Pluronic[®] P123, Tetrathylorthosilikat (TEOS) und Saccharose. Die zur Untersuchung verwendeten Materialien sind mesoporöses SBA-15 und MCM-41 mit Edelmetallnanopartikeln entweder überwiegend extern auf der Oberfläche oder innerhalb der Mesoporen. TEM-EDX dient hierbei als komplementäre Methode zur Überprüfung der Position der Nanopartikel. Eine weitere Methode zur Lokalisierung ist das selektive Blockieren der Mesoporen mit inerten Reagenzien wie dem Polymer Pluronic[®] P123, Tetrathylorthosilikat (TEOS) und Saccharose.

Teile dieses Kapitels wurden in „C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, R. Lawitzki, K. Gugeler, S. Maier, G. Schmitz, J. Kästner, D. P. Estes and M. Dyballa, Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from those on the External Surface, Chemistry - A European Journal 27 (2021) 17012-17023.“ veröffentlicht.

7.2 Allgemeine Charakterisierung der Katalysatoren

7.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Es wurden mehrere mesoporöse Träger verwendet. In Abbildung 7.1 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von mesoporösem MCM-41 dargestellt.

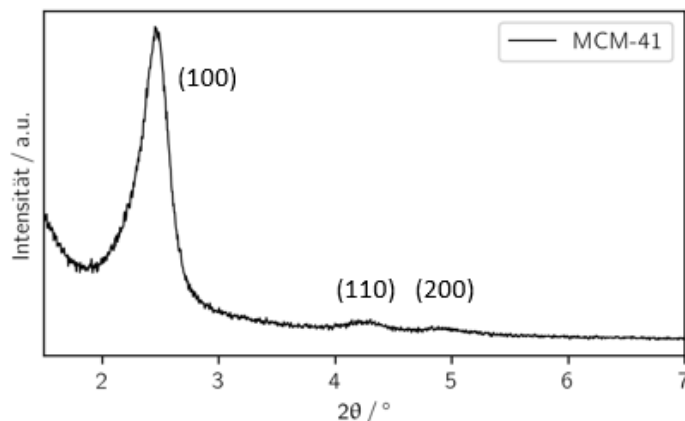


Abbildung 7.1: Röntgenpulverdiffraktogramm (Kleinwinkel) von kalziniertem MCM-41. Die Netzebenenabstände d_{100} , d_{110} und d_{200} sind eingezeichnet.

MCM-41 hat eine Hauptreflexlinie beim Netzebenenabstand d_{100} (2.3°), und zwei schwächere Reflexe bei d_{110} (4.1°) und d_{200} (4.8°). Aufgrund der amorphen Struktur der Porenwände sind bei großen Winkeln keine Reflexe sichtbar. Durch Röntgenpulverdiffraktogramme konnte gezeigt werden, dass die für das Material MCM-41 typischen Beugungsreflexe, die sich zu einer hexagonalen Symmetrie der Porenanordnung zuordnen lassen, vorhanden sind. Die Position der Reflexe stimmt mit Literaturwerten überein.^[47] Hiermit ist die erfolgreiche Synthese von MCM-41 bestätigt.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von SBA-15 ist in Abbildung 6.4 dargestellt und an dieser Stelle auch diskutiert. Nachfolgend ist beispielhaft für edelmetallbeladene poröse Materialien das Weitwinkelröntgendiffraktogramm von Pt/MCM-41 in Abbildung 7.4 gezeigt.

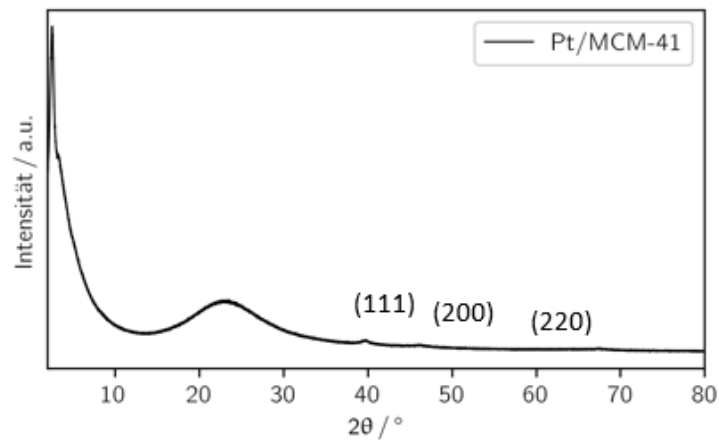


Abbildung 7.2: Röntgenpulverdiffraktogramm (Weitwinkel) von Pt/MCM-41 im Bereich von $2\theta = 2.0^\circ$ bis $2\theta = 80^\circ$. Die Probe wurde vor der XRD-Messung in H_2 reduziert.

Im Bereich $2\theta = 20 - 30^\circ$ ist ein sehr breites Signal zu sehen. Wang et al.^[134] ordneten diesem amorphem Silika in Porenwänden von SBA-15 zu, angegeben mit $2\theta = 22.47^\circ$. Drei weitere Reflexe sind bei d_{111} (39.7°), d_{200} (46.1°) und d_{220} (67.5°) zu sehen. Nach Huy et al.^[157] handelt es sich hierbei um Platin in kristalliner Form eines kubisch flächenzentrierten Kristallgitters. Diese fanden ebenfalls diese drei Reflexe d_{111} , (d_{200}) und d_{220} , bei auf Kohlenstoff geträgerten Platinnanopartikeln.

7.2.2 N_2 -Physisorption und ICP-OES

Durch die Messung von N_2 -Physisorption an der Oberfläche der Trägermaterialien konnten deren BET-Oberflächen, das Porenvolumen und die durchschnittlichen Porendurchmesser der Materialien ermittelt werden. Die berechneten BET-Oberflächen sind in Tabelle 7.1 in Spalte 3 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Physikochemische Eigenschaften der Träger Silica A200[®], mesoporösem MCM-41 und SBA-15 sowie von amorphem Alumosilikat (ASA). Gegeben sind die BET-Oberfläche S_{Ges} , der Porendurchmesser d_{Pore} , das Mikroporenvolumen V_{Mikro} und das Mesoporenvolumen V_{Meso} .

Material	$S_{\text{Ges}}^{\text{a}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore}}^{\text{b}} / \text{nm}$	$V_{\text{Mikro}}^{\text{d}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{Meso}}^{\text{d}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
Silica A200 [®]	180	4.5	-	0.60
MCM-41	860	3.0	0.17	0.40
SBA-15	730	6.5	0.08	0.79
ASA	350	6 ^c	0.01	n.d. ^e

a: Bestimmt über N₂-Physisorption. b: BJH-Methode aus dem Adsorptionszweig. c: Keine definierten Poren, Durchmesser aus Adsorptionszweig. d: Berechnet durch Subtraktion des Mikroporenvolumens vom Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$. e: keine definierten Poren vorhanden.

A200 hat eine BET-Oberfläche von $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einen Porendurchmesser der sekundären Mesoporen von ca. 4.5 nm. Dies entspricht den Herstellerangaben und ist ausführlich in Kapitel 6.2.2 diskutiert. Bei amorphem Alumosilikat (ASA) beträgt das Silizium-Aluminium-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 3.0. Dies und weitere Daten zu diesem Material sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Im Falle von SBA-15 stimmen die N₂-Physisorptionsdaten mit Literaturwerten überein. Die hier erhaltenen Werte sind $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und 6.5 nm, die Referenz zeigt eine BET-Oberfläche von $650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bis $950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einen Porendurchmesser von 5.0 nm bis 7.0 nm.^[47] Dies wurde ausführlich in Kapitel 6 diskutiert.

Der mittlere Mesoporendurchmesser des synthetisierten MCM-41 ist 3.0 nm und die BET-Oberfläche beträgt $860 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Bei Qu et al.^[138] ist der Mesoporendurchmesser von kalziniertem MCM-41 2.79 nm, und die BET-Oberfläche beträgt $1211 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Von Khodakov et al.^[158] wurde als BET-Oberfläche $873 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und als mittlerer Porendurchmesser ein Wert von 2.5 nm angegeben. Folglich ist die innere Oberfläche von MCM-41 zugänglich, und dieses Material kann für weitere Untersuchungen verwendet werden.

7.2.3 Edelmetallbeladung und Dispersion der Katalysatoren

Mehrere Träger wurden mit Platin beladen. Durch die Elementaranalyse über optischer Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Durchführung in Kapitel 4.7) wurde die Edelmetallbeladung der Katalysatormaterialien bestimmt. Diese sind in Tabelle 7.2 in Spalte 2 und 3 wiedergegeben. Die zugehörigen Dispersionswerte sind in Spalte 4 angegeben. Die Dispersionswerte wurden durch H₂-Chemisorption, beschrieben in Abschnitt 4.7.4, bestimmt.

Tabelle 7.2: Edelmetallgehalt der untersuchten Katalysatoren bestimmt über ICP-OES und Dispersion bestimmt über H₂-Chemisorption.

Material	Pt-Beladung / wt.%	Pt-Beladung / mmol g ⁻¹	Dispersion / %
Pt/A200	1.6	0.083	73
Pt/MCM-41_in	1.0	0.053	62
Pt/MCM-41_out	0.7	0.066	97
Pt/SBA-15_in	0.8	0.042	91
Pt/SBA-15_out	1.3	0.067	85

Alle Materialien haben eine relativ hohe Dispersion (62-97 %) und können für weitere Untersuchungen verwendet werden.

7.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um die Morphologie der Träger zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen angefertigt, zu sehen in Abbildung 7.3.

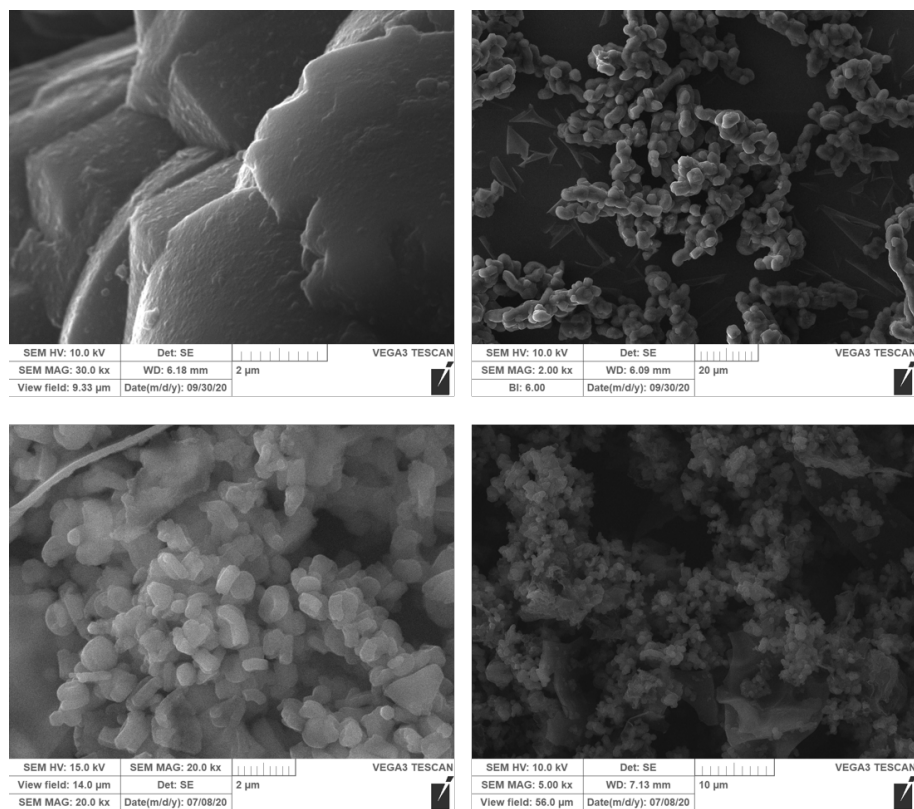


Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen von mesoporösem SBA-15 (oben) und MCM-41 (unten), beide Materialien wurden kalziniert.

Die Aufnahmen zeigen Agglomerate und Aggregate in der Größe von etwa 0.5-2.0 μ m (MCM-41) und 5-20 μ m (SBA-15). Literaturbekannt ist MCM-41 in stäbchenförmiger Morphologie mit etwa 20 μ m Länge.^[138] Dies ist ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Synthese von MCM-41.

Eine weitere Untersuchungsmethode zur Überprüfung der Intaktheit poröser Materialien ist ^{29}Si -hpdec-MAS-NMR-Spektroskopie. Die Spektren von SBA-15 und MCM-41 sind im Anhang in Abbildung A.5. Auch diese sprechen für die erfolgreiche Synthese von MCM-41 und SBA-15.

7.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um Edelmetallpartikel zu untersuchen wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Dies ermöglicht die Bestimmung der Partikelgrößen und deren Lage. TEM-Aufnahmen von 1.6Pt/A200 sind in Abbildung 6.9 in Kapitel 4.7 dargestellt und diskutiert. Es wurden TEM-EDX-Aufnahmen von Pt-haltigem MCM-41 und SBA-15 durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich die Pt-Nanopartikel innerhalb der Poren oder auf der externen Oberfläche befinden. Diese sind in Abbildung 7.4 (MCM-41) und 7.5 (SBA-15) zu sehen.

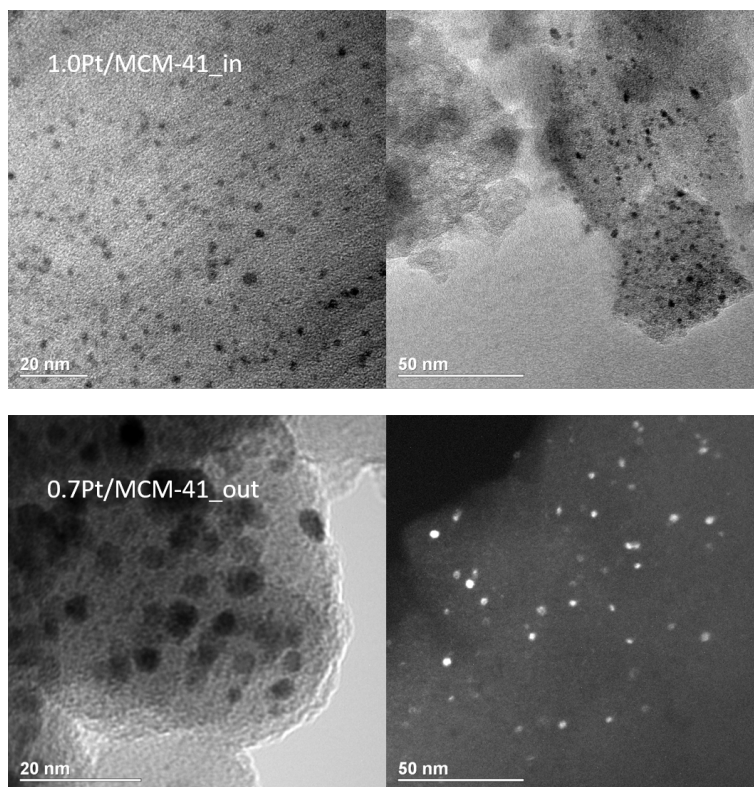


Abbildung 7.4: TEM-Aufnahmen von 1.0Pt/MCM-41_in (oben) und 0.7Pt/MCM-41_out.

Bei 1.0Pt/MCM-41_in ist die abgeschätzte Partikelgröße etwa 2-3 nm. Wie aus der linken Abbildung ersichtlich befinden sich die sphärischen Nanopartikel in den Poren, deren Durchmesser etwa 3 nm beträgt. Dagegen sind die Nanopartikel bei 0.7MCM-41_out etwa 5-12 nm groß und nur auf der äußeren Oberfläche, da während der Edelmetallbeladung des Materials die Poren noch mit Templat verschlossen waren. Dies kann durch Aufnahmen aus verschiedenen Winkeln bestätigt werden. Da die externe Oberfläche relativ klein

ist im Vergleich zur inneren Oberfläche, wird Agglomeration begünstigt. Auch aufgrund der Größe müssen sich diese auf der Oberfläche befinden.

Vergleichbare Untersuchungen wurden am SBA-15 Träger gemacht; die daraus resultierenden TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.5 zu sehen.

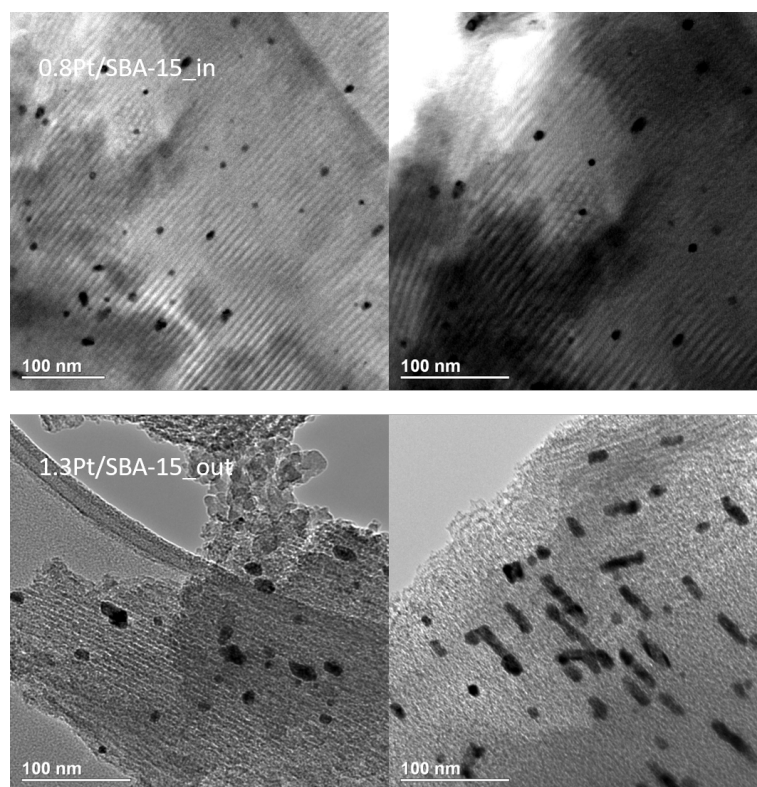


Abbildung 7.5: TEM-Aufnahmen von 0.8Pt/SBA-15_in (oben) und 1.3Pt/SBA-15_out (unten).

Der aus TEM-Aufnahmen abgeschätzte Porendurchmesser bei 0.8Pt/SBA-15_in ist 5-7 nm, folglich können sich größere Nanopartikel in den Poren von SBA-15 befinden. Wie in der unteren Abbildung zu sehen, sind die Nanopartikel auf 1.3Pt/SBA-15_out daher deutlich größer und liegen sichtbar auf der externen Oberfläche. Die stäbchenartigen Nanopartikel sind zum Teil bis 30 nm lang. Folglich befinden sich auf den vier hier beschriebenen Materialien (1.0Pt/MCM-41_in, 0.7MCM-41_out, 0.8Pt/SBA-15_in, 1.3Pt/SBA-15_out) die Nanopartikel überwiegend an der vorhergesehenen Position.

7.3 Verwendung eines großen Sondenmoleküls zur selektiven Detektion von Edelmetallzentren in Mesoporen

7.3.1 Tri(*p*-phenoxyphenyl)phosphan

Analog zu Kapitel 5 und Kapitel 6 wird erneut eine Kombination von Sondenmolekülen unterschiedlicher Größe zur Lokalisierung der Nanopartikel verwendet. Ein Übersichtsschema, das dieses Prinzip erklärt, ist in Abbildung 7.6 gezeigt.

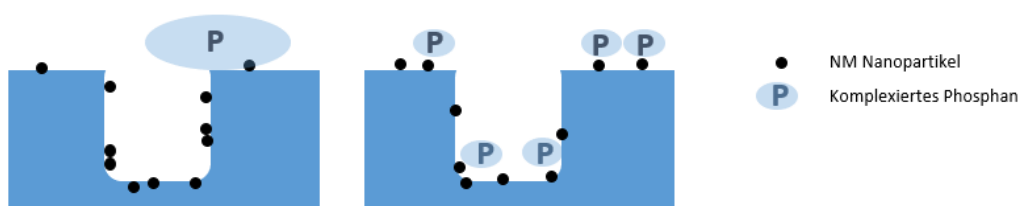


Abbildung 7.6: Zwei Arylphosphane in verschiedener Größe, nur das sterisch weniger anspruchsvolle kann in die Poren diffundieren.

In der obigen Abbildung werden zwei verschieden große Arylphosphane verwendet, wobei das sterisch anspruchsvollere nicht in die Pore diffundieren kann. Phosphane von geringerer Größe, für welche alle Nanopartikel zugänglich sind, sind folglich auch deutlich empfindlicher als sterisch anspruchsvolle Phosphane. Aus der Differenz der komplexierten Phosphane kann abgeschätzt werden, welcher Anteil an Nanopartikeln sich in der Pore befindet.

Bei der Auswahl eines größeren Phosphanes wurde das Arylphosphanmotiv beibehalten, um Bindung zum Edelmetall zu gewährleisten. Lediglich die Methoxygruppe von TMPP wurde durch eine Phenoxygruppe substituiert. Triphenoxyphenylphosphan (TPPP) wurde synthetisiert wie beschrieben in Abschnitt 4.4. Abbildung 7.7 zeigt ein ^{31}P -NMR-Spektrum sowie ein ^1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 .

Im Flüssig-NMR-Spektrum (^{31}P) ist nur ein Signal bei $\delta = -9$ ppm zu sehen. Damit können Neben- oder Abbauprodukte ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde der Schmelzpunkt experimentell bestimmt, dieser liegt bei etwa 103°C . Davies et al.^[114] gaben 111°C an. Es zeigt sich beim Schmelzpunkt eine geringe Diskrepanz zum Literaturwert, die sich auf Ethanol-Rückstände der Synthese zurückführen lässt. Dies lässt

sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum entnehmen. Die Referenzwerte der Ethanol-Signale sind $\delta = 1.24$ ppm, 2.56 ppm und 3.71 ppm.^[130] Das Signal bei $\delta = 7$ ppm lässt sich den aromatischen Protonen des TPPP zuordnen.

Zunächst sollen die Beladungsbedingungen optimiert werden, d.h. die ideale Temperatur für die thermische Behandlung bestimmt werden. Abbildung 7.8 zeigt eine Darstellung von kristallinem TPPP bei thermischer Behandlung zwischen Raumtemperatur und 393 K. Dabei ist sicherzustellen, dass TPPP die Behandlung ohne Zerfall übersteht.

