

Eines der vielversprechendsten neuen Materialien unter den Redox-Molekularsieben ist Ti-MFI, meist als TS-1 (Titan-Silicalit) bezeichnet. Das Bild zeigt die innere Oberfläche der $5.2 \times 5.7 \text{ \AA}$ großen Kanalfenster mit einem Wasserstoffperoxidmolekül und einem Titanatom (blaue Kugel), das die Epoxidierung von Propylen katalysiert – ein attraktiver, umweltfreundlicher Prozeß für die großtechnische Produktion von Propylenoxid.

Durch Redox-Molekularsiebe vermittelte oxidative Umwandlungen organischer Verbindungen

Isabel W. C. E. Arends, Roger A. Sheldon,* Martin Wallau und Ulf Schuchardt*

Professor Dr. K. K. A. Unger zum 60. Geburtstag gewidmet

Zeolithe werden von manchen als der „Stein der Weisen“ der modernen Chemie angesehen.^[1] Bei der Ölraffination und in der petrochemischen Industrie sind sie mehr oder weniger unersetzlich. Dort werden sie als Festkörpersäurekatalysatoren eingesetzt. In letzter Zeit richtet sich die Aufmerksamkeit mehr und mehr auf ihre Nutzung bei der Herstellung von Feinchemikalien. Die Nützlichkeit von Zeolithen und verwandten Molekularsieben (Zeotypen) bei der Synthese wurde durch den Einbau von Redoxmetallen in ihre Gerüste wesentlich erweitert. Die sich so ergebenden Redox-Molekularsiebe katalysieren eine Vielzahl von selektiven Oxidationen unter milden Bedingungen in flüssiger Phase. Ihre Strukturvielfalt, eingeschlossen die Variation des Redoxmetalls, den Einbau von Metallkomplexen und die Größe und Polarität der Mi-

kroporen, eröffnet die Möglichkeit, maßgeschneiderte feste Katalysatoren („mineralische Enzyme“) für die Oxidation in flüssiger Phase mit sauberen Oxidationsmitteln wie O_2 , H_2O_2 und RO_2H zu entwerfen. Diese Verfahren haben daher ein enormes Potential in der industriellen organischen Synthese als umweltfreundliche Alternative zu traditionellen Oxidationen mit anorganischen Oxidantien in stöchiometrischen Mengen. Das wesentliche Ziel dieses Artikels ist es, Organiker mit den präparativen Möglichkeiten der Redox-Molekularsiebe vertraut zu machen. Nach einem Überblick über deren Synthese, ihre Strukturen und ihre chemischen Eigenschaften, der ihre einzigartigen Vorteile aufzeigt, folgt eine Diskussion der allgemeinen (mechanistischen) Merkmale, die die Auswahl eines geeigneten Katalysators für einen bestimmten Typ

von Oxidationen beeinflussen. Der Hauptteil dieses Übersichtsartikels behandelt die Oxidation von für die Synthese wichtigen Substraten, wie Alkanen, Alkenen, (Alkyl-) Arenen, Alkoholen und Aminen, und hebt die Vorteile von Redox-Molekularsieben (Selektivität, Stabilität etc.) gegenüber homogenen Katalysatoren hervor. Neue Richtungen, wie die Entwicklung echter biomimetischer Feststoffkatalysatoren, werden vorgestellt. Dazu gehören z. B. in Zeolithen eingeschlossene chirale Metallkomplexe, die als heterogene Katalysatoren bei asymmetrischen Oxidationen wirken.

Stichworte: Heterogene Katalyse · Komplexchemie · Molekularsiebe · Oxidationen · Redoxreaktionen

1. Einleitung

Der Begriff „Molekularsieb“ wurde 1932 von McBain^[2] eingeführt, um poröse feste Stoffe (hauptsächlich Aktivkohlen und Zeolithe) zu beschreiben, die als Siebe auf molekularer Ebene fungieren. Während Aktivkohlen Mikroporen mit einer breiten Porengrößenverteilung aufweisen, ist die von Zeolithen sehr eng, so daß Moleküle anhand ihrer Abmessungen sehr selektiv unterschieden werden können.

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse hydratisierte Alumosilicate, die Alkali- und/oder Erdalkalimetallkationen enthalten. Es sind auch Molekularsiebe bekannt, deren Strukturen denen der Zeolithe ähneln, dabei aber eine andere elementare Zusammensetzung aufweisen. Um Verwirrung zu vermeiden, werden wir deshalb neben dem allgemeinen Begriff „Molekularsieb“ die Bezeichnungen „Zeolith“ für (Metallo-) Alumosilicate und „Zeotyp“ für verwandte Molekularsiebe verwenden.

Zeolithe werden bei der Ölraffination und in der petrochemischen Industrie in vielfältiger Weise als Festkörpersäurekatalysatoren angewendet.^[3] Mit ihnen können Probleme hinsichtlich der Abwasserbelastung und auch der Handhabung umgangen werden, die mit dem Einsatz konventioneller Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Flußsäure oder Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid (z. B. bei der Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen)^[4] verbunden sind. Darüber hinaus können mit kristallinen Zeolithen mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden als mit amorphen Alumosilicaten, was geringere

[*] Prof. Dr. R. A. Sheldon, Dr. I. W. C. E. Arends
Laboratory of Organic Chemistry and Catalysis
Delft University of Technology
Julianalaan 136, NL-2628 BL Delft (Niederlande)
Telefax: Int. + 15/2781415
E-mail: r.a.sheldon@stm.tudelft.nl
Prof. Dr. U. Schuchardt, Dr. M. Wallau
Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas
Cx. Postal 6154, 13083-970 Campinas-SP (Brasilien)
Telefax: Int. + 192/39-3805
E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Kapitalinvestitionen erforderlich macht und zu größerer Flexibilität führt.^[5]

Der Einsatz von Zeolithen bei der Herstellung von Feinchemikalien war dagegen bisher sehr begrenzt.^[6] Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß organisch-synthetisch arbeitende Chemiker sich im allgemeinen nicht des Potentials der Molekularsieb-Katalysatoren bewußt sind. Die Einführung eines Redoxmetallzentrums^[7] in die Molekularsiebe erweitert ihre katalytischen Möglichkeiten^[8] erheblich. Dieser Übersichtsartikel konzentriert sich auf die Nutzung dieser „Redox-Molekularsiebe“ als heterogene Katalysatoren für Flüssigphasenoxidationen organischer Verbindungen. Bei der Herstellung von Feinchemikalien strebt man an, Oxidationen mit anorganischen Reagentien wie Chrom(VI)- oder Mangan(VII)-Verbindungen in stöchiometrischen Mengen durch sauberere katalytische Alternativen zu ersetzen.

2. Strukturen von Molekularsieben

Zeolithe und Zeotypen sind kristalline Oxide, die eckenverknüpfte TO₄-Tetraeder (T = Si, Al, P usw.) enthalten und ein regelmäßiges ein-, zwei- oder dreidimensionales Porensystem mit Porendurchmessern im Bereich von 4–13 Å aufweisen. Das eindimensionale Porensystem der AFI-Struktur mit einem Porendurchmesser von 7.3 Å kann z. B. als „Makkaronibündel“ dargestellt werden. Die FAU-Struktur dagegen besteht aus drei orthogonalen Kanalsystemen (Durchmesser 7.4 Å),^[9] die sich kreuzen und so größere Höhlen, „Superkäfige“^[10] mit einem Durchmesser von 13 Å bilden. In dieser Struktur können Moleküle in alle drei Richtungen wandern. Die Dimensionalität des Porensystems kann für die Katalysatordesaktivierung wichtig sein. Es leuchtet ein, daß in einem eindimensionalen Porensystem

Roger Sheldon, geboren 1942 in Nottingham (Großbritannien) promovierte 1967 an der University of Leicester in Organischer Chemie über Organophosphorchemie unter Anleitung von S. Trippett und R. S. Davidson. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Jay Kochi (USA), wo



R. Sheldon



I. Arends



M. Wallau



U. Schuchardt

er sich mit Reaktionen zwischen Metallionen und freien Radikalen beschäftigte, untersuchte er ab 1969 bei Shell Research, Amsterdam, katalytische Prozesse, besonders Oxidationen in flüssiger Phase. 1980 bis 1990 war er Leiter der Forschung und Entwicklung bei DSM-Andeno, Venlo (Niederlande), wo er sich mit enzymatisch katalysierten enantioselektiven organischen Synthesen beschäftigte. 1991 wurde er Professor für Organische Chemie und Katalyse an der Delft University of Technology. Seine Forschungsinteressen sind die homogene und die heterogene Katalyse von Oxidationen in flüssiger Phase, insbesondere mit Redox-Molekularsieben, die metallorganische Katalyse in wäßrigem Medium sowie enzymatische Umsetzungen unter nicht-natürlichen Bedingungen.

Isabel Arends, geboren 1966 in Huissen (Niederlande), studierte Chemie an der Universität Leiden, wo sie 1993 über ein Thema zur Kinetik von Radikalreaktionen promovierte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Keith U. Ingold am National Research Council in Canada, wo sie sich mit biomimetischen eisenkatalysierten Alkanoxidationen beschäftigte, ging sie 1995 zu R. Sheldon an die Delft University of Technology, wo sie metall- und insbesondere Redox-Molekularsieb-katalysierte selektive Oxidationen untersucht.

Martin Wallau, geboren 1960 in Bad Kreuznach, studierte Chemie an der Universität Mainz, wo er über Zeolith-analoge Gallosilicate unter der Anleitung von K. K. Unger promovierte. 1992 ging er zu J. L. Guth, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (Frankreich), wo er sich mit der Synthese von mikroporösen Zinkphosphaten beschäftigte, und anschließend zu W. Dönges an das Institut für Kernchemie der Universität Mainz, wo er sich der Analyse organischer Verunreinigungen in Wasser widmete. Seit 1994 arbeitet er in der Gruppe von U. Schuchardt an der State University of Campinas (Brasilien). Seine Forschungsinteressen sind Redox-Molekularsiebe und heterogene katalytische Oxidationen.

Ulf Schuchardt, geboren 1946 in Bad Sooden-Allendorf, erhielt 1969 das Diplom in Chemie an der Universität Marburg und promovierte 1973 über Übergangsmetallkomplexe mit Bor-Schwefel-Liganden unter Anleitung von H. Nöth an der Ludwig-Maximilians-Universität, München. Danach beschäftigte er sich mit homogener Katalyse am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. 1976 wurde er Associate Professor of Inorganic Chemistry an der State University of Campinas (Brasilien), wo er 1987 zum Full Professor ernannt wurde. Seine Forschungsinteressen sind Redox-Molekularsiebe, homogen-katalysierte Oxidationen, Gif-Reaktionen, Ziegler-Natta-Katalysen, Katalysen mit starken Basen und Reaktionen zur Umwandlung von Biomasse.

stem schon wenige Hindernisse den Zugang zu einem Großteil der im Inneren liegenden, katalytisch aktiven Plätze verhindern kann, während in zwei- oder dreidimensionalen Porensystemen alternative Diffusionswege existieren.

Ein Zeolith mit einer speziellen Topologie wird ungeachtet seiner chemischen Zusammensetzung durch einen mnemonischen dreibuchstabigen Code^[9] beschrieben (Tabelle 1). Die in Tabelle 1 aufgeführten Porendurchmesser sind aus kristallographischen Daten abgeleitet worden; zu diesen Werten sollten 10% hinzu addiert werden, um einen Grenzwert für die Größe der Moleküle zu erhalten, die Zugang zu den Poren haben.^[6a] Molekularsiebe werden anhand ihrer Porendurchmesser in kleinporige (< 4 Å), mittelporige (4–6 Å), großporige (6–8 Å), solche mit besonders großen Poren (> 8 Å) und in mesoporöse (15–100 Å) Stoffe unterteilt.^[11]

Tabelle 1. Porenabmessungen und Dimensionalitäten von Zeotypstrukturen.

| Porengröße | Strukturtyp | Trivialname(n) | Porendurchmesser [Å] | Dimensionalität [a] | adsorbierte Verbindungen |
|------------|-------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|
| klein | LTA | Zeolith A | 4.1 | 3 | <i>n</i> -Hexan |
| mittel | MFI | ZSM-5, TS-1, VS-1 | 5.3 × 5.6; 5.1 × 5.5 | 3 | Cyclohexan |
| | MEL | ZSM-11, TS-2, VS-2 | 5.3 × 5.4 | 3 | – |
| | MTT | ZSM-23 | 4.5 × 5.2 | 1 | – |
| | EUO | EU-1 | 4.1 × 5.7 | 1 | – |
| | AEL | AlPO ₄ -11 | 3.9 × 6.3 | 1 | – |
| | [a] | ZSM-48 | 5.5 | 1 | – |
| | [a] | MCM-22 | 5.6 | 2; 1 | – |
| | MTW | ZSM-12 | 5.5 × 6.2 | 1 | – |
| groß | TON | Theta-1, ZSM-22 | 4.4 × 5.5 | 1 | – |
| | MOR | Mordenit | 6.5 × 7.0; 2.6 × 5.7 | 1; 1 | Neopentan |
| | [b] | NCL-1 | 6.5–7.0 | [c] | Mesitylen |
| | BEA | Zeolith β | 7.6 × 6.4; 5.5 × 5.5 | 1; 2 | – |
| | AFI | AlPO ₄ -5 | 7.3 | 1 | – |
| | EMT | hexagonaler Faujasit | 7.1; 7.4 × 6.5 | 1; 2 | – |
| | FAU | Zeolith X oder Y | 7.4 | 3 | Tributylamin |
| sehr groß | AET | AlPO ₄ -8 | 7.9 × 8.7 | 1 | – |
| | CLO | Cloverit | 13.2 × 4.0 | 3 | – |
| | VFI | VPI-5 | 12.1 | 1 | Triisopropylbenzol |
| mesoporös | [a] | MCM-41 | 15–100 | 1 | – |

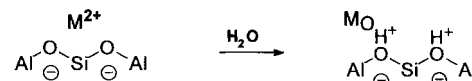
[a] Die Dimensionen verschiedener Kanalsysteme sind getrennt angegeben. [b] Im *Atlas of Zeolite Structures* nicht aufgeführt[9]. [c] Struktur unbekannt[8e].

Auch wenn das mehr oder weniger starre anorganische Gitter, anders als bei Enzymen, nicht in der Lage ist, seine Topologie durch größere Konformationswechsel zu verändern, um sich so im Sinne eines „induced fit“ herannahenden Substraten anzupassen, so können doch adsorbierte Moleküle die Struktur des Molekularsiebgerüsts verändern. So nimmt der mittlere Si-O-Si-Winkel von 146–159° in einem sorbatfreien MFI-Zeolith zu Werten von 149–165 und 147–167° nach der Adsorption von Benzol bzw. *p*-Xylol zu.^[6c] Auch kann sich die Größe der Porenöffnung der geraden Kanäle des MFI-Zeoliths von 5.7 × 5.3 Å in der calcinierten (leeren) Probe reversibel auf 6.2 × 4.8 Å in der mit *p*-Dichlorbenzol beladenen Form ändern.^[6c] Das wohldefinierte Porensystem und die Fähigkeit, zumindest kleine, von Gastmolekülen hervorgerufene Strukturänderungen einzugehen, ermöglichen es Molekularsieben, Moleküle mit einer Genauigkeit von weniger als 1 Å zu erkennen, zu unterscheiden und zu organisieren.^[12]

Kürzlich wurde über mehrere Typen von mesoporösen (Alumo-) Silicaten berichtet.^[13] MCM-41 beispielsweise weist eine reguläre Anordnung einheitlicher eindimensionaler Poren auf, deren Durchmesser zwischen 15 und 100 Å variieren können. Im Unterschied zu den mikroporösen Molekularsieben weisen ihre Porenwände keine geordnete Struktur auf, und ihre physikochemischen Eigenschaften ähneln denen von amorphem SiO₂ und Al₂O₃. Die innere Oberfläche dieser Materialien ist allerdings sehr groß und die Porenweitenverteilung eng,^[14] so daß ähnliche Selektivitäten wie bei mikroporösen Molekularsieben erwartet werden können.

3. Chemische Zusammensetzung

In Zeolithen sind die Zentren der TO₄-Tetraeder von Silicium- und Aluminiumatomen in einem Verhältnis Si:Al von 1:1 bis ∞:1 besetzt. Die unterschiedlichen Valenzen von Si (vierwertig) und Al (dreiwertig) verursachen eine negative Gerüstladung für jedes eingebaute Aluminiumatom. Diese negativen Ladungen werden durch Alkali- und/oder Erdalkalimetallkationen ausgeglichen. Zeolithe, die Alkalimetallkationen enthalten, sind schwache Basen, solche, die hydratisierte Erdalkalimetallkationen enthalten, weisen wegen der Dissoziation des adsorbierten Wassers saure Eigenschaften auf (Schema 1). Der Austausch der Metallkationen gegen Protonen liefert starke Brønsted-Säuren, deren Säurestärke der von Schwefelsäure ähnelt.^[15] Die Säurestärke steigt mit sinkendem Al-Gehalt, wobei die Zahl der sauren Zentren abnimmt.



Schema 1. Brønsted-Säurezentren in Zeolithen.

