

- [21] In der gedrehten  $C_{2v}$ -Struktur von  ${}^+CH_2-SbH_2$  kommt es wegen des großen C-Sb-Elektronegativitätsunterschieds zu einem intramolekularen Elektronentransfer unter Bildung von  ${}^1CH_2-SbH_2^+$ . 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  $\pi$ -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 Mischoxidkatalysatoren 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<sup>[1]</sup>. 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  $SiO_2$ - $SiO_2$ -Oxide sehr gute Katalysatoren für selektive Oxidationen mit TBHP, aber nicht mit Wasserstoffperoxid<sup>[2]</sup>. 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  $SiO_2$ - $SiO_2$ -Oxid mit bimodaler Porenverteilung und unbekannter Oberflächenpolarität zu sein, das ein aktiver Katalysator der Oxidation von Aromaten mit Wasserstoffperoxid ist<sup>[3]</sup>.

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<sup>[4]</sup> formselektiv kata-

lysierten<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>. 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)<sub>y</sub> für den Anteil (Atom-%) an Alkyltrialkoxy silan. Ein Material mit der Bezeichnung  $AMM-Ti_1(SiMe)_2Si$  weist demnach die Zusammensetzung  $1TiO_2 : 25H_3CSiO_{1.5} : 74SiO_2$  auf. Neben dem Katalysator mit 1% Ti-Gehalt (bezogen auf die Anzahl Gerüstatome) gelingt auch der Einbau höherer Ti-Gehalte sowie der von Al, Zr, Sn, und V in solche Hybridoxyde, wobei sowohl der Metall-, als auch der Alkylanteil über weite Bereiche variiert werden können<sup>[7]</sup>.

Nachfolgend werden beispielhaft die Untersuchungen an  $SiO_2$ -haltigen Mischoxiden dieses Typs geschildert. Ar-Adsorptions-Desorptions-Isothermen belegen die enge Mikroporenverteilung, die wir bereits mehrmals für die alkylfreien Mischoxide vorgestellt haben<sup>[4, 5, 8]</sup>. 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 Poredurchmesserverteilungen  $D_{max}$  (Methode nach Horváth-Kawazoe) und Halbwertsbreite der Verteilung  $\delta$  der  $AMM-Ti_1(SiMe)_ySi$ -Materialien. Ermittlung der Daten aus Ar-Adsorptionen bei 77 K.

| Material<br>AMM-                        | $S_{BET}$<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | $D_{max}$<br>[nm] | $\delta$<br>[nm] |
|---|--|-------------------|------------------|
| Ti <sub>1</sub> Si                      | 585  | 0.73              | 0.12             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>1</sub> Si  | 489  | 0.74              | 0.07             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>10</sub> Si | 627  | 0.73              | 0.06             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>15</sub> Si | 527  | 0.73              | 0.09             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>20</sub> Si | 545  | 0.72              | 0.07             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>25</sub> Si | 532  | 0.73              | 0.11             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>30</sub> Si | 539  | 0.74              | 0.36             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>35</sub> Si | 575  | 0.74              | 0.35             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>40</sub> Si | 625  | 0.73              | 0.30             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>45</sub> Si | 574  | 0.72              | 0.20             |
| Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>50</sub> 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 Röntgenrückstreuanalysen (EDX) bestimmte Elementzusammensetzung großer Probenkompartimente im  $\mu$ m-Bereich ähnelt solchen im nm-Bereich, was die homogene Elementverteilung belegt und Domänenbildung ausschließt. Ebenso wie bei den methylfreien AMM-Ti<sub>1</sub>Si-Materialien<sup>[5]</sup> bestätigt die trotz sehr niedrigen Ti-Gehaltes deutlich erkennbare IR-Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$  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.

