

- [21] In der gedrehten C_{2v} -Struktur von ${}^+CH_2-SbH_2$ kommt es wegen des großen C-Sb-Elektronen negativitätsunterschieds zu einem intramolekularen Elektronentransfer unter Bildung von ${}^+CH_2-SbH_2^+$. Der Biradikal-Singulett-Charakter dieser Spezies kann durch Eindeterminanten-Verfahren wie MP2 nicht richtig beschrieben werden.
- [22] Das unterschiedliche Verhalten von S und O in den rechtwinklig verdrehten Übergangszuständen der isoelektronischen H_2BXH -Systeme wurde untersucht von: a) E. Magnusson, *Austr. J. Chem.* **1986**, *39*, 735. b) M. T. Ashby, N. A. Sheshtawy, *Organometallics* **1994**, *13*, 236. Die H_2B -Gruppe ist jedoch ein schwächerer π -Acceptor als ${}^+H_2C$, daher nimmt der H_2BOH -Übergangszustand nicht C_{2v} -Symmetrie an.
- [23] Erhalten aus der störungstheoretischen Behandlung zweiter Ordnung der Wellenfunktion in der NBO-Analyse.

Mikroporöse Mischoxide – Katalysatoren mit einstellbarer Oberflächenpolarität**

Stephan Klein und Wilhelm F. Maier*

Die Optimierung von Reaktionsbedingungen und heterogenen Katalysatoren sind nach wie vor Hoffnungsträger für die Erhöhung der Selektivität in chemischen Produktionsprozessen. Der Oberflächenpolarität des Katalysators kam dabei bislang eine untergeordnete Bedeutung zu. Es gibt weder detaillierte Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen katalytischer Reaktion und Oberflächenpolarität noch gibt es Katalysatoren, deren Oberflächenpolarität über einen weiten Bereich unabhängig von katalytisch aktiven Zentren gezielt eingestellt werden kann.

Am Beispiel von Ti/Si-Mischoxiden zeigen wir hier erstmals die Herstellung mikroporöser Mischoxiddkatalysatoren mit kontrollierbarer Oberflächenpolarität und den Effekt dieser Oberflächenpolarität auf ausgewählte selektive Oxidationsreaktionen. Isolierte Ti^{4+} -Zentren in einer SiO_2 -Matrix sind aktive Zentren für die selektive Oxidation organischer Substrate mit peroxidischen Oxidantien^[1]. Während kristalline Ti-Zeolithe, z. B. TS-1, Katalysatoren für selektive Oxidationen mit wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen sind, aber organische Hydroperoxide, z. B. *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) nicht als Oxidantien nutzen können, sind die amorphen TiO_2 - SiO_2 -Oxide sehr gute Katalysatoren für selektive Oxidationen mit TBHP, aber nicht mit Wasserstoffperoxid^[2]. Diese Unterschiede im katalytischen Verhalten werden den Unterschieden in der Oberflächenpolarität der hydrophoben Silicalite und hydrophilen amorphen Mischoxide bzw. geometrischen Einschränkungen bei der Bildung des Übergangszustandes zugeschrieben. Eine Ausnahme scheint ein TiO_2 - SiO_2 -Oxid mit bimodaler Porenverteilung und unbekannter Oberflächenpolarität zu sein, das ein aktiver Katalysator der Oxidation von Aromaten mit Wasserstoffperoxid ist^[3].

Wie wir kürzlich zeigen konnten, können mit einem speziell abgestimmten Sol-Gel-Prozeß unter Verzicht auf Templatmoleküle und hydrothermale Synthesebedingungen amorphe, mikroporöse Mischoxide auf SiO_2 -Basis hergestellt werden, die sowohl saure als auch Redox-Reaktionen^[4] formselektiv katalysieren^[5].

Es ist uns nun gelungen, dieses Synthesekonzept auf die Herstellung von mikroporösen Mischoxiden zu übertragen, in denen ein beliebig einstellbarer Anteil der Siliciumzentren eine Alkylgruppe trägt^[6]. Diese nichthydrolysierbare organische Gruppe ersetzt formal eine sich sonst bildende Hydroxygruppe im Mischoxid und beeinflusst daher die Oberflächenpolarität im fertigen Katalysator.