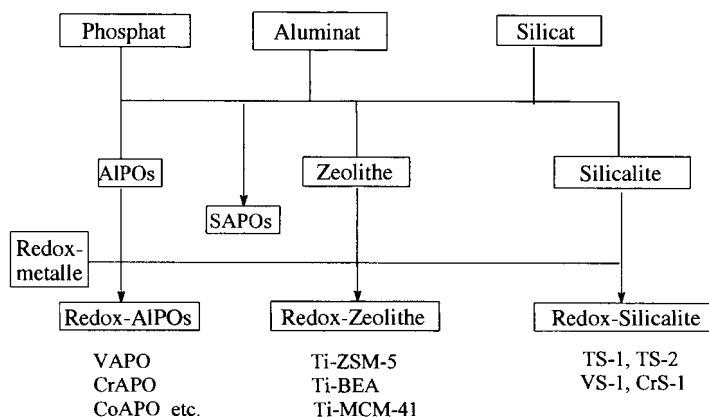
Die Stärke der Säurezentren wird auch durch die Art des dreiwertigen Atoms im Gerüst bestimmt. Chu und Chang^[16] zeigten, daß die Substitution von Al durch B, Fe oder Ga im Gerüst von MFI-Zeolithen die Stärke der Brønsted-Säurezentren in der Reihe Al-MFI > Ga-MFI > Fe-MFI > B-MFI herabsetzt. Die oben diskutierten Effekte ermöglichen es, die Basizität/Acidität von schwach basisch bis stark sauer anzupassen.^[17] Die Substitution der dreiwertigen Atome im Zeolithgerüst durch vierwertige wie Silicium oder Titan liefert (Metallo-) Silicalite mit einem elektrisch neutralen, hydrophoben Gerüst. Die unterschiedlichen hydrophoben oder hydrophilen Eigenschaften spiegeln sich in den Gleichgewichts-Adsorptionsisothermen von Wasser, Sauerstoff und *n*-Hexan wider.^[18] Die Adsorption von Alkoholen aus wäßrigen Lösungen kann ebenfalls für die Bestimmung der Hydrophobie herangezogen werden.^[19] Groszek und Partyka^[20] untersuchten die Adsorption von 1-Butanol aus einer wäßrigen Lösung mit einigen Adsorbentien und bestimmten die folgende Hydrophobie-Reihung (Anteil des adsorbierten 1-Butanol): Aluminiumoxid (0%) < MFI-Zeolith (Si:Al = 38:1; 73.6%) < MFI-Silicalit (Si:Al = 2000:1; 91%) < Graphon (Aktivkohle; 99.8%). Die Rolle der Hydrophobie bei Reaktionen in flüssiger Phase, die von Molekularsieben katalysiert werden, wird im Abschnitt 6.3 diskutiert. Die

Substitution der vierwertigen Siliciumatome durch fünfwertige Phosphoratome führt zu den Alumophosphaten (AlPOs) und Silicoalumophosphaten (SAPOs). Die Nettoladung des Gerüsts der AlPOs ($P:Al = 1:1$) beträgt 0, während die SAPOs im Falle eines defektfreien Gerüsts eine negative Ladung pro Siliciumatom aufweisen und somit wie die Zeolithe Ionenaustausch-Eigenschaften haben und Brønsted-acide sind.^[21] Tabelle 2 gibt die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten von Si, Al und P in Molekularsiebgerüsten sowie deren Eigenschaften wieder.

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzungen und Eigenschaften von Zeotyp-Molekularsieben.

| | chemische Zusammensetzung | Eigenschaften |
|-------------------|--|---|
| Zeolithe | $(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-Si^{IV})^-$ H^+ oder M^+ | negativ geladenes Gerüst, hydrophil, Ionenaustausch möglich, Säurezentren vorhanden |
| Silicalite | $Si^{IV}-O-Si^{IV}-O-Si^{IV}$ | neutrales Gerüst, hydrophob, Ionenaustausch nicht möglich, keine Säurezentren |
| AlPO ₄ | $Al^{III}-O-P^V-O-Al^{III}$ | neutrales Gerüst, hydrophil, Ionenaustausch nicht möglich, keine Säurezentren |
| SAPO | $(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-P^V)^-$ H^+ oder M^+ | negativ geladenes Gerüst, hydrophil, Ionenaustausch möglich, Säurezentren vorhanden |

Die Gegenwart redoxaktiver Metalle erweitert das katalytische Potential der Molekularsiebe von der Säure- und Basenkatalyse auf die Redoxkatalyse. Für Molekularsiebe mit Redox-eigenschaften wurde der Begriff „Redox-Molekularsiebe“ geprägt.^[22] Sie können als „mineralische Enzyme“ betrachtet werden, bei denen das anorganische Gerüst den Proteinmantel des Enzyms ersetzt.^[23] Schema 2 zeigt die Arten von Redox-Molekularsieben, wie sie sich aus der Kombination von Si, Al, P und Redoxmetallen ergeben.

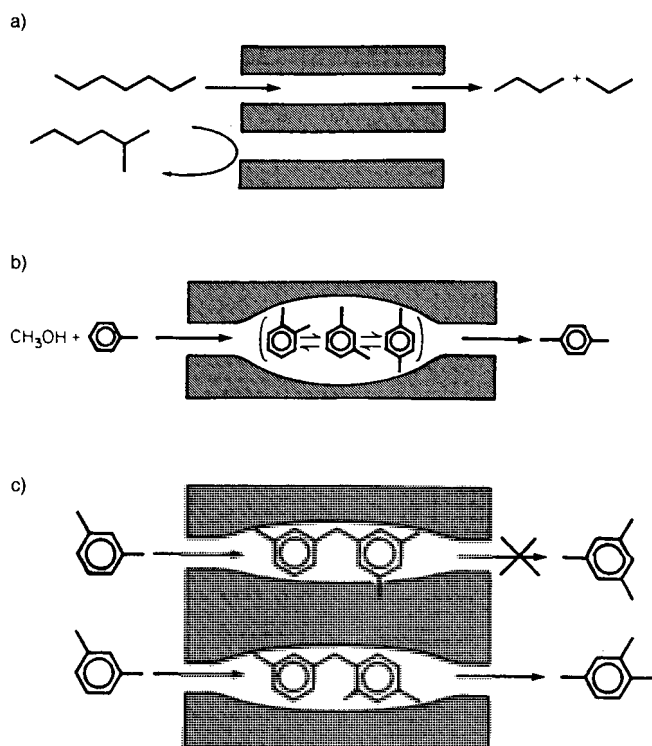


Schema 2. Arten von Redox-Molekularsieben.

4. Formselektivität

Die Fähigkeit von Molekularsieben, Moleküle mit hoher Genauigkeit zu organisieren und zu unterscheiden, ist die Grundlage ihrer formselektiven Wirkungen.^[25] Csicsery^[11a, 26] benannte die drei wohlbekannten Arten der Formselektivität (Schema 3):

a) Reaktantenselektivität: Nur die Moleküle, die in die Zeolithkanäle eintreten können, reagieren.



Schema 3. Formselektivitäten bei Zeolithen (nach Lit.[26]): a) Reaktantenselektivität; b) Produktselektivität; c) Selektivität durch Einschränkung der Übergangszustandsgeometrie (transition state shape selectivity).

b) Produktselektivität: Nur die Moleküle, die die Zeolithkanäle verlassen können, werden im Produktgemisch gefunden.
c) Selektivität durch Einschränkung der Übergangszustandsgeometrie (transition state shape selectivity): Eine Reaktion findet nur statt, wenn der Übergangszustand in den Hohlräumen des Zeoliths gebildet werden kann.

Die Formselektivität wurde zumeist an reversiblen säurekatalysierten Prozessen untersucht.^[27] Im Unterschied dazu sind Oxidationsprozesse gewöhnlich irreversibel, weshalb hier nur die Reaktantenselektivität und/oder die Selektivität durch Einschränkung der Übergangszustandsgeometrie von Bedeutung sind.^[18c]

5. Herstellung von Redox-Molekularsieben

Redox-Molekularsiebe können nach ihrer Herstellung unterschieden werden: Man erhält sie durch Ionenaustausch, durch Substitution von Gerüstatomen und durch Einschluß von Metallkomplexen.

5.1. Ionenaustausch

Wie in Abschnitt 3 beschrieben wurde, ist das Gerüst von Zeolithen und SAPOs negativ geladen. Die negativen Ladungen werden durch austauschbare Kationen kompensiert, so daß Kationen mit Redox-eigenschaften durch Ionenaustausch eingeführt werden können. Der Durchmesser einiger hydratisierter Kationen kann aber so groß sein, daß sie nicht in das Porensystem gelangen können. Dieses Hindernis kann durch Ionenaus-

tausch im festen Zustand überwunden werden.^[28] Diese Methode und ihre Vorteile sind von Karge und Beyer^[29] sowie von Kucheroov und Slinkin^[30] in Übersichtsartikeln beschrieben worden. Auch wenn durch Ionenaustausch Redox-Molekularsiebe ausgehend von kommerziell erhältlichen Zeolithen wie LTA, MFI und FAU hergestellt werden können, so führt doch die Austauschbarkeit der als Nichtgerüstkationen vorliegenden Metallionen zu einigen Nachteilen. Wegen der unterschiedlichen möglichen Valenzzustände von Übergangsmetallkationen wird die Disproportionierung adsorbierten Wassers zu Säurezentren in den Poren führen (siehe Schema 1), was unerwünschte Nebenreaktionen katalysieren könnte. Schlimmer noch: Wegen der hohen Mobilität der austauschbaren Kationen im Porensystem können die Metallkationen aus den Poren leicht „ausbluten“ und Oxidcluster entstehen, wodurch die katalytischen Eigenschaften verändert werden können.

5.2. Gerüstsubstitution bei der Hydrothermalsynthese

Molekularsiebe werden im allgemeinen aus wäßrigen Gelen kristallisiert, die die gerüstbildenden Elemente (Al, Si, P), einen Mineralisator (HO^- , F^-), der die Auflösungs- und Kondensationsprozesse während der Kristallisation reguliert, und ein strukturdirigierendes Templat (meist ein organisches Amin oder Ammoniumsalz) enthalten. Die Gele werden durch die Behandlung in Autoklaven bei Temperaturen zwischen 353 und 473 K unter autogenem Druck kristallisiert. Die Umwandlungszeiten variieren dabei von einigen Stunden bis zu einigen Wochen.^[21, 31, 32]

Redox-Molekularsiebe können auf ähnliche Weise unter Hinzufügen redoxaktiver Metallkationen zum Synthesegel hergestellt werden. Die Substitution von Al, Si oder P im Gerüst durch das hinzugefügte Redoxmetallion liefert Metallatome auf Gerüstplätzen. Nach Paulings Theorie der chemischen Bindung^[33] sollte eine Gerüstsubstitution durch Metallatome, die tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert werden, dann möglich sein, wenn das Verhältnis zwischen dem Radius des Kations und dem des Sauerstoffanions zwischen 0.225 und 0.414 liegt. In Tabelle 3 sind Strukturen und Elemente zusammengestellt, für die ein Gerüsteinbau angenommen wurde. Die Daten deuten darauf hin, daß ein Gerüsteinbau auch noch bei Metallkationen M^{n+} möglich ist, deren $r(\text{M}^{n+})/r(\text{O}^{2-})$ -Verhältnis etwas größer als 0.414 ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Oxidationsstufe des Metallions und damit seine Koordination im calcinierten Zustand sich deutlich unterscheiden können von den Gegebenheiten im frisch synthetisierten Redox-Molekularsieb. Chrom-substituierte Molekularsiebe beispielsweise enthalten in der Regel direkt nach der Synthese Chrom(III)-Ionen, die aber beim Calcinieren in Chrom(VI)-Ionen umgewandelt werden. Da ein Chrom(VI)-Zentrum stets zwei Nichtgerüst-Cr=O-Bindungen aufweist, kann es nur an der Oberfläche verankert sein, aber nicht isomorph Gerüstatome substituieren. Ähnliche Verhältnisse findet man bei Vanadium, das im gerade synthetisierten Material im allgemeinen vierwertig vorliegt und beim Calcinieren in Vanadium(V) übergeht. Cobalt- und Mangan-substituierte Molekularsiebe enthalten das Metall in den frisch synthetisierten und in den calcinierten Materialien im allgemeinen im zwei- bzw. im dreiwertigen Oxida-

Tabelle 3. Einbau von (Redox-) Metallionen in das Gerüst von Molekularsieben.

| Metallkation [a] | $r(\text{M}^{n+})/r(\text{O}^{2-})$ [33 b] | Struktur [Lit.] | elementare Zusammensetzung |
|------------------|--|--|--|
| Ti^{4+} | 0.486 | MFI [8 d, e], MEL [8 d, e], MTW [34], BEA [35], ZSM-48 [8 d, e, 36] BEA [8 d, e], MOR [8 d, e, 37] AEL [38], AFI [38], VFI [40] AFI [39] | Ti; Si Ti; Al; Si Ti; Al; P Ti; Si; Al; P |
| V^{4+} | 0.421 | MFI [8 d, e], MEL [8 d, e, 41], ZSM-48 [8 d, 42], MTW [8 e, 43, 44], NCL-1 [8 e, 45], AFI [43] BEA [46] TON [47], EUO [47] AFI [8 d, 48], AEL [8 d], VFI [40] | V; Si V; Si; (Al; B) V; Si; Al V; Al; P |
| Cr^{3+} | 0.457 | MFI [23, 49, 50], MEL [51], MTW [44] AFI [23, 52], VFI [40] | Cr; Si Cr; Al; P |
| Mn^{2+} | 0.571 | MTW [44] AEL [53] AEL [54], AFI [55] | Mn; Si Mn; Si; Al; P Mn; Al; P |
| Fe^{3+} | 0.457 | MFI [56], MEL [56], MTW [56], BEA [56, 57], MOR [56], EUO [56], MTT [56] FAU [56, 58] AFI [59], VFI [40, 60, 61] | Fe; Si Fe; Al; Si Fe; Al; P |
| Co^{2+} | 0.514 | MFI [62, 63] AEL [64], AFI [64], FAU [65], VFI [40, 66] | Co; Si Co; Al; P |
| Cu^{2+} | 0.514 | MFI [67] | Cu; Si |
| Zn^{2+} | 0.529 | MFI [68] FAU [65], AFI [55] | Zn; Si Zn; Al; P |
| As^{5+} | 0.350 | MFI [69] | As; Si |
| Zr^{4+} | 0.571 | MFI [70] | Zr; Si |
| Sn^{4+} | 0.507 | MFI [71], MEL [71, 72], MTW [71] AFI [73] | Sn; Si Sn; Al; P |

[a] Die angegebenen Oxidationsstufen der Metallkationen sind die in der Ausgangsverbindung, die dem Synthesegel zugegeben wurde; im calcinierten Material können die Metalle in anderen Oxidationsstufen vorliegen: V^{V} , Cr^{VI} , Mn^{III} , Co^{III} .

tionszustand. In diesen Fällen kann das Metall im Prinzip dennoch im calcinierten Material isomorph substituiert sein.

Der Einbau von Ti ,^[74] V ,^[75] Cr ,^[76] Mn ,^[77] und Fe ^[78] in mesoporöse Silicate vom MCM-41-Typ wurde beschrieben. Die Methode zur Synthese von mesoporösen (Metallo-) Silicaten ist auch auf die Herstellung mesoporöser Übergangsmetalloxide anwendbar. So synthetisierten Ciesla et al.^[79] sowie Huo et al.^[80] Wolfram-, Molybdän-, Eisen-, Blei- und Antimonoxide, die MCM-41 ähneln. Die Herstellung von Niobowolframat^[81] und Vanadophosphat-Analoga^[82] von MCM-41 wurde ebenfalls beschrieben. Auch wenn es sich um potentielle Redoxkatalysatoren handelt, so sind doch die Mesoporen dieser Materialien durch eingeschlossene Templatmoleküle blockiert, die nicht ohne Zerstörung der Struktur entfernt werden können. Antonelli und Ying^[83] berichteten allerdings über die Herstellung eines Titandioxid-Analogons von MCM-41, das unter Erhaltung der Porenstruktur calciniert werden kann. Auch das Siliciumdioxid enthaltende Niobowolframat enthält Mesoporen, die zumindest teilweise zugänglich sind.^[81] Diese Ansätze zur Herstellung mesoporöser Übergangsmetalloxide könnten in naher Zukunft zu neuartigen Redox-Molekularsieben führen.

5.3. Modifikationen nach der Synthese

Der Einbau von Redoxmetallen durch Hydrothermalsynthese erfordert eine Optimierung des Verfahrens für jedes Metall. Wegen der vielfältigen Parameter, die die Kristallisation eines Molekularsiebs beeinflussen, ist diese Optimierung sehr zeitaufwendig. Ein weiterer Nachteil der direkten Synthese besteht darin, daß einige Strukturen (z. B. FAU-Zeolith) nur in Gegenwart von Al kristallisieren. Der Einbau von Al führt nicht nur zu Säurezentren, die neutralisiert werden müssen, um die Katalyse von Nebenreaktionen zu unterbinden, er vermindert auch die Hydrophobie des Katalysators, was die Selektivität beeinflussen kann. Die isomorphe Substitution eines Metalls in das Gerüst durch Modifikationen nach der Synthese ermöglicht die Herstellung von Redox-Molekularsieben auf der Basis kommerziell erhältlicher Molekularsiebe, deren Eigenschaften bereits für ihre Nutzung als Katalysatoren optimiert wurden. Eines der ersten Beispiele eines Einbaus nach der Synthese war die Herstellung eines FAU-Zeolithen mit hohem Siliciumdioxidgehalt durch Umsetzung mit gasförmigem Siliciumtetrachlorid.^[84] Mit SiCl_4 -Dampf kann auch P durch Si in zeotypen Alumophosphaten isomorph substituiert werden.^[85] Die Reaktion von Zeolithen mit wäßriger Ammoniumhexafluorosilicat-Lösung ermöglicht die Substitution von Gerüst-Aluminiumatomen gegen Siliciumatome.^[86] Die Umsetzung von MFI- und FAU-Zeolithen mit wäßriger Ammoniumtetrafluoroborat-Lösung liefert Boroalumosilicate, in denen Boratome Gerüstpositionen besetzen.^[87] Beyer et al. berichteten über den Einbau von Siliciumatomen auf Gerüstpositionen, die zuvor von Aluminiumatomen besetzt waren, durch eine Reaktion zwischen Ammoniumhexafluorosilicat und durch Ionenaustausch mit Ammoniumionen erhaltenen Zeolithen im festen Zustand.^[88]

Im Prinzip können solche Modifikationen nach der Synthese auch für die Substitution von Gerüstatomen durch Redoxmetalle genutzt werden. So berichten Skeels und Flanigen^[89] über die Substitution von Aluminium in Zeolithen gegen Eisen oder Titan bei der Behandlung mit Lösungen der entsprechenden Ammoniumfluoridsalze. Mit wäßrigen sauren fluoridhaltigen Lösungen ist auch der Einbau von Sn und Cr möglich,^[90] und der Einbau von Ti in das Gerüst wurde auch durch Umsetzung eines Zeoliths mit gasförmigem TiCl_4 erreicht.^[91] Ti-Zeolith mit MFI-, BEA- und FAU-Struktur wurden durch die Reaktion der entsprechenden protonierten Formen mit Ammoniumtitanoxalat,^[92] Titanatettrachlorid^[93] oder Titanatetraisopropylat^[93] hergestellt. V-Silicalit entstand bei der Reaktion von gasförmigem VCl_3 mit MFI-Zeolithen und -Silicaliten.^[94] Nach De Ruiter et al.^[95] sollten borhaltige Verbindungen für Umwandlungen nach der Synthese besser geeignet sein, da Bor unter extrem milden Bedingungen aus dem Gerüst extrahiert werden kann, wobei es thermisch stabile „Silanolnester“ hinterläßt, die wieder besetzt werden können. Sie beschrieben die Herstellung und Deborierung von Borosilicaliten mit MFI-^[96] sowie mit BEA-Struktur^[97] und die Wiederbesetzung der Silanolnester in der BEA-Struktur mit Si^[97] und Ti.^[98]

Die weitere Entwicklung wird zeigen, ob durch Modifikationen nach der Synthese auch andere Redoxmetalle eingebaut werden können. Man kann erwarten, daß der aufeinanderfol-

gende Einbau unterschiedlicher Metalle zu Redox-Molekularsieben führen wird, die nicht direkt durch Hydrothermalsynthese erhalten werden können.