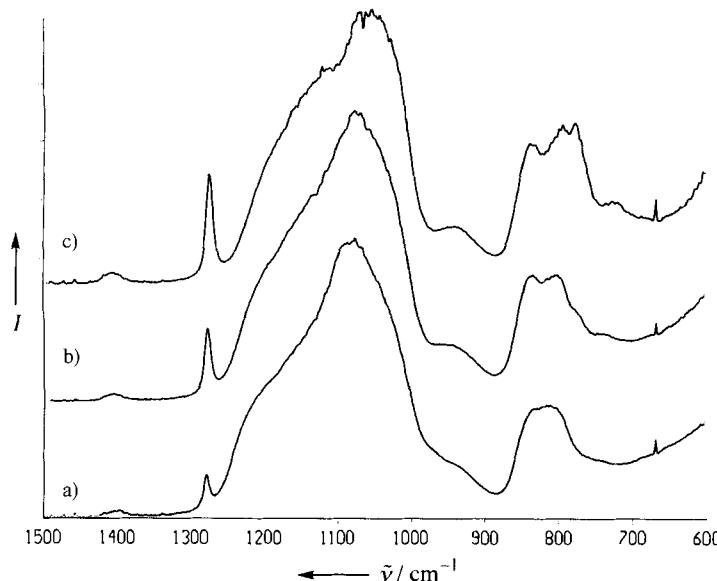


Abb. 1. DRIFT-Spektren von a) AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>10</sub>Si, b) AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>25</sub>Si und c) AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>45</sub>Si. In-situ-Messungen bei 303 K an ausgeheizten Proben unter Schutzgas.

Der Einbau der Methylgruppen ließ sich DRIFT-spektroskopisch durch die charakteristische, bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande der Si-CH<sub>3</sub>-Gruppen<sup>[9]</sup> direkt nachweisen<sup>[10]</sup>. Diese sind stabil eingebaut, wie sich an der Bandenintensität, die mit dem  $\gamma$ -Wert der AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>x</sub>Si-Materialien korreliert (Abb. 1) und sich bis 773 K nicht verändert, zeigt. Die Existenz dieser stabilen Methylgruppen macht sich aber vor allem im Polariätsverhalten der hier vorgestellten Gläser bemerkbar. Diese wurde in Anlehnung an Weitkamp et al.<sup>[11]</sup> durch Konkurrenz-adsorption von Octan-Wasser-Gemischen in der Gasphase quantifiziert<sup>[12]</sup>. Die Auswertung der dabei erhaltenen Durchbruchskurven der beiden Komponenten führt über die Berechnung der Beladungen  $x_i$  zum sogenannten modifizierten Hydrophobie-Index  $\text{HI}^* = x_{\text{Octan}}/x_{\text{Wasser}}$ , 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  $\text{HI}^*$ -Werte  $> 1$  und damit eine Neigung zur Aufnahme des Kohlenwasserstoffs auf, während hydrophile Materialien, wie amorphe TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-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 Katalysatorklasse hergestellt werden, die bei gleicher chemischer Oxidzusammensetzung und variierendem CH<sub>3</sub>-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<sub>x</sub>Si-Materialien gute Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit TBHP im Unterschluß<sup>[4]</sup>. Bei diesen

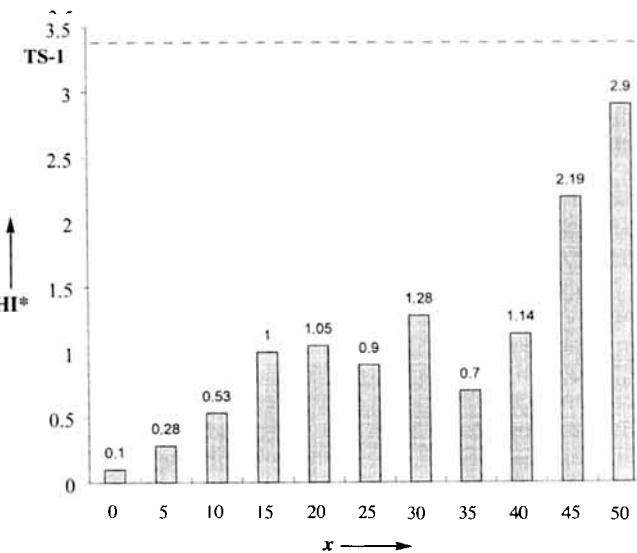


Abb. 2. Hydrophobieindex  $\text{HI}^* = x_{\text{Octan}}/x_{\text{Wasser}}$  an AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>x</sub>Si als Funktion von  $x$ . Die Beladungen wurden aus den Durchbruchskurven von Octan und Wasser aus Konkurrenz-Adsorptions-Experimenten in der Gasphase bei 308 K ermittelt. TS-1 weist 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-