Bei Raumtemperatur (RT) sind fünf deutliche Signale bei $\delta = 35$, 24 und 8 ppm sowie -9 und -19 ppm zu sehen. Im Flüssig-NMR-Spektrum (Abbildung 7.7) ist lediglich das Signal bei $\delta = -9$ ppm zu sehen. Die Signale bei $\delta = 35$, 24 , -9 und -19 ppm repräsen-

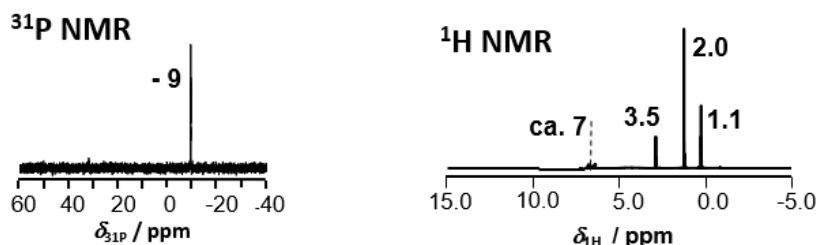


Abbildung 7.7: ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren von TPPP in Aceton- d_6 .

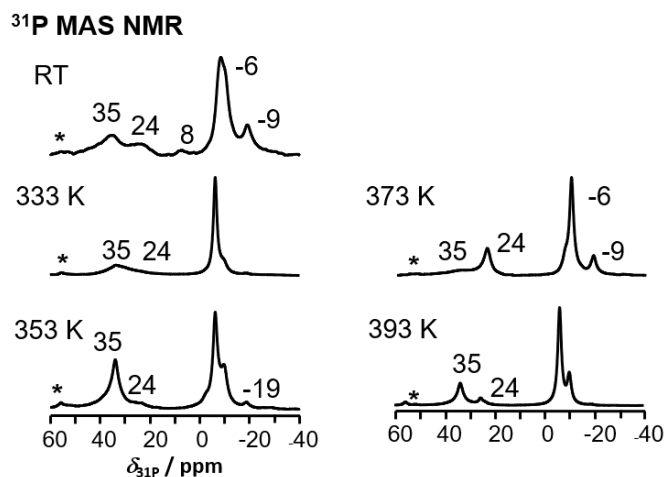


Abbildung 7.8: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von TPPP bei verschiedenen Temperaturen. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.

tieren demnach kristallines TPPP, bzw. Festkörper-Wechselwirkungen. Im Festkörper werden Wechselwirkungen von mehreren TPPP untereinander sichtbar. Beim Erhitzen auf 333 K verschwindet zunächst das Signal bei $\delta = 8$ ppm. Die Intensität des Signales bei $\delta = 24$ ppm nimmt mit Temperaturzunahme zu. Bei weiterer Temperaturerhöhung ändern sich die einzelnen Intensitäten nicht mehr. Die weiteren Untersuchungen wurden bei 333 K durchgeführt, da hier die wenigsten Signale für kristallines TPPP gefunden wurden.

In Abbildung 7.9 ist TPPP in reinem Zustand (oben) sowie adsorbiert auf einzelnen porösen Materialien dargestellt. Die Beladung wurde bei 333 K durchgeführt.

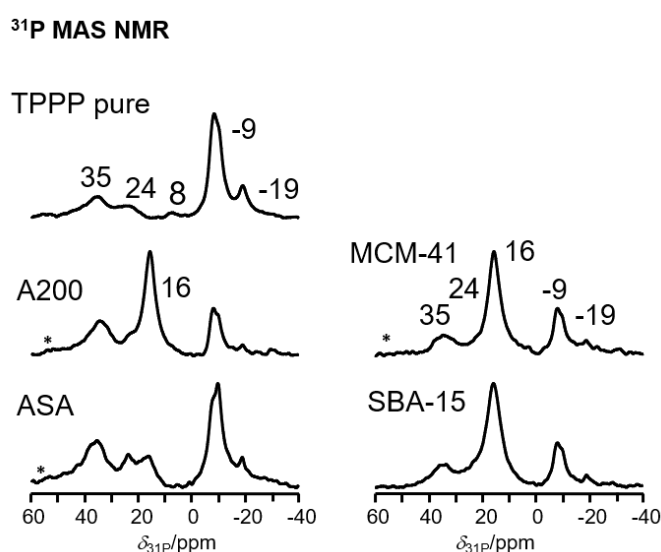


Abbildung 7.9: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von TPPP im kristallinen Zustand (pure) auf den porösen Trägern A200, ASA, MCM-41 und SBA-15. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.

Das kristalline TPPP (TPPP pure) hat wieder Signale bei $\delta = 35$, 24 und 8 ppm sowie bei -9 und -19 ppm. Bei Physisorption auf A200, ASA, MCM-41 sowie SBA-15 ist bei $\delta = 16$ ppm ein zusätzliches Signal zu sehen. Dieses lässt sich durch Wechselwirkungen zwischen dem physisorbierten TPPP und der Oberfläche erklären. Die Beladung mit amorphem Aluminosilikat (ASA) wurde durchgeführt um zu überprüfen, ob dieses TPPP protonieren kann. Es lässt sich aber kein zusätzliches Signal von protoniertem TPPP erkennen. Die Protonierung kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

Nach Identifizierung der Signale der Wechselwirkungen auf porösen Materialien sowie

den Eigenschaften von TPPP bei Temperaturerhöhung wird in einem zweiten Schritt die optimale Beladungstemperatur zur Komplexierung untersucht. Hierfür wurden Experimente bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 120 °C (393 K) durchgeführt. Die Bindungseigenschaften von TPPP zu Edelmetallen wurden mit Platin untersucht, da Platin im Vergleich zu anderen Edelmetallen jeweils die höchste Stöchiometrie bei Komplexbildung gezeigt hat, vgl. Tabelle 6.3. Sollte Platin nicht binden, ist davon auszugehen, dass TPPP an weiteren Edelmetallen ebenfalls nicht koordiniert. Die folgende Abbildung zeigt die Komplexierung von 1.6Pt/A200 mit TPPP bei verschiedenen Temperaturen:

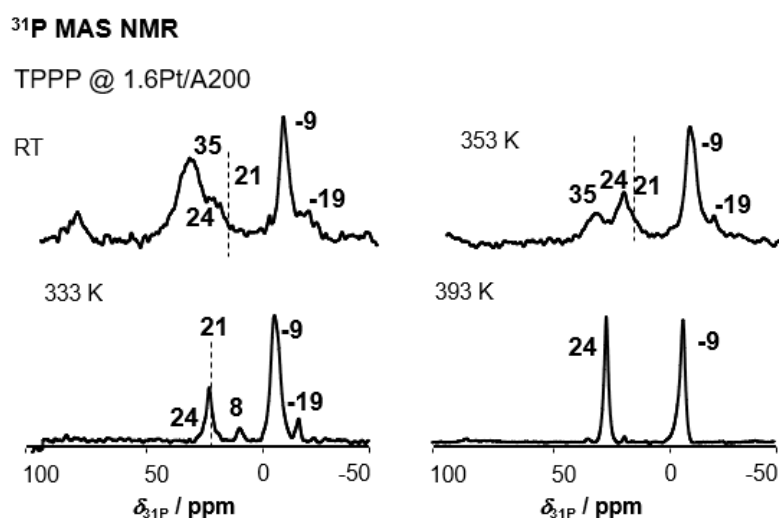


Abbildung 7.10: ³¹P-MAS-NMR-Spektren von TPPP auf 1.6Pt/A200 bei verschiedenen Temperaturen. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.

Werden die Signale mit denen in Abbildung 7.9 verglichen, so ist bei 333 K und 353 K ein zusätzliches Signal bei $\delta = 21$ ppm zu sehen. Dieses Signal trat bei allen untersuchten Pt-haltigen Proben auf. Es war nicht auffindbar in Pt-Abwesenheit und wird daher einem Pt-TPPP Komplex zugeordnet. Durch Erhöhung der Behandlungstemperatur kommt es zur Verstärkung des Signales bei $\delta = 24$ ppm, welches kristallinem TPPP entspricht. Folglich wird eine Behandlungstemperatur von 333 K empfohlen, damit sich das Signal bei $\delta = 24$ ppm so wenig wie möglich mit dem Signal des Komplexes bei 21 ppm überlagert. In Abbildung 7.11 sind die einzelnen Signale der Komplexierung mit 1.6Pt/A200 bei 333 K aufgelöst dargestellt.

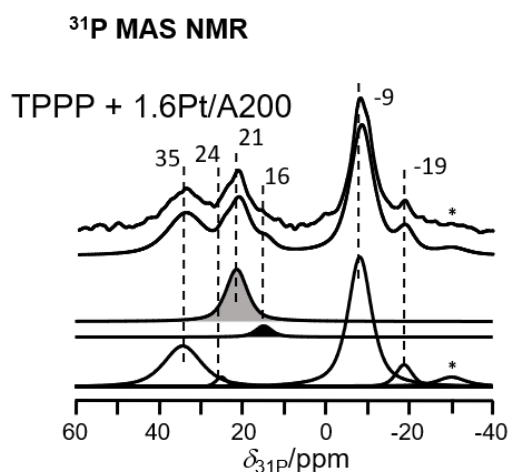


Abbildung 7.11: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TPPP auf 1.6Pt/A200. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.

Die bereits erwähnten Signale $\delta = 8, 16, 24, 35$ sowie -9 und -19 ppm, welche sich physisorbiertem TPPP zuordnen lassen, sind deutlich zu erkennen. Weiterhin ist ein zusätzliches Signal (grau) bei $\delta = 21$ ppm vorhanden, dass nur auf mit Platin beladenen porösen Materialien auftritt.

Die Größe des TPPP wurde von M.Sc. Katrin Gugeler analog zur Größe von TMPP und TPP berechnet, vgl. Unterkapitel 6.3.2. Der Moleküldurchmesser beträgt 1.54 nm. Die Strukturformel und die DFT-optimierte Struktur sind in Abbildung 7.12 (rechts) abgebildet.

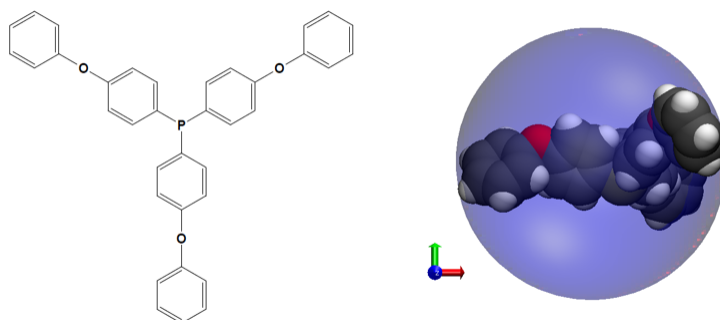


Abbildung 7.12: Strukturformel von Triphenoxyphenylphosphan (links). Der Durchmesser der blauen Kugel (rechts) entspricht dem minimalen Durchmesser der Pore, in welche das Phosphan diffundieren kann.

Das Phosphan-Edelmetall-Verhältnis liefert Informationen über die Zugänglichkeit der einzelnen Nanopartikel. Nachfolgend sollen die Phosphan-Edelmetall-Verhältnisse P/NM in Abhängigkeit der Größe des Arylphosphanes genauer angeschaut werden. Die Spektren von TPP und TMPP auf 1.6Pt/A200 sind zur besseren Übersicht in Abbildung 7.13 zu sehen.

Für beide Phosphane, TPP und TMPP, liegt ein deutliches Signal für den gebildeten Komplex bei $\delta = 36$ ppm bzw. 35 ppm vor. Die Signale des physisorbierten und kristallinen Phosphanes sind zu sehen, dies ist bei TPP $\delta = -6$ ppm und -9 ppm und bei TMPP -10 ppm bzw. -14 ppm. Zur besseren Übersicht sind in nachfolgender Tabelle die berechneten Moleküldurchmesser in Spalte 2 und das Phosphan/NM-Verhältnis in Spalte 4 aufgelistet.

Mit Zunahme des berechneten Durchmessers des Phosphanes nimmt das Phosphan-

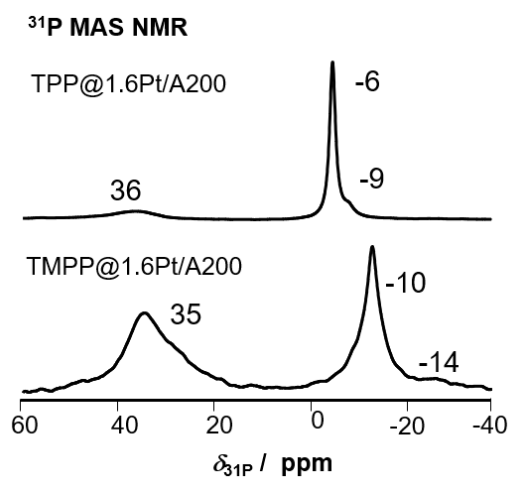


Abbildung 7.13: ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von TPP und TMPP auf 1.6Pt/A200.

Tabelle 7.3: Berechneter Durchmesser von TPP, TMPP und TPPP, sowie die Stoffmengen- dichte an komplexiertem Arylphosphan und das Phosphan/Edelmetall- Verhältnis P/NM. Die Stoffmengen- dichte von 1.6Pt/A200 beträgt 0.083 mmol g⁻¹.

Phosphan	Durchmesser / nm	kompl. Phosphan / mmol g ⁻¹	P/NM
TPP	1.08	0.161	2.0
TMPP	1.30	0.134	1.7
TPPP	1.54	0.017	0.2

Edelmetall-Verhältnis ab. TMPP hat mit 1.7 ein etwas niedrigeres Phosphan/NM-Verhältnis als TPP mit 2.0. Dies lässt sich über den Größenunterschied erklären, da die Elektronendichte am Phosphor etwa gleich ist. Die geringste Komplexierung ist bei TPPP zu beobachten. Durch die Substitution der Methoxygruppe durch eine Phenoxygruppe ist dieses Phosphan deutlich sperriger, was das niedrigere Verhältnis von nur 0.2 erklärt. Durch das um den Faktor 10 niedrigere Verhältnis von TPPP wird eine quantitative Auswertung relativ ungenau. Folglich können über die Verwendung von TPPP als Sondenmolekül qualitative Aussagen über die Position der Edelmetalle getroffen werden, für quantitative Ergebnisse ist es hingegen nicht geeignet.

7.3.2 Triphenylphosphanbasiertes Polymer

Zur Untersuchung der Zugänglichkeit von Edelmetallzentren in Mesoporen wird ein Sondenmolekül benötigt, welches größer als der Porendurchmesser ist. Jayakumar et al.^[159] berichteten, dass ein Polystyrol-*co*-Polyvinylphosphan-Blockcopolymer zur Stabilisierung von Pd- und Rh-Nanopartikeln verwendet werden kann. Das phosphanbasierte Polymer hat gegenüber anderen Sondenmolekülen den Vorteil, dass es fest und sperriger ist und nach der Charakterisierung der Edelmetallzentren relativ leicht entfernt werden kann. Deshalb wurden die in Abbildung 7.14 dargestellten Polymere von M.Sc. Lukas Stein (Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart) synthetisiert. Es wurden zwei verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften gewählt. Das Homopolymer besitzt eine hohe Anzahl an Triphenylphosphangruppen, welche an die Nanopartikel koordinieren können. Beim Copolymer wurden zusätzlich den Polyvinylphosphaneinheiten Styroleinheiten eingebaut, da damit die Flexibilität des Phosphanes gesteigert werden kann.

Das Homopolymer Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) in Abbildung 7.14 wurde über anionische Polymerisation hergestellt.^[160] Der Ansatz der Synthese und die ausführliche Charakterisierung sind im Anhang in Kapitel A.3 zu finden. Ausgehend vom Vinyl-Monomer 4-Styroidiphenylphosphan und *sec*-BuLi als Initiator wurde die Synthese bei -80°C in THF durchgeführt. Das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}_n = 4 \text{ kg/mol}$ des Homopolymeres PTPP wurde über $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hierfür sind im Anhang in Abschnitt A.3 abgebildet. Das Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan-Blockcopolymer (PS-*co*-PTPP) wurde ebenfalls von M.Sc. Lukas Stein synthetisiert. Dies wurde radikalisch mit AIBN als Radikalstarter und den Monomeren 4-Styroidiphenylphosphan und Styrol (PS) in Toluol durchgeführt. Die Charakterisierung ist im Anhang in Kapitel A.3 beschrieben. Beim Copolymer wurde über GPC ein

Molekulargewicht von $\bar{M}_w = 17 \text{ kg/mol}$ bestimmt. Vergleiche mit Literaturwerten von ähnlichen Systemen sind im Anhang in Abschnitt A.3 aufgelistet. Beide Polymere sind folglich intakt und können für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Zur besseren Verteilung des Polymeres wurde eine Flüssigbeladung durchgeführt. Die Polymere wurden in Dichlormethan (DCM) dispergiert, zum Träger zugegeben und vorsichtig verrührt. Das Lösemittel verdampfte in N_2 -Atmosphäre. In den folgenden Abbildungen 7.15 und 7.16 sind ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Polymere dargestellt, jeweils in reinem Zustand, auf Silica A200[®] und auf 1.1Pt/A200.

Das reine Polymer PTPP (oben) hat nur ein Signal bei $\delta = -6 \text{ ppm}$, welches Triphenylphosphangruppen zugeordnet wird.^[161] Das Signal bei $\delta = 26 \text{ ppm}$ wird durch Wechselwirkungen mit dem Träger verursacht, da es auch auf A200 auftritt. Beim Homopolymer gibt es keine Bindung mit den Platinanopartikeln, da bei der Untersuchung mit 1.1Pt/A200 kein weiteres Signal sichtbar ist. Eine mögliche Ursache ist, dass das Polymer zu sperrig ist aufgrund der Sterik der Triphenylphosphangruppen, wodurch die $\text{CH}_2\text{-CH}$ -Bindung schwer drehbar ist. Dies führt dazu, dass der Phosphor für die Komplexbildung schlecht zugänglich ist. Daraufhin wurde das Copolymer in Abbildung 7.16 untersucht.

Das Copolymer zeigt ebenfalls ein Signal bei $\delta = -6 \text{ ppm}$, welches Triphenylphosphangruppen zugeordnet werden kann.^[161,162] Beim Copolymer in Abbildung 7.16 sind nach der Beladung auf A200 und 1.1Pt/A200 zunächst dieselben Signale wie beim Homopolymer zu sehen, das physisorbierte Polymer bei $\delta = 26 \text{ ppm}$. Nach erneutem Erhitzen auf 373 K und Equilibrierung über 4 Wochen erscheint ein weiteres Signal bei $\delta = 34 \text{ ppm}$, welches im Vergleich mit Literaturwerten der Komplexbildung zugeordnet werden

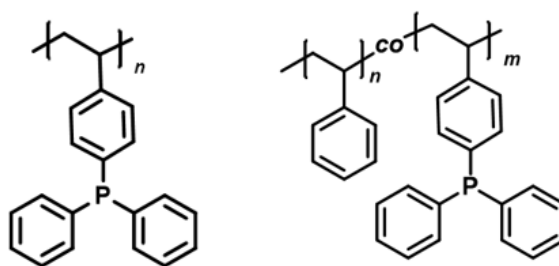


Abbildung 7.14: Strukturformeln der untersuchten Polymere Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) (links) und Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan (PS-*co*-PTPP)(rechts).

kann.^[162] Chernysov et al.^[162] erzielten mit einem Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan-Copolymer eine Komplexierung mit Palladium. Durch nachfolgende Reduktion erhielten sie durch das Polymer stabilisierte Palladiumnanopartikel. Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Copolymeres ist nur ein Signal bei $\delta = -5.5$ ppm vorhanden, welches freien, an das Polymer gebundene Triphenylphosphangruppen zugeordnet wird. Nach der Reaktion mit den Palladiumnanopartikeln konnten zwei Signale bei $\delta = 24.0$ und 33.3 ppm beobach-

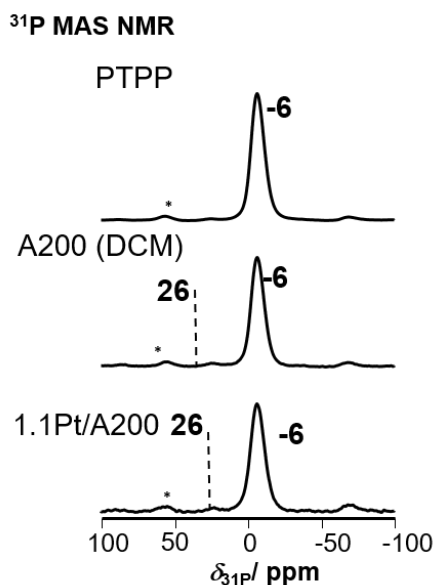


Abbildung 7.15: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) in reinem Zustand, auf Silica A200[®] und auf 1.1Pt/A200.

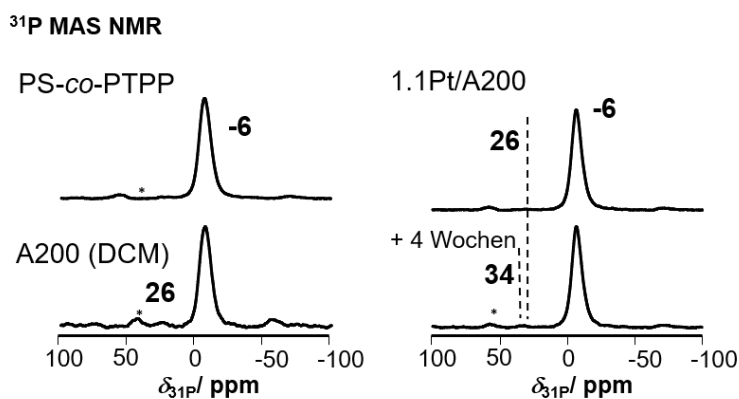


Abbildung 7.16: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren PS-*co*-PTPP in reinem Zustand, auf Silica A200[®] und auf 1.1Pt/A200[®], direkt und nach 4 Wochen.

tet werden. Das Signal bei $\delta = 24.0$ ppm ordneten sie dem *trans*-Isomer, das andere dem *cis*-Isomer zu. Im hier untersuchten System liegt nur eine komplexierte Spezies vor, sichtbar am Signal bei $\delta = 34$ ppm. Diese Literaturreferenz bestätigt die Annahme, dass ein Platin-Polymer-Komplex gebildet wird. Folglich hat das Copolymer Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan das Potential als festes Sondenmolekül zur Lokalisierung von Edelmetallnanopartikeln verwendet zu werden. Allerdings ist die Intensität des Komplexsignals sehr niedrig, da nur exponierte Pt-Zentren auf der externen Oberfläche zugänglich sind.