5.4. Einschluß von Übergangsmetallkomplexen in Molekularsiebe

Ein anderer Ansatz zur Herstellung neuartiger redoxaktiver Molekularsiebe besteht im Einschluß von Übergangsmetallkomplexen,^[99–104] der erstmals 1968 von Klier^[105] beschrieben wurde. Solche eingeschlossenen Komplexe werden im allgemeinen als „Ship-in-a-bottle“-Komplexe oder „Zeozyme“ bezeichnet.

Für den Einschluß großer Komplexe wurden meist Zeolithe mit FAU- oder EMT-Struktur (hexagonaler Faujasit) verwendet. Sie weisen einen Superkäfig (Durchmesser 13 Å) auf, der leicht große Komplexe wie Metallophthalocyanine aufnehmen kann. In letzter Zeit wurden auch andere geeignete Wirtmaterialien wie das Alumophosphat mit VFI-Struktur (VPI-5) und das Gallophosphat mit CLO-Struktur erhalten.

Ein stabiler Einschluß ist am zuverlässigsten durch Einsperren in einem Hohlraum, durch elektrostatische Anbindung und/oder durch Immobilisierung infolge geringer Löslichkeit zu erreichen (siehe auch die Abschnitte 6.3 und 6.4). Im Sinne einer Erhöhung der Katalysatorstandzeiten hat sich die Forschung auf Metallkomplexe mit oxidationsstabilen Liganden konzentriert, wie Phthalocyanine, Polypyridine und aromatische Schiff-Basen.

Neben der Adsorption und dem Verankern vollständiger Komplexe an Zeolithen und dem direkten Ionenaustausch (ein neueres Beispiel hierfür sind Cu(II)-Komplexe von Aminosäuren)^[23b, 106] sind die am meisten angewendeten Methoden a) die Synthese innerhalb des Zeoliths durch Komplexierung, b) die Synthese des Liganden innerhalb des Zeoliths und die anschließende Komplexierung sowie c) die Templatsynthese.

Bei den Komplexsynthesen innerhalb des Zeoliths wird der Metallkomplex in den Hohlräumen des Wirtes zusammengesetzt. Im Fall a) ist der Ligand klein genug, um durch die Poren des Zeoliths zu diffundieren. Der einmal gebildete Metallkomplex aber ist zu groß, um wieder hinaus zu wandern. Ausgangsmaterial ist ein durch Ionenaustausch erhaltener Übergangsmetall-Zeolith, in dem die Metallionen von H_2O , HO^- oder Oxid-Ionen des Zeolithgerüsts umgeben sind.^[107, 108] Diese Gruppen werden durch den koordinierenden Liganden, z. B. Bipyridyl (bipy), ersetzt. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]$ - und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]$ -Komplexe im Zeolith NaY wurden hergestellt, indem man durch Ionenaustausch mit $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ erhaltenen Zeolith NaY mit Bipyridyl reagieren ließ.^[107a, 109, 110] Bipyridyl-Fe,^[111] Mn-^[112] und Cu-Komplexe^[113] in NaY wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Komplexe von Schiff-Basen, beispielsweise von Bis(salicylaldehyd)ethylendiimin (salen), wurden durch die Adsorption von salen in durch Ionenaustausch erhaltene Übergangsmetall-Faujasite hergestellt.^[114–116] Allerdings werden Metall-Salen-Komplexe leicht durch protische Lösungsmittel wie Ethanol aus Faujasiten ausgewaschen (siehe Abschnitt 6.4).^[103b]

Wegen ihrer Größe müssen auch Porphyrin- und Phthalocyanin(Pc)-Liganden durch Intrazeolith-Synthese aufgebaut wer-

den (Fall b). Für Kombinationen aus Porphyrin, Metall und Zeolith gibt es, wahrscheinlich wegen der Größe und der schwierigen In-situ-Synthese der Komplexe, nur wenige Beispiele. Immerhin wurde aber über die Synthese von Tetraphenylporphyrin-Komplexen^[117] und Eisen- sowie Mangan-5,10,15,20-tetramethylporphyrin^[118] in FAU-Zeolithen berichtet. Viele Beispiele gibt es für Pc-Komplexe. Hier wird zuerst das Metallatom durch Ionenaustausch, als Carbonylkomplex oder als Metallocen in den Zeolith eingeführt. Dann wird 1,2-Dicyanbenzol hinzugefügt, das bei erhöhter Temperatur in den Poren zu Metallophthalocyaninen reagiert (Abb. 1).^[103a] Verwendet man Metallocene, kann die Anwesenheit nichtchelatisierter Über-

phosphate^[126] eingebaut. Die Verwendung von Bipyridin- und Phenanthrolin-Komplexen als Template für MFI-Zeolithe wurde in einem Patent beschrieben.^[127]

6. Allgemeine Überlegungen zur Anwendung von Redox-Molekularsieben

6.1. Auswahl des Molekularsiebs

Die Struktur eines Molekularsiebs, das für eine bestimmte Reaktion eingesetzt werden soll, wird durch die Größe der Substrat-, der Produkt und der Oxidationsmittelmoleküle bestimmt. So katalysiert das MFI-Titanosilicat (TS-1) die Oxidation vieler Substrate mit wässrigem H_2O_2 (Schema 4), wobei die Anwendbarkeit dieses Katalysators wegen seiner mittleren Porengröße allerdings auf relativ kleine Substratmoleküle beschränkt ist. Die Synthese von Redox-Molekularsieben mit größeren Porendurchmessern und unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ermöglicht es, Redox-Molekularsiebe maßzuschneidern und die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat zu optimieren. Ein Beispiel ist die Entwicklung von Ti-BEA.^[8d, e, 35, 92, 98] Die Porenabmessungen von Molekularsieben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die kinetischen Durchmesser einer Vielzahl organischer Moleküle wurden von Breck^[31] und Szostak^[21] zusammengestellt.

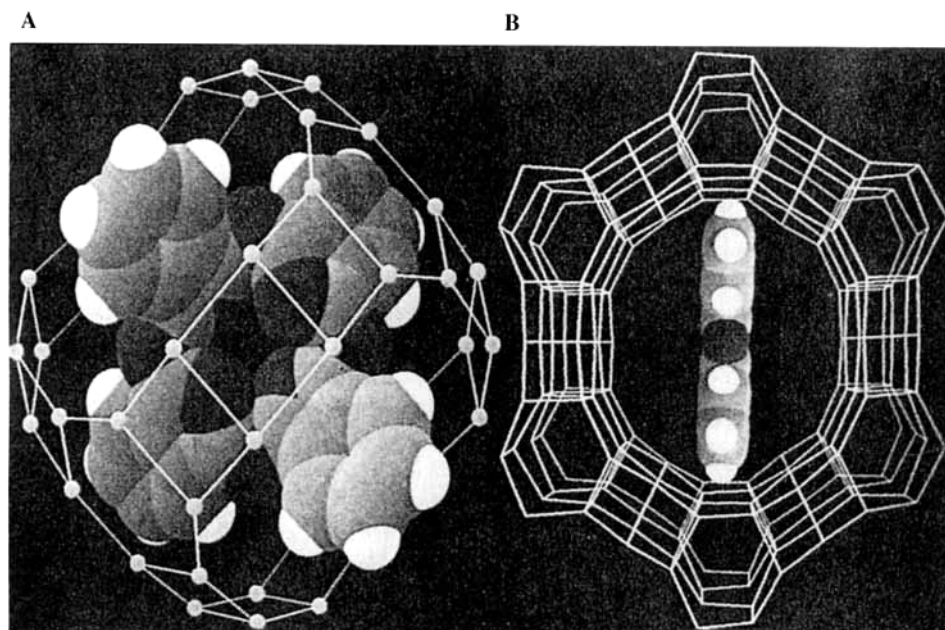
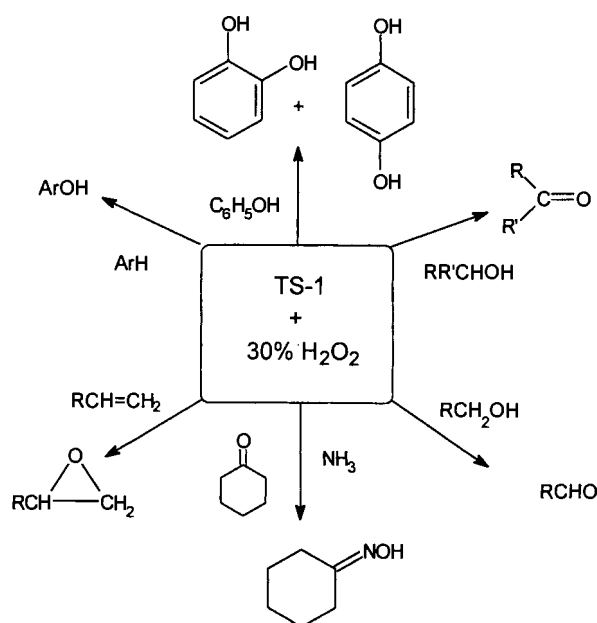


Abb. 1. Molecular-Graphics-Darstellung von im Zeolith NaY (A) und in VPI-5 (B) eingeschlossenem $[\text{Fe}(\text{Pc})]$ (nach Lit.[120a]).

gangsmetallionen weitgehend ausgeschlossen werden. Allerdings bleibt ein großer Teil der Phthalocyaninmoleküle metallfrei. Pc-Komplexe wurden durch Intrazeolith-Ligand-Synthese in Molekularsiebe vom FAU-, EMT- und VFI-Typ eingeschlossen. Von den zahlreichen Beispielen seien nur einige genannt: $[\text{Fe}(\text{Pc})]$ in FAU-Zeolith,^[119] $[\text{Fe}(\text{Pc})]$ in VFI-Alumophosphat (VPI-5),^[120] $[\text{Mn}(\text{Pc})]$ in FAU-Zeolith,^[121] $[\text{Co}(\text{Pc})]$ in EMT-Zeolith^[122] sowie $[\text{Cu}(\text{Pc})]$ in FAU-Zeolith.^[123]

Bei der Templatsynthese (Fall c) wird der Metallkomplex dem Synthesegel hinzugefügt und spielt dann während der Hydrothermalsynthese die Rolle eines strukturdirektierenden Agens (Templat). Eine wesentliche Einschränkung dieser Methode besteht darin, daß der bereits vorhandene Komplex im Verlauf aller Schritte der Zeolithsynthese stabil sein muß, also auch bei hohem pH-Wert und bei hohen Temperaturen. Die Auswahl der Komplexe, die durch diese Methode hergestellt werden können, ist daher sehr begrenzt. Ein Vorteil ist allerdings, daß die Metallkomplexe eine vorher bereits festgelegte Koordination aufweisen. Phthalocyanin-Komplexe von Fe, Co, Cu, Ni und Ru^[124, 125] wurden mit der Templatmethode in FAU-Zeolithe und einige Metallophthalocyanine in AFI- und AEL-Alumo-

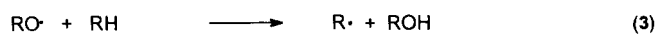


Schema 4. TS-1-katalysierte Oxidationen mit wässrigem H_2O_2 .

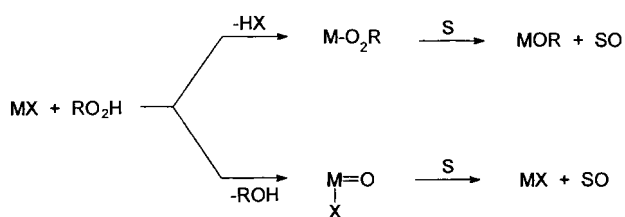
6.2. Wahl des Metalls und des Oxidationsmittels

Die Wahl des Oxidationsmittels wird sowohl von ökonomischen als auch von ökologischen Überlegungen beeinflusst.^[22a, 128] Vorteilhafterweise sollte das Oxidationsmittel einen hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff aufweisen und zu einem Co-Produkt führen, das ungefährlich ist und/oder leicht zur Wiederverwendung aufbereitet werden kann. Oxidantien, die diese Kriterien erfüllen, sind molekularer Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Alkylhydroperoxide wie *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP). Die Wahl des Oxidationsmittels kann auch durch die Art des Oxidationsmechanismus beeinflusst werden. Vom mechanistischen Standpunkt aus können katalytische Oxidationsreaktionen in drei Kategorien eingeteilt werden:^[22a, 128] 1) Autoxidation nach einem Kettenmechanismus über freie Radikale, 2) Oxidation koordinierter Substrate und Reoxidation des reduzierten Metallions sowie 3) katalytischer Sauerstoffatomtransfer.

Ein-Elektronen-Oxidantien wie Cobalt- und Manganverbindungen sind die effektivsten Katalysatoren für über freie Radikale verlaufende Autoxidationen mit O₂.^[129] Beim Mechanismus der Co-katalysierten Kohlenwasserstoff-Autoxidation sind Alkoxy- und Alkylperoxy-Radikale als Schlüsselintermediate beteiligt [Gl. (1)–(5)]. Vermutlich gilt dieser Mechanismus auch bei einem heterogenen Katalysator wie Cobalt-Alumophosphat.



Der katalytische Sauerstoffatomtransfer beinhaltet die Reaktion eines Sauerstoffdonors, z. B. H₂O₂ oder RO₂H, mit einem organischen Substrat in Gegenwart eines Metallkatalysators. Das aktive Oxidationsmittel bei solchen Prozessen kann eine Oxometall- oder eine Peroxometall-Spezies sein (Schema 5).^[22a, 128] Frühe Übergangsmetalle (Ti, Zr, Mo, W) reagieren über Peroxometall-Intermediate. Die katalytische Wirkung später Übergangsmetalle und/oder vieler Elemente der ersten Übergangsmetall-Reihe (Cr, Mn, Fe) hingegen beruht auf Oxometall-Zwischenstufen mit dem Metall in hohen Wertigkeiten. Einige Elemente, z. B. Vanadin, reagieren je nach Substrat über Oxometall- oder Peroxometall-Intermediate.^[22a, 128]



Schema 5. Der Peroxometall- (oben) und der Oxometall-Reaktionsweg (unten).

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Mechanismen ist, daß sich beim Peroxometall-Reaktionsweg die Oxidationsstufe des Metallions im Verlauf der Reaktion nicht ändert; das Metallion erhöht lediglich die Oxidationskraft der Peroxogruppe, in dem es als Lewis-Säure agiert. Beim Oxometall-Reaktionsweg unterliegt das Metallion einer Zwei-Elektronen-Reduktion und wird danach durch den Sauerstoffdonor reoxidiert – ein Spezialfall des oben genannten Mechanismus 2. Solche Katalysen über Oxometall-Zwischenstufen können somit im Prinzip mit molekularem Sauerstoff durchgeführt werden. Tatsächlich ist dies der Hauptreaktionsweg bei der katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase. Er wird als Mars-van-Krevelen-Mechanismus bezeichnet. In der flüssigen Phase kommt dieser Weg wegen der konkurrierenden üblichen Autoxidation über allgegenwärtige freie Radikale viel seltener vor.

Katalytische Oxidationen mit Ionen der frühen Übergangsmetalle, wie Ti^{IV}, Mo^{VI} und W^{VI}, verlaufen also heterolytisch und erfordern Sauerstoffdonoren wie H₂O₂ oder RO₂H. Beispiele für solche oxidative Umwandlungen sind die Olefinepoxidierung, Sulfoxidationen sowie die Oxidation einiger Stickstoffverbindungen und Alkohole. Von Ionen der späten Übergangsmetalle und/oder solchen aus der ersten Reihe der Übergangsmetalle katalysierte Oxidationen können prinzipiell mit Sauerstoffdonoren oder mit molekularem Sauerstoff durchgeführt werden. In beiden Fällen kann aber häufig nur schwer entschieden werden, ob ein heterolytischer, Mars-van-Krevelen-artiger Mechanismus bestimmend ist oder ob konkurrierende homolytische Reaktionswege über Alkoxy- und Alkylperoxy-Radikal-Intermediate dominieren. Beispiele für diese oxidativen Umwandlungen sind die Seitenkettenoxidation von Alkylarenen, Allyloxidationen und Oxidationen von (Cyclo-) Alkanen. Ein wesentliches Ziel der Forschung über katalytische Oxidationen ist es, Katalysatoren bereit zu stellen, die einen heterolytischen, Mars-van-Krevelen-Reaktionsweg in der flüssigen Phase fördern, so daß die Autoxidation über freie Radikale unterdrückt wird.