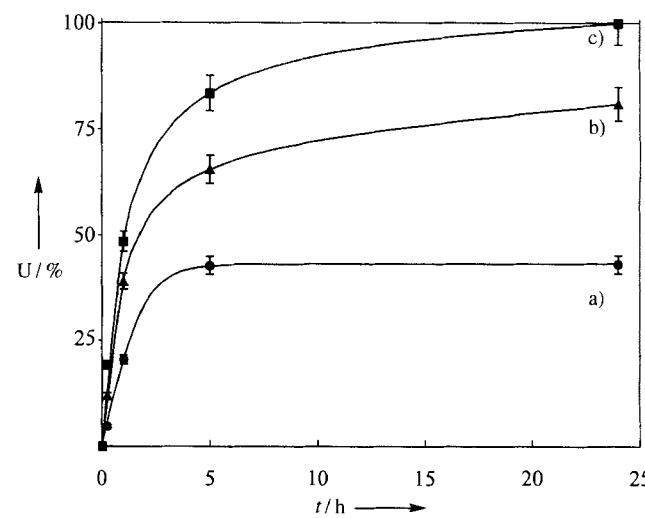


Abb. 3. Umsatz-Zeit-Kurve (bezogen auf TBHP) der Epoxidierung von 1-Octen an a) AMM-Ti<sub>1</sub>Si, b) AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>25</sub>Si und c) AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>45</sub>Si. Reaktionen im Satzreaktor bei 353 K mit 15 mmol 1-Octen, 3 mmol TBHP (3 M in Isooctan) und 50 mg Katalysator.

retardation) des Katalysators durch die Anreicherung polarer Bestandteile des Reaktionsgemisches (Epoxid, Alkohol, Wasser, Nebenprodukte, etc.) angenommen<sup>[13]</sup>. Durch Spülen mit dem Lösungsmittel und Trocknen unterhalb der Calcinerungs-temperatur kann der Katalysator vollständig und wiederholt regeneriert werden. Wie aus Abb. 3b,c hervorgeht, läßt sich diese Desaktivierung durch den Einsatz hydrophober AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>x</sub>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 Olefinepoxidierung 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*-Cyclohexadecatrien im stark polaren Porensystem des AMM-Ti<sub>1</sub>Si-Katalysators in der Reaktion mit TBHP nicht umgesetzt. Geht man bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen<sup>[14]</sup> zum Einsatz von AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-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-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-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-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-Materialien verschiedenen Methylgehaltes festzustellen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Selektivoxidation von Alkylarenen. Bei Toluol zeigt sich an den AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-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-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-Materialien fast ausschließlich die Seitenkettenoxidation unter Bildung von Benzaldehyd und dessen Vorläufer Benzylhydroperoxid und Benzylalkohol beobachtet, während nur in Spuren die Kernhydroxylierung abläuft.

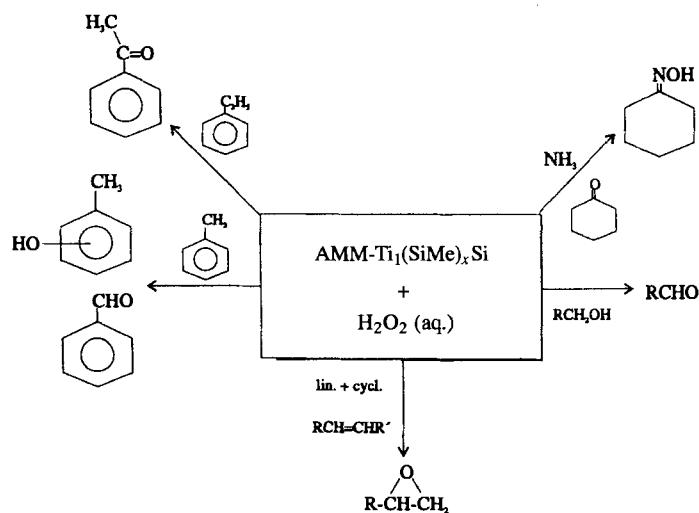


Abb. 4. Übersicht über die an AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-Katalysatoren durchgeföhrten Selektivoxidationen mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung.

Wie mit TS-1 wird Ethylbenzol auch mit AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-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-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>50</sub>Si (HI\* = 2.9) einen optimalen Ablauf dieser Reaktion. Dieses liegt vielmehr im Bereich der ausgeglichenen Affinität zu polaren und unpolaren Substanzen (AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>40</sub>Si, HI\* = 1.1).