7.4 Komplexbildung in sterisch eingeschränkter Umgebung

Nanopartikel innerhalb der Poren sind für Sondenmoleküle schwerer zugänglich als Nanopartikel auf der externen Oberfläche. Sollte die Pore den Phosphantransport behindern, müsste eine zeitlich verzögerte Komplexbildung beobachtet werden. Zunächst wurden ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von TMPP auf 0.8Pt/SBA-15_in nach 1 Woche, sowie nach 4 Wochen aufgenommen, um zu prüfen ob Diffusionslimitierung auftritt; dies ist in Abbildung 7.17 dargestellt.

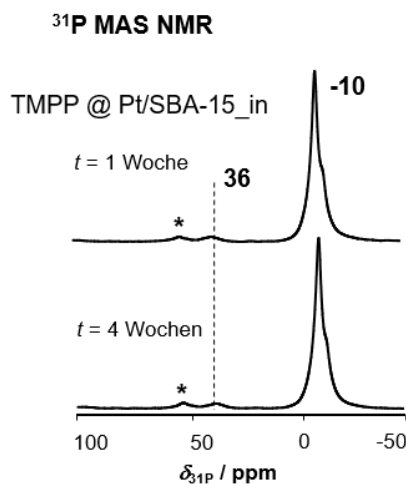


Abbildung 7.17: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TMPP auf 0.8Pt/SBA-15_in nach 1 Woche (oben) und nach 4 Wochen (unten).

In beiden Spektren ist ein deutliches Signal bei $\delta = -10$ ppm zusehen, welches phy-

sisorbiertem TMPP zugeordnet werden kann. Weiterhin ist nach 1 Woche, sowie nach 4 Wochen ein Signal bei $\delta = 36$ ppm vorhanden, welches zu dem gebildeten Komplex gehört. SBA-15 hat relativ große Poren ($d = 6.5$ nm), sodass keine Auswirkungen von sterischen Einschränkungen auftreten. Nach 4 Wochen liegt dieselbe Menge komplexiertes Phosphan vor wie nach 1 Woche. Das berechnete Phosphan-Edelmetall-Verhältnis ist 0.9.

Bei MCM-41 mit einem deutlich geringeren Porendurchmesser ($d = 3$ nm) wird ein ausgeprägterer Unterschied der Signalintensitäten erwartet. Hierfür wird die Komplexbildung von TPP mit 0.7Pt/MCM-41_out und 1.0Pt/MCM-41_in untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 7.18 zu sehen.

Bei 1.0Pt/MCM-41_in (links) ist direkt nach der Beladung ($t = 0$) nur das Signal des physisorbierten Phosphanes sichtbar. Nach 4 Wochen ist bei $\delta = 37$ ppm ein weiteres Signal vorhanden, welches den gebildeten Komplex repräsentiert. Im Unterschied dazu zeigen die Spektren von 0.7Pt/MCM-41_out (rechts) bei Beginn und nach 14 Tagen dieselben Signale bei $\delta = -6$ ppm und 37 ppm. Die folgende Abbildung zeigt die normierten Konzentrationen an komplexiertem Phosphan. Die Auswertung der Spektren und des Signales bei $\delta = 37$ ppm erfolgte wie am Beispiel in Abbildung 6.18 diskutiert.

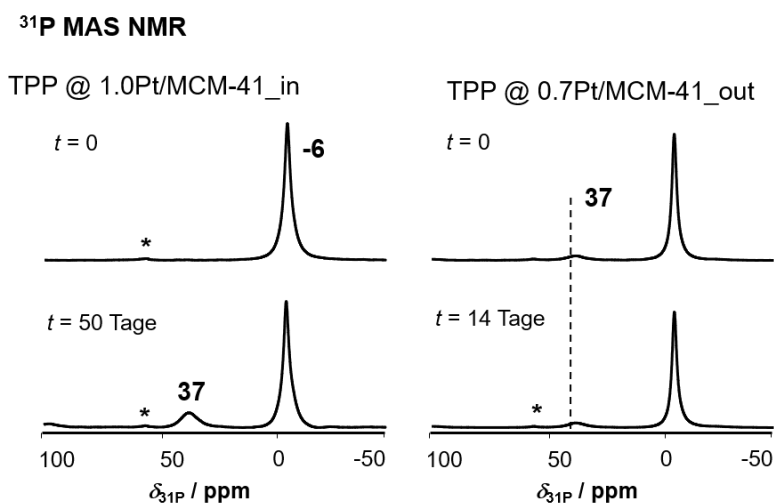


Abbildung 7.18: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von TPP auf 1.0Pt/MCM-41_in (links) direkt bei Reaktionsbeginn und nach 50 Tagen. Die Spektren von 0.7Pt/MCM-41_out (rechts) wurden direkt bei Reaktionsbeginn und nach 4 Wochen, bzw. 14 Tagen gemessen.

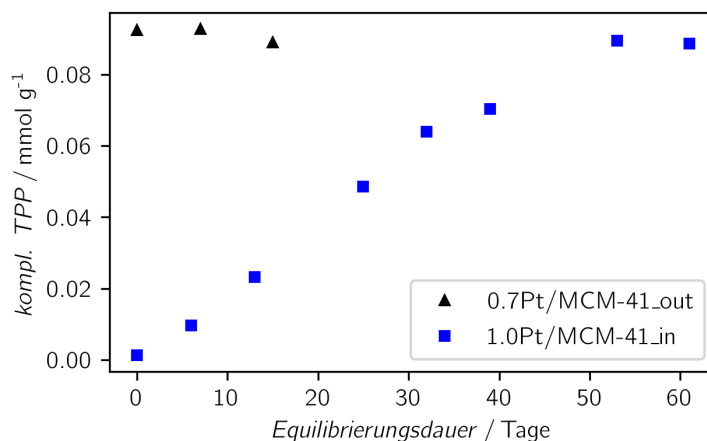


Abbildung 7.19: Zeitabhängiger Verlauf der Komplexbildung von TPP mit 0.7Pt/MCM-41_out (schwarz) und 1.0Pt/MCM-41_in (blau). Da sich die Edelmetallbelastung unterscheidet, wurde normiert.

Die Stoffmenge des komplexierten TPP ist bei 0.7Pt/MCM-41_out zu Beginn etwa gleich hoch wie die anderen beiden bestimmten Werte. Bei 1.0Pt/MCM-41_in kann zu Beginn der Messreihe kein komplexiertes TPP bestimmt werden. Die Werte steigen nahezu linear an, bevor ein Maximum erreicht wird, welches sich bei weiterer Equilibrierungsdauer nicht mehr ändert. Das Phosphan-Edelmetall-Verhältnis beträgt in beiden Fällen 1.8. Hierbei wird dieses entweder zu Beginn der Messreihe (0.7Pt/MCM-41_out) oder nach 50 Tagen (1.0Pt/MCM-41_in) erreicht. Beide Proben wurden in regelmäßigen Abständen mehrfach vermessen. Somit ist diese Methode geeignet zur Quantifizierung von Edelmetallzentren innerhalb der Mesoporen. Allerdings muss der Größenunterschied von Phosphan und Porendurchmesser berücksichtigt werden. In diesem speziellen Fall ist der Porendurchmesser von MCM-41 etwa dreimal so groß wie der berechnete Moleküldurchmesser von TPP.

7.5 Unterscheidung zwischen Edelmetallzentren in Mesoporen und auf der externen Oberfläche über Füllen der Poren

Eine dritte Methodik basiert auf der selektiven Ablagerung von Inertmaterial. Die Mesoporen von SBA-15 und MCM-41 wurden über verschiedene Methoden und Füllmate-

Tabelle 7.4: N₂-Physisorptionsmessungen von SBA-15 und MCM-41, jeweils gefüllt mit Pluronic[®] P123, Saccharose und Tetraethylorthosilikat (TEOS). Gegeben sind die BET-Oberfläche S_{Ges} , der Porendurchmesser d_{Pore} , das Porenvolumen V_{Ges} sowie die Volumina der Mikro- und Mesoporen V_{Mikro} und V_{Meso} .

Material	$S_{\text{Ges}}^{\text{a}}$ / m ² g ⁻¹	$d_{\text{Pore}}^{\text{b}}$ / nm	$V_{\text{Mikro}}^{\text{a}}$ / cm ³ g ⁻¹	$V_{\text{Meso}}^{\text{c}}$ / cm ³ g ⁻¹	$V_{\text{Ges}}^{\text{a}}$ / cm ³ g ⁻¹
MCM-41	860	3.0	0.17	0.40	0.57
SBA-15	730	6.5	0.08	0.79	0.87
MCM-41 + P123	91	3.8	0.00	0.16	0.16
SBA-15 + P123	687	5.7	0.03	0.88	0.91
MCM-41 + Sacch.	6	4.1	0.00	0.06	0.06
SBA-15 + Sacch.	112	3.2	0.00	0.41	0.41
MCM-41 + TEOS/H ₂ O	495	3.6	0.00	0.40	0.40
SBA-15 + TEOS /H ₂ O	660	7.1	0.08	0.66	0.74

a: Bestimmt über N₂-Physisorption. b: Bestimmt über die BJH-Methode aus dem Adsorptionszweig. c: Berechnet durch Subtraktion des Mikroporenvolumens vom Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$.

rialien verschlossen. Das Sondenmolekül kann die Edelmetalle in den Poren nicht mehr erreichen und daher nur Komplexe mit den Edelmetallen auf der externen Oberfläche bilden. Dabei muss ein Füllreagenz gewählt werden, welches sich leicht entfernen lässt, keine Wechselwirkung mit dem Edelmetall und dem Sondenmolekül eingeht und dieses lediglich bedeckt. Die Komplexbildung mit TPP wird im Bereich $\delta = 35 \pm 5$ ppm erwartet, somit dürfen in diesem Bereich keine Signale auftreten um mögliche Komplexbildung auszuschließen. Die porösen Materialien werden mit dem Füllmaterial gefüllt und dann reduziert. Ob die Poren vollständig verschlossen sind, wurde über N₂-Physisorptionsmessungen (Tabelle 7.4) sowie TEM-Aufnahmen (Abbildung 7.20, 7.23 und 7.25) überprüft. Das Füllmaterial darf keinen Einfluss auf die Reduktion haben. Es wurden Pluronic[®] P123 (P123), Saccharose (Sacch.) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) sowie TEOS/H₂O zum Füllen verwendet. Dies ist in Abbildung 4.3 skizziert.

Ob die Poren vollständig gefüllt sind, lässt sich unter anderem über Physisorptionsmessungen nachweisen. Je mehr Füllmaterial sich in den Poren befindet, desto geringer ist die BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen. Eine Übersicht über die Physisorptionsergebnisse der Ausgangsmaterialien MCM-41 und SBA-15 sowie über die mit den verschiedenen Füllmaterialien gefüllten Materialien ist in Tabelle 7.4 dargestellt.

Aus TEM-Aufnahmen lassen sich weitere Informationen über den Zustand der Mesoporen ableiten. Bei den Ausgangsmaterialien, sichtbar in Abbildung 7.4 und 7.5, ist ein deutlicher Kontrast zwischen den Porenwänden und dem ungefüllten Inneren der Poren zu sehen. Bei komplett gefüllten Poren sollten sich in den TEM-Aufnahmen diese kaum mehr unterscheiden lassen. Vor allem bei der mit TEOS gefüllten Probe, da dieses zu SiO_2 zerfällt und die Träger aus SiO_2 aufgebaut sind.

Die Füllung der Poren mit dem Blockcopolymer Pluronic[®] P123 basiert auf einer Veröffentlichung von Webb et al.^[111] Diese füllten die Poren des noch unkalzinierten SBA-15 erneut mit P123 durch Rühren in 30 wt.% P123-Lösung in Ethanol für 24 h. Durch vollständiges Füllen der Poren soll sicher gestellt werden, dass nur die externe Oberfläche mit einem Silylierungsreagenz funktionalisiert wird. Anschließend wurde das Ethanol abfiltriert und die Probe getrocknet. Nachdem diese Reagenz (P123) durch Extraktion entfernt wurde, konnte die innere Oberfläche selektiv funktionalisiert werden. Webb et al. konnten eine deutliche Abnahme der BET-Oberfläche im Vergleich zum unkalzinierten SBA-15 beobachten (von $156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Hier tritt bei MCM-41 eine Abnahme der BET-Oberfläche von $860 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, dies spricht für nahezu vollständig gefüllte Poren. MCM-41 wurde vor Zugabe von P123 kalziniert. Bei SBA-15 hat die mit P123 gefüllte Probe noch eine BET-Oberfläche von $687 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, folglich sind die Poren nur teilweise gefüllt.

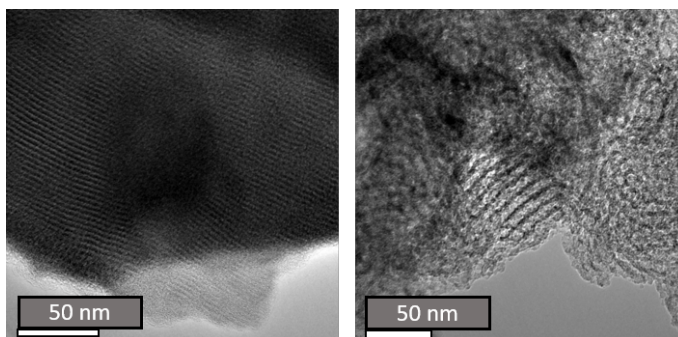


Abbildung 7.20: TEM-Aufnahmen der mit Pluronic[®] P123 gefüllten Poren von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.

Im linken Bild (Abbildung 7.20) bei MCM-41 ist der Kontrast zwischen den Poren und der Oberfläche relativ gering, was darauf schließen lässt, dass die Poren zum Großteil verschlossen sind. Bei SBA-15 ist der Kontrast viel höher. Diese Tendenz stimmt mit den Physisorptionsmessungen überein.

Die porösen Materialien wurden zuerst mit Edelmetallzentren beladen und daraufhin kalziniert sowie reduziert. Alle darauffolgenden Schritte wurden unter inerten Bedingungen durchgeführt. Eine Blindprobe mit A200 (rechts) zeigt, dass die Füllreagenz keine Wechselwirkung mit dem Träger eingeht. Bei 1.6Pt/A200 tritt nur ein Signal bei $\delta = -6$ ppm (physisorbiertes TPP) auf, daher wird angenommen, dass das P123 die Edelmetalle abdeckt. Ebenfalls findet keine Komplexbildung mit 0.7Pt/MCM-41_out (links) statt, d.h. das P123 überlagert die Edelmetallzentren auf der externen Oberfläche komplett. Bei 0.8Pt/SBA-15_in sind zunächst keine zugänglichen Edelmetalle vorhanden. Nach 4 Wochen ist ein schwaches Signal bei $\delta = 33$ ppm zu beobachten, somit scheint das TPP in die Poren diffundiert zu sein. Daraus folgt, dass P123 zur Lokalisierung der Edelmetallzentren nicht geeignet ist, da es zwar die Edelmetallzentren in den Poren abdeckt, aber die Edelmetalle auf der externen Oberfläche ebenfalls. Nach vier Wochen ist zwar Edelmetall zugänglich, es kann aber nicht eindeutig bestimmt werden, ob sich dieses in den Poren befindet.

Der zweite Weg zur vollständigen Füllung der Poren ist eine Polymerisation innerhalb der Poren. Die Polymerisation mit Saccharose wurde nach einer Vorschrift von Ryoo et

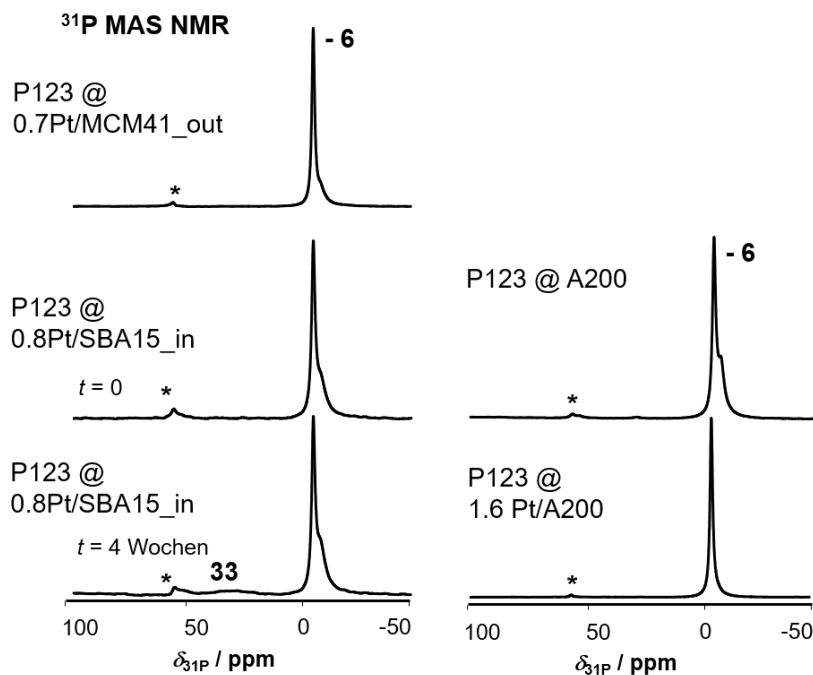


Abbildung 7.21: ³¹P-MAS-NMR-Spektren von TPP auf mit P123 gefüllten 0.7Pt/MCM-41_out, 0.8Pt/SBA-15_in (links) und A200 sowie 1.6Pt/A200 (rechts).

al.^[113] durchgeführt, ausführlich erläutert in Kap. 4.4. Anstatt H_2SO_4 als Initiator, wie von Ryoo vorgeschlagen, wurde Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) verwendet. Schwefelsäure wurde nicht verwendet, da bei der Kalzinierung die Säure zerfällt und Reste wie Schwefel verbleiben, welche mit den Edelmetallen reagieren können. Nach der Polymerisation wurde die Probe in synthetischer Luft kalziniert, sodass Kohleablagerungen verblieben. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 7.22 dargestellt.

Analog zu P123 wurde zuerst eine Blindprobe mit A200 (rechts) durchgeführt. Neben dem Signal bei $\delta = -6$ ppm ist kein Weiteres zu erkennen, somit können Wechselwirkungen zwischen TPP und der Saccharose ausgeschlossen werden. Bei 1.6Pt/A200 (links) tritt ebenfalls kein zusätzliches Signal bei etwa $\delta = 35$ ppm auf, wo ein Komplex erwartet wird. Möglicherweise werden die Nanopartikel durch die Saccharose abgedeckt. Um dies zu überprüfen wurde die Methode modifiziert. Nach Zugabe und Rühren mit Saccharose, und vor Zugabe der Oxalsäure, wurde das poröse Material vorsichtig mit Wasser abgewaschen. Saccharose, welche sich nicht in den Poren befindet, soll entfernt werden, um die Polymerisation nur in den Poren durchzuführen. Dadurch blieben die Edelmetallzentren auf der externen Oberfläche zugänglich, sichtbar am Signal bei $\delta = 38$ ppm. Die Poren sind vollständig gefüllt, dies ergibt sich aus den Physisorptionsdaten und daraus,

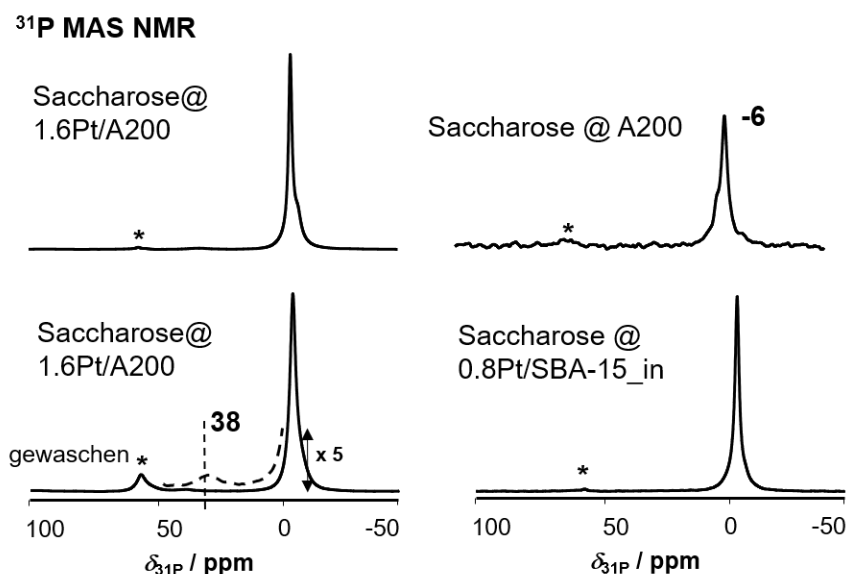


Abbildung 7.22: Polymerisation von Saccharose mit Oxalsäure auf 1.6Pt/A200 (links), Silica A200 und 0.8Pt/SBA-15_in (rechts). Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 10 kHz. Die gestrichelte Linie ist die Vergrößerung des Bereiches um $\delta = 38$ ppm.

dass vor der Equilibrierung kein Edelmetall detektiert wurde (0.8Pt/SBA-15_in). Die BET-Oberfläche bei MCM-41 beträgt nur $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, bei SBA-15 $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

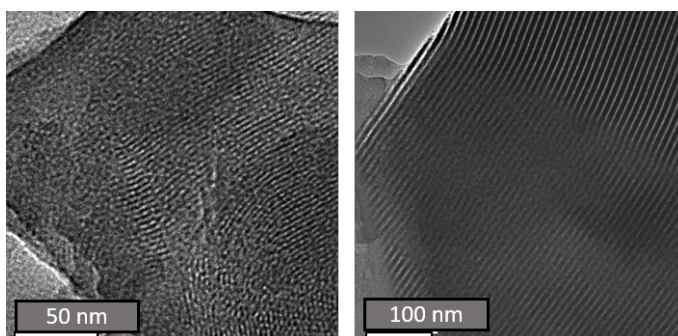


Abbildung 7.23: TEM-Aufnahmen mit Saccharose gefüllten Poren von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.

Allerdings ist der Kontrast in der TEM-Aufnahme in Abbildung 7.23 (links) relativ hoch und bei SBA-15 sind die einzelnen Kanäle noch sichtbar. Dies deutet auf nur teilweise gefüllte Poren hin. Parmentier et al.^[112] verwendeten ebenfalls die Methode von Ryoo et al.^[113] und beobachteten beim Ursprungsmaterial SBA-15 eine BET-Oberfläche von $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, einen Porendurchmesser von 5.5 nm und ein Gesamtporenvolumen von $0.95 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Nach der Behandlung mit Saccharose betrug die BET-Oberfläche bei Parmentier et al. $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, der Porendurchmesser 4.5 nm und das Gesamtporenvolumen $0.20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Das Gesamtporenvolumen ist fast immer geringer, was bedeutet, dass das Füllmaterial in den Poren eingeschlossen ist. Die Polymerisation von Saccharose innerhalb der Poren hat den Vorteil, dass die Poren vollständig gefüllt sind. Allerdings werden die Edelmetallzentren auf der externen Oberfläche ebenfalls von Saccharose überdeckt.