6.3. Wahl des Lösungsmittels

Ein wesentlicher Vorteil der Redox-Molekularsiebe gegenüber anderen heterogenen Katalysatoren ist die Möglichkeit, den Zugang der Substratmoleküle zu den aktiven Zentren durch die Wahl einer geeigneten Kombination aus Molekularsieb und Lösungsmittel zu beeinflussen. Das Molekularsieb kann als ein zweites Lösungsmittel angesehen werden, das die Substratmoleküle aus dem eigentlichen Lösungsmittel extrahiert. Über die Frage, welche Substratmoleküle selektiv extrahiert werden, entscheiden die Größe und die Hydrophobie sowohl des Substrats als auch der Poren des Molekularsiebs. Ein hydrophobes Molekularsieb wie Silicalit wird z. B. selektiv unpolare Kohlenwasserstoffsubstrate adsorbieren. Dies ist besonders bei Oxidationen von Kohlenwasserstoffen wichtig, bei denen die primär gebildeten Produkte polare Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde und Ketone sind. Diese sind leichter oxidierbar als die Kohlenwasserstoffsubstrate. In homogener Lösung ist es daher schwierig, hohe Selektivitäten zugunsten der primären Oxidationsprodukte zu erreichen. Mit einem hydrophoben Redox-

Molekularsieb ist es prinzipiell möglich, die primären Oxidationsprodukte sehr viel selektiver zu erhalten. Hydrophile Molekularsiebe wie AlPOs, SAPOs und Zeolithe adsorbieren hingegen selektiv polare Verbindungen.

Katalytische Oxidationen mit H_2O_2 in homogener Lösung werden im allgemeinen durch Wasser stark beeinträchtigt, das z. B. in 30proz. wäßriger Wasserstoffperoxidlösung vorliegt oder unvermeidlich während der Reaktion entsteht. Ein anderer bedeutender Vorteil hydrophober Redox-Molekularsiebe ist, daß sie nicht durch Wasser deaktiviert werden, weil die weniger polaren Kohlenwasserstoffsubstrate und Wasserstoffperoxid bevorzugt in den Mikroporen adsorbiert werden. Im allgemeinen wird ein polares Lösungsmittel, z. B. Aceton oder Methanol, verwendet, das zu einer einheitlichen flüssigen Phase führt, aber nicht stark im Molekularsieb adsorbiert wird. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß nur Molekularsiebe mit sehr hohem Siliciumgehalt hydrophob sind. Durch den Einbau zwei- und dreiwertiger Elemente sinkt die Hydrophobie linear mit deren Gehalt.^[130] Redox-Silicalite enthalten vierwertige Metallionen, z. B. Ti^{IV} , V^{IV} , Zr^{IV} oder Sn^{IV} , auf Gerüstplätzen. Man nimmt im allgemeinen an, daß sie hydrophob sind. MFI-Titan-Silicalit weist allerdings schwach hydrophile Eigenschaften auf, die mit steigendem Ti-Gehalt deutlicher hervortreten.^[131] Dreiwertige Gerüst-Aluminiumatome erhöhen nicht nur die Hydrophilie, sondern führen auch zu Brønsted-Säurezentren, die unerwünschte Nebenreaktionen katalysieren und daher durch Alkalimetallkationen neutralisiert werden müssen, um die katalytischen Eigenschaften zu verbessern.^[132] Der Anstieg der Hydrophilie mit wachsendem Aluminiumgehalt setzt wasserfreie Systeme mit molekularem Sauerstoff oder Alkylhydroperoxide als Oxidantien voraus. Auch Redox-Silicalite mit zwei- oder dreiwertigen Kationen auf Gerüstplätzen (z. B. Cr^{III} , Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) enthalten Brønsted-Säurezentren, die neutralisiert werden sollten, und erfordern ein wasserfreies System. Bei den stark hydrophilen Redox-AlPOs und -SAPOs sollte gar kein (oder nur ein hydrophobes) Lösungsmittel verwendet werden, um so die Adsorption der unpolaren Substrate zu fördern. Bei polaren Substraten, z. B. Alkoholen, wird deren Adsorption durch die Hydrophilie der Redox-AlPOs erleichtert, so daß diese Molekularsiebe für die Oxidation von Alkoholen besser geeignet sind als Redox-Silicalite.

6.4. Auswaschen der Redoxmetallionen

Eine wesentliche Vorbedingung für einen industriell verwendbaren Katalysator auf Redox-Molekularsieb-Basis ist, daß die Metallionen nicht während der Reaktion von der inneren Oberfläche des Molekularsiebs ausgewaschen werden. Tatsächlich ist das schnelle „Ausbluten“ von Metallionen von der Oberfläche ein allgemeines Problem bei der Nutzung heterogener Metallkatalysatoren für Oxidationen in flüssiger Phase. Das Auswaschen ist eine Folge der Solvolyse der Metall-Sauerstoff-Bindungen, die das Metall am Träger (z. B. SiO_2 , Al_2O_3) fixieren, durch polare Verbindungen wie H_2O , ROH oder RCO_2H . Auch wenn die Situation an der inneren Oberfläche eines Molekularsiebs ähnlich ist, so scheinen die Metall-Sauerstoff-Bindungen in dieser Mikroumgebung doch stabiler zu sein. Wahrscheinlich ist der Angriff von ROH auf die M-O-Bindungen durch die einge-

schränkten geometrischen Verhältnisse in den Mikroporen stark behindert. Nichtsdestoweniger ist mit der Ausnahme von TS-1 die Lang- oder auch nur die Kurzzeitstabilität der Redox-Molekularsiebe gegenüber dem „Ausbluten“ nicht eindeutig nachgewiesen. Die Heterogenität einer katalysierten Reaktion kann man nur dadurch nachweisen, daß man den Katalysator im Verlauf der Reaktion bei der Reaktionstemperatur abfiltriert und das Filtrat weiterreagieren läßt; wird die Reaktionsmischung vor der Filtration zuerst auf Raumtemperatur abgekühlt, so können ausgewaschene Metallionen vom Träger readsorbiert werden.^[133]

Einige Molekularsiebe, z. B. Alumophosphate, sind unter alkalischen oder sauren Bedingungen instabil. So bluten Cobaltionen aus CoAPO-5 bei der Cyclohexan-Autoxidation in Essigsäure aus.^[64, 134] Die von CoAPO-5 katalysierte Autoxidation von *p*-Kresol unter stark alkalischen Bedingungen (NaOH in Methanol) führt zur Auflösung von CoAPO-5 und damit zur Freisetzung des Cobalts.^[135] Unter den basischen Bedingungen, die bei der von TS-1 katalysierten oxidativen Ammoximierung von Ketonen mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ herrschen, können Titanionen ausgewaschen werden.^[136]

Wie Jacobs und Mitarbeiter^[103 b] dargelegt haben, ist das Zurückhalten des Metallkomplexes in den Mikroporen des Molekularsiebs auf ein fein abgestimmtes Zusammenspiel mehrerer Effekte zurückzuführen. In Zeolithen mit Käfigen oder großen Hohlräumen an den Kanalschnittpunkten können Komplexe gebildet werden, die größer sind als ihre ursprünglichen, frei diffundierenden Konstituenten. Sie werden als echte „Ship-in-a-bottle“-Einheiten festgehalten. In Zeolith Y eingeschlossene Metallophthalocyanine sind die klassischen Beispiele für derartige Komplexe.^[119–123] Allerdings können Metallkomplexe auch durch elektrostatische Wechselwirkungen mit Oxidationen auf der inneren Oberfläche eines Zeoliths zurückgehalten werden; sogar die Bildung von kovalenten Bindungen mit Oberflächen-OH-Gruppen ist möglich. Ist der Komplex nicht tatsächlich in die Käfige oder die Hohlräume an den Kanalschnittpunkten eingebaut, kann man davon ausgehen, daß hydrophile, protische Lösungsmittel den Komplex aus dem Zeolith auswaschen. So werden in Zeolith Y eingeschlossene Schiff-Base-Metallkomplexe durch Ethanol ausgewaschen, während das Composit in Dichlormethan stabil ist.^[103 b] Offensichtlich hat die thermodynamisch vorteilhafte Adsorption von Ethanol in Zeolith Y eine so große Triebkraft, daß die Salen-Metallkomplexe dissoziieren und dann aus den Zeolithkäfigen ausgewaschen werden. Hier sollte auch beachtet werden, daß bei zahlreichen Oxidationsprozessen polare protische Verbindungen wie Alkohole und Carbonsäuren gebildet werden.

7. Oxidationen

7.1. Alkene

Ti-Silicalite mit der MFI- oder der MEL-Struktur (TS-1 bzw. TS-2)^[131, 137–141] wurden intensiv als Katalysatoren für die Olefin-Epoxidierung mit H_2O_2 und/oder RO_2H untersucht. TS-1 ist ein hervorragender Katalysator für die Epoxidierung von Olefinen mit wäßrigem H_2O_2 . Selbst verhältnismäßig unreaktive Olefine wie Propylen^[140] und Allylchlorid^[137, 140] werden unter milden Bedingungen (40 °C in Methanol) glatt epoxidiert (Tabelle 4).

Tabelle 4. TS-1-katalysierte Epoxidierungen von Olefinen mit wäßrigem H_2O_2 [a].

| Olefin | T [K] | t [min] | H_2O_2 -Umsatz [%] | Epoxid-selektivität [%] |
|--------------|---------|-----------|------------------------------------|-------------------------|
| Propylen | 313 | 72 | 90 | 94 |
| 1-Penten | 298 | 60 | 94 | 91 |
| 1-Hexen | 298 | 70 | 88 | 90 |
| 1-Octen | 318 | 90 | 81 | 91 |
| Cyclohexen | 298 | 90 | 10 | n. b. |
| Allylchlorid | 318 | 30 | 98 | 92 |
| Allylalkohol | 318 | 35 | 81 | 72 |

[a] Aus Lit. [140] (Copyright 1993), mit freundlicher Genehmigung der Academic Press Inc., Orlando (USA). Molverhältnis Olefin: H_2O_2 = 5:1; n. b. = nicht bestimmt.

Bisher wurde noch kein anderer Katalysator beschrieben, der die bemerkenswert hohe Reaktivität und Selektivität von TS-1 bei Epoxidierungen in wäßrigen Medien erreicht. Die Anwendbarkeit von TS-1-katalysierten Epoxidierungen ist aber beschränkt auf Olefine, die in die verhältnismäßig kleinen Poren ($5.3 \times 5.5 \text{ \AA}$) der MFI-Struktur gelangen können. Cyclohexen z. B. wird durch dieses Katalysatorsystem nicht epoxidiert (Tabelle 4). Außerdem weist TS-1 keine Aktivität auf, wenn das größere *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Daher wandte man sich der Verwendung von Ti-Zeolithen mit größeren Poren als Epoxidierungskatalysatoren zu.^[35, 74, 92, 98, 132, 142–150] So wurden Ti-Zeolithe mit BEA-Struktur ($7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$) intensiv untersucht.^[35, 92, 98, 132, 142–148] Der Ti-Al- β -Zeolith ist bei der Oxidation von geradkettigen Olefinen weniger aktiv als TS-1, kann aber die Oxidation von solchen Olefinen, z. B. verzweigten oder cyclischen, katalysieren, für die TS-1 kein wirksamer Katalysator ist (Tabelle 5). Die

Tabelle 5. Ti-BEA- und Ti-MFI-katalysierte Epoxidierungen mit wäßrigem H_2O_2 [a].

| Alken | Katalysator | $v_0 \times 10^6$ [b] [mol g ⁻¹ s ⁻¹] | Alken-Umsatz [Mol-%] | Epoxid-selektivität [Mol-%] | H_2O_2 -Selektivität [%] |
|-----------------------|-------------|---|-------------------------|--------------------------------|---|
| 1-Hexen | Ti-BEA | 6.14 | 11.9 | 3.9 | 93 |
| | Ti-MFI | 13.50 | 14.3 | 94.7 | 100 |
| 2-Hexen | Ti-BEA | 6.45 | 12.8 | 4.4 | 100 |
| | Ti-MFI [c] | 30.45 | 25.0 | 99.9 | 100 |
| 3-Hexen | Ti-BEA | 5.13 | 11.0 | 10.0 | 100 |
| | Ti-MFI [d] | – | – | – | – |
| 1-Octen | Ti-BEA | 4.32 | 9.0 | 6.1 | 79 |
| | Ti-MFI | 10.43 | 11.1 | 80.3 | 97 |
| 1-Decen | Ti-BEA | 3.66 | 7.1 | 5.9 | 67 |
| | Ti-MFI | 8.58 | 7.9 | 79.5 | 79 |
| 4-Methyl-1-penten | Ti-BEA | 8.96 | 14.2 | 14.0 | 91 |
| | Ti-MFI [d] | – | – | – | – |
| 2-Methyl-2-penten | Ti-BEA | 10.01 | 17.2 | 0.6 | 92 |
| | Ti-MFI | 3.94 | 3.9 | 76.7 | 90 |
| Cyclohexen | Ti-BEA | 10.01 | 17.7 | 0.0 | 95 |
| | Ti-MFI [d] | – | – | – | – |
| 1-Methyl-1-cyclohexen | Ti-BEA | 7.46 | 12.8 | 0.9 | 91 |
| | Ti-MFI | 0.00 | 0.00 | – | – |

[a] Aus Lit. [144] (Copyright 1995), mit freundlicher Genehmigung der Academic Press Inc., Orlando (USA). Reaktionsbedingungen: $T = 323 \text{ K}$, 2 h, 33 mmol Alken, 0.8 g H_2O_2 (35 Gew.-%), 23.6 g Methanol, 0.2 g Katalysator. [b] $v_0 = n(\text{umgesetztes Alken})/[m(\text{Katalysator}) \times t]$. [c] Nach 1 h Reaktionszeit. [d] Nicht bestimmt.

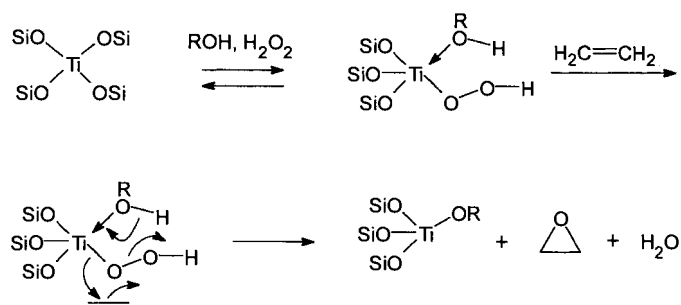
Tabelle 6. Epoxidierung von 1-Octen an durch Ionenaustausch erhaltenen Ti-BEA-Zeolithen [a].

| eingetaushtes Kation | Umsatz [%] | | Epoxidselektivität [%] basierend auf | | Produktselektivität [%] | | | Effizienz der H_2O_2 -Nutzung [%] |
|----------------------|------------------------|---------|--------------------------------------|---------|-------------------------|---------|--------|---|
| | H_2O_2 | 1-Octen | H_2O_2 | 1-Octen | II [b] | III [b] | IV [b] | |
| H^+ | 48 | 46 | 0 | 0 | 97 | 1.0 | 2 | 97 |
| Li^+ | 31 | 27 | 76 | 87 | 5 | 1.5 | 6 | 89 |
| Na^+ | 22 | 21 | 81 | 84 | 6 | 2.5 | 7 | 99 |
| K^+ | 25 | 18 | 46 | 63 | 0 | 1.4 | 35 | 74 |
| Mg^+ | 17 | 13 | 29 | 38 | 32 | 3.6 | 37 | 79 |

[a] Aus Lit. [132] (Copyright 1994), mit freundlicher Genehmigung der Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: 30 mmol 1-Octen, 6 mmol H_2O_2 , 0.2 g Katalysator, $T = 313 \text{ K}$, 100 min, 30 mL Lösungsmittel. [b] II: 1,2-Octandiol; III: Heptanal; IV: Octanol + 2-Octanon.

Hauptprodukte sind die Monomethylglycoether, die durch Ringöffnung des zuerst gebildeten Epoxids durch das Lösungsmittel Methanol entstehen;^[144] daneben fallen Spaltungs- und umgelagerte Produkte (Aldehyde, Ketone) in kleineren Mengen an.

Die Ringöffnung wird von den Brønsted-Säurezentren im Ti-Al- β -Zeolith katalysiert. Daher nimmt die Selektivität zugunsten der Epoxide drastisch zu, wenn die Brønsted-Säurezentren durch Ionenaustausch mit Alkalimetallacetaten neutralisiert werden.^[132] Der Ionenaustausch mit Lithiumacetat lieferte beispielsweise einen Anstieg der Epoxidselektivität von 0 auf 87% bei der Oxidation von 1-Octen (Tabelle 6), allerdings auf Kosten eines niedrigeren Umsatzes (27% im Vergleich zu 46%).^[132] Auch Ti-BEA mit einem geringen Gehalt an Aluminium (z. B. Si:Al = 300:1)^[146] sowie Aluminium-freies Ti-BEA^[35, 98] sollten eine verbesserte Epoxidselektivität aufweisen. Die Aktivität und Selektivität von Ti-BEA als Epoxidierungskatalysator wird auch stark vom Lösungsmittel beeinflusst (Tabelle 7). Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem pK_a -Wert des Lösungsmittels wurde mit der Koordination des Titanions im aktiven Zentrum durch das Lösungsmittel erklärt (Schema 6).



Schema 6. Mechanismus der Epoxidierung an Ti-substituierten Molekularsieben.