Im folgenden werden diese amorphen mikroporösen Mischoxide (AMM) als $AMM-M_x(SiAlkyl)_ySi$ bezeichnet. Dabei steht Si für das Matrixmaterial SiO_2 , x für den Metallatomgehalt (Atom-%) an katalytisch aktiven Metallzentren M und $(SiAlkyl)_y$ für den Anteil (Atom-%) an Alkyltrialkoxysilan. Ein Material mit der Bezeichnung $AMM-Ti_1(SiMe)_2Si$ weist demnach die Zusammensetzung $1 TiO_2 : 25 H_3CSiO_{1,5} : 74 SiO_2$ auf. Neben dem Katalysator mit 1% Ti-Gehalt (bezogen auf die Anzahl Gerüstatoome) gelingt auch der Einbau höherer Ti-Gehalte sowie der von Al, Zr, Sn, und V in solche Hybridoxide, wobei sowohl der Metall-, als auch der Alkylanteil über weite Bereiche variiert werden können^[7].

Nachfolgend werden beispielhaft die Untersuchungen an TiO_2 -haltigen Mischoxiden dieses Typs geschildert. Ar-Adsorptions-Desorptions-Isothermen belegen die enge Mikroporenverteilung, die wir bereits mehrmals für die alkylfreien Mischoxide vorgestellt haben^[4, 5, 8]. Die Maxima der Porengrößenverteilungen (Methode nach Horváth und Kawazoe) alkylhaltiger Mischoxide sind mit Werten von ca. 0.7 nm denen der alkylfreien Vergleichsproben ähnlich und liegen im Bereich der Porenverteilungen großporiger Zeolithe. Die Schärfe der Porengrößenverteilung fällt dabei leicht mit zunehmendem Methylgehalt, wie aus den Sorptionsdaten der Reihe $AMM-Ti_1(SiMe)_ySi$ mit $0 < y < 45$ zu erkennen ist (Tabelle 1), während

Tabelle 1. Spezifische Oberflächen S_{BET} , Maxima der Porendurchmesserverteilungen D_{max} (Methode nach Horváth-Kawazoe) und Halbwertsbreite der Verteilung δ der $AMM-Ti_1(SiMe)_ySi$ -Materialien. Ermittlung der Daten aus Ar-Adsorptionen bei 77 K.

| Material AMM- | S_{BET} [m ² g ⁻¹] | D_{max} [nm] | δ [nm] |
|---------------------|--|-------------------|------------------|
| Ti_1Si | 585 | 0.73 | 0.12 |
| $Ti_1(SiMe)_5Si$ | 489 | 0.74 | 0.07 |
| $Ti_1(SiMe)_{10}Si$ | 627 | 0.73 | 0.06 |
| $Ti_1(SiMe)_{15}Si$ | 527 | 0.73 | 0.09 |
| $Ti_1(SiMe)_{20}Si$ | 545 | 0.72 | 0.07 |
| $Ti_1(SiMe)_{25}Si$ | 532 | 0.73 | 0.11 |
| $Ti_1(SiMe)_{30}Si$ | 539 | 0.74 | 0.36 |
| $Ti_1(SiMe)_{35}Si$ | 575 | 0.74 | 0.35 |
| $Ti_1(SiMe)_{40}Si$ | 625 | 0.73 | 0.30 |
| $Ti_1(SiMe)_{45}Si$ | 574 | 0.72 | 0.20 |
| $Ti_1(SiMe)_{50}Si$ | 580 | 0.73 | 0.17 |

gleichbleibend hohe BET-Oberflächen zu verzeichnen sind. Weil die Materialien ausschließlich mikroporös sind, sollten die Absolutwerte der BET-Messungen in Tabelle 1 nur zum Vergleich untereinander verwendet und mit Vorbehalt bewertet werden. Mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) konnten keine mikrokristallinen Bereiche gefunden werden. Die amorphe Struktur der Materialien erstreckt sich somit bis in den Subnanometerbereich. Die durch Röntgenrückstreuungsanalysen (EDX) bestimmte Elementzusammensetzung großer Probenkompartimente im μm -Bereich ähnelt solchen im nm-Bereich, was die homogene Elementverteilung belegt und Domänenbildung ausschließt. Ebenso wie bei den methyllfreien $AMM-Ti_1Si$ -Materialien^[5] bestätigt die trotz sehr niedrigen Ti-Gehaltes deutlich erkennbare IR-Bande bei 960 cm^{-1} aus

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. S. Klein
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2987
E-mail: maier@dsa.mpi-muelheim.mpg.de

[**] S. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium und W. F. M. dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG für Unterstützung. Wir danken Prof. J. Martens (COK Leuven) für Diskussionen und für eine Probe TS-1-Katalysator (1% Ti-Gehalt).