Die Poren von MCM-41 und SBA-15 werden mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) gefüllt, da es weitgehend inert ist und somit keine Wechselwirkungen mit TPP zu erwarten sind. Dies wurde als Porenimprägnierung durchgeführt, sodass das TEOS selektiv abgelagert wird. Es wurde frei von Wasser gearbeitet. Die Spektren sind in Abbildung 7.24 dargestellt.

Zunächst wurde eine Blindprobe mit MCM-41 (Abbildung 7.24 oben) durchgeführt. Im Spektrum ist ein Signal bei $\delta = 38 \text{ ppm}$ vorhanden, nahe am Signal des eigentlichen Komplexes ($35 \pm 5 \text{ ppm}$). Bei 1.0Pt/MCM-41_in tritt ebenfalls das Signal bei $\delta = 38 \text{ ppm}$ auf. Dieses kann nicht quantifiziert werden, da dessen Intensität zu gering ist. Da außerdem ebendieses Signal mit dem Signal des gebildeten Komplexes überlappen würde, ist

diese Methode nicht geeignet. Es bleibt unklar, ob dieses Signal durch Wechselwirkungen von TPP mit TEOS oder den Edelmetallen zustande kommt.

Folglich wurde die Methode abgeändert, d.h. die Poren werden anstatt mit TEOS mit einer Lösung aus TEOS und Wasser imprägniert. Das molare Verhältnis ist so gewählt, dass das TEOS ($\text{Si}(\text{OH})_4$) vollständig hydrolysiert. Durch nachfolgende Temperaturbehandlung wird erwartet, dass es zu SiO_2 zerfällt, welches ebenfalls inert ist. Die dazu vermessenen Spektren sind in Abbildung 7.26 dargestellt.

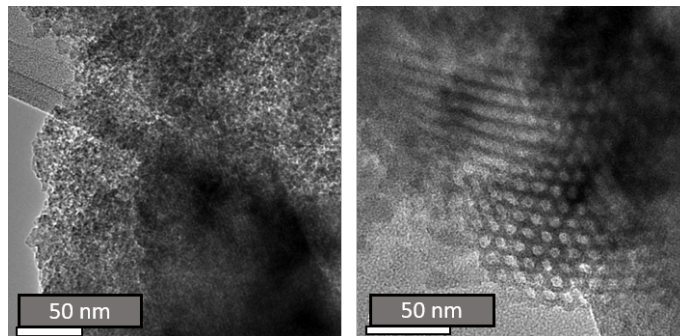


Abbildung 7.25: TEM-Aufnahmen der gefüllten Poren mit TEOS/ H_2O von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.

Bei der Blindprobe mit Silica A200[®] (links) treten keine Wechselwirkungen zwischen TPP und TEOS auf. Es ist lediglich ein Signal von physisorbiertem TPP bei $\delta = -6$ ppm

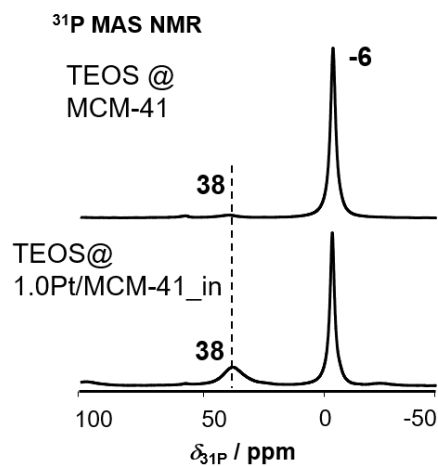


Abbildung 7.24: Imprägnierung der Poren von MCM-41 sowie 1.0Pt/MCM-41_in mit TEOS.

vorhanden. Somit wäre die Methode vielversprechender als die Verwendung von reinem TEOS. Bei 1.6Pt/A200 (links) ist ebenfalls kein Signal zu sehen, und auch keine Wechselwirkungen mit dem Träger. Die Platin-Nanopartikel werden folglich verdeckt. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden analog zu Saccharose die 1.6Pt/A200 Proben nach der Imprägnierung vorsichtig mit Wasser abgewaschen, dann erfolgte die Kalzinierung. Daraufhin ist bei $\delta = 36$ ppm ein schwaches Signal sichtbar. Quantifiziert ergibt sich ein TPP/NM-Verhältnis von 0.5, beim selben Material ohne Imprägnierung beträgt dieses 2.0 (vgl. Tabelle 7.3). Somit sind die Edelmetalle selbst intakt, aber abgedeckt durch TEOS. Bei den mesoporösen Materialien (rechts) wurde eine Porenimprägnierung durchgeführt. Dafür wurde so viel Füllmaterial wie das über Physisorption bestimmte Porenvolumen verwendet. Bei 1.0Pt/MCM-411_in ist neben dem physisorbierten TPP kein Signal vorhanden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nach der Kalzinierung die Edelmetalle innerhalb der Poren selektiv mit SiO_2 überlagert sind. Aus TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.25 ist ersichtlich, dass sich die Nanopartikel weitgehend innerhalb der Poren befinden.

Bei 0.7Pt/MCM-41_out ist nur ein deutliches Signal bei $\delta = 36$ ppm zu sehen, welches quantifiziert werden kann. Dabei resultieren 0.45 mmol g^{-1} und ein TPP/NM-Verhältnis von 1.2. Die nicht-imprägnierte Probe hat ein Verhältnis von 1.8, bzw. 0.68 mmol g^{-1} . Die Differenz (34%), 0.23 mmol g^{-1} ist die Menge an Edelmetallzentren, welche sich innerhalb der Poren befinden. Bei 0.8Pt/SBA-15_in ist kein Signal zu sehen, somit kann davon ausgegangen werden, dass die Poren gefüllt sind. Dies ist aus den TEM-Aufnahmen ebenfalls ersichtlich. Da die Poren mit SiO_2 gefüllt sind, und die mesoporösen Materialien aus SiO_2 -Einheiten bestehen, lässt sich ein Unterschied im TEM nur schwer erkennen. Die relativ hohen BET-Oberflächen (495 und $660 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) weisen darauf hin, dass nur die Porenoberflächen überdeckt wurden. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Orientierung am Porenvolumen. Es wird ausreichend $\text{Si}(\text{EtOH})_4$ und Wasser verwendet, dies benötigt nach Zerfall aber ein deutlich geringeres Volumen.

Röntgendiffraktionsmessungen wurden durchgeführt, um intakte Poren nach dem mehrfachen Imprägnieren und Kalzinieren zu überprüfen. Diese sind in Abbildung 7.27 zu sehen.

7.5 Unterscheidung zwischen Edelmetallzentren in Mesoporen und auf der externen Oberfläche über Füllen der Poren

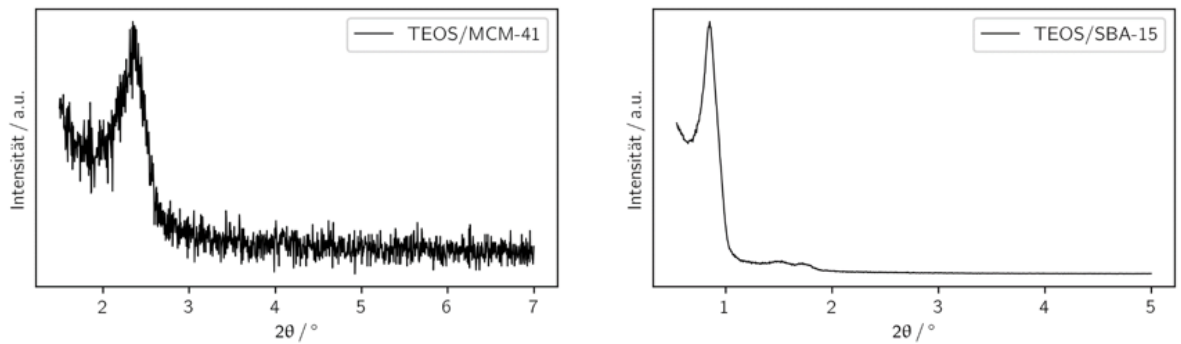


Abbildung 7.27: Röntgenpulverdiffraktogramme von MCM-41 und SBA-15, jeweils dreifach mit TEOS imprägniert und kalziniert. Die Proben wurden bereits vor dem ersten Imprägnierungsschritt kalziniert.

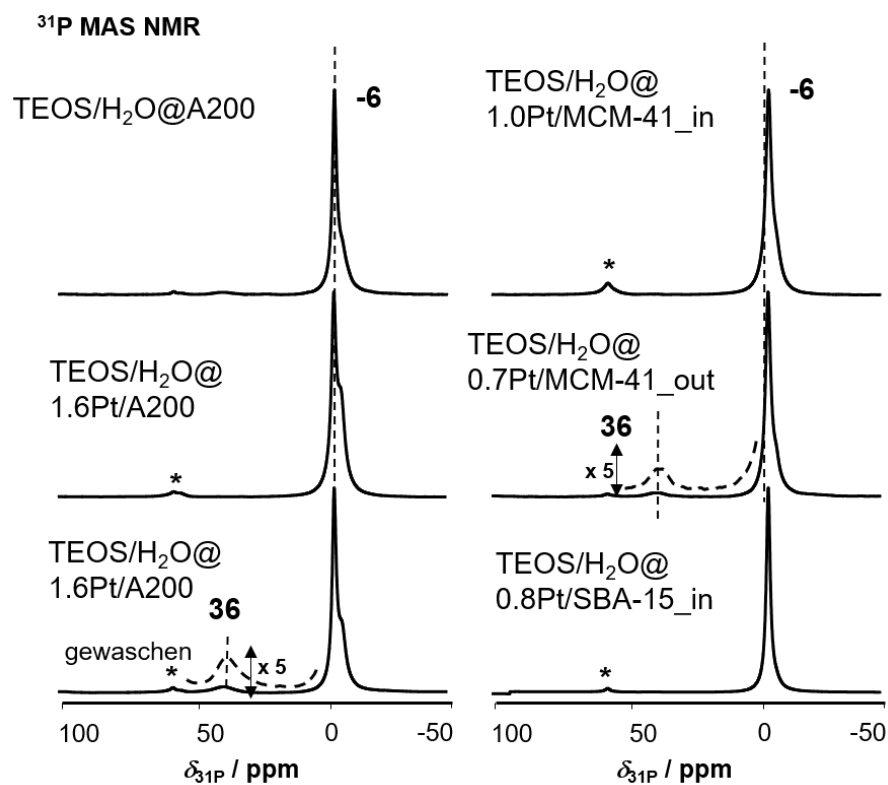


Abbildung 7.26: Porenimprägnierung mit einer Lösung aus TEOS ($\text{Si}(\text{EtOH})_4$) und Wasser. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz. Die gestrichelte Linie ist die Vergrößerung des Bereiches um $\delta = 36$ ppm.

Das Diffraktogramm von SBA-15 ist nach drei Imprägnierungsschritten nahezu unverändert, folglich sind die Poren intakt. MCM-41 zeigt Reflexe mit geringerer Intensität als vor dem Füllen der Poren. Folglich gibt es für MCM-41 daher teils gefüllte und teils intakte Poren. Bei mesoporösen Materialien ist der Unterschied in der Elektronendichte zwischen den Porenwänden und den leeren Poren ursächlich für die Reflexe. Im Falle der mit Templat gefüllten Proben ist der Kontrast geringer und die Reflexe weniger ausgeprägt. Meynen et al.^[47] berichteten, dass die Signale kaum mehr sichtbar sind, selbst wenn das Porensystem noch intakt ist.

Tabelle 7.5 gibt eine Übersicht der beschriebenen Porenfüllmethoden. Dabei sind Informationen zur vollständigen Füllung der Poren, Wechselwirkungen mit TPP und der Abdeckung externer Edelmetalle angegeben.

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Porenfüllmethoden. Die Angaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf MCM-41 und SBA-15.

	Pluronic® P123	Saccharose	TEOS	TEOS/Wasser
Poren vollständig gefüllt	Ja/Nein	Ja	-	Nein
Wechselwirkungen mit TPP	Nein	Nein	Ja	Nein
äuß. Edelmetalle abgedeckt	Ja	Ja	-	Nein

Durch das Füllen der Poren hat sich die BET-Oberfläche bei beiden Materialien verringert, dabei war die Abnahme bei MCM-41 jeweils deutlich größer als bei SBA-15. Bei MCM-41 wurde durch Füllen mit P123 sowie mit Saccharose die BET-Oberfläche stark reduziert auf $91 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und auf $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Das entspricht nahezu komplett geschlossenen Poren. Dennoch müssen die Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden, da die Gefahr besteht, dass die externen Edelmetallnanopartikel ebenfalls überdeckt sind. Lediglich bei TEOS ist mit $495 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ die Imprägnierung in gewissem Maße erfolgreich verlaufen. Bei MCM-41 konnten die Mikroporen komplett verschlossen und das Mesoporenvolumen reduziert werden, der Porendurchmesser wurde geringfügig vergrößert.

Bei SBA-15 hat nur die Polymerisation mit Saccharose die Poren größtenteils verschlossen ($112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Mit TEOS ($660 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und P123 ($687 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) konnten die Poren nicht vollständig verschlossen werden, da die BET-Oberfläche der kalzinierten Probe ohne Füllmaterial nur $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ betrug. Bei SBA-15 ist das Gesamtporenvolumen nur bei der Füllung mit Saccharose gesunken und sonst gleich geblieben. In Abhängigkeit des verwendeten Füllmaterials wurde der Porendurchmesser nach der Imprägnierung größer oder kleiner. Bei allen untersuchten Proben in Abbildung 7.20, 7.22 und 7.26 ist nach mehrfacher Reduktion und Kalzinierung die hexagonale Struktur noch vorhanden. Weiterhin ist die Methode mit TEOS/H₂O am besten zur Unterscheidung zwischen Mesoporen und externer Oberfläche geeignet.

7.6 Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur quantitativen Unterscheidung von Edelmetallzentren auf externer Oberfläche und in Mesoporen von MCM-41 und SBA-15 entwickelt. Dabei wurden drei verschiedene Herangehensweisen zur Lokalisierung von Edelmetallzentren in mesopörischen Materialien verglichen. Die verwendeten Materialien sind SBA-15 und MCM-41 beladen mit Edelmetallnanopartikeln, welche sich entweder außen auf der Oberfläche oder in den Poren befinden. Die Lokalisation der Nanopartikel auf den porösen Materialien wurde mit TEM-EDX Aufnahmen überprüft. Zunächst wurde ein großes Sondenmolekül gesucht, welches reaktiv genug zur Komplexbildung ist, aber gleichzeitig nicht zur Oxidation neigt. Es wurde das Arylphosphan Triphenoxyphenylphosphan (TPPP) synthetisiert. Die Beladungsbedingungen wurden untersucht. Die optimale Behandlungstemperatur wurde auf 333 K festgelegt, um eine Überlappung mit den komplexierten Signal möglichst zu vermeiden. Das Phosphan/Pt-Verhältnis ist beim Übergang von TPP über TMPP auf TPPP von 2.0 auf 0.2 gefallen. Somit wurde mit steigendem sterischen

Anspruch die Sensitivität geringer. Weiterhin wurden Polymere auf Triphenylphosphanbasis synthetisiert. Das Poly(vinyltriphenylphosphan) zeigt keine Bindung auf Nanopartikeln. Das Copolymer Polystyrol-*co*-Poly(vinyltriphenylphosphan) zeigt eine Bindung mit den Nanopartikeln. Aufgrund der Größe des Polymers ist sichergestellt, dass ausschließlich Edelmetallnanopartikel auf der externen Oberfläche detektiert werden. Die zweite Methode ist die Verwendung von Confinement-Effekten. Die Reaktion zwischen den Pt-Nanopartikeln und TPP dauerte in MCM-41_in mehrere Wochen, mit den Nanopartikeln auf der externen Oberfläche hingegen reagierte TPP sofort. Die dritte Methode ist das Füllen der Mesoporen mit darauffolgender Untersuchung der Zugänglichkeit der Nanopartikel innerhalb, sowie außerhalb der Poren. Hierfür wurde das Blockcopolymer P123, Saccharose und TEOS sowie TEOS/Wasser verwendet. Bei P123 und Saccharose werden die externen Edelmetalle ebenfalls abgedeckt. Bei TEOS traten Wechselwirkungen mit TPP auf. Deshalb ist TEOS/Wasser am besten zur Unterscheidung zwischen Mesoporen und externer Oberfläche geeignet. Bei der Imprägnierung mit TEOS/Wasser konnten quantitative Aussagen getroffen werden, so befinden sich 66 % der Edelmetalle auf der externen Oberfläche. Über Röntgendiffraktionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Struktur von SBA-15 und MCM-41 nach mehrfachem Imprägnieren mit TEOS und Kalzinieren erhalten bleibt. Diese Methode kann zur Untersuchung der Zugänglichkeit von Säurezentren oder reaktiver Metalloxide^[140] ausgeweitet werden, wenn zwischen Mesopore und externer Oberfläche unterschieden werden soll. Nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten ³¹P-MAS-NMR-Signale:

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten NMR-Signale im ³¹P-MAS-NMR.

Signal / ppm	Spezies	Bedingung
-19	TPPP	kristallin
-10	TPPP	kristallin
-9	TPP	kristallin
-6	TPP	physisorbiert auf Silica A200®, SBA-15 und MCM-41
8	TPPP	Ww. mit Träger bei Raumtemperatur
16	TPPP	Ww. mit Träger
21	TPPP	NM(TPPP) _x
24	TPPP	kristallin
26	NM(TPP) _x	kristallin
33	NM(TPP) _x	physisorbiert auf der externen Oberfläche
35	TPPP	kristallin

8 Zusammenfassung

In der heterogenen Katalyse finden mit Metallen modifizierte Feststoffe verschiedener Porosität eine breite Anwendung, z.B. als Katalysatoren beim Hydrocracken oder katalytischen Cracken von Erdölfraktionen, der Isomerisierung von Alkanen oder in (De-)Hydrierprozessen.^[2] Zur Optimierung von großtechnisch angewandten heterogenen Katalysatoren ist es elementar, dessen Struktur zu verstehen. Die Reaktionen sollten durch aktive Zentren, welche sich in sterisch eingeschränkter Umgebung befinden und somit der Formselektivität unterliegen, katalysiert werden. Eine einfache Methode zur Unterscheidung der Position und der Zugänglichkeit der aktiven Zentren in porösen Materialien ist nicht literaturbekannt. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine Methode präsentiert, welche dies mit Hilfe phosphanbasierter Sondenmoleküle ermöglicht. Zusätzlich zu Informationen über Position und Zugänglichkeit der aktiven Zentren können diese quantifiziert werden. Ein zur sterischen Unterscheidung geeignetes Sondenmolekül, welches Informationen über die Zugänglichkeit der aktiven Zentren liefert, war ebenfalls nicht literaturbekannt. Der Fokus dieser Arbeit lag in der Lokalisierung von Edelmetallnanopartikeln sowie Brønstedtsäurezentren in porösen Materialien. Die Untersuchungen wurden großteils über MAS-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die mikro- und mesoporösen Materialien wurden selbst synthetisiert und charakterisiert.

Im ersten Kapitel wird eine einfache Methode zur Quantifizierung von Brønstedtsäurezentren in porösen Materialien beschrieben. Es wurde amorpher Alumosilikat (ASA), die Zeolithe H-MCM-22, H-TNU-9, H-ZSM-5 sowie die hierarchischen Zeolithe TNU-9/h und ZSM-5/h untersucht. Hierarchische Zeolithe zeichnen sich aus durch Mikroporen, in welchen die eigentliche Reaktion stattfindet, sowie Mesoporen oder Makroporen welche zum Transport der Edukte und Produkte dienen um Diffusionslimitierungen zu verringern. Über die Sondenmoleküle Triphenylphosphan (TPP) und NH_3 konnte zwischen Brønstedtsäurezentren auf Oberflächen, in sekundären Mesoporen und in Mikroporen unterschieden werden. Dazu wurde das Sondenmolekül Triphenylphosphan in Toluol oder Dichlormethan gelöst und auf dehydratisierten porösen Materialien verteilt. Über ^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Lösemittel kei-

nen Einfluss auf die Koordination des TPP an den Säurezentren hat. Für TPP sind nur die externe Oberfläche und die sekundären Mesoporen erreichbar. Da es für NH_3 nahezu keine sterischen Beschränkungen bezüglich der Porengrößen gibt, kann die über ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie mit NH_3 bestimmte Säurezentrendichte als Gesamtsäurezentrendichte angenommen werden. Die Koordination am BAS wird sichtbar an Signalen von TPPH^+ bei $\delta = 5$ ppm (amorpher Alumosilikat), $\delta = 7$ ppm (hierarchischer ZSM-5 und TNU-9) und $\delta = 8-12$ ppm (H-MCM-22). Beim amorphem Alumosilikat (ASA) sind etwa 12.6 % ($44 \mu\text{mol g}^{-1}$) der Gesamtsäurezentren auch für TPP zugänglich. Bei H-MCM-22 sind 12.4 % ($47 \mu\text{mol g}^{-1}$) aller Säurezentren für TPP zugänglich, diese befinden sich auf der externen Oberfläche sowie am Poreneingang. Aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren kann entnommen werden, dass sich diese bei tetraedrisch und pentaedrisch koordiniertem Aluminium befinden. Bei ASA und bei H-MCM-22 ist die bestimmte Säurezentrendichte unabhängig von der eingesetzten Menge an TPP. Durch die Desilizierung der Zeolithe wurden zusätzliche Brønstedtsäurezentren in den sekundären Mesoporen eingeführt. Bei den hierarchischen Zeolithen TNU-9/h und ZSM-5/h konnte zwischen Säurezentren in Mikroporen und Säurezentren auf der externen Oberfläche und innerhalb der sekundären Mesoporen unterschieden werden. Beim Zeolith H-TNU-9 sind etwa 2 % ($10 \mu\text{mol g}^{-1}$) der Säurezentren auf der externen Oberfläche lokalisiert. H-ZSM-5 hat keine Säurezentren auf der externen Oberfläche. Dadurch ist letzteres für katalytische Anwendungen geeignet, da die Reaktionen nur an Säurezentren ablaufen, welche der Formselektivität unterliegen. Nach der Desilizierung befinden sich bei mesoporösem TNU-9/h 7.1 % der gesamten Säurezentren ($29 \mu\text{mol g}^{-1}$) BAS in sekundären Mesoporen. Weitere $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ sind auf der externen Oberfläche lokalisiert. Bei ZSM-5/h sind 6.0 % ($20 \mu\text{mol g}^{-1}$) der Gesamtmenge der BAS in sekundären Mesoporen.