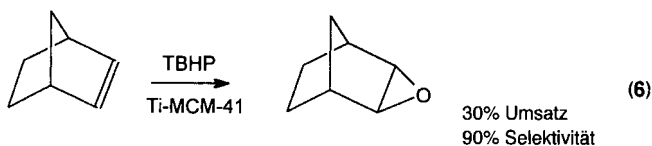
Ti-Al- β -Zeolith katalysiert auch Epoxidierungen mit TBHP.^[144, 147] Corma und Mitarbeiter^[144] erreichten Epoxidselektivitäten von 90–100% bei der Oxidation von Alkenen, indem sie Ti-BEA in Acetonitril als Lösungsmittel einsetzten. In hydrophoben Lösungsmitteln wie Chlorbenzol oder ohne Lösungsmittel tritt nur die nicht zu definierten Produkten führende Zersetzung des TBHP auf.^[147] Dies wurde auf die unzureichende Extraktion des hydrophoben Substrats in die relativ hydrophilen Hohlräume von Ti-BEA zurückgeführt.^[147]

Tabelle 7. Einfluß des Lösungsmittels auf die Oxidation von 1-Octen mit H_2O_2 über Ti-BEA[a].

| Lösungsmittel | Umsatz [%] | | Epoxidselektivität [%] basierend auf | | Produktselektivität [%] | | | Effizienz der H_2O_2 -Nutzung [%] |
|------------------------------|------------------------|---------|--------------------------------------|---------|-------------------------|---------|--------|---|
| | H_2O_2 | 1-Octen | H_2O_2 | 1-Octen | II [b] | III [b] | IV [b] | |
| Methanol | 48 | 46 | 0 | 0 | 97 | 1 | 2 | 97 |
| Ethanol | 47 | 39 | 3.3 | 4 | 91 | 2.5 | 2 | 85 |
| Isopropylalkohol | 46 | 35 | 4.1 | 5.4 | 79 | 5.2 | 1.0 | 81 |
| tert-Butylalkohol | 36 | 31 | 23 | 27 | 63 | 4.8 | 5.7 | 92 |
| 2,2,2-Trifluorethanol | 66 | 60 | 57 | 54 | 25 | 5 | 8 | 95 |
| Ethylenglycol | 7.7 | 0 | 0 | 0.0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| Ethylenglycolmonomethylether | 21 | 0 | 0 | 0.0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| N,N-Dimethylformamid | 9.5 | 6 | 8 | 13 | 0 | 0 | 87 | 64 |
| Wasser | 9.1 | 1.5 | 16 | 16 | 0 | 0 | 0.0 | 16 |
| Hydroxypropionitril | 21 | 23 | 63 | 63 | 0 | 6 | 19 | 100 |
| Acetonitril | 57 | 30 | 45 | 80 | 0 | 5 | 15 | 59 |

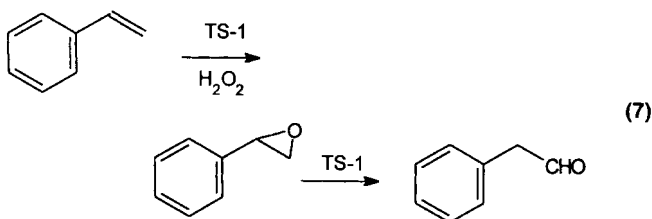
[a] Aus Lit.[132] (Copyright 1994), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: 30 mmol 1-Octen, 6 mmol H_2O_2 , 0.2 g Katalysator, $T = 313 \text{ K}$, $t = 100 \text{ min}$, 30 mL Lösungsmittel. [b] II: 1,2-Octandiol; III: Heptanal; IV: Octanol + 2-Octanon.

Auch Titan-substituiertes mesoporöses Ti-MCM-41 katalysiert Epoxidierungen mit H_2O_2 oder TBHP.^[74b, 150] So wurde das sperrige Norbornen mit TBHP als Oxidationsmittel zum Epoxid mit 90% Selektivität bei 30% Umsatz umgesetzt [Gl. (6)].^[74b] Interessanterweise gab Ti-SAPO, das Brønsted-

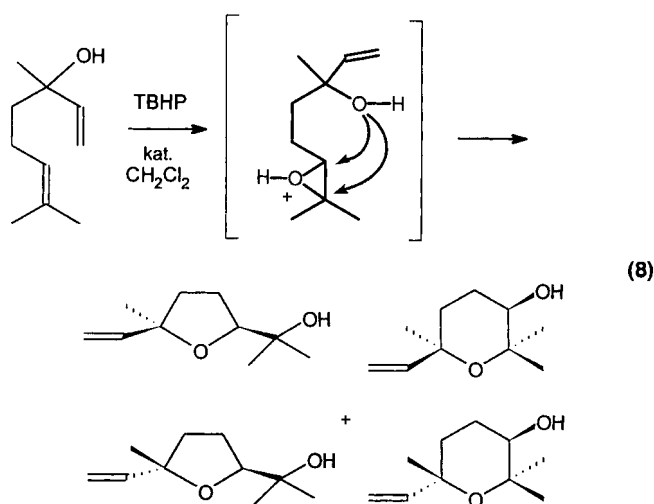


Säurezentren enthält, bei der Oxidation von Cyclohexen mit H_2O_2 das 1,2-Diol als Hauptprodukt, während mit TBHP selektiv das Epoxid gebildet wurde (79%).^[34, 39]

In einigen Fällen könnte jedoch das Vorhandensein von Brønsted-Säurezentren in Gegenwart von redoxaktiven Gruppen von Vorteil sein, indem es die Möglichkeit zur difunktionellen Katalyse eröffnet, z. B. bei der Epoxidierung eines Olefins mit anschließender säurekatalysierter In-situ-Umlagerung zum Aldehyd oder Keton. So haben Mitarbeiter der Firma Eni-chem^[151] die Epoxidierung von Styrol mit H_2O_2 an TS-1 beschrieben, die von einer In-situ-Umlagerung des zunächst gebildeten Styroloxids zu 2-Phenylacetaldehyd begleitet wurde [Gl. (7)], und Corma und Mitarbeiter berichteten,^[152] daß

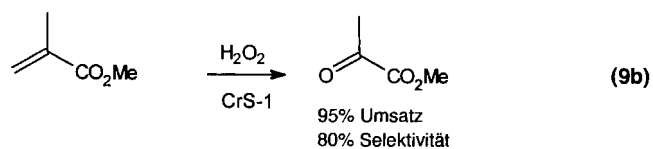
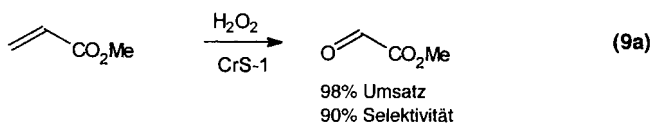


die Oxidation von Linalool mit TBHP in Gegenwart von Ti-BEA oder Ti-MCM-41 zu einer Mischung aus cyclischen Ethern führt [Gl. (8)]. Interessanterweise weist der großporige Zeolith Ti-BEA eine höhere Selektivität zugunsten der Furane auf, während das mesoporöse Ti-MCM-41 die Pyranbildung begünstigt.^[152]

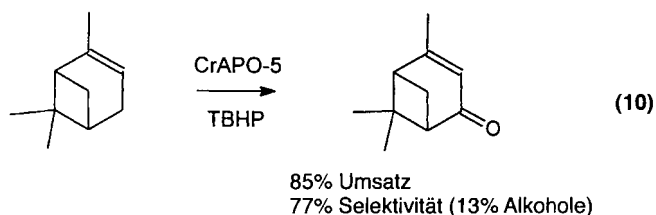


Andere metallsubstituierte Molekularsiebe wurden wesentlich weniger intensiv als Epoxidierungskatalysatoren untersucht. Von vanadinsubstituierten Alumophosphaten wie V-AFI wurde berichtet, daß sie selektive Epoxidierungen mit TBHP katalysieren.^[153] Es gibt allerdings erhebliche Zweifel an der Stabilität dieses Katalysatorsystems im Hinblick auf das „Ausbluten“.^[154]

Chromsubstituierte Silicalite mit der MFI-^[22 b, 155, 156] oder der MEL-Struktur^[157] katalysieren die oxidative Spaltung olefinischer Doppelbindungen. So wurden Methylacrylat und Methylmethacrylat zu Methylglyoxylat bzw. Methylpyruvat^[156] umgesetzt [Gl. (9a), (9b)].



CrAPO-5 katalysiert die Allyloxidation von Olefinen mit TBHP bei 80 °C zu den entsprechenden Enonen.^[158] So wurde eine Vielzahl von Terpenoid-Substraten zu ungesättigten Ketonen oxidiert;^[158] α -Pinen z. B. gab Verbenon mit 77 % Selektivität [Gl. (10)]. Eine jüngere, detailliertere Untersuchung solcher

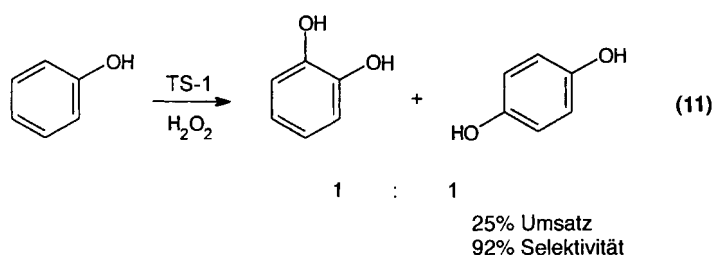


CrAPO-5-, CrAPO-11- oder CrS-1-katalysierten Oxidationen ergab, daß Chromionen in geringer Menge während der Reaktion ausgewaschen werden.^[133] Auch wenn in einigen Fällen, z. B. bei CrAPO-5, nicht mehr als 1 % des vorhandenen Chroms „ausblutet“, so konnte doch nachgewiesen werden, daß diese in der homogenen Lösung vorhandenen Chromionen maßgeblich für die auftretende Reaktion verantwortlich sein können. Auch das Auswaschen ist auf die Reaktion der Gerüstchromatome mit dem Alkylhydroperoxid zurückzuführen, wobei lösliche Alkylperoxo-Komplexe entstanden.

Ship-in-a-bottle-Komplexe wurden auch verwendet, um die Epoxidierung oder die Oxidation von Olefinen zu katalysieren: *cis*-Bis(bipyridyl)mangan(II)-Komplexe z. B. katalysieren, wenn sie in den Zeolithen X und Y eingeschlossen sind, selektive Epoxidierungen von Alkenen mit H₂O₂. Mit Cyclohexen folgt der Epoxidierung die säurekatalysierte Ringöffnung, die Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und die Bildung von Adipinsäure.^[112, 159] Durch das Herabsetzen der Acidität des Zeoliths kann das Epoxid in hoher Ausbeute erhalten werden. Auch von vierzähligen Schiff-Base-Liganden (salenH₂) koordiniertes Mn^{II} im NaY-Zeolith wurde bei der selektiven Oxidation einiger Alkene angewendet.^[116] Brauchbare Ausbeuten an Epoxid wurden mit Iodosobenzol als Oxidationsmittel erhalten, wohingegen TBHP hauptsächlich zur Allyloxidation führte.^[116] Über den Einsatz von Mn- und Fe-salen-Komplexen im BEA-Zeolith bei der Oxidation von Cyclopenten und Cyclohexen mit H₂O₂ als Oxidationsmittel wurde berichtet.^[160] Als Hauptprodukte entstehen auch hier die Dicarbonsäuren.

7.2. Arene: Hydroxylierungen am Kern

Die MFI-Ti-Silicalit-katalysierte Hydroxylierung von Phenol mit H₂O₂ zu Brenzcatechin und Hydrochinon [Gl. (11)] war die



erste industrielle Anwendung eines Redox-Molekularsiebs. Seit 1986 ist eine Anlage mit einer Produktion von 10000 Tonnen pro Jahr in Betrieb.^[161] Das Verhältnis von Hydrochinon zu Brenzcatechin beträgt ca. 1:1 und die Phenol-Selektivität 92 %. Tuel et al.^[162] zeigten, daß Brenzcatechin an der äußeren Oberfläche und Hydrochinon in den Kanälen der MFI-Ti-Silicalit-Kristalle gebildet wird. Vergiftung der Oberflächenzentren durch die Bildung von Teer erhöht die Hydrochinon-Selektivität. Mit Aceton als Lösungsmittel, das den Teer von den Kristalloberflächen löst, wurde Brenzcatechin in geringem Überschuß erhalten. Bei einer Untersuchung der von MFI-Ti-Silicalit katalysierten Hydroxylierung von Toluol, Anisol und *m*-Kresol mit wäßrigem H₂O₂ stellten Bhaumik und Kumar^[163] fest, daß Acetonitril als Lösungsmittel sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch auf die Selektivität von Nachteil ist. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die von Ti- und V-Silicaliten katalysierten Hydroxylierung von Phenol ist auch von Ramaswamy et al.^[164] untersucht wurden, wobei ähnliche Ergebnisse erhalten wurden (Tabelle 8). Nach Ferrini und Kouwenhoven^[93] ist Wasser das beste Lösungsmittel (Tabelle 9).

Tabelle 8. Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydroxylierung von Phenol an MEL-Ti- und MEL-V-Silicalit [a].

| Lösungs- mittel | Umsatz [Mol. %] | H ₂ O ₂ -Selekt. [Mol. %] | Produkte [d] [Mol. %] | | |
|----------------------|--------------------|--|-----------------------|------------------|----------------------------|
| | | | Brenz- catechin | Hydro- chinon | <i>p</i> -Benzo- chinon |
| MEL-Ti-Silicalit [b] | | | | | |
| Aceton | 20.8 | 70.0 | 49.3 | 49.8 | 0.9 |
| Methanol | 28.4 | 66.2 | 39.7 | 60.3 | 0.0 |
| Acetonitril | 15.4 | 41.0 | 51.4 | 46.7 | 1.9 |
| 2-Butanon | 17.1 | 46.9 | 61.7 | 32.5 | 5.8 |
| MEL-V-Silicalit [c] | | | | | |
| Aceton | 7.0 | 12.7 | 95.1 | 0.0 | 4.9 |
| Acetonitril | 13.9 | 29.7 | 55.4 | 39.8 | 4.8 |
| Wasser | 24.3 | 55.7 | 44.1 | 52.0 | 3.9 |

[a] Aus Lit. [164] (Copyright 1994), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). [b] Reaktionsbedingungen: 0.1 g Katalysator; 1 g Phenol; Molverhältnis Phenol:H₂O₂ = 3:1; T = 342 K; t = 24 h; Si:Ti = 100:1. [c] Reaktionsbedingungen: 0.1 g Katalysator; 1 g Phenol; Molverhältnis Phenol:H₂O₂ = 3:1; T = 342 K; t = 24 h; Si:V = 79:1. [d] Ohne Teer.

Tabelle 9. Einfluß des Lösungsmittels auf die Ti-MFI-katalysierte Hydroxylierung von Phenol mit H₂O₂ [a].

| Lösungsmittel | Umsatz [%] | <i>para:ortho</i> |
|-----------------------|------------|----------------------------|
| Wasser | 34 | 1:1 |
| Wasser/Methanol (4/1) | 31 | 1:1 |
| Wasser/Methanol (3/1) | 26 | 1:1 |
| Wasser/Methanol (1/1) | 28 | 1:1 |
| Wasser/Methanol (1/3) | 20 | 1:1 |
| Methanol | 4 | 2.3:1 |
| Aceton | 2 | kein <i>ortho</i> -Produkt |

[a] Aus Lit. [93] (Copyright 1990), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: T = 353 K; t = 4 h; 2 mL H₂O₂, 5 g Phenol, 0.2 g Katalysator, 4 g Lösungsmittel.

V-ZSM-48,^[42] MTW-V-Silicalit,^[165] EUO-V-Silicalit,^[47] TON-V-Silicalit,^[47] BEA-Ti-Zeolith,^[146] MFI-As-Silicalit,^[69] MEL-Sn-Silicalit,^[72] AFI-TiAPO^[38] und AEL-TiAPO^[38] wurden ebenfalls als aktive Katalysatoren bei der Hydroxylierung von Phenol beschrieben. In diesen Fällen ist Brenzcatechin das Hauptprodukt. Keshavaraja et al.^[166] erhielten mit amorphem

Titanosilicat-Katalysatoren, die Mikro- und Makroporen enthalten, für die Hydroxylierung von Phenol *o/p*-Verhältnisse bis zu 9:1.

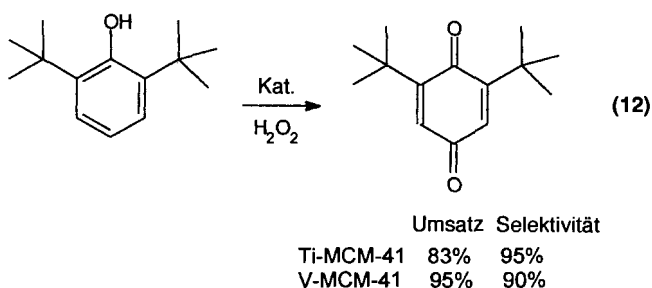
Die Hydroxylierung von Benzol mit wässrigem H_2O_2 wird ebenfalls von Redox-Molekularsieben katalysiert. Sie führt zu Phenol als Hauptprodukt, daneben entsteht in geringer Menge *p*-Benzochinon (Tabelle 10).^[167] Phenol-Selektivitäten >90% wurden mit amorphen Titanosilicaten^[166] oder mesoporösen MCM-41-Analoga^[74] als Katalysatoren erhalten.