DRIFT-spektroskopische Untersuchungen (DRIFT = Diffus-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transform) die isomorphe Substitution von Si durch Ti und damit das Vorliegen atomar isolierter Ti-Zentren (Abb. 1). Diese Bande ist in Spektren Ti-freier AMM-Si-Materialien nicht enthalten.

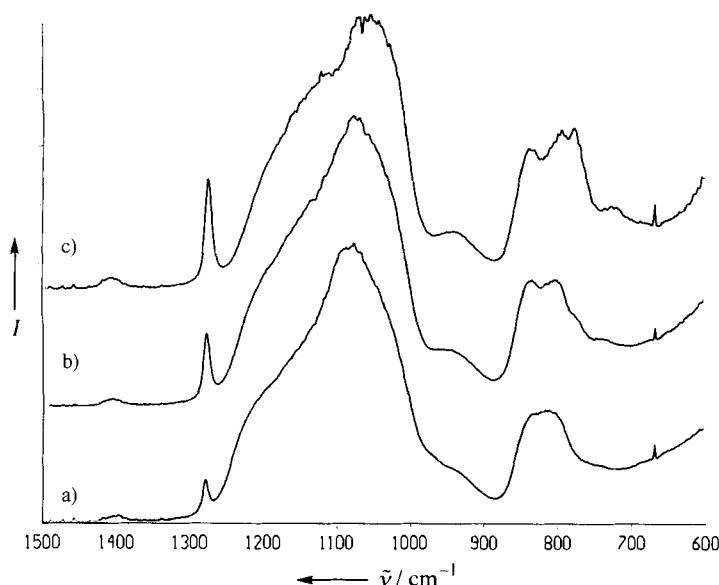


Abb. 1. DRIFT-Spektren von a) AMM-Ti₁(SiMe)₁₀Si, b) AMM-Ti₁(SiMe)₂₅Si und c) AMM-Ti₁(SiMe)₄₅Si. In-situ-Messungen bei 303 K an ausgeheizten Proben unter Schutzgas.

Der Einbau der Methylgruppen ließ sich DRIFT-spektroskopisch durch die charakteristische, bei 1280 cm⁻¹ auftretende Bande der Si-CH₃-Gruppen^[9] direkt nachweisen^[10]. Diese sind stabil eingebaut, wie sich an der Bandenintensität, die mit dem γ -Wert der AMM-Ti₁(SiMe) _{γ} Si-Materialien korreliert (Abb. 1) und sich bis 773 K nicht verändert, zeigt. Die Existenz dieser stabilen Methylgruppen macht sich aber vor allem im Polaritätsverhalten der hier vorgestellten Gläser bemerkbar. Diese wurde in Anlehnung an Weitkamp et al.^[11] durch Konkurrenzadsorption von Octan-Wasser-Gemischen in der Gasphase quantifiziert^[12]. Die Auswertung der dabei erhaltenen Durchbruchkurven der beiden Komponenten führt über die Berechnung der Beladungen x_i zum sogenannten modifizierten Hydrophobie-Index $HI^* = x_{\text{Octan}}/x_{\text{Wasser}}$, einem Maß für die Affinität der untersuchten Probe zu den angebotenen Adsorptiven. Hydrophobe Materialien wie Ti-Silicalite vom MFI-Typ, z. B. TS-1, weisen HI^* -Werte > 1 und damit eine Neigung zur Aufnahme des Kohlenwasserstoffs auf, während hydrophile Materialien, wie amorphe TiO₂-SiO₂-Mischoxide ähnlicher Zusammensetzung, mit Werten deutlich < 1 eine klare Tendenz zur Wasseradsorption aufweisen. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, kann mit dem hier gezeigten Syntheseprinzip eine Katalysator-Klasse hergestellt werden, die bei gleicher chemischer Oxidzusammensetzung und variierendem CH₃-Si-Anteil eine gezielt einstellbare Oberflächenpolarität aufweist, die zwischen ausgeprägter Hydrophilie und Hydrophobie liegt.