Das Ziel des zweiten Kapitels war die Entwicklung einer Methode zur Untersuchung der Lokalisierung von Edelmetallen auf porösen Trägermaterialien. Dabei lag der Fokus auf der Unterscheidung zwischen Edelmetallen in Mikroporen von denen auf der externen Oberfläche. Hierbei zeigte sich Triphenylphosphan (TPP) als geeignetes Sondenmolekül zur Komplexbildung mit Edelmetallnanopartikeln. Im ersten Schritt wurden verschiedene Beladungsbedingungen untersucht. Die Synthese der Edelmetall-Phosphan-Komplexe wurde durchgeführt durch mechanisches Vermischen der edelmetallhaltigen Trägermaterialien mit festem TPP in N_2 -Atmosphäre und Erhitzen auf 363 K für 20 Stunden. Die Komplexbildung der Edelmetalle Platin, Rhodium, Palladium und Ruthenium auf den porösen Materialien Silica A200, mesoporösem SBA-15 und mikroporösen DeA-Y- und Na-Y-Zeolithen wurde quantitativ untersucht. Hierfür wurden zwei Sondenmoleküle, Triphenylphosphan (TPP) und Trimethoxyphenylphosphan (TMPP) mit verschiedener

Größe (1.08 nm und 1.30 nm) verwendet. Die Moleküldurchmesser wurden über quantenmechanische Berechnungen bestimmt. Zunächst wurden die Wechselwirkungen der Phosphane mit den porösen Trägermaterialien untersucht um die Signale der gebildeten Komplexe zuordnen zu können. Die Zuordnung der Signale wurde weiterhin mit charakteristischen spektroskopischen Parametern durchgeführt. Auf der einen Seite ist dies die isotrope chemische Verschiebung im Bereich von $\delta = 33\text{-}35$ ppm. Auf der anderen Seite liegt eine erhöhte Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma = -80$ bis -110 ppm vor, was auf eine Komplexierung hindeutet. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung von TPP beträgt nur $\Delta\sigma = -38$ ppm. Somit wurde bestätigt, dass eine Metall-Phosphan-Bindung vorliegt. Der Y-Zeolith besteht aus hexagonalen Prismen, Sodalithkäfigen mit 0.66 nm Durchmesser und Superkäfigen mit dem inneren Durchmesser 1.14 nm. Über ^{31}P -MAS-NMR-Messungen wurde gezeigt, dass die Superkäfige im Y-Zeolith für TPP zugänglich sind, für TMPP aber nicht. Beim Na-Y-Zeolith ist aufgrund der Interaktion von TPP mit den Na^+ -Ionen innerhalb der Superkäfige ein zusätzliches Signal vorhanden. Die Komplexierung von TPP mit Edelmetallen im Superkäfig wird sichtbar an einem Signal bei $\delta = 41$ ppm. Durch die sterischen Einschränkungen kommt es zu Tieffeldverschiebungen des Signales bei $\delta = 35$ ppm. Die Zugänglichkeit der Superkäfige für TPP wurde ebenfalls am H-Y-Zeolith gezeigt. Durch Adsorption an die Säurezentren innerhalb der Superkäfige tritt ein zusätzliches Signal auf. Die Edelmetallatome in den sekundären Mesoporen des DeA-Y-Zeolithes sind ebenfalls nur für TPP zugänglich. Allgemein ist für TPP auf dem Y-Zeolith die Komplexierung deutlich ausgeprägter als bei TMPP. Die Edelmetall/Phosphan-Verhältnisse des größeren Sondenmoleküls sind vernachlässigbar gering. Schließlich sind für TMPP nur die Edelmetalle auf der externen Oberfläche zugänglich. Bei den Edelmetallen auf Silica A200 und SBA-15 werden für beide Sondenmoleküle nahezu die selben Phosphan/Edelmetall-Verhältnisse erhalten. Daher ist eine Kombination aus TPP und TMPP geeignet, um Edelmetalle auf der externen Oberfläche von Y-Zeolithen von denen innerhalb der Superkäfige zu unterscheiden und zu quantifizieren.

Im dritten Teil der Arbeit wurde eine Methode zur quantitativen Unterscheidung von Edelmetallzentren auf externer Oberfläche und in Mesoporen von MCM-41 und SBA-15 entwickelt. Anders als bei mikroporösen Materialien können Sondenmoleküle unterschiedlicher Größe nur eingeschränkt verwendet werden. Schließlich muss der Durchmesser des Phosphanes den Mesoporendurchmesser (> 2 nm) deutlich übersteigen. In diesem Kapitel wurden drei verschiedene Herangehensweisen zur Lokalisierung von Edelmetallzentren in mesoporösen Materialien verglichen. Die verwendeten Materialien sind SBA-15 und MCM-41 beladen mit Edelmetallnanopartikeln, welche sich

entweder auf der externen Oberfläche oder innerhalb der Poren befinden. Die Lokalisierung der Nanopartikel wurde mit TEM-EDX Aufnahmen überprüft. Zunächst wurde ein großes Sondenmolekül gesucht, welches reaktiv genug zur Komplexbildung ist, aber gleichzeitig nicht zur Oxidation neigt. Ein vielversprechendes Molekül, das diese Anforderungen erfüllen könnte ist Triphenoxyphenylphosphan (TPPP), welches eigens für diese Arbeit synthetisiert wurde. Die Beladungsbedingungen wurden untersucht und die optimale Behandlungstemperatur wurde auf 333 K festgelegt, um eine Überschneidung des Signales des kristallinen Moleküls mit dem Signal des Metallkomplexes möglichst zu vermeiden. Das Phosphan/Platin-Verhältnis ist bei Vergrößerung des Durchmessers von TPP (1.08 nm) über TMPP (1.30 nm) auf TPPP (1.54 nm) von 2.0 auf 0.2 gefallen, somit wurde mit steigendem sterischen Anspruch die Sensitivität der Methode geringer. Weiterhin wurden Polymere auf Triphenylphosphanbasis synthetisiert, da aufgrund der Größe des Polymeres sichergestellt ist, dass ausschließlich Edelmetallnanopartikel auf der externen Oberfläche detektiert werden. Das Poly(vinyltriphenylphosphan) zeigt keine Wechselwirkungen mit den Nanopartikeln; wohingegen das Copolymer Polystyrol-*co*-Poly(vinyltriphenylphosphan) an das Edelmetall bindet. Die zweite Methode ist die Untersuchung der Komplexbildung in sterisch eingeschränkter Umgebung. Die Materialien Pt/MCM-41_in (Nanopartikel überwiegend innerhalb der Poren) und Pt/MCM-41_out (Nanopartikel auf der externen Oberfläche) wurden nach Zugabe von TPP auf die gleiche Art thermisch behandelt. Jedoch war bei letzterem eine sofortige Komplexbildung zu beobachten. Bei Pt/MCM-41_in dauerte die Komplexbildung mehrere Wochen, bis letztendlich dasselbe Phosphan/Platin-Verhältnis wie bei Pt/MCM-41_out erreicht wurde. Die dritte Methode ist das Füllen der Mesoporen mit darauffolgender Untersuchung der Zugänglichkeit der Nanopartikel innerhalb, sowie außerhalb der Poren. Hierfür wurde das Blockcopolymer Pluronic[®] P123, Saccharose und Tetraethylorthosilikat (TEOS) sowie TEOS/Wasser verwendet. Über TEM und N₂-Physisorptionsmessungen wurde untersucht ob die Poren verschlossen sind. Die ersten beiden Füllmaterialien sind nur eingeschränkt geeignet, da die Nanopartikel auf der externen Oberfläche von diesen überdeckt werden und somit nicht zugänglich sind. Bei der Verwendung von TEOS wurden Wechselwirkungen mit dem Phosphan beobachtet, somit ist diese Methode ebenfalls nicht geeignet. Bei der Porenimprägnierung mit TEOS/Wasser konnten quantitative Aussagen getroffen werden, so befinden sich 66 % der Edelmetalle auf der externen Oberfläche eines Pt/MCM-41_Katalysators. Über Röntgendiffraktionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Struktur von SBA-15 und MCM-41 nach mehrfachem Imprägnieren mit TEOS/Wasser und kalzinieren erhalten bleibt. Diese Methode kann zur Untersuchung der Zugänglichkeit von Säurezentren oder reaktiver Metalloxide^[140] aus-

geweitet werden. Es stellt die erste bekannte Methode dar, um Zentren in Mesoporen von solchen auf der externen Oberfläche zu unterscheiden.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Darstellung von Al-OH-Si Gruppen, diese Brücken-OH-Gruppe ist ein Brønsted-säurezentrum. Ein zusätzliches Kation M^+ wird benötigt, um die negative Ladung am trivalenten Aluminium auszugleichen. Die Abbildung wurde erstellt in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Hensen et al. ^[23]	15
3.2	$SiO_{4/2}$ sowie $AlO_{4/2}^-$ bilden eine Sodaliteinheit (z.B. im Faujasit) oder eine Pentasiliteinheit. Von links nach rechts sind primäre Baueinheiten (Tetraeder), sekundäre Baueinheiten, zusammengesetzte Baueinheiten und Poren dargestellt. Die abgebildeten Zeolithe sind von oben nach unten ein X- und Y-Zeolith (Faujasit), ZSM-12, ZSM-5/Silicalite-1 und Theta-1/ZSM-22. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung von Weitkamp et al. ^[17] entnommen und modifiziert.	16
3.3	Charakteristische Struktur einer Elementarzelle des Y-Zeolithes (Faujasittyp). Der große Hohlraum (<i>Super Cage</i> , Superkäfig), der Sodalithkäfig (<i>Sodalite Cage</i>), das hexagonale Prisma (<i>Hexagonal Prism</i>) und das 12-Ring-Fenster sind eingezeichnet. Entnommen aus Referenz ^[25]	18
3.4	Kationen-Positionen innerhalb der Käfige des Y-Zeolithes. Im Superkäfig ist SII, im Sodalithkäfig ist SI' und SII' und im hexagonalen Prisma ist SI. Modifiziert nach Ref. ^[27]	19
3.5	Charakteristische Struktur einer Elementarzelle eines H-MCM-22-Zeolithes. ^[26]	19
3.6	Charakteristische Struktur einer Elementarzelle des H-TNU-9-Zeolithes. ^[26]	20
3.7	Charakteristische Struktur mit Projektion entlang der <i>b</i> -Achse (010) sowie die Seitenansicht einer Elementarzelle des H-ZSM-5-Zeolithes. ^[26]	21
3.8	Verschiedene Morphologien von mesoporösen Materialien. A: lamellar, B: hexagonal, C: kubisch. ^[40]	23
3.9	TEM-Aufnahme von MCM-41, zu sehen ist die Honigwabenstruktur sowie ein Querschnitt der hexagonal angeordneten, eindimensionalen Poren. ^[47]	24
3.10	Die positiv geladenen Template interagieren mit einer negativen Siliziumspezies, so kommt es zu Mizellbildung. ^[48]	25
3.11	Übersicht über die Synthese von MCM-41. Die Abbildung wurde von Beck et al. übernommen und modifiziert. ^[49] Bei MCM-41 ist die flüssigkristalline Phase bereits vor Zugabe von TEOS intakt.	25
3.12	Die Siliziumspezies liegt protoniert vor und koordiniert an die Anionen der Säure. Diese wiederum interagieren mit den ebenfalls protonierten strukturdirektierenden Reagenzien. ^[48]	27
3.13	TEM-Aufnahme von SBA-15. Zu sehen ist die Honigwabenstruktur sowie ein Querschnitt der hexagonal angeordneten, zweidimensionalen Poren. ^[43]	28
3.14	Übersicht über die Synthese von SBA-15 und MCM-41. Die Abbildung wurde von Beck et al. ^[49] übernommen und modifiziert. Zur Synthese von SBA-15 (unten) ist die Zugabe von TEOS notwendig, damit es zur Flüssigkristallbildung kommt. Bei MCM-41 ist die flüssigkristalline Phase bereits vor Zugabe von TEOS intakt (oben). ^[18]	28

3.15	Übersicht über drei Gruppen von Si-OH-Gruppen auf Aerosil®200. In der oberen Reihe sind isolierte Si-OH-Gruppen Q ³ , vicinal und verbrückte sowie geminale Q ² und Siloxane Q ⁴ . ^[53,54]	30
3.16	Energieniveaus für Kerne mit Spin $I = 1/2$ (links) und Spin $I = 1$ (rechts), mit und ohne externes Magnetfeld B_0 . Diese Abbildung wurde aus der Dissertation von Utz Obenaus entnommen. ^[66]	35
3.17	Vereinfacht ist die Larmorfrequenz ν_0 die Umlauffrequenz der Magnetisierung M_0 auf einer Kegelfläche, die entlang des magnetischen Feldes B_0 ausgerichtet ist. Im thermischen Gleichgewicht ist der Magnetisierungsvektor M_0 parallel zu B_0 . Diese Abbildung wurde der Dissertation von Utz Obenaus entnommen. ^[65,66]	37
3.18	Schematische Darstellung der Rotation um den magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i> , MAS). Der Winkel θ zwischen der Rotationsachse des Rotors und dem Magnetfeld B_0 ist 54.57° . Die Abbildung wurde modifiziert nach Ref. ^[61]	42
3.19	Linienverbreiterung und Rotationsseitenbänder bei MAS. Die Resonanzfrequenz beim Hauptsignal ν_0 sowie die Rotationsseitenbänder mit den Abständen $\nu_n = \nu_0 \pm n \cdot \nu_{\text{Rot}}$ sind eingezeichnet. Die Abbildung wurde modifiziert und entnommen nach. ^[30]	43
3.20	Eine Pulssequenz von einem Kern I überträgt Polarisation zu Kern S , anschließend kommt es zu Entkopplung dieses Kernes. Der <i>Free induction decay</i> (FID) von Kern S wird aufgenommen. Diese Abbildung wurde modifiziert nach Ref. ^[61]	45
3.21	TMP-Koordinationsmöglichkeiten: TMP koordiniert an ein Metall M (LAS) (links), es interagiert mit dem Proton eines Lewisäurezentrums (Mitte) oder es koordiniert an eine verbrückende Si(OH)-Gruppe, bzw. ein Brønstedsäurezentrum, dabei bildet sich TMPH ⁺ (rechts). Die Abbildung wurde modifiziert nach Peng et al. ^[84]	48
3.22	Konzept zur Bindung von Phosphanen mit einem tetraedrischen Ni(CO) ₃ L-Komplex. Dieser besteht aus dem Edelmetall Ni(0) und 3 CO-Liganden sowie dem PR ₃ -Liganden, abgekürzt mit L . Dargestellt ist die σ -Hinbindung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zum Nickel, sowie die π -Rückbindung des Metalls in das leere σ^* -Orbital des Phosphanes. Diese Abbildung wurde erstellt basierend auf den Veröffentlichungen von Setiawan et al. und Cremer et al. ^[92,93]	50
3.23	Die MPR ₃ -Gruppe zeigt den Tolman'schen Kegelwinkel θ am Metallzentrum M . Dies ist der Winkel eines kleinstmöglichen Kegels, in welchen die MPR ₃ -Gruppe passt, und zur Bewertung der sterischen Eigenschaften eines Phosphanliganden genutzt wird. Die Abbildung wurde erstellt nach Tolman et al. ^[98]	51
4.1	Aufbau, welcher bei der Aktivierung verwendet wurde. Die Trägermaterialien wurden in Glasröhrchen mit einem Silikonring gefüllt und mit Glaswolle abgetrennt. Über einen Hahn kann das Glasröhrchen von der Vakuumapparatur entfernt werden. Die Glasröhrchen wurden von unten in einem Ofen beheizt.	57
4.2	Aufbau der Reduktionsanlage für die Reduktion von Edelmetallen in einem Festbettreaktor. Der Reaktor kann mit N ₂ und H ₂ gespült werden. Verschiedene <i>flow indication controller</i> (FIC), <i>pressure indication controller</i> (PIC) und <i>temperature indication controller</i> (TIC) sind eingezeichnet.	60
4.3	Querschnitt einer Pore gefüllt mit dem Polymer Pluronic P123® oder Saccharose (links) sowie TEOS (rechts). TEOS reagiert mit Wasser zu Silicat.	60
4.4	Die obere Reaktion zeigt die Reaktion von Magnesium und 4-Bromdiphenylether zum Grignard-Reagenz 4-Magnesiumbromdiphenylether. Im nächsten Schritt erfolgt die eigentliche Reaktion, 4-Magnesiumbromdiphenylether reagiert mit PCl ₃ zu Tri(<i>p</i> -phenoxyphenyl)phosphan.	62

5.1	Röntgenpulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials H-TNU-9 (rot), mesoporösem TNU-9/h (schwarz), sowie der Referenz (blau) aus der IZA-Datenbank. ^[26] Bei beiden Materialien wurde das Templat nach der Kalzinierung entfernt.	73
5.2	Röntgenpulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials H-ZSM-5 (rot), mesoporösem ZSM-5/h (schwarz) und der Referenz aus der IZA-Datenbank (blau). ^[26] Bei beiden Materialien wurde das Templat nach der Kalzinierung entfernt.	74
5.3	Röntgenpulverdiffraktogramm von H-MCM-22 (rot), sowie Literaturwerte aus der IZA-Datenbank (blau). ^[26]	74
5.4	REM-Aufnahmen von mikroporösem H-MCM-22.	78
5.5	REM-Aufnahmen von amorphem Alumosilikat (ASA).	79
5.6	REM-Aufnahmen von mikroporösem H-TNU-9 und H-ZSM-5 (links) und mesoporösem TNU-9/h (meso) und ZSM-5/h (meso) auf der rechten Seite.	80
5.7	²⁷ Al-MAS-NMR-Spektrum von H-MCM-22. Der Zeolith lag in hydratisiertem Zustand vor. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beträgt 3.0.	81
5.8	¹ H-MAS-NMR-Spektren von amorphem Alumosilikat (ASA) und den Zeolithen H-MCM-22, H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5 und ZSM-5/h vor (oben) und nach (unten) Reaktion mit NH ₃	82
5.9	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von amorphem Alumosilikat beladen mit Triphenylphosphan. Die verwendeten Beladungsmengen sind a) 1204 $\mu\text{mol g}^{-1}$ und b) 339 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Rotationsseitenbänder sind als Asterisks eingezeichnet.	87
5.10	Die Brønstedtsäurezentrendichte von ASA in Abhängigkeit der verwendeten Stoffmenge von TPP. Die Gesamtmasse einer gemessenen Probe ist um die Masse des TPPs korrigiert.	88
5.11	¹ H- und ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren von amorphem Alumosilikat vor (oben) und nach Beladung (unten) mit Triphenylphosphan (TPP). Das Material lag vor der Beladung nicht hydratisiert vor. Zur besseren Übersicht ist das Spektrum des unbeladenen ASA erneut eingezeichnet (grau).	89
5.12	³¹ P-MAS-NMR-Spektren des Zeolithes H-MCM-22 beladen mit Triphenylphosphan, a) hat eine höhere TPP-Beladung (191 $\mu\text{mol g}^{-1}$) als b) (50 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Rotationsseitenbänder sind mit * eingezeichnet.	91
5.13	Brønstedtsäurezentrendichte von H-MCM-22, in Abhängigkeit von TPP. Die Gesamtmasse wurde durch die Masse von TPP selbst korrigiert.	92
5.14	¹ H- und ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren von H-MCM-22 beladen mit TPP in DCM. Von oben nach unten: Dehydratisiertes H-MCM-22, H-MCM-22 mit DCM ohne TPP, H-MCM-22 mit TPP und desorbiertem DCM.	93
5.15	³¹ P-MAS-NMR-Spektren der Ausgangsmaterialien H-ZSM-5 und H-TNU-9 (oben) und der hierarchischen Zeolithe ZSM-5/h und TNU-9/h (unten), jeweils beladen mit TPP.	94
5.16	²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren von H-TNU-9 und H-ZSM-5 (oben) und TNU-9/h und ZSM-5/h (unten). Vor den Messungen wurden die Materialien vollständig hydratisiert.	96
5.17	¹ H und ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren von TNU-9/h (oben) und ZSM-5/h (unten) nach Beladung mit TPP. Für die Ladungsprozedur wurde kein Lösemittel verwendet. Die Materialien wurden in dehydratisiertem Zustand vermessen.	97
6.1	Röntgenpulverdiffraktogramm eines DeA-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank ^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$	103
6.2	Röntgenpulverdiffraktogramm eines Na-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank ^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$	104