Tabelle 10. Hydroxylierung von Benzol und Toluol mit wässrigem H_2O_2 an Ti-, V- und Sn-MEL-Silicalit [a].

| | Benzol | | Toluol | | |
|---|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| | MEL-Ti-Silicalit | MEL-V-Silicalit | MEL-Ti-Silicalit | MEL-V-Silicalit | MEL-Sn-Silicalit |
| Effizienz der H_2O_2 -Nutzung [Mol-%] | 42.2 | 18.2 | 37.8 | 49.5 | 36.4 |
| Produkte [Mol-%]: | | | | | |
| Phenol | 88.0 | 90.0 | – | – | – |
| <i>p</i> -Benzochinon | 9.0 | 7.0 | – | – | – |
| <i>o</i> -Kresol | – | – | 36.0 | 20.0 | 4.1 |
| <i>p</i> -Kresol | – | – | 59.0 | 17.0 | 8.8 |
| Benzylalkohol | – | – | – | 8.0 | 14.2 |
| Benzaldehyd | – | – | – | 52.0 | 71.4 |
| andere | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 3.0 | 1.5 |

[a] Aus Lit. [167] (Copyright 1995), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: 0.1 g Katalysator; 1.0 g Substrat; Molverhältnis Substrat: H_2O_2 = 3.0:1; 10 g Acetonitril als Lösungsmittel; T = 333 K; t = 8 h; Si:Ti = 77:1; Si:V = 79:1; Si:Sn = 70:1.

Mit großporigen oder mesoporösen Redox-Molekularsieben können sperrige aromatische Moleküle oxidiert werden. Ratnasamy et al.^[45, 167] zeigten, daß V-NCL-1 die Oxidation von Naphthalin katalysiert, wobei eine Mischung aus 1-Naphthol (4%), 2-Naphthol (7%), 1,4-Naphthochinon (22%), Phthal säureanhydrid (47%) und anderen zweifach Sauerstoff-substituierten Verbindungen (20%) erhalten wurde.^[167] Die Oxidation von 1-Naphthol an mesoporösem V-MCM-41 lieferte 1,4-Naphthochinon (84%), 1,4-Dihydroxynaphthalin (11%) und 1,2-Naphthochinon (5%), wobei das Oxidationsmittel H_2O_2 sehr effizient genutzt wird.^[75, 168] Mesoporöses V-MCM-41^[168] und Ti-MCM-41^[74, 169] katalysieren auch die Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol zum entsprechenden Chinon [Gl. (12)].



7.3. Arene: Oxidationen an der Seitenkette

Die Selektivität hinsichtlich der Oxidation an der Seitenkette im Vergleich zur Ringoxidation wird hauptsächlich durch das eingebaute Metall bestimmt. Während MEL-Ti-Silicalit vor al-

lem die Kernhydroxylierung von Toluol zu *o*- und *p*-Kresol katalysiert, fördern MEL-V.^[167, 170] und MEL-Sn-Silicalite^[72, 167] die Bildung von Benzaldehyd und Benzylalkohol. Amorphe meso- und mikroporöse Titanosilicate katalysieren die Oxidation von Toluol mit wässrigem H_2O_2 und liefern dabei die Produkte der Seitenkettenoxidation und die der Kresolbildung im Verhältnis 2.3:1.^[166] EUO-V- und TON-V-Silicalit^[165] sowie BEA-V-Zeolith und BEA-V-Borosilicat^[46] begünstigen bei Toluol ebenfalls die Seitenkettenoxidation. Dies ist auch die Hauptreaktion mit *p*-Chlortoluol in Gegenwart von MFI- und MEL-V-Silicaliten.^[171] Katalysatoren mit großen Poren wie V-NCL-1^[8 e, 45, 172] ermöglichen die Oxidation solcher sperriger Moleküle wie 1,2,4- und 1,3,5-Trimethylbenzol mit H_2O_2 . Die Tendenz zur Hydroxylierung ist in *m*-Stellung zur Alkylgruppe erheblich niedriger: Mit 1,2,4-Trimethylbenzol tritt nur die Benzyloxidation auf (Substrat: H_2O_2 = 2:1, Umsatz 26%, Alkohole:Aldehyd \approx 1:1); mit 1,3,5-Trimethylbenzol beträgt die Selektivität der Ringhydroxylierung 13% (Umsatz 34%); das Verhältnis von Alkohol zu Aldehyd betrug 1:2.^[8 e]

Die chromsubstituierten Molekularsiebe Cr-MFI (CrS-1) und Cr-AFI (CrAPO-5) katalysieren die Oxidation aromatischer Seitenketten mit TBHP (Tabelle 11) oder O_2 als Oxidationsmittel,^[173–175] wobei mit hohen Selektivitäten die entsprechenden Ketone entstehen.

Tabelle 11. Cr-AFI-katalysierte Oxidation von Alkylarenen zu Ketonen mit TBHP [a].

| Substrat | Umsatz [%] | Selektivität [%] |
|------------------------|------------|------------------|
| Ethylbenzol | 70 | 90 |
| <i>p</i> -Ethyltoluol | 68 | 97 |
| <i>n</i> -Propylbenzol | 59 | 93 |
| <i>n</i> -Butylbenzol | 59 | 92 |
| Diphenylmethan | 50 | 94 |
| <i>p</i> -Ethylanisol | 13 | 41 |

[a] Aus Lit. [203] (Copyright 1994), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: 0.2 g Katalysator; 10 mmol TBHP; 10 mL Lösungsmittel; N_2 -Atmosphäre; T = 353 K; t = 16 h; Lösungsmittel: Chlorbenzol.

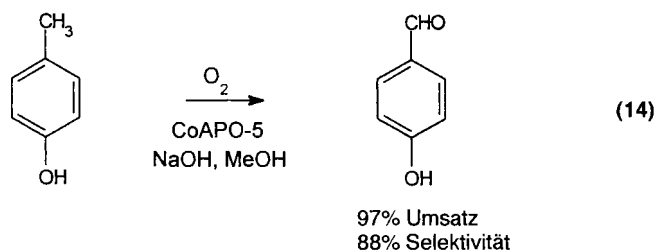
Bei Oxidationen mit O_2 sollte die Reaktion nach einem klassischen Autoxidations-Mechanismus über freie Radikale ablaufen und so zunächst die entsprechenden Benzylhydroperoxide liefern, die dann in einer Cr^{VI} -katalysierten Reaktion zu den Ketonen zersetzt werden [Gl. (13)].



Brønsted-Säurezentren im Katalysator können zur Zersetzung der intermediär gebildeten Hydroperoxide zu Phenolen führen, die die Autoxidation hemmen. Daher kann die Oxidation, z. B. von Ethylbenzol, dann sehr effizient sein, wenn die Brønsted-Säurezentren des Katalysators neutralisiert werden. Die Hemmung tritt bei der Oxidation von Tetralin und Indan nicht auf,^[173] wahrscheinlich weil die intermediär gebildeten Hydroperoxide bei der säurekatalysierten Zersetzung keine Phenole geben.

Der Cr-AFI-Katalysator konnte mehrfach ohne Aktivitätsverlust zur Wiederverwendung aufbereitet werden. Neuere Studien^[133] haben aber ergeben, daß in Gegenwart von TBHP aus dem Katalysator Chromionen in geringer Menge ausgewaschen werden, die zur festgestellten Aktivität führen könnten. Ein Recycling von Katalysatoren ohne merklichen Aktivitätsverlust, das bereits mehrfach bei Redox-Molekularsieben beschrieben wurde, ist kein ausreichender Beweis für die Heterogenität eines Katalysesystems (Abschnitt 6.4).

AFI- und AEL-Co-Alumophosphate katalysieren auch die Autoxidation von *p*-Kresol zu *p*-Hydroxybenzaldehyd in Natriumhydroxid/Methanol [Gl. (14)].^[176] Allerdings ist das



Alumophosphat unter diesen Bedingungen nicht stabil, sondern löst sich langsam auf, wobei lösliche Cobaltverbindungen frei werden, die zumindest teilweise zur festgestellten Katalyse führen.^[134]

7.4. Alkane

Auf der Grundlage der wegweisenden Arbeiten von Herron et al.^[10 b, 119, 177–179] haben Ship-in-a-bottle-Komplexe breite Anwendung als biomimetische Katalysatoren für die Oxidation von Alkanen gefunden. Jacobs und Mitarbeiter untersuchten [Fe(Pc)], das in den Hohlräumen von FAU-Zeolith sowie von VFI-AlPO eingeschlossen ist ([Fe(Pc)]-Y bzw. [Fe(Pc)]-VFI), als Katalysatoren für die Oxidation von *n*-Alkanen mit TBHP als Oxidationsmittel bei Raumtemperatur.^[120, 180] Die Umsätze, die mit [Fe(Pc)]-Y erzielt wurden, sind bis zu zwölfmal so hoch wie jene mit dem freien Komplex.^[120 a] Vermutlich wird die Desaktivierung des Katalysators durch Bildung von sauerstoffverbrückten Dimeren durch die Isolierung der [Fe(Pc)]-Komplexe in den Zeolithkäfigen verhindert. Die Umsatzzahlen (turnover number, Molverhältnis oxidierte Verbindungen: Fe-Komplex)^[120 a] schwanken zwischen 180 und 260 und sind mehr als fünfzig mal so groß wie die von Herron^[10 b] angegebenen Werte, der eine schnelle Desaktivierung feststellte. Während Herron et al.^[10 b, 177] Alkohole als Hauptprodukte erhielten, beobachteten Jacobs et al.^[120 a] mit zunehmender Kettenlänge gute Keton-Selektivitäten. Das Keton/Alkohol-Verhältnis, das von 3 bis 10 variierte, deutet darauf hin, daß die Reaktion nach einem Kettenmechanismus über freie Radikale verläuft und diffusionskontrolliert ist. Während die Reaktion mit *n*-Hexan nicht regioselektiv ist, fiel die Reaktivität bei höheren Alkanen in der Reihe der Positionen C2 > C3 > C4 > C5, da die längeren Ketten den sterischen Einschränkungen des Zeolithgerüsts vermutlich stärker unterliegen. Mit in VFI-AlPO eingeschlossenem [Fe(Pc)] wurden ähnliche Resultate erhalten.

Es wurden aber geringere Aktivitäten, kleinere Keton- und kleinere Regioselektivitäten erhalten.^[120 a] Bei [Fe(Pc)]-VFI wurde interessanterweise keine Desaktivierung festgestellt.^[120 a] Bei der Oxygenierung von Alkanen mit [Fe(Pc)]-Y stieg die Aktivität auf das 300fache an, nachdem der Katalysator in eine hydrophobe Polydimethylsiloxan-Membran eingebettet wurde.^[23 b] Das Polymer dient wahrscheinlich dazu, die Adsorption der Alkansubstrate zu begünstigen, und erhöht somit die Katalysatorstabilität.

Eine zweite Generation von Metallophthalocyaninen wurde von Balkus und Mitarbeitern entwickelt. Sie setzten Perfluorophthalocyanin-Ru-Komplexe [Ru(F₁₆Pc)], die in Zeolith Y eingeschlossen waren, für die Oxidation von Cyclohexan mit TBHP ein.^[124 b, c] Wegen der Positions-Isolierung ist ihre Aktivität der des homogenen Analogons [Ru(F₁₆Pc)] überlegen; Umsatzzahlen von mehr als 3000 pro Tag können erreicht werden. Zudem sind wegen der Perhalogenierung keine abstrahierbaren Wasserstoffatome vorhanden, so daß die Oxidationsstabilität des Liganden erhöht ist. Auch mit [Ru(F₁₆Pc)] ist das Keton das Hauptprodukt (98%); es entsteht wahrscheinlich über einen Radikalmechanismus.

Die Oxidation von Alkanen in Gegenwart gerüstsubstituierter Redox-Molekularsiebe wurde auch intensiv studiert. Die untersuchten Katalysatorsysteme können in zwei Grundtypen eingeteilt werden: Sie bestehen entweder aus einem frühen Übergangsmetall (Ti, V) und H₂O₂ oder aus einem späten Übergangsmetall (Co, Mn, Cr) und O₂. Alle diese Oxidationen laufen sehr wahrscheinlich über freie Radikale ab. Die durch in Molekularsiebe eingebautes Ti^[37, 92, 138, 139, 142, 143, 167, 168, 181–191] und V^[45, 75, 165, 167, 168, 170, 182, 192] katalysierten Oxidationen nichtaktivierter Alkane mit H₂O₂ wurden intensiv untersucht. Vor allem Ti-Molekularsiebe mit MFI-,^[138, 139, 182, 183, 187, 190, 191] MEL-,^[167, 181, 182, 188] und BEA-Struktur^[92, 142, 143, 185, 186] sowie V-Molekularsiebe mit MEL-Struktur^[170, 182, 192] standen dabei im Mittelpunkt. Tatsumi et al.^[183] studierten die MFI-Titanosilicalit-katalysierte Oxidation von Alkanen mit H₂O₂. Sie zeigten, daß wegen der Reaktantenselektivität des MFI-Ti-Silicalits die Umsatzzahlen für cyclische, verzweigte und höhere lineare Alkane deutlich kleiner sind als die für *n*-Hexan. Während mit den linearen Alkanen keine Regioselektivität festgestellt werden konnte, werden 2- und 3-Methylpentan mit 100% Selektivität am Ende der linearen Kette oxidiert. Die recht niedrigen Umsätze, auch mit *n*-Hexan, sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß kein Co-Solvens verwendet wurde. Durch Zusatz von Methanol in kleinen Mengen ließen sich die Umsatzzahlen auf das bis zu Fünffache steigern.^[183]

Fu und Kaliaguine^[181] untersuchten den Einfluß von Co-Solventien bei der Oxyfunktionalisierung von *n*-Hexan mit 30proz. wäßrigem H₂O₂, die von MEL-Ti-Silicalit katalysiert wird. Sie stellten fest, daß die Oxidation an C2 durch Methanol als Lösungsmittel begünstigt wird (Ox.(C2):Ox.(C3) > 1:1), während Aceton und Acetonitril die Oxidation an C3 fördern (Ox.(C2):Ox.(C3) < 1:1). In Gegenwart von Wasser findet die Oxidation statistisch statt (Ox.(C2):Ox.(C3) ≈ 1:1). Diese Ergebnisse können aber nicht verallgemeinert werden; wie die von Tatsumi et al.^[183] beschriebenen Alkohol/Keton-Verhältnisse verdeutlichen, hat auch die Art des Substrates einen wichtigen Einfluß auf die Produktverteilung.

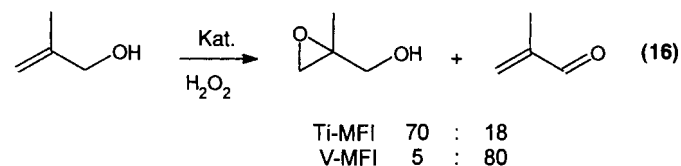
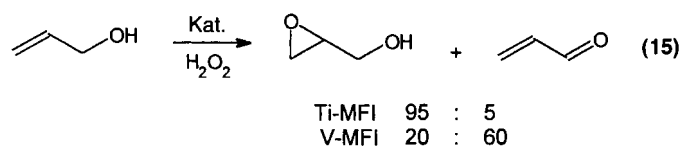
Außer Ti- katalysieren auch V-Zeotype Alkanoxidationen: Ramaswamy et al. stellten bei der Oxidation von *n*-Hexan ähnliche Aktivitäten mit Ti- und V-Silicaliten fest, erhielten aber bemerkenswerte Unterschiede hinsichtlich der Produktverteilungen. Ti-Silicalite katalysieren nur die Oxidation an den C-H-Bindungen sekundärer C-Atome, V-Silicalite dagegen auch die an den C-H-Bindungen primärer C-Atome.^[45, 167, 170, 192] Des weiteren spiegelt die Produktverteilung bei der Oxidation der sekundären C-H-Bindungen linearer Alkane eine Abnahme der Reaktivität innerhalb der Kohlenstoffkette in der Reihenfolge C2 > C3 > C4 > C1 wider.^[192] Vetrivel et al.^[170] schlugen vor, daß die C-H-Bindungen primärer C-Atome an Vanadiumzentren in den Sechser-Ring-Kanälen oxidiert werden, die den Methylgruppen, aber nicht den Methylengruppen zugänglich sind, und daß die Selektivität der Oxyfunktionalisierung der C-H-Bindungen primärer C-Atome durch die partielle Blockierung der Zehner-Ring-Kanäle verbessert werden könnte.^[170] Vanadium, das in Molekularsieve mit großen^[44, 45, 165] oder besonders großen^[194] Poren sowie in mesoporöse^[75, 168, 193] Materialien eingebaut ist, kann ebenfalls die Oxidation nichtaktivierter Kohlenwasserstoffe katalysieren. Das kleinere Verhältnis von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen sowie die größere Menge an polyfunktionalisierten Oxidationsprodukten und Lactonen deuten darauf hin, daß die Oxidationskraft der V-Silicalite größer ist als die der Ti-Silicalite und daß molekularer Sauerstoff an der Reaktion beteiligt ist.^[194]

Redox-Molekularsieve, die Co^[64, 134] und Cr^[22 b, 173, 195] enthalten, wurden ebenfalls für die Oxidation von Alkanen verwendet. Bei der lösungsmittelfreien CoAPO-katalysierten Autoxidation von Cyclohexan wurde kein oder nur ein geringes „Ausbluten“ festgestellt,^[64] wohingegen in Essigsäure Cobalt ausgewaschen wurde.^[134] Mit CrAPO kann Cyclohexan zu Cyclohexanon oxidiert werden, und zwar sowohl mit O₂ als auch mit TBHP.^[22 b, 173]