All diese Beobachtungen zeigen, daß es offensichtlich einen engen Zusammenhang zwischen der Oberflächenpolarität des Katalysators und dem Verhalten in Peroxid-vermittelten selektiven Oxidationen geben sollte. Wie bereits berichtet, sind die AMM-Ti _{γ} Si-Materialien gute Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit TBHP im Unterschuß^[4]. Bei diesen

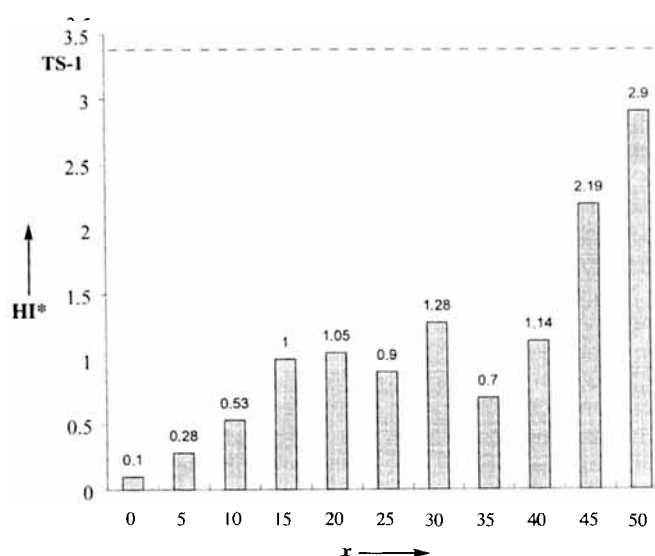


Abb. 2. Hydrophobieindizes $HI^* = x_{\text{Octan}}/x_{\text{Wasser}}$ an AMM-Ti₁(SiMe) _{γ} Si als Funktion von γ . Die Beladungen wurden aus den Durchbruchkurven von Octan und Wasser aus Konkurrenz-Adsorptions-Experimenten in der Gasphase bei 308 K ermittelt. TS-1 weist einen Hydrophobieindex von ca. 3.4 auf.

Reaktionen beobachtet man reproduzierbar über längere Reaktionszeiten und bei höheren Umsätzen eine rasch einsetzende Desaktivierung des Katalysators, die quantitative Umsätze verhindert (Abb. 3a). Es wird eine reversible Blockierung (Auto-

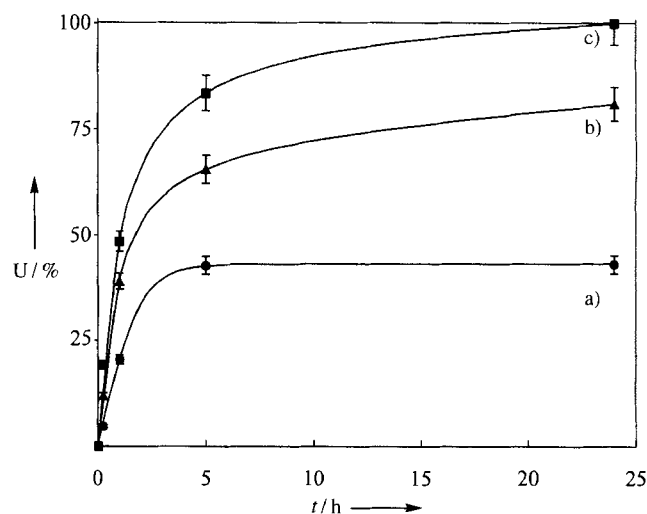


Abb. 3. Umsatz-Zeit-Kurve (bezogen auf TBHP) der Epoxidierung von 1-Octen an a) AMM-Ti₁Si, b) AMM-Ti₁(SiMe)₂₅Si und c) AMM-Ti₁(SiMe)₄₅Si. Reaktionen im Satzreaktor bei 353 K mit 15 mmol 1-Octen, 3 mmol TBHP (3 M in Isooctan) und 50 mg Katalysator.

retardation) des Katalysators durch die Anreicherung polarer Bestandteile des Reaktionsgemisches (Epoxid, Alkohol, Wasser, Nebenprodukte, etc.) angenommen^[13]. Durch Spülen mit dem Lösungsmittel und Trocknen unterhalb der Calciniertemperatur kann der Katalysator vollständig und wiederholt regeneriert werden. Wie aus Abb. 3b,c hervorgeht, läßt sich diese Desaktivierung durch den Einsatz hydrophober AMM-Ti₁(SiMe) _{γ} Si-Materialien verhindern, was erstmals zu quantitativen Umsätzen bei hoher Selektivität führte. Wir nehmen an, daß es in den hydrophoben Mischoxiden nicht zu einer Füllung der Poren mit hydrophilen Komponenten kommt, so daß der

Stoffaustausch mit dem Reaktionsgemisch selbst bei hohen Konzentrationen polarer Substanzen nicht beeinträchtigt wird. Die Regenerierbarkeit dieser Katalysatoren wurde durch thermische Behandlung und mehrfachen Einsatz in katalytischen Testreaktionen ebenso überprüft wie die Stabilität der Methylgruppen unter den oxidativen Reaktionsbedingungen. Mittels DRIFT-Spektroskopie ist keine Strukturveränderung in zurückgewonnenen methylhaltigen Katalysatoren gegenüber nicht zur Katalyse verwendeten festzustellen.