6.3	Röntgenpulverdiffraktogramm eines H-Y-Zeolithes (rot) sowie der Referenz aus der IZA-Datenbank ^[26] (blau) im Bereich von $2\theta = 3.0^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$	104
6.4	Kleinwinkelröntgendiffraktogramm von SBA-15 im Bereich von $2\theta = 0.5^\circ$ bis $2\theta = 5^\circ$	105
6.5	Röntgendiffraktogramm von 1.9Pt/SBA-15 im Bereich von $2\theta = 2.0^\circ$ bis $2\theta = 80^\circ$. Die Probe wurde vor der XRD-Messung mit H_2 reduziert.	105
6.6	Röntgenelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Silica A200 [®] in verschiedenen Vergrößerungen.	109
6.7	Röntgenelektronenmikroskopie-Aufnahmen von kalziniertem SBA-15 in verschiedenen Vergrößerungen.	109
6.8	TEM-Aufnahmen von mesoporösem SBA-15 in verschiedenen Vergrößerungen. Das Material wurde vor den Aufnahmen kalziniert.	111
6.9	TEM-Aufnahmen von Platinnanopartikeln auf A200 [®] (1.6Pt/A200).	111
6.10	TEM-Aufnahmen von Platinnanopartikeln nach Reduktion auf kalziniertem SBA-15. Die Beladung betrug 1.9 wt.%.	112
6.11	Graphische Darstellung von TPP (oben) und TMPP (unten) mit Van-der-Waals-Radien. Die blauen Kreise repräsentieren eine zylindrische Pore mit den Durchmesser 1.08 nm und 1.30 nm.	114
6.12	³¹ P-MAS-NMR-Spektren eines mit TPP beladenen Na-Y-Zeoliths. Die drei Spektren auf der linken Seite zeigen dehydratisiertes Na-Y, beladen mit TPP und Temperaturbehandlung für 2 h, 20 h and 40 h bei 363 K. Auf der rechten Seite sind Spektren bei konstanter Beladungsdauer von 20 h, temperaturbehandelt bei 363 K, 378 K und 393 K gezeigt.	116
6.13	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPP und TMPP in kristallinem Zustand und physisorbiert auf Silica A200 [®] , DeA-Y, Na-Y und H-Y-Zeolithen. Die dehydratisierten Träger wurden nach einer Temperaturbehandlung für 20 h bei 363 K vermessen. Rotationsseitenbänder sind als Asterisks (*) eingezeichnet.	118
6.14	Mögliche Kationen-Positionen innerhalb der Käfige des Y-Zeolithes. Eingezeichnet sind SII im Superkäfig, SI' und SII' im Sodalithkäfig und SI im hexagonalen Prisma. Die Abbildung wurde modifiziert nach Hunger et al. ^[27]	119
6.15	Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{CSA}$ und Asymmetrieparameter η_{CSA} von kristallinem TPP. Die Rotationsfrequenz betrug 8 kHz.	120
6.16	Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{CSA}$ und Asymmetrieparameter η_{CSA} bei kristallinem Pt(PPh ₃) ₄ . Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 10 kHz.	121
6.17	Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma_{CSA}$ sowie Asymmetrieparameter η_{CSA} bei 1.9Pt/SBA-15, beladen mit TPP. Die Rotationsgeschwindigkeit war 8 kHz.	122
6.18	Die integrierten Signale, welche zur Bestimmung der komplexierten Phosphane benötigt werden, sind mit blauem Balken markiert. Die Rotationsseitenbänder sind mit * gekennzeichnet. Das Signal bei $\delta = 33$ ppm lässt sich dem gebildeten Komplex zuordnen, das Signal bei $\delta = -6$ ppm ist physisorbiertes TPP (PPh ₃).	123
6.19	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von 1.6Pt/A200 (oben) und 1.0Rh/SBA-15, jeweils beladen mit TPP (links) und TMPP. Beide Proben wurden bei 363 K für 20 h thermisch behandelt und bei Raumtemperatur 2 Wochen equilibriert.	125
6.20	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPP (links) und TMPP (rechts) auf DeA-Y-Zeolithen imprägniert mit verschiedenen Edelmetallen. Die Spektren wurden aufgenommen nach Temperaturbehandlung bei 363 K für 20 h und nachfolgender Equilibrierung für 2 Wochen. Rotationsseitenbänder sind mit Asterisks (*) eingezeichnet.	128

6.21	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPP (links) und TMPP (rechts) auf Na-Y-Zeolithen imprägniert mit verschiedenen Edelmetallen. Die Spektren wurden aufgenommen nach Temperaturbehandlung bei 363 K für 20 h und nachfolgender Equilibrierung für 2 Wochen. Rotationsseitenbänder sind mit Asterisks (*) eingezeichnet.	129
6.22	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von 1.7Pt/Na-Y (links) und 0.9Pd/Na-Y (rechts). Die Proben wurden bei 363 K für 20 h temperaturbehandelt und für 2 Wochen bei Raumtemperatur equilibriert. Das Spektrum in der oberen Reihe zeigt die Messdaten, das mittlere Spektrum das Signal bei $\delta = 41$ ppm und das untere Spektrum das Signal bei 33 ppm.	130
6.23	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von kristallinem TPPO und zersetztem TMPP auf Silica A200®.	133
7.1	Röntgenpulverdiffraktogramm (Kleinwinkel) von kalziniertem MCM-41. Die Netzebenenabstände d_{100} , d_{110} und d_{200} sind eingezeichnet.	139
7.2	Röntgenpulverdiffraktogramm (Weitwinkel) von Pt/MCM-41 im Bereich von $2\theta = 2.0^\circ$ bis $2\theta = 80^\circ$. Die Probe wurde vor der XRD-Messung in H ₂ reduziert.	140
7.3	REM-Aufnahmen von mesoporösem SBA-15 (oben) und MCM-41 (unten), beide Materialien wurden kalziniert.	143
7.4	TEM-Aufnahmen von 1.0Pt/MCM-41_in (oben) und 0.7Pt/MCM-41_out.	144
7.5	TEM-Aufnahmen von 0.8Pt/SBA-15_in (oben) und 1.3Pt/SBA-15_out (unten).	145
7.6	Zwei Arylphosphane in verschiedener Größe, nur das sterisch weniger anspruchsvolle kann in die Poren diffundieren.	146
7.7	³¹ P-NMR- und ¹ H-NMR-Spektren von TPPP in Aceton- <i>d</i> ₆	147
7.8	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPPP bei verschiedenen Temperaturen. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.	147
7.9	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPPP im kristallinen Zustand (pure) auf den porösen Trägern A200, ASA, MCM-41 und SBA-15. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.	148
7.10	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPPP auf 1.6Pt/A200 bei verschiedenen Temperaturen. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.	149
7.11	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von TPPP auf 1.6Pt/A200. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz.	150
7.12	Strukturformel von Triphenoxyphenylphosphan (links). Der Durchmesser der blauen Kugel (rechts) entspricht dem minimalen Durchmesser der Pore, in welche das Phosphan diffundieren kann.	150
7.13	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von TPP und TMPP auf 1.6Pt/A200.	151
7.14	Strukturformeln der untersuchten Polymere Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) (links) und Polystyrol- <i>co</i> -Polyvinyltriphenylphosphan (PS- <i>co</i> -PTPP)(rechts).	153
7.15	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) in reinem Zustand, auf Silica A200® und auf 1.1Pt/A200.	154
7.16	³¹ P-MAS-NMR-Spektren PS- <i>co</i> -PTPP in reinem Zustand, auf Silica A200® und auf 1.1Pt/A200®, direkt und nach 4 Wochen.	154
7.17	³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von TMPP auf 0.8Pt/SBA-15_in nach 1 Woche (oben) und nach 4 Wochen (unten).	155
7.18	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPP auf 1.0Pt/MCM-41_in (links) direkt bei Reaktionsbeginn und nach 50 Tagen. Die Spektren von 0.7Pt/MCM-41_out (rechts) wurden direkt bei Reaktionsbeginn und nach 4 Wochen, bzw. 14 Tagen gemessen.	156

7.19	Zeitabhängiger Verlauf der Komplexbildung von TPP mit 0.7Pt/MCM-41_out (schwarz) und 1.0MCM-41_in (blau). Da sich die Edelmetallbeladung unterscheidet, wurde normiert.	157
7.20	TEM-Aufnahmen der mit Pluronic® P123 gefüllten Poren von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.	159
7.21	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von TPP auf mit P123 gefüllten 0.7Pt/MCM-41_out, 0.8Pt/SBA-15_in (links) und A200 sowie 1.6Pt/A200 (rechts).	160
7.22	Polymerisation von Saccharose mit Oxalsäure auf 1.6Pt/A200 (links), Silica A200 und 0.8Pt/SBA-15_in (rechts). Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 10 kHz. Die gestrichelte Linie ist die Vergrößerung des Bereiches um $\delta = 38$ ppm.	161
7.23	TEM-Aufnahmen mit Saccharose gefüllten Poren von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.	162
7.25	TEM-Aufnahmen der gefüllten Poren mit TEOS/H ₂ O von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.	163
7.24	Imprägnierung der Poren von MCM-41 sowie 1.0Pt/MCM-41_in mit TEOS.	163
7.27	Röntgenpulverdiffraktogramme von MCM-41 und SBA-15, jeweils dreifach mit TEOS imprägniert und kalziniert. Die Proben wurden bereits vor dem ersten Imprägnierungsschritt kalziniert.	165
7.26	Porenimprägnierung mit einer Lösung aus TEOS (Si(EtOH) ₄) und Wasser. Die Rotationsfrequenz betrug 10 kHz. Die gestrichelte Linie ist die Vergrößerung des Bereiches um $\delta = 36$ ppm.	165
A.1	Synthese des Polyvinyltriphenylphosphanpolymeres aus dem Monomer 4-Diphenylphosphanstyrol über anionische Polymerisation in THF.	185
A.2	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 250 MHz) von Polyvinyltriphenylphosphan.	187
A.3	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 250 MHz) von Polystyrol- <i>co</i> -Polyvinyltriphenylphosphan	188
A.4	²⁹ Si-MAS-NMR-Spektren von kalziniertem SBA-15. Die Messung wurde sowohl als <i>hpdec</i> (links) als auch mit <i>cross polarization</i> durchgeführt. Die Messung mit <i>hpdec</i> wurde in einem 7- mm-Rotor bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3.5 kHz aufgenommen. Die Messung des ²⁹ Si-CP-MAS-NMR-Spektrums wurde standardmäßig durchgeführt.	189
A.5	²⁹ Si-MAS-NMR-Spektren von kalziniertem MCM-41. Die Messung wurde sowohl mit <i>hpdec</i> (links) als auch mit <i>cross polarization</i> durchgeführt. Die Messung mit <i>hpdec</i> wurde in einem 7- mm-Rotor bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3.5 kHz aufgenommen. Die Messung des ²⁹ Si-CP-MAS-NMR-Spektrums wurde standardmäßig durchgeführt.	190

Tabellenverzeichnis

3.1	IUPAC-Definition poröser Materialien nach Porengrößen, mit Beispielen. ^[12,17] . .	14
3.2	Am häufigsten untersuchten Kerne mit zugehörigem Kernspin I und deren natürlichen Häufigkeit. Ein Kern ist NMR-aktiv wenn $I \neq 0$. ^[63–65]	34
3.3	Angabe von Quadrupolmomenten eQ verschiedener Kerne, in Abhängigkeit der Elementarladung e . ^[68]	37
3.4	Kegelwinkel θ von ausgewählten monodentaten Phosphanliganden. ^[89,91,98,100,102–104]	52
4.1	Übersicht über verwendete Chemikalien, sowie deren Hersteller und Reinheit. . .	53
4.2	Verwendete Messparameter zur Charakterisierung wie Winkelbereich 2θ , Integrationszeit, Schrittweite und verwendete Detektoren für alle Trägermaterialien, sowie mit Edelmetall (NM) beladenen Materialien.	63
4.3	Zusammenfassung der untersuchten Kerne mit Angabe der Kernspins I , Resonanzfrequenzen ν_0 und Pulswinkeln P_1	65
5.1	Physikochemische Eigenschaften der Zeolithe H-MCM-22, H-TNU-9, H-ZSM-5 und der hierarchischen Zeolithe TNU-9/h and ZSM-5/h, und dem amorphen Aluminosilikat. Gegeben sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , die BET-Oberfläche der Mikroporen S_{Mikro} , das Volumen der Mikroporen V_{Mikro} und der Mesoporen V_{Meso}	75
5.2	Signalzuordnung der ^1H -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 5.8, vor und nach der NH_3 -Beladung. Die verwendeten Materialien sind ASA, H-MCM-22, H-TNU-9, TNU-9/h, H-ZSM-5 und ZSM-5/h.	83
5.3	Physikochemische Eigenschaften der festen Säuren ASA, H-MCM-22, H-TNU-9, H-ZSM-5 und den hierarchischen Zeolithen TNU-9/h und ZSM-5/h. Gegeben sind jeweils das Silizium/Aluminium-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die BET-Oberfläche S_{Ges} und die über Reaktion mit Ammoniak bestimmte Säurezentrendichte NH_3 -BAS.	85
5.4	Bestimmung der Brønstedtsäurezentren über TPP (TPP-BAS) und NH_3 (NH_3 -BAS) als Sondenmoleküle, sowie der Anteil an der über TPP bestimmten Brønstedtsäurezentren an der Gesamtsäurezentrendichte (BAS-Verhältnis).	95
5.5	Bestimmung der Brønstedtsäurezentren über TPP und NH_3 als Sondenmoleküle. Gegeben ist die Anzahl der über das Sondenmolekül TPP (TPP-BAS) und NH_3 (NH_3 -BAS) und der Anteil der über TPP bestimmten Säurezentren zur Gesamtsäurezentrendichte (BAS)-Verhältnis.	99
5.6	Zusammenfassung der häufigsten NMR-Signale im ^{31}P -MAS-NMR. ^[20,82]	99
5.7	Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten NMR-Signale, sowie weitere Angaben zur Spezies und anderen Bedingungen im ^1H -MAS-NMR. ^[17,20,82,125,131]	100
5.8	Zusammenfassung der Signale mit zugehöriger Koordination der Aluminiumatome im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum. ^[82,119,125,131]	100

6.1	Physikochemische Eigenschaften von mikroporösen DeA-Y-, Na-Y- und H-Y-Zeolithen sowie von mesoporösem SBA-15 und Silica A200 [®] . Gegeben sind die Silizium/Aluminium-Verhältnisse $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, der Porendurchmesser d_{Pore} , die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , das Volumen der Mikroporen V_{Mikro} und der Mesoporen V_{Meso}	106
6.2	Edelmetallbeladung bestimmt über ICP-OES (Abweichung: ± 10 %) sowie die Edelmetalldispersion bestimmt über H ₂ -Chemisorption (Abweichung: ± 10 %).	108
6.3	Übersicht über Edelmetallbeladungen, die Menge an komplexierten ³¹ P-Atomen der Sondenmoleküle TPP und TMPP, sowie das Verhältnis von komplexiertem Phosphan zu Edelmetall TPP/NM und TMPP/NM.	126
6.4	Edelmetallbeladungen, Menge von komplexierten ³¹ P-Atomen in TPP und TMPP und dem Verhältnis von komplexiertem TPP/NM und TMPP/NM auf DeA-Y und Na-Y-Zeolithen.	131
6.5	Mögliche Edelmetallpositionen in Na-Y und DeA-Y-Zeolithen und die Signale mit TPP und/oder TMPP.	132
6.6	Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten ³¹ P-MAS-NMR-Signale, deren Spezies, Oxidationsprodukte und der äußeren Konditionen von TPP und TMPP, in ³¹ P-MAS-NMR.	135
7.1	Physikochemische Eigenschaften der Träger Silica A200 [®] , mesoporösem MCM-41 und SBA-15 sowie von amorphem Alumosilikat (ASA). Gegeben sind die BET-Oberfläche S_{Ges} , der Porendurchmesser d_{Pore} , das Mikroporenvolumen V_{Mikro} und das Mesoporenvolumen V_{Meso}	141
7.2	Edelmetallgehalt der untersuchten Katalysatoren bestimmt über ICP-OES und Dispersion bestimmt über H ₂ -Chemisorption.	142
7.3	Berechneter Durchmesser von TPP, TMPP und TPPP, sowie die Stoffmengen-dichte an komplexiertem Arylphosphan und das Phosphan/Edelmetall-Verhältnis P/NM. Die Stoffmengen-dichte von 1.6Pt/A200 beträgt 0.083 mmol g ⁻¹	151
7.4	N ₂ -Physisorptionsmessungen von SBA-15 und MCM-41, jeweils gefüllt mit Pluronic [®] P123, Saccharose und Tetraethylorthosilikat (TEOS). Gegeben sind die BET-Oberfläche S_{Ges} , der Porendurchmesser d_{Pore} , das Porenvolumen V_{Ges} sowie die Volumina der Mikro- und Mesoporen V_{Mikro} und V_{Meso}	158
7.5	Zusammenfassung der Porenfüllmethoden. Die Angaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf MCM-41 und SBA-15.	166
7.6	Zusammenfassung der am häufigsten beobachteten NMR-Signale im ³¹ P-MAS-NMR.	168
A.1	Physikochemische Eigenschaften der Zeolithe H-TNU-9, H-ZSM-5 und der hierarchischen Zeolithe TNU-9/h and ZSM-5/h. Gegeben sind die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , die BET-Oberfläche der Mikroporen S_{Mikro} , die BET-Oberfläche der Mesoporen S_{Meso} und die externe Oberfläche S_{extern}	183
A.2	Physikochemische Eigenschaften der Polymere Polyvinyltriphenylphosphan (PT-PP) und Polystyrol- <i>co</i> -Polyvinyltriphenylphosphan (PS- <i>co</i> -PTPP).	186

Anhang

A.1 Physisorptionsdaten der hierarchischen Zeolithe

Tabelle A.1: Physikochemische Eigenschaften der Zeolithe H-TNU-9, H-ZSM-5 und der hierarchischen Zeolithe TNU-9/h and ZSM-5/h. Gegeben sind die gesamte BET-Oberfläche S_{Ges} , die BET-Oberfläche der Mikroporen S_{Mikro} , die BET-Oberfläche der Mesoporen S_{Meso} und die externe Oberfläche S_{extern} .

Material	$S_{\text{Ges}}^{\text{a}}$ / m^2g^{-1}	$S_{\text{extern}}^{\text{a}}$ / m^2g^{-1}	$S_{\text{Mikro}}^{\text{a}}$ / m^2g^{-1}	$S_{\text{Meso+extern}}^{\text{b}}$ / m^2g^{-1}	$S_{\text{Meso}}^{\text{c}}$ / m^2g^{-1}
H-TNU-9	480	50	430		
TNU-9/h	530		370	160	110
H-ZSM-5	370	40	330		
ZSM-5/h	235		170	65	25

a: Bestimmt aus N_2 -Physisorptionsmessungen. b: Differenz zwischen Gesamtporenvolumen S_{Ges} und Mikroporenvolumen S_{Mikro} . c: Differenz zwischen $S_{\text{Meso+extern}}$ des hierarchischen Materials und der externen Oberfläche des Ausgangsmaterials S_{extern} .

A.2 DFT-Rechnungen der Phosphandurchmesser

Um eine realistische Einschätzung der Ligand- und Komplexdurchmesser zu erhalten, wurden quantenchemische Berechnungen basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der semiempirischen Methode GFN2-xTB^[142,143] von M.Sc. Katrin Gugeler durchgeführt. Alle Berechnungen erfolgten mit Turbomole V7.4.1^[163,164] in Chemshell^[165] über das DL-Find Paket.^[166] Die Startgeometrien der Moleküle wurden in Avogadro erstellt, von welchen ausgehend Konformere mit dem Conformer Rotamer Ensemble Sampling Tool (CREST)^[141] gesucht wurden. Die Potentiale der gefunden Konformere wurden über Single-point Berechnungen mit dem M06/def2-TZVP Funktional^[167] bestimmt, wobei alle Energien für beide Liganden in einem Bereich von 20 kJ/mol liegen. Die relevanten Strukturen wurden manuell ausgewählt, wobei die Auswahlkriterien ein hinreichend großer Unterschied zwischen den jeweiligen Geometrien in Kombination mit möglichst niedrigem Potential waren. Die so gewählten Konformere wurden mit dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP Funktional^[144,145] optimiert und deren Potential über Single-point Berechnungen mit dem M06/def2-TZVP Funktional bestimmt. Da die den Berechnungen zu Grunde liegende Frage lautet, ob Moleküle in die Zeolithe diffundieren kann, wurde der Moleküldurchmesser als der kleinst mögliche Zylinder definiert, in welchen das Molekül in beliebiger Orientierung passt. Dabei wurde der Durchmesser jedes Atoms als der van-der-Waals Radius angenommen. Die Bestimmung des Moleküldurchmessers erfolgte für jedes optimierte Konformer mithilfe von VMD.^[146]

A.3 Synthese der triphenylphosphanbasierten Polymere

Die Synthese der Polymere wurde von M.Sc. Lukas Stein (Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart) durchgeführt. Zunächst wird auf die Synthese eingegangen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere sind in Abbildung A.2 und A.3 gezeigt. Die wichtigsten Charakterisierungsdaten sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Auf einen Vergleich mit Literaturwerten wurde an dieser Stelle verzichtet. Für die durchgeführten Untersuchungen ist es nur wichtig, dass die Kettenlänge deutlich größer als der Porendurchmesser ist.

Polyvinyltriphenylphosphan: 1 g (3.5 mmol) 4-Diphenylphosphanstyrol (Sigma-Aldrich) wurde über Gefriertrocknung aus einer Lösung in Toluol entfernt und in 100 ml trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde auf -78°C in einem Trockeneisbad abgekühlt und die Polymerisation wurde durch 0.05 ml (0.065 mmol, 1.3 M) *sec*-Butyllithium (Sigma-Aldrich) unter starkem Rühren initiiert. Nach 30 min Reaktionszeit wurde die Reaktion mit trockenem Methanol terminiert. Das Polymer wurde zweimal in Methanol gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Ein farbloses Pulver wurde in quantitativer Ausbeute erhalten.

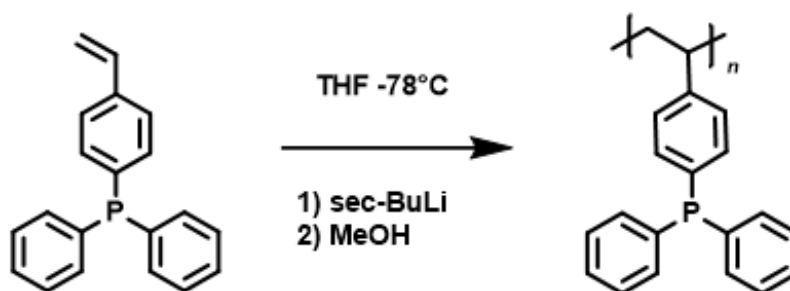


Abbildung A.1: Synthese des Polyvinyltriphenylphosphanpolymeres aus dem Monomer 4-Diphenylphosphanstyrol über anionische Polymerisation in THF.

Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan: 1.6 ml (14.2 mmol) Styrol (Sigma-Aldrich) wurde über Aluminiumoxid entstabilisiert und mit 450 mg (3.12 mmol) 4-Diphenylphosphanstyrol (Sigma-Aldrich) und 15 mg frisch umkristallisiertem Azobisisobutylnitril AIBN (0.09 mmol) in 10 ml Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde in N_2 -Atmosphäre für 12 h bei 70°C erhitzt. Anschließend wurde das Polymer zweimal in Methanol gefällt und filtriert. Das Produkt wurde getrocknet und die erhaltene Ausbeute ist 0.49 g (25 %).

Die wichtigsten Eigenschaften der Polymere sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle A.2: Physikochemische Eigenschaften der Polymere Polyvinyltriphenylphosphan (PTPP) und Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan (PS-*co*-PTPP).

Polymer	\bar{M}_n^a, \bar{M}_w^b / kg/mol	T_G^c /v°C	PDI ^b
PTPP	17	116	
PS- <i>co</i> -PTPP	4		4.8

a: Bestimmt über $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz). b: GPC (THF-PS). c: Wärmeflusskalorimetrie (*Differential Scanning Chromatography*, DSC).