7.5. Alkohole

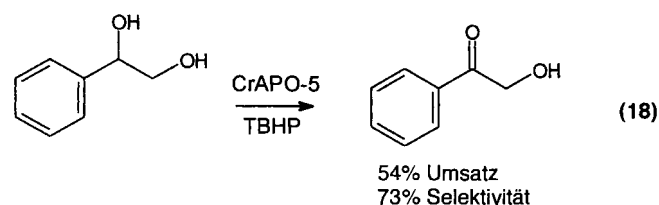
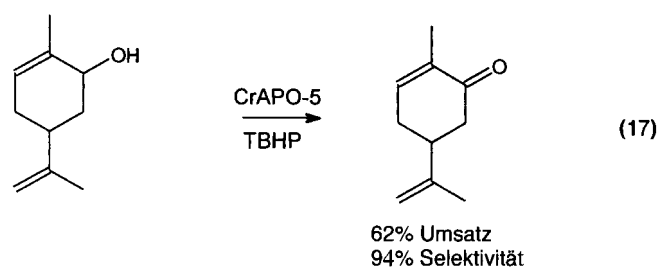
Alkohole sind die Primärprodukte der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an den C-H-Bindungen (Abschnitt 7.4). Unter den Reaktionsbedingungen können sie leicht zu Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren weiteroxidiert werden. MFI-Ti-Silicalit katalysiert die selektive Oxidation von Alkoholen mit wäßrigem H₂O₂ unter milden Bedingungen.^[196, 197] Sekundäre Alkohole gaben die entsprechenden Ketone in hohen Ausbeuten und primäre die entsprechenden Aldehyde als Hauptprodukte, wobei es aber auch zur Überoxidation zu den Carbonsäuren und Estern kommt.^[197] Methanol kann wegen seiner niedrigen Reaktivität gegenüber diesem Katalysatorsystem als Lösungsmittel für die Oxidation von Alkoholen eingesetzt werden. Tertiäre Alkohole werden, wie erwartet, nicht oxidiert, sondern langsam zu den entsprechenden Alkylhydroperoxiden umgesetzt.^[197] MFI-Ti-Silicalit katalysiert die Oxidation von Benzylalkohol mit H₂O₂ und liefert bei 90 % Umsatz eine 3:1-Mischung aus Benzaldehyd und Benzoesäure.^[163] Die Benzoesäure stammt aus der Überoxidation, die mit Cr-MFI als Katalysator und TBHP als Oxidationsmittel noch stärker ausgeprägt ist: Die Selektivitäten für Benzaldehyd und Benzoesäure betragen 40 bzw. 55 % bei 79 % Umsatz.^[198]

Die Chemo-selektivitäten bei der Oxidation von Allyl- und Methallylalkoholen mit H₂O₂ in Gegenwart von MFI-Ti- oder MFI-V-Silicalit sind sehr unterschiedlich [Gl. (15), (16)].^[8 e, 167, 199] Mit dem Ti-Katalysator entstanden hauptsäch-



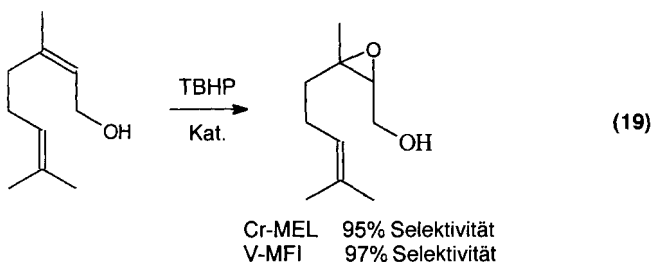
lich Produkte der Epoxidierung an der Doppelbindung, wohingegen der V-Katalysator die Oxidation der Alkoholgruppe förderte. Den gleichen Befund erhielten Hutchings und Lee mit Ti-MFI.^[200, 201]

Cr-Alumophosphate vom AFI-Typ katalysieren die selektive Oxidation sekundärer Alkohole zu den entsprechenden Ketonen mit TBHP oder O₂ als Oxidationsmittel.^[22 b, 202, 203] Bei O₂ wurde eine katalytische Menge (10 Mol-%) an TBHP hinzugefügt, um die Reaktion zu initiieren. Carveol wurde chemo-selektiv an der Alkoholfunktion oxidiert, ohne jegliche Oxidation an den Doppelbindungen [Gl. (17)]. 1-Phenyl-1,2-ethandiol wurde chemo-selektiv an der sekundären Alkoholgruppe oxidiert [Gl. (18)]. Diese Reaktionen verlaufen vermutlich über die Oxidation des Alkohols durch Oxochrom(VI)-Spezies und die Re-oxidation der dabei entstehenden Chrom(IV)-Verbindung durch TBHP.



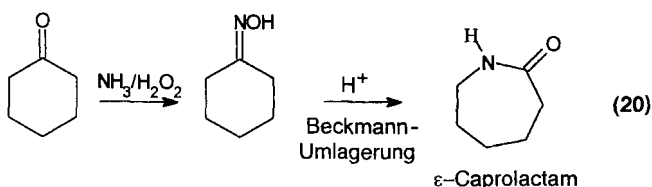
AFI-V-Alumophosphat hingegen katalysiert die selektive Epoxidierung von Allylalkoholen wie Zimtalkohol^[157] und Geraniol^[153, 157] über einen Peroxometall-Mechanismus. Über-

raschenderweise vermittelt auch MEL-Cr-Silicalit die selektive Epoxidierung von Geraniol mit TBHP [Gl. (19)].^[157]



7.6. Ammoniak und Amine

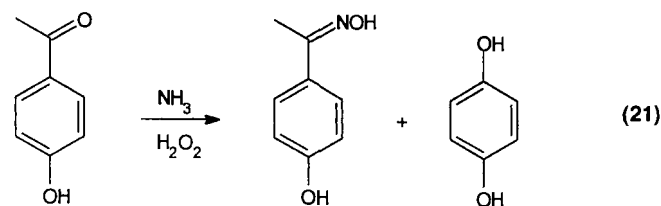
Titan-haltige Molekularsiebe katalysieren in Gegenwart von Ammoniak und H_2O_2 die Umwandlung von Carbonylverbindungen in die entsprechenden Oxime.^[8 e, 204–207] So wird derzeit ein alternativer industrieller Prozeß mit geringem Salzanfall auf der Grundlage der Ammoximierung von Cyclohexanon für die Herstellung von Cyclohexanonoxim entwickelt, der Ausgangsverbindung für die Produktion von Nylon-6 [Gl. (20)].



Die Ammoximierung von Acetophenon, Benzophenon, 2-Butanon,^[204] Aceton, 3-Hexanon, *p*-Tolualdehyd^[8 e] und Benzaldehyd^[8 e, 204] wurde ebenfalls beschrieben. Im allgemeinen verläuft die Ammoximierung von Aldehyden schneller als die von Ketonen. Reddy et al. erhielten die besten Umsätze und Selektivitäten bei der lösungsmittelfreien Ammoximierung von Cyclohexanon zum Oxim mit NH_3 und H_2O_2 an MEL-Ti-Silicalit.^[204] Dabei wird zunächst Ammoniak katalytisch zu Hydroxylamin oxidiert, das dann nichtkatalysiert mit der Carbonylverbindung reagiert.^[207, 208] Dieser Mechanismus stimmt damit überein, daß Ti-Silicalite die Oxidation von Ammoniak zum Hydroxylamin selektiv katalysieren^[208] und daß Ketone, die zu groß sind, um in die Kanäle des Molekularsiebs zu gelangen, zu Oximen umgesetzt werden.^[206, 207]

Vor kurzem wurde die Ammoximierung von Cyclohexanon sowie von *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon (HAP) an MFI-Ti-Silicalit, BEA-Ti-Zeolith und Ti-ZSM-48 untersucht.^[206] Das HAP-Oxim ist als Schlüsselzwischenstufe in einer industriellen Synthese des schmerzlindernden Wirkstoffs Paracetamol von Interesse.^[209] Mit Cyclohexanon sind die Aktivitäten und Selektivitäten von BEA-Ti-Zeolith und Ti-ZSM-48 deutlich niedriger: Beim BEA-Ti-Zeolith könnte die Anwesenheit von Brønsted-Säurezentren die Umlagerung des Cyclohexanonoxims zum ϵ -Caprolactam verursachen, das dann zu Nylon-6 polymerisiert und die Poren blockiert. Mit *p*-HAP konkurriert die

Ammoximierung mit der Oxidation zum Hydrochinon, der Dakin-Reaktion [Gl. (21)]. Erhöht man das *p*-HAP/ H_2O_2 -Verhält-



nis von 1:1 auf 4:1, so steigt die Oxim-Selektivität mit MFI-Ti-Silicalit von 41 auf 70%. Mit BEA-Ti-Zeolith entstand in Gegenwart von Wasser Hydrochinon als Hauptprodukt, selbst bei großen NH_3/H_2O_2 - und großen Katalysator/Substrat-Verhältnissen. Mit Methanol oder *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel wird die Oxidation zum Hydrochinon vollständig unterdrückt und die Aktivität des Katalysators sinkt. Mit *o*-Hydroxyacetophenon als Substrat sind die Ergebnisse ähnlich. Die Selektivität der Brenzcatechinbildung ist allerdings höher, weil eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der *o*-Hydroxygruppe und der Carbonylgruppe des *o*-Hydroxyacetophenons gebildet werden kann und so der Angriff des Wasserstoffperoxids auf die Carbonylgruppe erleichtert wird.^[206]

Primäre Amine werden in Gegenwart Ti-haltiger Molekularsiebe mit H_2O_2 zu den entsprechenden Hydroxylaminen oxidiert.^[210, 211] Sekundäre Amine geben die entsprechenden Oxime. Die Aktivität und Selektivität der Oximbildung fällt mit steigender Größe des Substrats,^[210] Cyclohexylamin wird an MFI- und MEL-Zeolithen mit mittelgroßen Poren nur geringfügig umgesetzt. Methanol^[210, 211], Ethanol^[211] und *tert*-Butylalkohol^[210, 211] sind geeignete Lösungsmittel; die Verwendung von Aceton führt zur Bildung der entsprechenden *N,N*-Dimethylimine (die zu den Oxaziridinen oxidiert werden).^[210, 211] Bei der Oxidation von Propylamin mit unterschiedlichen Katalysatoren (Tabelle 12) gaben MFI- und MEL-Ti-Silicalit mit wäßri-

Tabelle 12. Oxidation von Propylamin an Ti-Redox-Molekularsieben [a].

| Katalysator | Si:Ti (Si:Al) | Umsatz- zahl [b] | Umsatz [%] | Effizienz der H_2O_2 - Nutzung [%] [c] | Produkt- verteilung [%] Oxim andere |
|--------------------|------------------|---------------------|---------------|--|---|
| MFI-Ti-Silicalit | 71 | 172 | 24,0 | 73 | 84 16 |
| MEL-Ti-Silicalit | 54 | 135 | 25,0 | 70 | 71 29 |
| BEA-Ti-Zeolith | 22 (46) | 47 | 21,0 | 54 | 64 36 |
| BEA-Ti-Zeolith [d] | 22 (46) | – | 3,6 | 7 | 48 52 |
| Ti-MCM-41 | 49 | – | 4,7 | 9 | 45 55 |

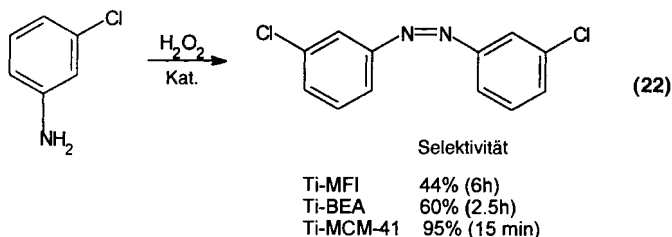
[a] Aus Lit. [211] (Copyright 1995), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science, Amsterdam (Niederlande). Reaktionsbedingungen: 0,2 g Katalysator; 2 g Propylamin; 1,92 g H_2O_2 (30 Gew.-%); 12 g Methanol; $T = 343$ K; $t = 2$ h.

[b] Molverhältnis umgesetztes Propylamin:Ti. [c] Für die Bildung von Oxim verbrauchte Menge an H_2O_2 [mol] bezogen auf die Menge an umgesetztem H_2O_2 [mol].

[d] Mit TBHP als Oxidationsmittel.

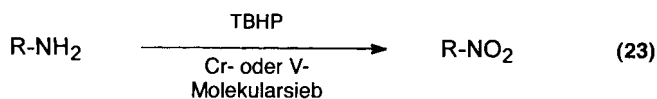
gem H_2O_2 als Oxidationsmittel hohe Umsätze zum Oxim. Mit BEA-Ti-Zeolith wurden nur niedrige Umsätze erhalten, was bei diesem hydrophilen Molekularsieb wahrscheinlich auf die Desaktivierung der aktiven Zentren durch adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist.

In Kombination mit H_2O_2 weisen Ti-Silicalite bei der Oxidation von Anilinen zu symmetrischen Azoxybenzolen bemerkenswerte Aktivitäten und Selektivitäten auf.^[121] Auch BEA-Ti-Zeolith und Ti-MCM-41 sind hierfür gut geeignet.^[150] Interessanterweise steigt die Selektivität für die Bildung von 3,3-Dichlorazoxybenzol durch Oxidation von 3-Chloranilin [Gl. (22)] von 44% (6 h) an MFI-Ti-Silicalit^[121] auf



60% (2.5 h) an BEA-Ti-Zeolith^[150] und 95% (15 min) an Ti-MCM-41.^[150] Dies zeigt deutlich den Vorteil großporiger und mesoporöser Redox-Molekularsiebe bei der Umsetzung sperriger Substrate.

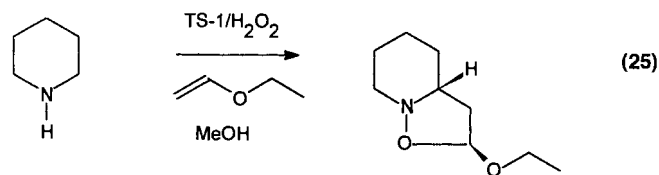
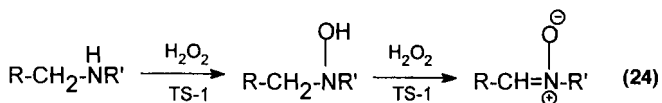
Cr-^[51] und V-haltige^[51, 150] Molekularsiebe katalysieren die Oxidation primärer Alkylamine und Aniline zu den entsprechenden Nitroverbindungen mit hohen Selektivitäten [Gl. (23), Tabelle 13]. Die Aktivität der V-Katalysatoren ist aber sehr



niedrig.^[51, 150] Die von MEL-Cr-Silicalit katalysierte Oxidation von Arylaminen mit elektronenziehenden Substituenten wie COOH , NO_2 und CN zu den entsprechenden Nitroarenen ist bemerkenswert, weil diese durch konventionelle Nitrierungsmethoden nur schwer zugänglich sind. Bei aliphatischen Aminen tritt die säurekatalysierte Umlagerung zu Oximen nicht auf, während Benzylamin nur Benzaldehydoxim gibt.^[151]

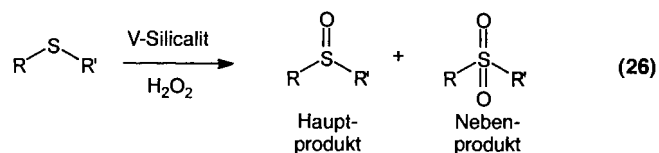
Kürzlich wurde gezeigt, daß durch die Redox-Molekularsieb-katalysierte Oxidation sekundärer Amine mit H_2O_2 Nitronen in

einer Stufe hergestellt werden können [Gl. (24)].^[213] Als hochaktiv und selektiv erwies sich MFI-Ti-Silicalit in Gegenwart von Methanol. MFI-V-Silicalit und AFI-VAPO katalysieren die Oxidation von Diethylamin zu *N*-Ethylidenethanamin-*N*-oxid. Ihre Aktivitäten betragen aber nur 10% von der des MFI-Ti-Silicalits. Durch Oxidation von Piperidin in Gegenwart von Ethylvinylether ist Isooxazolin mit 65% Selektivität in nur einem Schritt zugänglich, ohne daß das intermediär entstehende Nitron isoliert werden muß [Gl. (25)].^[213]



7.7. Sulfide

Kumar et al.^[18 e, 167, 214] zeigten, daß Ti- und V-Silicalite mit MFI- oder MEL-Struktur effiziente Katalysatoren für die Oxidation von Thioethern mit H_2O_2 sind, wobei die entsprechenden Sulfoxide sowie – in geringen Mengen – die Sulfone entstehen [Gl. (26)]. Die Reaktivität der Thioether wie auch die Sulfoxid-Selektivität sinken mit steigender Sperrigkeit des Substrats in der Reihe $\text{Me}_2\text{S} \gg \text{Et}_2\text{S} > \text{MeSPh} > \text{EtSPh}$.^[214] Die V-Silicalite sind aktiver als ihre Ti-Analoga.^[18 e] Auch die Oxidation von Dithiolanen und Dithianen zu Sulfoxiden und Sulfonen wurde beschrieben.^[18 e]



Schulz-Ekloff et al.^[215] zeigten, daß durch Ionenaustausch erhaltene Co^{II}-FAU-Zeolithe die aerobe Oxidation von Ethanthiol und 2-Sulfanylethanol zu den entsprechenden Disulfiden katalysieren. Phthalocyanincobaltkomplexe, die in die Superkäfge von FAU eingeschlossen wurden, weisen eine noch höhere Aktivität auf.