Neben der umsatzlimitierenden Desaktivierung bei der Olefin-epoxidierung mit TBHP existieren noch drastischere Nachteile, die durch gezielte Variation des Methylgehalts der Mischoxide umgangen wurden. So wird das voluminöse 1,5,9-*t,t,t*-Cyclo-dodecatrien im stark polaren Porensystem des AMM-Ti₁Si-Katalysators in der Reaktion mit TBHP nicht umgesetzt. Geht man bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen^[14] zum Einsatz von AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien über, so wird das Substrat quantitativ in das Monoepoxid überführt. Erst der hydrophobe Charakter der methylhaltigen Materialien scheint die Diffusion des unpolaren Triens zu ermöglichen, aber auch die leicht zunehmende Porengröße mit zunehmendem Methylgehalt könnte zu der verbesserten Reaktivität der Materialien beitragen.

Der wohl deutlichste Einfluß der Oberflächenpolarität zeigt sich in den Selektivoxidationen unter Verwendung wäßriger Wasserstoffperoxidlösungen. Analog der Verwendung von Redox-Molekularsieben lassen sich mit den AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien auch unpolare Substrate in Selektivoxidationen umsetzen, deren Oxyfunktionalisierung an methylfreien amorphen Mischoxiden unter diesen Reaktionsbedingungen bislang mißlang. Neben der Oxidation primärer Alkohole zum korrespondierenden Aldehyd wurden Versuche zur Oxidation von Alkylarenen, zur Olefinepoxidierung und zur Ammoxidation von Ketonen durchgeführt (Abb. 4, Tabelle 2).

Die Aktivität der Katalysatoren bei der Oxidation polarer Substrate, z. B. Ethanol, ist nicht von der Katalysatorpolarität abhängig. Es sind kaum Unterschiede hinsichtlich Aktivität und Selektivität zwischen TS-1 und den AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien verschiedenen Methylgehaltes festzustellen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Selektivoxidation von Alkylarenen. Bei Toluol zeigt sich an den AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien eine deutliche Abhängigkeit des Substratumsatzes von der Katalysatorpolarität. Mit dem hydrophobsten Katalysator (TS-1) wird der höchste Umsatz erreicht, die Kresole sind die Hauptreaktionsprodukte. Hingegen wird an den AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien fast ausschließlich die Seitenketten-oxidation unter Bildung von Benzaldehyd und dessen Vorläufer Benzylhydroperoxid und Benzylalkohol beobachtet, während nur in Spuren die Kernhydroxylierung abläuft.

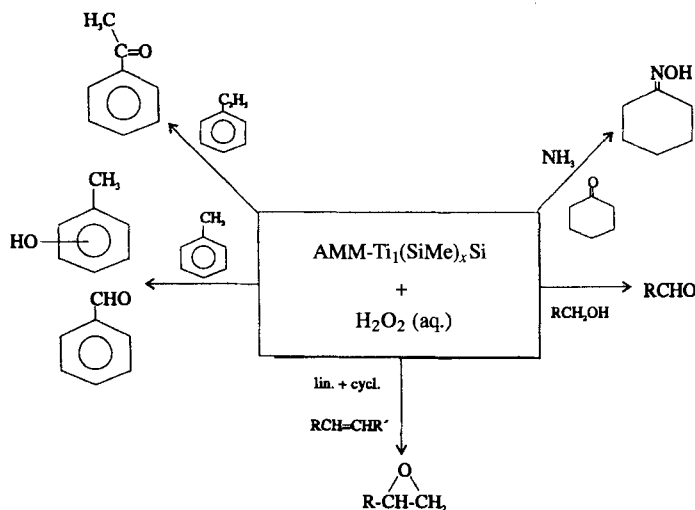


Abb. 4. Übersicht über die an AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Katalysatoren durchgeführten Selektivoxidationen mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung.