Das Molekulargewicht \bar{M}_n wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über das Verhältnis der Intensitäten der Wiederholungseinheiten zu den *sec*-Butyllithium-Endgruppen berechnet. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt etwa 17 kg/mol. Die Molekulargewichtsverteilung (PDI) des Polyvinyltriphenylphosphan kann nicht über Größenausschlusschromatographie (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) bestimmt werden, da die Triphenylphosphaneinheiten starke Wechselwirkungen mit der Säule eingehen.^[160] Die über Wärmeflusskalorimetrie bestimmte Glasübergangstemperatur T_G ist 116 °C. Das über GPC bestimmte Molekulargewicht \bar{M}_w des Blockcopolymeres beträgt 17 kg/mol. Die Molekulargewichtsverteilung (PDI), ebenfalls über GPC bestimmt, ist 4.8.

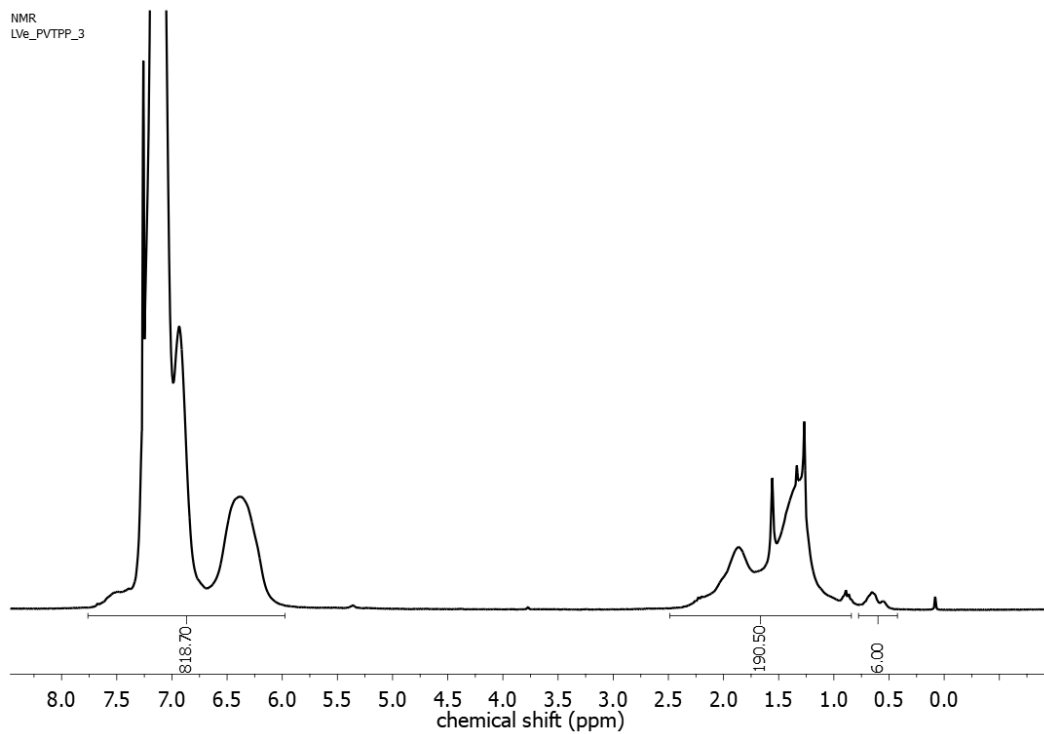


Abbildung A.2: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 250 MHz) von Polyvinyltriphenylphosphan.

Die chemischen Verschiebungen δ (ppm) sind: 0.43-0.78 (CH_3 , *sec*-Bu), 1.00-2.49 (CH_2 , Kohlenwasserstoffkette, 3H), 6.00-7.75 (ArH, Triphenylphosphan).

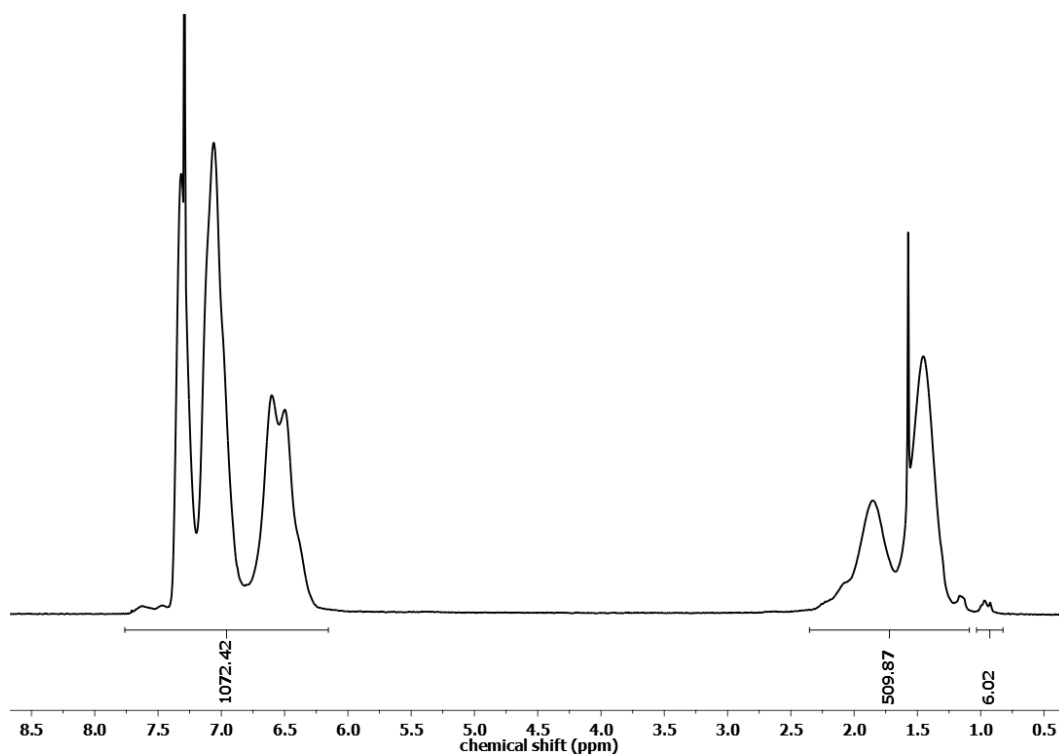


Abbildung A.3: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 250 MHz) von Polystyrol-*co*-Polyvinyltriphenylphosphan

Die chemischen Verschiebungen δ (ppm) sind: 0.87-1.02 (CH_3 , AIBN), 1.11-2.37 (CH_2 , Kohlenwasserstoffkette, 3H), 6.18-7.76 (ArH, Triphenylphosphan, PS).

A.4 ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie von SBA-15 und MCM-41

Die chemische Umgebung der Siliziumatome in porösen Materialien kann mit ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum wurde sowohl mit Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP), als auch mit Direktanregung *hpdec* aufgenommen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Methoden sind in Unterkapitel 3.3.3.3 und 3.3.3.4 erklärt. Die zugehörigen Spektren von SBA-15 und MCM-41 sind in Abbildung A.4 und A.5 dargestellt. Die einzelnen Arten der Silanol- und Siloxangruppen sowie die Zuordnungen von Q^4 , Q^3 und Q^2 sind in Abbildung 3.2.4 zusammengefasst.

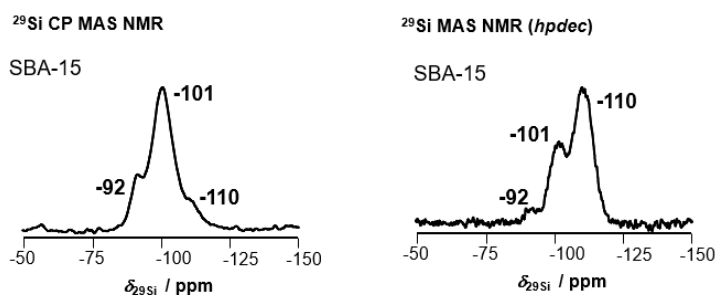


Abbildung A.4: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von kalziniertem SBA-15. Die Messung wurde sowohl als *hpdec* (links) als auch mit *cross polarization* durchgeführt. Die Messung mit *hpdec* wurde in einem 7-mm-Rotor bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3.5 kHz aufgenommen. Die Messung des ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums wurde standardmäßig durchgeführt.

Im ^{29}Si -*hpdec*-MAS-NMR-Spektrum (rechts) sind drei breite Signale ersichtlich. Dabei handelt es sich um ein intensives Signal bei -110 ppm, eine deutlich erkennbare Schulter bei -101 ppm und einem schwachen Signal bei -92 ppm. Das Signal bei -92 ppm gehört zu einer geminalen Silanolgruppe (Q^2), d.h. in direkter Umgebung des Si-Atoms sind zwei Silanol- und zwei Siloxangruppen. Die Signale bei -101 ppm (Q^3) und das Signal bei -110 ppm (Q^4) gehören zu einem Siliziumkern, welcher an eine, bzw. an keine Silanolgruppe koordiniert. Die Lage der Signale ist nahezu identisch mit Literaturwerten von Meynen et al.,^[47] die drei verschiedene Signale bei -110 ppm (Q^4), -102 ppm (Q^3) und -91 ppm (Q^2) beobachtete.

SBA-15 weist im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (links) ein Hauptsignal bei -101 ppm und zwei breite Resonanzen bei -92 ppm und -110 ppm auf. Mit Hilfe der Kreuzpolarisationstechnik können die Signale von Siliziumatomen, welche an Hydroxylgruppen koordinieren, selektiv verstärkt werden, um die Signale deutlicher zu erkennen. Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Spezies ist mit dieser Technik nicht möglich.

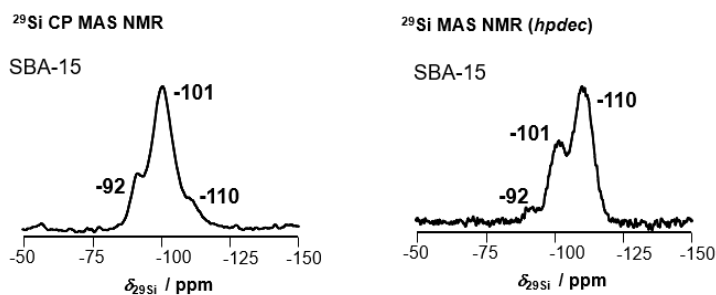


Abbildung A.5: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von kalziniertem MCM-41. Die Messung wurde sowohl mit *hpdec* (links) als auch mit *cross polarization* durchgeführt. Die Messung mit *hpdec* wurde in einem 7-mm-Rotor bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3.5 kHz aufgenommen. Die Messung des ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums wurde standardmäßig durchgeführt.

In Abbildung A.5 ist das aufgenommene ^{29}Si -*hpdec*-MAS-NMR-Spektrum von MCM-41 dargestellt (rechts), dabei ist die Auflösung der Signale relativ gering. Die beiden Signale bei -100 ppm und -110 ppm haben etwa die selbe Intensität und überlagern sich deutlich. Ein weiteres Signal ist relativ schwach bei -91 ppm zu erkennen.

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum sind drei Signale mit einer chemischen Verschiebung für Q^2 bei -91 ppm, Q^3 bei -100 ppm und Q^4 bei -110 ppm erkennbar. Das Hauptsignal liegt bei -100 ppm und hat zwei Schultern bei -91 ppm und -110 ppm, welche etwa die gleiche Intensität aufweisen. Die Literaturwerte der chemischen Verschiebung für MCM-41 sind -91 ppm, -102 ppm und -111 ppm.^[47]

Diese Spektren bestätigen, wie die Röntgenpulverdiffraktogramme und die TEM-Aufnahmen, die erfolgreiche Synthese von SBA-15 und MCM-41.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault-Roy, F. Epron, A. L. Valant, Palladium, iridium, and rhodium supported catalysts: Predictive H₂ chemisorption by statistical cuboctahedron clusters model, *Materials* 11 (2018) 819. doi:10.3390/ma11050819.
- [2] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Multiporige Zeolithe: Synthese und Anwendungen bei der Katalyse, *Angewandte Chemie* 127 (2015) 3630–3649. doi:10.1002/ange.201406344.
- [3] M. Röper, Selektivität, Aktivität und Standzeit: Homogene Katalyse in der chemischen Industrie, *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006) 126–135. doi:10.1002/ciuz.200600373.
- [4] M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, J. Pérez-Ramírez, Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts, *Nature Communications* 5 (2014). doi:10.1038/ncomms4922.
- [5] C. Copéret, Single-Sites and Nanoparticles at Tailored Interfaces Prepared via Surface Organometallic Chemistry from Thermolytic Molecular Precursors, *Accounts of Chemical Research* 52 (2019) 1697–1708. doi:10.1021/acs.accounts.9b00138.
- [6] W. Reschetilowski, X-Ray Diffraction Study of Palladium Y Zeolite, Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 1–10, ISBN: 978-3-662-46983-5.
- [7] J. C. Védrine, Heterogeneous catalysis on metal oxides, *Catalysts* 7 (11) (2017). doi:10.3390/catal7110341.
- [8] F. Schüth, Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse, *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006) 92–103. doi:10.1002/ciuz.200600374.
- [9] R. A. van Santen, Heterogeneous Catalysis, in: *Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction*, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, 2017, pp. 3–14.
- [10] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J. M. Basset, Surface organometallic chemistry: Homogeneous and heterogeneous catalysis: Bridging the gap through surface organometallic chemistry, *Angewandte Chemie - International Edition* 42 (2) (2003). doi:10.1002/anie.200390072.
- [11] P. Munnik, P. E. D. Jongh, K. P. D. Jong, Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts, *Chemical Reviews* 115 (2015) 6687–6718. doi:10.1021/cr500486u.
- [12] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (1) (2005) 1–45. doi:10.1016/j.micromeso.2004.06.030.

- [13] C. Y. Ma, B. J. Dou, J. J. Li, J. Cheng, Q. Hu, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au-Pd nanoparticles confined in mesoporous silica, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 202–208. doi:10.1016/j.apcatb.2009.07.007.
- [14] D. Santi, S. Rabl, V. Calemme, M. Dybala, M. Hunger, J. Weitkamp, Effect of Noble Metals on the Strength of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Zeolites, *ChemCatChem* 6 (5) (2013) 1524–1530. doi:10.1002/cctc.201200675.
- [15] P. Gallezot, *Preparation of Metal Clusters in Zeolites*, Vol. 3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [16] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé, Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: An IR and NMR study, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 15172–15185. doi:10.1021/jp062252d.
- [17] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175–188. doi:10.1177/2324709614545225.
- [18] N. Pal, A. Bhaumik, Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids, *Advances in Colloid and Interface Science* 189-190 (2013) 21–41. doi:10.1016/j.cis.2012.12.002.
- [19] J. Klinowski, Solid-State NMR Studies of Molecular Sieve Catalysts, *Chemical Reviews* 91 (7) (1991) 1459–1479. doi:10.1021/cr00007a010.
- [20] Y. Jiang, J. Huang, W. Dai, M. Hunger, Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 39 (2011) 116–141. doi:10.1016/j.ssnmr.2011.03.007.
- [21] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves, *Chemistry of Materials* 11 (6) (1999) 1621–1627. doi:10.1021/cm9900756.
- [22] T. Chen, A. Men, P. Sun, J. Zhou, Z. Yuan, Z. Guo, J. Wang, D. Ding, H. Li, Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite H-ZSM-5 studied by NMR and EPR, *Catalysis Today* 30 (1996) 189–192. doi:10.1016/0920-5861(96)00011-9.
- [23] E. J. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J. A. V. Veen, Acidity characterization of amorphous silica-alumina, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21416–21429. doi:10.1021/jp309182f.
- [24] J. M. Newsam, The Zeolite Cage Structure, *Science* 231 (1986) 1093–1099. doi:10.1126/science.231.4742.1093.
- [25] W. Lutz, Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited, *Advances in Materials Science and Engineering* 2014 (2014). doi:10.1155/2014/724248.
- [26] C. Baerlocher, L. McCusker, Database of Zeolite Structures, eingesehen am 13.02.2022. URL <http://www.iza-structure.org/databases/>

-
- [27] M. Hunger, Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non-acidic hydroxyl protons in zeolites, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 6 (1) (1996) 1–29. doi:10.1016/0926-2040(95)01201-X.
- [28] A. Zheng, L. Chen, J. Yang, M. Zhang, Y. Su, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, Combined DFT theoretical calculation and solid-state NMR studies of Al substitution and acid sites in zeolite MCM-22, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (51) (2005) 24273–24279. doi:10.1021/jp0527249.
- [29] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems, *Science* 264 (5167) (1994) 1910–1913. doi:10.1126/science.264.5167.1910.
- [30] M. Hunger, W. Wang, Characterization of Solid Catalysts in the Functioning State by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Advances in Catalysis* 50 (2006) 149–225. doi:10.1016/S0360-0564(06)50004-5.
- [31] Y. Wang, J. Zhuang, G. Yang, D. Zhou, D. Ma, X. Han, X. Bao, Study on the external surface acidity of MCM-22 zeolite: Theoretical calculation and 31P MAS NMR, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (4) (2004) 1386–1391. doi:10.1021/jp034989y.
- [32] F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy, *Nature* 444 (2006) 79–81. doi:10.1038/nature05200.
- [33] B. H. Suk, H. K. Min, C. H. Shin, P. A. Cox, S. J. Warrender, P. A. Wright, Synthesis, crystal structure, characterization, and catalytic properties of TNU-9, *Journal of the American Chemical Society* 129 (35) (2007) 10870–10885. doi:10.1021/ja073109g.
- [34] M. Hartmann, Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport, *Angewandte Chemie - International Edition* 43 (44) (2004) 5880–5882. doi:10.1002/anie.200460644.
- [35] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catalysis Science and Technology* 1 (6) (2011) 879–890. doi:10.1039/c1cy00150g.
- [36] C. H. Tempelman, M. T. Portilla, M. E. Martínez-Armero, B. Mezari, N. G. D. Caluwé, C. Martínez, E. J. Hensen, One-pot synthesis of nano-crystalline MCM-22, *Microporous and Mesoporous Materials* 220 (2016) 28–38. doi:10.1016/j.micromeso.2015.08.018.
- [37] J. C. Groen, L. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium, *Microporous and Mesoporous Materials* 69 (2004) 29–34. doi:10.1016/j.micromeso.2004.01.002.
- [38] T. Gutmann, A. Grünberg, N. Rothermel, M. Werner, M. Srour, S. Abdhussain, S. Tan, Y. Xu, H. Breitzke, G. Buntkowsky, Solid-state NMR concepts for the investigation of

- supported transition metal catalysts and nanoparticles, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 55-56 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.ssnmr.2013.06.004.
- [39] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, Mesoporöse Materialien für den Wirkstofftransport, *Angewandte Chemie* 119 (2007) 7692–7703. doi:10.1002/ange.200604488.
- [40] C. A. Fyfe, G. Fu, Structure Organization of Silicate Polyanions with Surfactants: A New Approach to the Syntheses, Structure Transformations, and Formation Mechanisms of Mesostructural Materials, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 9709–9714. doi:10.1021/ja00143a014.
- [41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* 279 (5350) (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [42] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024–6036. doi:10.1021/ja974025i.
- [43] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity, *Microporous and Mesoporous Materials* 104 (2007) 26–38. doi:10.1016/j.micromeso.2006.12.003.
- [44] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [45] T. R. Gaydhankar, U. S. Taralkar, R. K. Jha, P. N. Joshi, R. Kumar, Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources, *Catalysis Communications* 6 (5) (2005) 361–366. doi:10.1016/j.catcom.2005.02.011.
- [46] D. Kumar, K. Schumacher, C. Du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001) 109–116. doi:10.1016/S0927-7757(01)00638-0.
- [47] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 125 (3) (2009) 170–223. doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
- [48] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angewandte Chemie - International Edition* 45 (2006) 3216–3251. doi:10.1002/anie.200503075.
- [49] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, A New

-
- Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834–10843. doi:10.1021/ja00053a020.
- [50] V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions, *Journal of Porous Materials* 24 (2017) 741–749. doi:10.1007/s10934-016-0311-z.
- [51] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 275–279. doi:10.1021/cm9911363.
- [52] Evonik Industries AG, Aerosil® - Fumed silica, technical overview (2021).
- [53] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (33) (1997) 6525–6531. doi:10.1021/jp971366+.
- [54] N. Yao, G. Xiong, M. He, S. Sheng, W. Yang, X. Bao, A novel method to synthesize amorphous silica-alumina materials with mesoporous distribution without using templates and pore-regulating agents, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 122–129. doi:10.1021/cm010270w.
- [55] E. J. Hensen, D. G. Poduval, P. C. Magusin, A. E. Coumans, J. A. Veen, Formation of acid sites in amorphous silica-alumina, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 201–218. doi:10.1016/j.jcat.2009.11.008.
- [56] I. S. Pieta, M. Ishaq, R. P. Wells, J. A. Anderson, Quantitative determination of acid sites on silica-alumina, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 127–134. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.001.
- [57] D. G. Poduval, J. A. Van Veen, M. S. Rigutto, E. J. Hensen, Brønsted acid sites of zeolitic strength in amorphous silica-alumina, *Chemical Communications* 46 (20) (2010) 3466–3468. doi:10.1039/c000019a.
- [58] H. Staub, I. D. Rosal, L. Maron, F. Kleitz, F. G. Fontaine, On the interaction of phosphines with high surface area mesoporous silica, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 25919–25927. doi:10.1021/jp309900n.
- [59] F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser, Olefin Metathesis in Confined Geometries: A Biomimetic Approach toward Selective Macrocyclization, *Journal of the American Chemical Society* 141 (48) (2019) 19014–19022. doi:10.1021/jacs.9b08776.
- [60] K. Eichele, *Chemical Shift Tensor Conventions*, eingesehen am 13.04.2022.
URL <http://anorganik.uni-tuebingen.de/klaus/nmr/index.php?p=conventions/csa/csa>
- [61] M. Hunger, E. Brunner, *NMR spectroscopy*, Vol. 4, 2004, pp. 201–293, ISBN: 9783319245515. doi:10.1007/b94236.