Die Epoxidierung des sehr reaktiven Cyclohexens mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> läßt sich an AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si mit guten Ergebnissen durchführen. Ähnlich der Oxidation von Ethylbenzol sind auch hier sowohl die hydrophoben Katalysatoren (z. B. TS-1 und AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>50</sub>Si) als auch der hydrophile AMM-Ti<sub>1</sub>Si nicht optimal, da die hier erzielten Umsätze nur unwesentlich über denen der nichtkatalysierten Reaktion liegen. Hingegen wird mit AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si ein Aktivitätsverlauf beobachtet, der in Abhängigkeit vom Methylgehalt *y* ein signifikantes Maximum durchläuft. Dieses wird mit Katalysatoren erreicht, die ein nahezu ausgeglichenes Polaritätsverhalten (HI\* ≈ 1, *y* = 25–35) aufweisen. Es werden Cyclohexenumsätze erzielt, die vier- bis fünfmal größer sind als die mit TS-1 erzielten. Da in allen AMM-Ti<sub>1</sub>(SiMe)<sub>y</sub>Si-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 <sub>1</sub> Si | Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>2</sub> Si | Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>3</sub> Si | Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>4</sub> Si | Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>4.5</sub> Si | Ti <sub>1</sub> (SiMe) <sub>5</sub> Si | TS-1           | kein Kat.  |
|---|--------------------|--|--|--|--|--|----------------|------------|
| HI*   | 0.1                | 0.9                                    | 1.3                                    | 1.1                                    | 2.2                                      | 2.9                                    | 3.4            |            |
| 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] (Epoxyhexan)                                   | 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] 2.0 mmol Ethanol, 7.0 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25%ig), 2.4 g Katalysator/mol Substrat, *T* = 318 K, *t* = 18 h. [b] 13.6 mmol Alkylbenzol, 4.5 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25%ig), 20 g Katalysator/mol Substrat, 3 mL Acetonitril, *T* = 353 K, *t* = 20 h. [c] 2.0 mmol Cyclohexen, 4.0 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25%ig), 10 g Katalysator/mol Substrat, 2 mL Methanol, *T* = 323 K, *t* = 5 h. [d] 5.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25%ig). Zugabe über 4 h mittels Spritzenpumpe, 7.5 mmol NH<sub>3</sub>(aq), 10.1 g Katalysator/mol Substrat, *T* = 333 K, *t* = 6 h. Diskontinuierliche Reaktionsführung in Satzreaktoren (9 mL Volumen). [e] Kresole. HI\* = Hydrophobieindex.

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

Die Ammonoxidation von Ketonen zum Oxim mit  $H_2O_2/NH_3$  verläuft wahrscheinlich über eine intermediäre Hydroxylaminbildung am oxidischen  $Ti^{4+}$ -Zentrum mit anschließender klassischer Oximbildung in der Lösung<sup>[15]</sup>. 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- $Ti_1(SiMe)_2Si$ -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- $Ti_1(SiMe)_2Si$  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 Titan silicaliten 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 Herstellungs schritt 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 Poresystems 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. Khouw, 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. Vercruyse, 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. Vercruyse, 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 Titanatetraisopropoxid (TIPOT). In einem typischen Ansatz (AMM- $Ti_1(SiMe)_2Si$ ) wurden 37.1 mmol TEOS mit 12.4 mmol MTES und 0.5 mmol TIPOT unter Röhren 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 Calcination an, in der die Gele mit einer Aufheizrate von 0.5 K min<sup>-1</sup> auf 338 K erwärmt (Haltezeit 5 h) und schließlich mit einer Aufheizrate von 0.2 K min<sup>-1</sup> auf 523 K gebracht wurden. Auch bei dieser Temperatur verblieben die Gele für 5 h. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (1 K min<sup>-1</sup>) wurden die Gläser gemahlen (<10 µm) 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 Methylgruppeneinbaus 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<sup>-1</sup> 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 Sorptionsflüsse über Massendurchflußregler, Massenflüsse jeweils ca. 20 mg h<sup>-1</sup> Octan bzw. Wasser; Sättigungs temperatur = 298 K, Beladungstemperatur = 308 K). Gemessen wird per Gaschromatograph die Durchbruchskurve der Einzelkomponenten unter Konkurrenzbedingungen. Durch numerische Integration der normierten Durchbruchskurven war die von der Probe aufgenommene Wasser- bzw. Octanmenge berechenbar. Unter Berücksichtigung der Apparaturblindwerte ließ sich daraus der Hydrophobie-Index  $H1^*$  als Beladungsquotient  $x_{Octan}/x_{Wasser}$  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. Tvaružková, K. Habersberger, N. Zilkova, P. Jirů, *Appl. Catal.* **1991**, *A 79*, 105; b) A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1991**, *131*, 394.