Wie mit TS-1 wird Ethylbenzol auch mit AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien bevorzugt in der Seitenkette oxidiert, wobei unabhängig von der Oberflächenpolarität der Katalysatoren höhere Umsätze und Selektivitäten als mit TS-1 erzielt werden (Acetophenon + 2-Phenylethanol). Neben der kleineren Porengröße von TS-1 verhindert vor allem die ausgeprägte Hydrophobie sowohl von TS-1 (HI* = 3.3) als auch von AMM-Ti₁(SiMe)₂Si (HI* = 2.9) einen optimalen Ablauf dieser Reaktion. Dieses liegt vielmehr im Bereich der ausgeglichenen Affinität zu polaren und unpolaren Substanzen (AMM-Ti₁(SiMe)₂Si, HI* = 1.1).

Die Epoxidierung des sehr reaktiven Cyclohexens mit H₂O₂ läßt sich an AMM-Ti₁(SiMe)₂Si mit guten Ergebnissen durchführen. Ähnlich der Oxidation von Ethylbenzol sind auch hier sowohl die hydrophoben Katalysatoren (z. B. TS-1 und AMM-Ti₁(SiMe)₂Si) als auch der hydrophile AMM-Ti₁Si nicht optimal, da die hier erzielten Umsätze nur unwesentlich über denen der nichtkatalysierten Reaktion liegen. Hingegen wird mit AMM-Ti₁(SiMe)₂Si ein Aktivitätsverlauf beobachtet, der in Abhängigkeit vom Methylgehalt γ ein signifikantes Maximum durchläuft. Dieses wird mit Katalysatoren erreicht, die ein nahezu ausgeglichenes Polaritätsverhalten (HI* \approx 1, γ = 25–35) aufweisen. Es werden Cyclohexenumsätze erzielt, die vier- bis fünfmal größer sind als die mit TS-1 erzielten. Da in allen AMM-Ti₁(SiMe)₂Si-Materialien im Gegensatz zu TS-1 die geometrischen Voraussetzungen für die Cyclohexenumsetzung gegeben sind, muß demnach bei gegebener Zugänglichkeit des

Tabelle 2. Umsätze [%] und Produktselektivitäten [%] (Werte in Klammern) bei Selektivoxidationen organischer Substrate mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung an titanhaltigen Oxidkatalysatoren verschiedener Polarität.

| Substrat (Produkt) | Ti ₁ Si HI* | Ti ₁ (SiMe) ₂ Si 0.9 | Ti ₁ (SiMe) ₃ Si 1.3 | Ti ₁ (SiMe) ₄ Si 1.1 | Ti ₁ (SiMe) ₅ Si 2.2 | Ti ₁ (SiMe) ₆ Si 2.9 | TS-1 3.4 | kein Kat. |
|---|---------------------------|---|---|---|---|---|----------------|------------|
| Ethanol [a] (Acetaldehyd) | 9.7 (89.0) | 8.8 (89.9) | 10.1 (86.0) | 13.5 (92.0) | 14.8 (92.0) | 9.0 (93.0) | 13.1 (93.8) | – |
| Toluol [b] (Benzaldehyd + Benzylalkohol + Benzylhydroperoxid) | 0.4 (85.2) | 2.8 (90.8) | – | – | 4.3 (97.6) | – | 7.5 (87.0) [c] | – |
| Ethylbenzol [b] (Acetophenon) | 5.1 (72.3) | – | – | 6.8 (72.1) | – | 4.2 (67.2) | 1.1 (43.7) | – |
| Cyclohexen [c] (Epoxycyclohexan) | 5.9 (69.7) | 15.7 (66.2) | 24.0 (57.8) | 8.3 (63.9) | 7.4 (68.9) | 7.3 (54.5) | 4.4 (38.8) | 1.3 (70.0) |
| Cyclohexanon [d] (Cyclohexanonoxim) | 64.4 (0.8) | 50.5 (1.8) | – | – 31.0 (9.1) | – | – | 56.8 (20.0) | 20.8 (1.0) |

[a] 21.0 mmol Ethanol, 7.0 mmol H₂O₂ (25%ig), 2.4 g Katalysator/mol Substrat, T = 318 K, t = 18 h. [b] 13.6 mmol Alkylbenzol, 4.5 mmol H₂O₂ (25%ig), 20 g Katalysator/mol Substrat, 3 mL Acetonitril, T = 353 K, t = 20 h. [c] 2.0 mmol Cyclohexen, 4.0 mmol H₂O₂ (25%ig), 10 g Katalysator/mol Substrat, 2 mL Methanol, T = 323 K, t = 5 h. [d] 5.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mmol H₂O₂ (25%ig), Zugabe über 4 h mittels Spritzenpumpe), 7.5 mmol NH₃(aq.), 10.1 g Katalysator/mol Substrat, T = 333 K, t = 6 h. Diskontinuierliche Reaktionsführung in Satzreaktoren (9 mL Volumen). [e] Kresole. HI* = Hydrophobieindex.