- [62] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition, Vol. 2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2008, ISBN: 978-3-527-31241-2.
- [63] L. Beml, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe, R. E. Wasylshen, Studies of phosphorus(III) ligands and their complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) immobilized on insoluble supports by high-resolution solid-state ^{31}P NMR using magic-angle spinning techniques, *Journal of the American Chemical Society* 104 (2) (1982) 438–445. doi:10.1021/ja00366a011.
- [64] W. Kolodziejski, J. Klinowski, Kinetics of cross-polarization in solid-state NMR: A guide for chemists, *Chemical Reviews* 102 (3) (2002) 613–628. doi:10.1021/cr000060n.
- [65] D. Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Darmstadt: Steinkopff, 1995, ISBN: 3-7985-1024-5.
- [66] U. Obenaus, *Entwicklung von Methoden zur Aufklärung der Mechanismen heterogen katalysierter Hydrierreaktionen mittels In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Stuttgart (2018).
- [67] A. Zheng, S. J. Huang, Q. Wang, H. Zhang, F. Deng, S. B. Liu, Progress in development and application of solid-state NMR for solid acid catalysis, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (3) (2013) 436–491. doi:10.1016/S1872-2067(12)60528-2.
- [68] Solid-state NMR spectroscopy on the module structure elucidation, Teil der Vorlesung Strukturaufklärung, Universität Stuttgart (2017).
- [69] E. Stejskal, J. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, Oxford University Press, Inc., 1994, ISBN: 0-19-507380-0.
- [70] D. Freude, H. Ernst, I. Wolf, Solid-state nuclear magnetic resonance studies of acid sites in zeolites, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 3 (1994) 271–286.
- [71] D. D. Laws, H. L. Bitter, A. Jerschow, *Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie*, *Angewandte Chemie* (2002) 3224–3259 doi:10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3096::AID-ANIE3096>3.0.CO;2-X.
- [72] A. C. Olivieri.
- [73] E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, W. Hiller, Effect of ring size on NMR parameters: cyclic bisphosphine complexes of molybdenum, tungsten, and platinum. Bond angle dependence of metal shieldings, metal-phosphorus coupling constants, and the ^{31}P chemical shift anisotropy in the solid state, *Organometallics* 11 (1992) 1033–1043. doi:10.1021/om00039a007.
- [74] T. M. D. Swiet, A direct transform for the nuclear magnetic resonance chemical shift anisotropy, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) 5231–5237. doi:10.1063/1.478419.

-
- [75] J. Herzfeld, A. E. Berger, Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle, *The Journal of Chemical Physics* 73 (1980) 6021–6030. doi:10.1063/1.440136.
- [76] H.-O. Kalinowski, S. Berger, Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Stuttgart; New York: Thieme, 1984, ISBN: 3-13-632801-9.
- [77] C. R. Hilliard, S. Kharel, K. J. Cluff, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blümel, Structures and unexpected dynamic properties of phosphine oxides adsorbed on silica surfaces, *Chemistry - A European Journal* 20 (2014) 17292–17295. doi:10.1002/chem.201404880.
- [78] Q. Zhao, W. H. Chen, S. J. Huang, Y. C. Wu, H. K. Lee, S. B. Liu, Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 4462–4469. doi:10.1021/jp015574k.
- [79] L. Peng, C. P. Grey, Diphosphine probe molecules and solid-state NMR investigations of proximity between acidic sites in zeolite HY, *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (1-3) (2008) 277–283. doi:10.1016/j.micromeso.2008.04.014.
- [80] A. Zheng, S. B. Liu, F. Deng, Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 55-56 (2013) 12–27. doi:10.1016/j.ssnmr.2013.09.001.
- [81] Y. Chu, Z. Yu, A. Zheng, H. Fang, H. Zhang, S. J. Huang, S. B. Liu, F. Deng, Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by ³¹P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (15) (2011) 7660–7667. doi:10.1021/jp200811b.
- [82] C. Rieg, Z. Li, A. Kurtz, M. Schmidt, D. Dittmann, M. Benz, M. Dyballa, A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (1) (2021) 515–525. doi:10.1021/acs.jpcc.0c09384.
- [83] L. Baltusis, J. S. Frye, G. E. Maciel, ³¹P NMR Study of Trialkylphosphine Probes Adsorbed on Silica–Alumina, *Journal of the American Chemical Society* 109 (1) (1987) 40–46. doi:10.1021/ja00235a006.
- [84] Y. K. Peng, L. Ye, J. Qu, L. Zhang, Y. Fu, I. F. Teixeira, I. J. McPherson, H. He, S. C. E. Tsang, Trimethylphosphine-Assisted Surface Fingerprinting of Metal Oxide Nanoparticle by ³¹P Solid-State NMR: A Zinc Oxide Case Study, *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016) 2225–2234. doi:10.1021/jacs.5b12080.
- [85] L. Baltusis, J. S. Frye, G. E. Maciel, Phosphine Oxides as NMR Probes for Adsorption Sites on Surfaces, *Journal of the American Chemical Society* 108 (9) (1986) 7119–7120. doi:10.1021/ja00282a055.
- [86] B. Hu, I. D. Gay, Probing Surface Acidity by ³¹P Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Arylphosphines, *Langmuir* 15 (2) (1999) 477–481. doi:10.1021/la980750a.

- [87] H. U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, Applied homogeneous catalysis by organometallic complexes, *Current Science* 78 (11) (2000) 1336–1344.
- [88] W. Kuran, A. Musco, Synthesis and Characterization of Tertiary Phosphine Pd(0) Complexes, *Inorganica Chimica Acta* 12 (1975) 187–193. doi:10.1016/S0020-1693(00)89858-8.
- [89] D. H. Valentine, J. H. Hillhouse, Electron-Rich Phosphines in Organic Synthesis II. Catalytic Applications, *Synthesis* (2003) 2437–2460 doi:10.1055/s-2003-42460.
- [90] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, Novel Hydroformylation Catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry* 13 (1968) 469–477. doi:10.1016/S0022-328X(00)82775-8.
- [91] C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, Triarylphosphine and Ethylene Complexes of Zerovalent Nickel, Palladium, and Platinum, *Journal of the American Chemical Society* 94 (8) (1972) 2669–2676. doi:10.1021/ja00763a019.
- [92] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, Direct measure of metal-ligand bonding replacing the tolman electronic parameter, *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 2332–2344. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02711.
- [93] D. Cremer, E. Kraka, Generalization of the Tolman electronic parameter: The metal-ligand electronic parameter and the intrinsic strength of the metal-ligand bond, *Dalton Transactions* 46 (2017) 8323–8338. doi:10.1039/c7dt00178a.
- [94] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, ISBN: 0-471-66256-9.
- [95] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6th Edition, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2008, 2008, ISBN: 978-3-8351-0167-8.
- [96] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-41684-2.
- [97] M. P. Mitoraj, A. Michalak, σ -Donor and π -acceptor properties of phosphorus ligands: An insight from the natural orbitals for chemical valence, *Inorganic Chemistry* 49 (2) (2010) 578–582. doi:10.1021/ic901736n.
- [98] C. A. Tolman, Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, *Chemical Reviews* 77 (1977) 313–348.
- [99] M. Zeldin, P. Mehta, W. D. Verngn, Phosphorus-³¹NMR of Triphenylphosphine Oxide Complexes with Compounds of Silicon, Germanium, and Tin, *Inorganic Chemistry* 18 (2) (1979) 463–466. doi:10.1021/ic50192a057.
- [100] D. M. P. Mingos, T. E. Müller, Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the Crystallographic Data Base, *Transition Metal Chemistry* 20 (1995) 533–539. doi:10.1007/BF00136415.
- [101] A. D. Hunter, T. R. Williams, B. M. Zarzyczny, H. W. Bottesch, S. A. Dolan, K. A. McDowell, D. N. Thomas, C. H. Mahler, Correlations among ³¹P NMR Coordination Chemical

-
- Shifts, Ru-P Bond Distances, and Enthalpies of Reaction in Cp'Ru(PR₃)₂Cl Complexes (Cp' = η^5 -C₅H₅, η^5 -C₅Me₅; PR₃ = PMe₃, PPhMe₂, PPh₂Me, PPh₃, PEt₃, PnBu₃), *Organometallics* 35 (16) (2016) 2701–2706. doi:10.1021/acs.organomet.6b00444.
- [102] J. A. Billbrey, A. H. Kazez, J. Locklin, W. D. Allen, Exact ligand cone angles, *Journal of Computational Chemistry* 34 (14) (2013) 1189–1197. doi:10.1002/jcc.23217.
- [103] A. A. Dabbawala, R. V. Jasra, H. C. Bajaj, Selective hydroformylation of 1-hexene to branched aldehydes using rhodium complex of modified bulky phosphine and phosphite ligands, *Catalysis Communications* 12 (6) (2011) 403–407. doi:10.1016/j.catcom.2010.10.026.
- [104] B. Hu, I. D. Gay, ³¹P NMR Investigation of Surface Acidity Using Adsorbed Tricyclohexylphosphine as a Probe, *Langmuir* 11 (10) (1995) 3845–3847. doi:10.1021/1a00010a039.
- [105] G. Ferguson, P. Roberts, E. Alyea, M. Khan, Cone Angle and Ligand Profile Calculations for Bulky Phosphine Ligands, *Inorganic Chemistry* 17 (10) (1978) 2965–2967. doi:10.1038/135537d0.
- [106] S. Unverricht, M. Hunger, S. Ernst, H. G. Karge, J. Weitkamp, Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization, *Studies in Surface Science and Catalysis* 84 (1994) 37–44. doi:10.1016/S0167-2991(08)64087-2.
- [107] M. G. Rodrigues, A. S. Barbosa, A. C. Coriolano, E. F. Silva, A. S. Araujo, Evaluation of the acid properties of aluminosilicate MCM-22 material synthesized under static conditions, *Materials Science - Poland* 33 (2015) 131–136. doi:10.1515/msp-2015-0019.
- [108] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan, L. Kevan, Preparation and characterization of ruthenium clusters on mesoporous supports, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 385–394. doi:10.1016/S1387-1811(01)00205-0.
- [109] C. L. Bianchi, R. Carli, S. Lanzani, D. Lorenzetti, G. Vergani, V. Ragaini, Influence of ultrasound on the preparation of ruthenium catalysts supported on alumina, *Ultrasonics - Sonochemistry* 1 (1) (1994) 47–49. doi:10.1016/1350-4177(94)90027-2.
- [110] J. M. G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis* 284 (1) (2011) 102–108. doi:10.1016/j.jcat.2011.09.008.
- [111] J. D. Webb, T. Seki, J. F. Goldston, M. Pruski, C. M. Crudden, Selective functionalization of the mesopores of SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials* 203 (2015) 123–131. doi:10.1016/j.micromeso.2014.10.032.
- [112] J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 139–146. doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.008.

- [113] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (37) (1999) 7743–7746. doi:10.1021/jp991673a.
- [114] W. Davies, R. Morris, p-Phenoxyphenyldichlorophosphine., *Journal of the Chemical Society* (1932) 2880–2883.
- [115] K. Saitoh, K. Ohashi, T. Oyama, A. Takahashi, J. Kadota, H. Hirano, K. Hasegawa, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 116 (5) (2010) 2658–2667. doi:10.1002/app.
- [116] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (1) (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.
- [117] F. Thibault-Starzyk, I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J. P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites - The accessibility index, *Journal of Catalysis* 264 (2009) 11–14. doi:10.1016/j.jcat.2009.03.006.
- [118] C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, R. Lawitzki, K. Gugeler, S. Maier, G. Schmitz, J. Kästner, D. P. Estes, M. Dyballa, Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from Those on the External Surface, *Chemistry – A European Journal* (2021) 17012–17023doi:10.1002/chem.202102076.
- [119] S. Lang, M. Benz, U. Obenaus, R. Himmelmann, M. Scheibe, E. Klemm, J. Weitkamp, M. Hunger, Mechanisms of the AlCl₃ Modification of Siliceous Microporous and Mesoporous Catalysts Investigated by Multi-Nuclear Solid-State NMR, *Topics in Catalysis* 60 (2017) 1537–1553. doi:10.1007/s11244-017-0837-6.
- [120] Z. Zhu, Q. Chen, W. Zhu, D. Kong, C. Li, Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 321–325. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.008.
- [121] P. Ayrault, J. Datka, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, Characterization of the internal and external acidity of H-MCM-22 zeolites, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 13755–13763. doi:10.1021/jp048242z.
- [122] K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Choi, 2,6-Di-tert-butylpyridine sorption approach to quantify the external acidity in hierarchical zeolites, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 12266–12274. doi:10.1021/jp501928k.
- [123] L. Xu, S. Wu, J. Guan, H. Wang, Y. Ma, K. Song, H. Xu, H. Xing, C. Xu, Z. Wang, Q. Kan, Synthesis, characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst and its catalytic performance for phenol tert-butylation reaction, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1272–1276. doi:10.1016/j.catcom.2007.11.018.

-
- [124] V. S. Escribano, G. Garbarino, E. Finocchio, G. Busca, γ -Alumina and Amorphous Silica-Alumina: Structural Features, Acid Sites and the Role of Adsorbed Water, *Topics in Catalysis* 60 (2017) 1554–1564. doi:10.1007/s11244-017-0838-5.
- [125] W. Hu, Q. Luo, Y. Su, L. Chen, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 22–30. doi:10.1016/j.micromeso.2005.12.013.
- [126] S. Lang, M. Benz, U. Obenaus, R. Himmelmann, M. Hunger, Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy, *ChemCat-Chem* 8 (12) (2016) 2031–2036. doi:10.1002/cctc.201600372.
- [127] S. Mitchell, M. Milina, R. Verel, M. Hernández-Rodríguez, A. B. Pinar, L. B. McCusker, J. Pérez-Ramírez, Aluminum Redistribution during the Preparation of Hierarchical Zeolites by Desilication, *Chemistry - A European Journal* 21 (2015) 14156–14164. doi:10.1002/chem.201500992.
- [128] M. Dyballa, C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, M. Buchmeiser, B. Plietker, M. Hunger, Potential of triphenylphosphine as solid-state NMR probe for studying the noble metal distribution on porous supports, *Microporous and Mesoporous Materials* 293 (2020) 109778. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109778.
- [129] C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurtz, I. Lorenz, D. P. Estes, M. Buchmeiser, M. Dyballa, M. Hunger, Noble metal location in porous supports determined by reaction with phosphines, *Microporous and Mesoporous Materials* 310 (2021) 110594. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110594.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3rd Edition, Stuttgart; New York: Thieme, 1987, ISBN: 3-13-576103-7.
- [131] U. Obenaus, M. Dyballa, S. Lang, M. Scheibe, M. Hunger, Generation and Properties of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Rh-, Ir-, Pd-, and Pt-Containing Zeolites Y Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (27) (2015) 15254–15262. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03149.
- [132] M. M. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition*, 2007, ISBN: 9780444530677. doi:10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7.
- [133] J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao, J. Li, Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 197–217. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.005.
- [134] Z. J. Wang, Y. Xie, C. J. Liu, Synthesis and characterization of noble metal (Pd, Pt, Au, Ag) nanostructured materials confined in the channels of mesoporous SBA-15, *The Journal of Physical Chemistry C* (2008) 19818–19824doi:10.1021/jp805538j.

- [135] U. Obenaus, S. Lang, R. Himmelmann, Hunger;Michael, Parahydrogen-Induced Hyperpolarization inside Meso- and Micropores of Pt-, Rh-, Ir-, and Pd-Containing Solid Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 9953–9962. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01899.
- [136] E. W. Shin, S.-I. Cho, J. H. Kang, J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, Palladium-Hydrogen Interaction on Supported Palladium Catalysts of Different Metal Dispersions, *Korean Journal of Chemical Engineering* 17 (2000) 468472. doi:10.1007/BF02706862.
- [137] B. J. Kip, F. B. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. Prins, Determination of Metal Particle Size of Highly Dispersed Rh, Ir, and Pt Catalysts by Hydrogen Chemisorption and EXAFS, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 5633–5634. doi:10.1021/ja00278a049.
- [138] F. Qu, G. Zhu, S. Huang, S. Li, J. Sun, D. Zhang, S. Qiu, Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 1–9. doi:10.1016/j.micromeso.2005.12.004.
- [139] J. H. Lunsford, W. Shen, W. P. Rothwell, Acid Sites in Zeolite Y: A Solid-State NMR and Infrared Study Using Trimethylphosphine as a Probe Molecule, *Journal of the American Chemical Society* 107 (6) (1985) 1540–1547. doi:10.1021/ja00292a015.
- [140] C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurz, S. Peters, P.-W. Magdalena, W. Sebastian, A. M. Abdel-Mageed, M. Dybala, Trimethylphosphine Molecules Coupled with MAS NMR for Probing Accessibility, Surrounding and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Heterogeneous Catalysts, submitted (2022).
- [141] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 7169–7192, eingesehen am 13.04.2022. doi:10.1039/C9CP06869D.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP06869D>
- [142] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1–86$), *Journal of Chemical Theory and Computation* 13 (5) (2017) 1989–2009. doi:10.1021/acs.jctc.7b00118.
- [143] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions, *Journal of Chemical Theory and Computation* 15 (3) (2019) 1652–1671. doi:10.1021/acs.jctc.8b01176.
- [144] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* 98 (7) (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.

-
- [145] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics* 132 (15) (2010) 154104. doi:10.1063/1.3382344.
- [146] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD – Visual Molecular Dynamics, *Journal of Molecular Graphics* 14 (1996) 33–38.
- [147] J. Hjortkjaer, M. S. Scurrell, P. Simonsen, H. Svendsen, Supported liquid phase hydroformulation catalysts containing rhodium and triphenylphosphine. Effects of additional solvents and kinetics, *Journal of Molecular Catalysis* 12 (1981) 179–195.
- [148] K. Okumura, K. Okazaki, H. Yamashita, Y. Koga, Direct inclusion of phosphine derivatives in the pores of zeolite B, *Microporous and Mesoporous Materials* 268 (February) (2018) 285–292. doi:10.1016/j.micromeso.2018.04.025.
- [149] S. Wu, X. Yang, C. Janiak, Confinement Effects in Zeolite-Confined Noble Metals, *Angewandte Chemie - International Edition* 131 (36) (2019) 12468–12482. doi:10.1002/ange.201900013.
- [150] P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. Imelik, Location and dispersion of platinum in PtY zeolites, *Journal of Catalysis* 39 (1975) 334–349. doi:10.1016/0021-9517(75)90299-7.
- [151] P. Gallezot, The State and Catalytic Properties of Platinum and Palladium in Faujasite-Type Zeolites, *Catalysis Reviews* 20 (1979) 121–154. doi:10.1080/03602457908065108.
- [152] J. R. Pearce, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven, Oxidation-reduction behaviour of highly dispersed ruthenium in RuNaY zeolite, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75 (1979) 1395–1402. doi:10.1039/F19797501395.
- [153] M. K. Richmond, S. L. Scott, H. Alper, Preparation of new catalysts by the immobilization of palladium(II) species onto silica: An investigation of their catalytic activity for the cyclization of aminoalkynes, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 10521–10525. doi:10.1021/ja0113450.
- [154] X. Lan, W. Zhang, L. Yan, Y. Ding, X. Han, L. Lin, X. Bao, Structure, Activity, and Stability of Triphenyl Phosphine-Modified Rh/SBA-15 Catalyst for Hydroformylation of Propene : A High-Resolution Solid-State NMR Study, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 6589–6595. doi:10.1021/jp810432p.
- [155] L. Yan, Y. J. Ding, H. J. Zhu, J. M. Xiong, T. Wang, Z. D. Pan, L. W. Lin, Ligand modified real heterogeneous catalysts for fixed-bed hydroformylation of propylene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 234 (2005) 1–7. doi:10.1016/j.molcata.2005.01.047.
- [156] H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, Preparation and reactions of bis(triphenylphosphine)palladium(0), *Journal of Organometallic Chemistry* 364 (1989) 235–244. doi:10.1016/0022-328X(89)85347-1.

- [157] H. A. Huy, T. V. Man, H. T. Tai, H. T. T. Van, Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications., *Journal of Science and Technology* 54 (2016) 472–482. doi:10.15625/0866-708x/54/4/7308.
- [158] A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (2005) 29–39. doi:10.1016/j.micromeso.2004.10.013.
- [159] S. Jayakumar, A. Modak, M. Guo, H. Li, X. Hu, Q. Yang, Ultrasmall Platinum Stabilized on Triphenylphosphine-Modified Silica for Chemoselective Hydrogenation, *Chemistry - A European Journal* 23 (2017) 7791–7797. doi:10.1002/chem.201700980.
- [160] H. G. Börner, W. Heitz, Anionic block copolymerization of vinyl functionalized triphenylphosphines with styrene, *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000) 740–746. doi:10.1002/(sici)1521-3935(20000301)201:6<740::aid-macp740>3.0.co;2-d.
- [161] S. Han, Y. Feng, F. Zhang, C. Yang, Zhaoquan, W. Zhao, F. Qiu, L. Yang, Y. Yao, X. Zhuang, X. Feng, Metal-Phosphide-Containing Porous Carbons Derived from an Ionic-Polymer Framework and Applied as Highly Efficient Electrochemical Catalysts for Water Splitting, *Advanced Functional Materials* 25 (2015) 3899–3906. doi:10.1002/adfm.201501390.
- [162] D. M. Chernyshov, L. M. Bronstein, H. Börner, B. Berton, M. Antonietti, Synthesis and induced micellization of Pd-containing polystyrene-block-poly-m-vinyltriphenylphosphine diblock copolymers, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 114–121. doi:10.1021/cm991103n.
- [163] TURBOMOLE V7.5 2020, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, eingesehen am 13.04.2022.
URL <https://www.turbomole.org>
- [164] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodnynski, J. M. Yu, TURBOMOLE: Modular program suite for *ab initio*, quantum-chemical and condensed-matter simulations, *The Journal of Chemical Physics* 152 (2020) 184107, eingesehen am 13.04.2022. doi:10.1063/5.0004635.
URL <https://doi.org/10.1063/5.0004635>
- [165] P. Sherwood, A. H. de Vries, M. F. Guest, G. Schreckenbach, C. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, W. Thiel, A. J. Turner, S. Billeter, F. Terstegen, S. Thiel, J. Kendrick, S. C. Rogers, J. Casci, M. Watson, F. King, E. Karlsen,

-
- M. Sjøvoll, A. Fahmi, A. Schäfer, C. Lennartz, Quasi: A general purpose implementation of the qm/mm approach and its application to problems in catalysis, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 632 (2003) 1 – 28, eingesehen am 13.04.2022. doi:[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00285-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00285-9).
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128003002859>
- [166] J. Kästner, J. M. Carr, T. W. Keal, W. Thiel, A. Wander, P. Sherwood, DL-FIND: An Open-Source Geometry Optimizer for Atomistic Simulations, *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 11856–11865, eingesehen am 13.04.2022. doi:[10.1021/jp9028968](https://doi.org/10.1021/jp9028968).
- [167] Y. Zhao, D. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theoretical Chemistry Accounts* 120 (2008) 215–241, eingesehen am 13.04.2022. doi:[10.1007/s00214-007-0310-x](https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x).