Porensystems für das Substrat die mehr oder minder ausgeprägte Oberflächenpolarität der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Faktor sein.

Die Ammoxidation von Ketonen zum Oxim mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ verläuft wahrscheinlich über eine intermediäre Hydroxylaminbildung am oxidischen Ti^{4+} -Zentrum mit anschließender klassischer Oximbildung in der Lösung^[15]. Die der Literatur entnommenen Reaktionsbedingungen führen bei dieser Reaktion nicht zu den für TS-1 beschriebenen Aktivitäten und Selektivitäten. Als Hauptprodukt tritt wie bei den anderen Katalysatoren Biscyclohexylaminperoxid auf, was darauf hinweist, daß eine primär ablaufende klassische Iminierung des Ketons mit anschließender Oxidation abläuft. Dennoch läßt sich aus dem Vergleich der Ergebnisse der AMM- $\text{Ti}_1(\text{SiMe})_2\text{Si}$ -Materialien mit denen von TS-1 entnehmen, daß eine Beeinflussung der Reaktion durch die Variation der Katalysatorpolarität gegeben ist. Zwar werden Aktivitäten und Selektivitäten von TS-1 von den Katalysatoren des Typs AMM- $\text{Ti}_1(\text{SiMe})_2\text{Si}$ nicht erreicht, doch zeigt der deutliche Trend zu steigenden Oximselektivitäten mit zunehmender Hydrophobie, daß statt der selektivitätsmindernden Iminierung vermehrt auch die Zielreaktion abläuft.

An ausgewählten Beispielen konnte gezeigt werden, daß mit amorphen mikroporösen Mischoxiden mit gezielt eingestellter Oberflächenpolarität unterschiedliche selektive Oxidationen mit polarem Wasserstoffperoxid und auch mit unpolarem TBHP durchgeführt werden können. Der literaturbekannte Widerspruch im Katalyseverhalten zwischen amorphen Ti-Si-Mischoxiden und kristallinen Titansilicaliten ist damit gelöst. Die Ergebnisse belegen auch erstmals eindeutig, daß eine genau eingestellte Oberflächenpolarität bei diesen oberflächenreichen mikroporösen Katalysatoren von gleichrangiger Bedeutung ist, wie das Vorhandensein der katalytisch aktiven Zentren. Offenbar korrespondiert ein bestimmtes Reaktionsgemisch mit einer optimalen Katalysatorpolarität, die sich nicht nur auf Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität, sondern auch auf Umsatz und Katalystorstandzeit auswirkt. Es ist anzunehmen, daß in vielen Fällen die Inaktivität eines Katalysators in einer bestimmten Reaktion kein intrinsisches Problem der katalytisch aktiven Zentren ist, sondern auf eine ungeeignete Oberflächenpolarität des Katalysators unter den gewählten Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist.

Wir haben hiermit gezeigt, daß die Sol-Gel-Synthese der AMM-Katalysatoren es erstmals erlaubt in einem Herstellungsschritt die reine Mikroporosität, die elementare Zusammensetzung und die Oberflächenpolarität der Materialien gezielt einzustellen und damit den Katalystor an gewünschte Reaktionsbedingungen viel besser anzupassen, als dies bisher möglich war. Diese Sol-Gel-Synthese von AMM-Katalysatoren ist ein neues Beispiel von erfolgreichem Katalysatordesign. Im Gegensatz zu Zeolithen, bei denen die Polarität der Oberfläche durch den Al-Gehalt genauso festgelegt ist wie die Geometrie des Porensystems durch den Zeolith-Typ, bietet das hier erweiterte Synthesekonzept der AMM-Katalysatoren die Möglichkeit, die für eine bestimmte Reaktion erforderliche, optimale Oberflächenpolarität eines Katalysators unabhängig vom aktiven Zentrum über einen weiten Bereich den Gegebenheiten anzupassen, ohne auf die Reaktionsbedingungen wie etwa die Konzentrationen oder Art des Lösungsmittels im Reaktionsgemisch Einfluß nehmen zu müssen.

Eingegangen am 9. Februar 1996 [Z 8810]

Stichworte: Katalyse · Mischoxide · Oxidationen · Siliciumverbindungen · Titanverbindungen

- [1] B. Notari, *Catal. Today* **1993**, 18, 163.
- [2] C. B. Khowh, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, 149, 195.
- [3] A. Keshavaraja, V. Ramaswamy, H. S. Soni, A. V. Ramaswamy, R. Ratnasamy, *J. Catal.* **1995**, 157, 501.
- [4] S. Klein, J. A. Martens, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1996**, im Druck.
- [5] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 35, 180.
- [6] Die Herstellung erfolgte durch sauer katalysierte Copolykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS), Triethoxymethylsilan (MTES) und Titanetraiso-propoxid (TIPOT). In einem typischen Ansatz (AMM- $\text{Ti}_1(\text{SiMe})_2\text{Si}$) wurden 37.1 mmol TEOS mit 12.4 mmol MTES und 0.5 mmol TIPOT unter Rühren mit 150 mmol Ethanol versetzt. Die Hydrolyse erfolgte durch tropfenweise Zugabe von 2.2 mL 8 N HCl. Nach etwa drei Tagen kommt es zur Erstarrung der locker abgedeckten Sol-Gel-Ansätze. Es schließt sich eine unter Schutzgas ausgeführte Calciniierung an, in der die Gele mit einer Aufheizrate von 0.5 K min^{-1} auf 338 K erwärmt (Haltezeit 5 h) und schließlich mit einer Aufheizrate von 0.2 K min^{-1} auf 523 K gebracht wurden. Auch bei dieser Temperatur verblieben die Gele für 5 h. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (1 K min^{-1}) wurden die Gläser gemahlen ($<10 \mu\text{m}$) und für die Katalyse herangezogen.
- [7] S. Klein, *Dissertation*, Universität Gesamthochschule Essen, **1996**.
- [8] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **1993**, 10, 726.
- [9] V. Raman, O. P. Bahl, N. K. Jha, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, 12, 1188.
- [10] Zum Nachweis des Methylgruppenneubaus wurden die Mischoxide mit einem BRUKER-IFS-48-Spektrometer nach der Methode der Diffus-Reflexions-Spektroskopie untersucht. 20 mg der fein gemörserten Probe wurden dazu mit der zehnfachen Menge an KBr vermischt und in einer HARRICK-HVC-Meßzelle (montiert auf einer HARRICK-DRA-XX-Diffus-Reflexions-Einheit) über einen Zeitraum von 15 h bei 773 K im Argonstrom ausgeheizt. Die Messung wurde bei Raumtemperatur unter Schutzgas mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt. Die Darstellung der Spektren erfolgte unter Berücksichtigung des Spektrums des reinen KBr als Hintergrund in Form der Kubelka-Munk-Funktion für die Diffus-Reflexions-Spektroskopie.
- [11] a) R. Glöckler, J. Weitkamp, 5. German Workshop on Zeolites, Universität Leipzig, 14.–16. März **1993**; b) J. Weitkamp, P. Kleinschmit, A. Kiss, C. H. Berke in: *Proc. 9th Intern. Zeolite Conference*, Montreal, 5.–10. Juli **1992**; c) C. H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, 64, 623.
- [12] Die Katalysatorprobe wird im Argonstrom bei 673 K für 12 h ausgeheizt und anschließend mit einem Strom von Argon mit definiertem Wasser- und Octan-gehalt ähnlicher Konzentration beladen (Steuerung der Sorptivflüsse über Massendurchflußregler, Massenflüsse jeweils ca. 20 mg h^{-1} Octan bzw. Wasser; Sättigertemperatur = 298 K, Beladungstemperatur = 308 K). Gemessen wird per Gaschromatograph die Durchbruchkurve der Einzelkomponenten unter Konkurrenzbedingungen. Durch numerische Integration der normierten Durchbruchkurven war die von der Probe aufgenommene Wasser- bzw. Octanmenge berechenbar. Unter Berücksichtigung der Apparaturblindwerte ließ sich daraus der Hydrophobie-Index HI^* als Beladungsquotient $x_{\text{Octan}}/x_{\text{Wasser}}$ berechnen.
- [13] R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Catal.* **1973**, 31, 427.
- [14] 15 mmol Olefin wurden mit 3 mmol *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP, 3 M in *iso*-Octan) unter Zugabe von 2 mL *iso*-Octan im Satzreaktor an 50 mg Katalysator zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur betrug 353 K, die Reaktionszeit 20 h.
- [15] a) Z. Tvarůžková, K. Habersberger, N. Zilkova, P. Jirů, *Appl. Catal.* **1991**, A 79, 105; b) A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1991**, 131, 394.