7.8. Verschiedenes

Redox-Molekularsiebe sind wirksame Katalysatoren für die selektive Zersetzung von Cyclohexylhydroperoxid zu Cyclohexanon.^[216] Am besten geeignet war AFI-CrAPO, etwas weniger gut sind MFI-Cr-Silicalit und AEL-VAPO. Bemerkenswerter-

Tabelle 13. MEL-Cr-Silicalit-katalysierte Oxidation primärer Amine zu Nitroverbindungen [a].

| Substrat | t [h] | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------------------|---------|-----------------------|--------------|
| Anilin | 4 | Nitrobenzol | 92 |
| 4-Aminobenzoessäure | 5 | 4-Nitrobenzoessäure | 60 |
| 4-Nitroanilin | 6 | 1,4-Dinitrobenzol | 65 |
| 2-Cyanoanilin | 7 | 2-Cyanonitrobenzol | 52 |
| Methylantranilat | 5 | Methyl-2-nitrobenzoat | 91 |
| 4-Methoxyanilin | 3 | 4-Methoxynitrobenzol | 80 |
| Cyclohexylamin | 5 | Nitrocyclohexan | 85 |
| 1-Aminobutan | 5 | 1-Nitrobutan | 80 |
| Benzylamin | 4 | Benzaldehydoxim | 76 |

[a] Aus Lit. [51] (Copyright 1995), mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Cambridge (Großbritannien). Reaktionsbedingungen: 0.093 g Katalysator; 10 mmol Amin; 33 mmol TBHP in 25 mL Methanol; $T = 338 \text{ K}$.

weise sind andere V-Molekularsiebe nur wenig aktiv (AFI-VA-PO) oder vollständig inaktiv (MFI-V-Silicalit), wie auch Co-, Mn- und Ti-Molekularsiebe. AFI-CrAPOs katalysieren die Zersetzung vieler Alkylhydroperoxide.^[217] Sekundäre Hydroperoxide wie Cyclohexyl- sowie Tetralylhydroperoxid geben dabei mit hoher Selektivität die Ketone und tertiäre wie Cumyl- und *tert*-Butylhydroperoxid die entsprechenden Alkohole.

MFI-Ti-Silicalit katalysiert die oxidative Spaltung der C-N-Doppelbindung von Oximen,^[217] Tosylhydrazonen^[18 e, 167, 218] und Iminen^[218] mit wäßrigem H₂O₂. Die Carbonylverbindungen werden dabei mit Selektivitäten zwischen 60 und 90 % gebildet. Diese Methode kann auch zur Abspaltung von Tosylhydrazon-Schutzgruppen verwendet werden, und die Redox-Molekularsieb-katalysierte Spaltung von Oximen^[219] ist eine saubere Methode zur Einführung von Carbonylgruppen, die mit anderen Verfahren nur schwierig zu erreichen ist.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Wir hoffen, daß dieser Überblick den Leser davon überzeugt hat, daß die Einführung von Redoxmetallen in Molekularsiebe zu einer Vielfalt an Materialien mit einem enormen katalytischen Potential für die organischen Synthese führt. Diese Redox-Molekularsiebe katalysieren unter recht milden Bedingungen viele für die Synthese nützliche oxidative Umwandlungen mit sauberen Oxidationsmitteln wie H₂O₂, RO₂H und O₂. Die Porengrößen und hydrophoben oder hydrophilen Eigenschaften verleihen den Molekularsieben besondere Fähigkeiten, die analoge homogene Katalysatoren nicht aufweisen. Darüber hinaus sind Molekularsiebe durch einfache Filtration abzutrennen.

Bisher wurden Ti-substituierte Molekularsiebe am intensivsten untersucht. Sie sind nützliche Katalysatoren z. B. für die Olefinepoxidierung, die Ketonammoximierung und die Oxidation von Alkoholen mit 30proz. wäßrigem H₂O₂. Katalysatoren mit unterschiedlichen Porengrößen, von Materialien mit mittelgroßen (TS-1) und großen Poren (Ti-BEA) bis hin zu mesoporösen (Ti-MCM-41) Materialien, können durch Hydrothermal-synthese einfach hergestellt werden.

Durch den Einbau anderer Redoxmetalle, z. B. Chrom, können Katalysatoren für oxidative Umwandlungen erhalten werden, die komplementär zu denen sind, die durch Ti-haltige katalysiert werden. Sie fördern z. B. die Oxidation von Arenen an der Seitenkette oder die Allyloxidation von Olefinen – Reaktionen, die charakteristisch sind für den Oxometall-Mechanismus. Es muß aber eine Warnung ausgesprochen werden: Die Stabilität vieler dieser Katalysatoren in bezug auf das „Ausbluten“ des Redoxmetalls wurde nicht einwandfrei belegt und darf in vielen Fällen angezweifelt werden. Echte „Ship-in-a-bottle“-Katalysatoren sind im allgemeinen gegenüber dem „Ausbluten“ stabiler als im Gerüst substituierte Redox-Molekularsiebe, wenn der Komplex gegenüber dem oxidativen und/oder solvolytischen Abbau stabil ist.

Viele der von Redox-Molekularsieben katalysierten Reaktionen verlaufen äußerst chemo- und regioselektiv. Das höchste Ziel sind aber enantioselektive Reaktionen. Wir erwarten daher, daß eine Entwicklung auf diesem Gebiet das Design chiraler Redox-Molekularsiebe sein wird, in deren Hohlräumen asym-

metrische Oxidationen katalysiert werden. Solche Katalysatoren würden den Titel „mineralische Enzyme“ zu Recht tragen. Der Einschluß von chiralen Metallkomplexen in Molekularsiebe wäre z. B. ein folgerichtiger Ansatz, um dieses Ziel zu erreichen. Allerdings könnten chirale Metallkomplexe auch kovalent an die innere Oberfläche der Zeolithe angebunden werden. Tatsächlich haben Corma und Mitarbeiter^[220] bereits über die Nutzung chiraler Molybdänkomplexe, die an der inneren Oberfläche eines modifizierten USY-Zeoliths verankert waren, als Katalysatoren für die asymmetrische Epoxidierung berichtet. Die Enantioselektivitäten waren nur mäßig (maximal 47% *ee*), aber das Prinzip ist damit aufgezeigt worden und Verbesserungen sind in Aussicht.

Redox-Molekularsiebe werden in der organischen Synthese breite Anwendungen finden als wiederverwendbare Feststoffkatalysatoren für selektive Oxidationen.

I. W. C. E. A. dankt der Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences für ein Stipendium, und M. W. sowie U. S. danken dem Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) für ein Postdoktoranden-Stipendium bzw. für die Gewährung eines Forschungsfreisemesters an der Delft University of Technology. Wir danken Ir. L. Njo für die Gestaltung des Vortitels.

Eingegangen am 14. Oktober 1996 [A 193]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Gilching

- [1] H. M. Leicester, *The Historical Background of Chemistry*, Dover, New York, 1971.
- [2] J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons, London, 1932.
- [3] a) J. M. Thomas, J. Chen, A. George, *Chem. Br.* **1992**, 28, 991–994; b) G. Huchtings, *ibid.* **1992**, 28, 1006–1009; c) S. T. Sie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 587–631; d) I. E. Maxwell, W. H. J. Stork, *ibid.* **1991**, 58, 571–630.
- [4] a) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913–937; b) G. Perot, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* **1990**, 61, 173–196.
- [5] W. Hölderich, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 908–915.
- [6] a) W. Hölderich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 631–726; b) W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246; c) W. Hölderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 69–93; d) *ibid.* **1988**, 41, 83–90; e) *ibid.* **1989**, 46, 193–210; f) J. Weitkamp, *ibid.* **1991**, 65, 21–46; g) J. Weitkamp, U. Weiß, S. Ernst, *ibid.* **1995**, 94, 363–380; h) C. B. Darrt, M. E. Davis, *Catal. Today* **1994**, 19, 151–186; i) Y. I. Isakov, K. M. Minachev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1982**, 51, 1188–1204; j) P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, 2, 297–411.
- [7] Ein Redoxmetall wird definiert als ein Metall, daß eine Oxidation (oxidative Umwandlung) katalysiert.
- [8] a) R. A. Sheldon, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* **1996**, 1, 101–106; b) R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 107, 75–83; c) R. A. Sheldon, J. Dacka, *Catal. Today* **1994**, 19, 215–246; d) G. Bellussi, M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 177–213; e) P. Kumar, R. Kumar, B. Pandey, *Synlett* **1995**, 289–298.
- [9] W. M. Meier, D. H. Olson, *Zeolites* **1992**, 12, 449–656.
- [10] a) D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 875–880; b) N. Herron, *J. Coord. Chem.* **1988**, 19, 25–38.
- [11] a) S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 841–856; b) M. E. Davis, P. E. Hathaway, C. Montes, *Zeolites* **1989**, 9, 436–439.
- [12] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 111–115.
- [13] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843; c) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1535–1537; d) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680–682; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 125–132.
- [14] a) P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1257–1258; b) J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070–2077; c) C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1–20.

- [15] a) T. Xu, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1962–1972; b) T. Xu, J. F. Haw, *ibid.*, 10188–10195.
- [16] C. T.-W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1569–1571.
- [17] J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *65*, 157–163; b) *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, *352*, 193–223; c) *ibid.* **1994**, *444*, 181–197; d) H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *65*, 133–156; e) V. B. Kazansky, *ibid.* 117–131.
- [18] E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 13–34.
- [19] J. Weitkamp, S. Ernst, B. Günzel, W.-D. Deckwer, *Zeolites* **1991**, *11*, 314–317.
- [20] A. J. Groszek, S. Partyka, *Langmuir* **1993**, *9*, 2721–2745.
- [21] R. Szostak, *Molecular Sieves*, van Nostrand, New York, **1989**.
- [22] a) R. A. Sheldon, *Chemtech* **1991**, *21*, 566–576; b) R. A. Sheldon, J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *82*, 515–526.
- [23] a) R. F. Parton, I. F. J. Vankelecom, M. J. A. Casselman, C. P. Bezoukhava, J. B. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *370*, 541–543; b) B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, I. P. Vannijvel, J. A. Pelgrims, P. L. Buskens, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2868–2870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2652–2654.
- [24] N. Herron, *CHEMTECH* **1989**, *19*, 542–548.
- [25] P. B. Weisz, V. J. Frillette, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 382.
- [26] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, *4*, 202–213.
- [27] a) P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 445–496; b) F. Ramôa Ribeiro, F. Alvarez, C. Henriques, F. Lemos, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 245–270.
- [28] H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 135–146.
- [29] H. G. Karge, H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *69*, 43–64.
- [30] A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 323–354.
- [31] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [32] a) J. C. Jansen, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 77–151; b) J. Livage, *ibid.* **1994**, *85*, 1–42; c) S. Gonthier, R. W. Thompson, *ibid.* **1994**, *85*, 43–73; d) H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *ibid.* **1994**, *85*, 75–113.
- [33] a) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**; b) W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB, Berlin, **1963**.
- [34] A. Tuel, *Zeolites* **1995**, *15*, 236–242.
- [35] J. C. van der Waal, P. Lin, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *105*, 1093–1100.
- [36] A. Tuel, Y. B. Taarit, *Zeolites* **1995**, *15*, 164–170.
- [37] G. J. Kim, B. R. Cho, J. H. Kim, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 259–270.
- [38] N. Ulagappan, V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 373–374.
- [39] A. Tuel, *Zeolites* **1995**, *15*, 228–235.
- [40] F. J. Luna, M. Wallau, U. Schuchardt, *Abstr. Pap. 11th Int. Zeolite Conf. (Seoul)* **1996**, RP11.
- [41] T.-H. Chang, F.-C. Leu, *Zeolites* **1995**, *15*, 496–500.
- [42] A. Tuel, Y. B. Taarit, *Zeolites* **1994**, *14*, 18–24.
- [43] A. Sayari, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 87–92.
- [44] M. L. S. Corrêa, M. Wallau, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 277–284.
- [45] K. R. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1993**, *143*, 275–285.
- [46] T. Sen, M. Chatterjee, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 207–208.
- [47] M. Chatterjee, D. Bhattacharya, N. Venkatathri, S. Sivasanker, *Catal. Lett.* **1995**, *35*, 313–326.
- [48] a) B. M. Weckhuysen, I. P. Vannijvel, R. A. Schoonheydt, *Zeolites* **1995**, *15*, 482–489; b) T. Blasco, P. Concepción, J. M. Lopez-Niño, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1995**, *152*, 1–17.
- [49] A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, G. K. Beyer, G. Borbely, *Zeolites* **1995**, *15*, 431–438.
- [50] J. S. T. Mambim, H. O. Pastore, C. V. Davanzo, E. J. S. Vichi, O. Nakamura, H. Vargas, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 166–173.
- [51] B. Jayachandran, M. Sasidharan, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1523–1524.
- [52] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Zeolites* **1994**, *14*, 360–366.
- [53] C. W. Lee, X. Chen, G. Brouet, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3110–3113.
- [54] G. Brouet, X. Chen, C. W. Lee, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3720–3726.
- [55] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 103–112.
- [56] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today* **1991**, *9*, 329–416.
- [57] R. B. Borade, A. Clearfield, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 167–177.
- [58] P. Ratnasamy, A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar, A. Thangaraj, S. Gonapathy, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 405–419.
- [59] J. W. Park, H. Chon, *J. Catal.* **1992**, *133*, 159–169.
- [60] S. Prasad, T.-C. Yang, *Catal. Lett.* **1994**, *28*, 269–275.
- [61] R. F. Shindle, I. Balakrishnan, *J. Phys. D Appl. Phys.* **1991**, *24*, 1486–1488.
- [62] J. A. Rossin, C. Saldarriaga, M. E. Davis, *Zeolites* **1987**, *7*, 295–300.
- [63] S.-J. Jong, S. Cheng, *Appl. Catal. A* **1995**, *126*, 51–66.
- [64] D. L. Vanoppen, D. E. De Vos, M. J. Genet, P. G. Rouxhet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 637–640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 560–563.
- [65] L. Sierra, J. Patarin, C. Deroche, H. Gies, J. L. Guth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2237–2244.
- [66] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. M. Garces, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 199–214.
- [67] T. Inui, S. Iwamoto, K. Matsuba, Y. Tanaka, T. Yoshida, *Catal. Today* **1995**, *26*, 23–32.
- [68] T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 263–272.
- [69] A. Bhaumik, S. G. Hegde, R. Kumar, *Catal. Lett.* **1995**, *35*, 327–334.
- [70] G.-R. Wang, X.-Q. Wang, X.-S. Wang, S.-X. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 67–74.
- [71] N. K. Mal, A. Bhaumik, V. Ramaswamy, A. A. Belhekar, A. V. Ramaswamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 317–324.
- [72] N. K. Mal, V. Ramaswamy, S. Gonapathy, A. V. Ramaswamy, *Appl. Catal. A* **1995**, *125*, 233–245.
- [73] K. Vinje, K. P. Lillerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 227–234.
- [74] a) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321–323; b) A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148.
- [75] K. M. Reddy, I. Moudrakovsky, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059–1060.
- [76] W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* **1997**, im Druck.
- [77] D. Zhao, D. Goldfarb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 875–876.
- [78] Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang, H. X. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 973–974.
- [79] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [80] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Fený, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [81] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 304–313.
- [82] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1429–1430.
- [83] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [84] a) H. K. Beyer, I. M. Belenka, F. Hange, M. Thielen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 2889–2901; b) M. W. Anderson, J. Klinowski, *ibid.* **1986**, *82*, 1449–1469; c) *ibid.* **1986**, *82*, 3569–3586; d) *Zeolites* **1986**, *6*, 150; e) *ibid.* **1986**, *6*, 455; f) M. W. Anderson, J. Klinowski, J. M. Thomas, M. T. Barlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 2851–2862; g) *ibid.* **1989**, *85*, 1945–1962.
- [85] a) V. R. Choudhary, M. Y. Pandit, S. D. Sansare, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1343–1344; b) C. R. Theocharis, M. R. Gelsthorpe, D. Yeates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2641–2646; c) C. R. Theocharis, M. R. Gelsthorpe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *39*, 541–546.
- [86] a) D. W. Breck, G. W. Skeels, *Proc. Int. Zeolite Conf. 6th 1983* **1984**, 87–96; b) J. Weitkamp, M. Sakuth, C. Chen, S. Ernst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1908–1910.
- [87] S. Han, K. D. Schmitt, S. E. Schramm, P. T. Reischmann, D. S. Shihabi, C. D. Chung, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4118–4124.
- [88] H. K. Beyer, G. Borbely-Pálné, J. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 933–940.
- [89] G. W. Skeels, E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 420–435.
- [90] G. W. Skeels, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1993**, *38*, 484–485.
- [91] B. Kraushaar, J. H. C. van Hooff, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 81.
- [92] a) J. S. Reddy, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 23–24; b) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 309–316.
- [93] C. Ferrini, H. W. Kouwenhoven, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *55*, 53–62.
- [94] B. I. Whittington, J. R. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3306–3310.
- [95] R. de Ruiter, K. Pamin, A. P. M. Kentgens, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1993**, *13*, 611–621.
- [96] a) R. de Ruiter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1992**, *12*, 56–62; b) R. de Ruiter, A. P. M. Kentgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *ibid.* **1993**, *13*, 128–138.
- [97] J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1241–1242.
- [98] M. S. Rigutto, R. de Ruiter, J. P. M. Niederer, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2245–2252.
- [99] J. Weitkamp, *Proc. Int. Zeolite Conf. 9th 1992* **1993**, Vol. 1, S. 13–45.
- [100] W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Progr. Solid State Chem.* **1985**, *16*, 99–125.
- [101] a) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244; b) *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, (Hrsg.: M. Grätzel, K. Kalyanasundaram), Marcel Dekker, New York, **1991**.
- [102] a) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1749–1764; b) F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39–68.
- [103] a) R. Parton, D. De Vos, P. A. Jacobs in *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity* (Hrsg.: E. G. Dérrouane, F. Lemos, C. Naccache), Kluwer, **1992**, S. 555–578; b) D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.-P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 157–

- 184; c) D. E. De Vos, P.-P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, B. M. Weckhuysen, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 185–213.
- [104] K. J. Balkus, Jr., A. G. Gabrielov, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 159–184.
- [105] K. Klier, M. Ralek, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*, 951.
- [106] B. M. Weckhuysen, A. A. Verkemoes, L. Fu, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9456–9461.
- [107] a) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 97–103; b) Y. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 64–68.
- [108] A. N. Zakharov, B. V. Romanovsky, D. Luca, V. I. Sokolov, *Metallorg. Khim.* **1988**, *1*, 119.
- [109] K. Maruszewski, D. P. Strommen, K. Handrich, J. R. Kincaid, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4579–4582.
- [110] W. de Wilde, G. Peeters, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2306–2310.
- [111] W. H. Quayle, G. Peeters, G. L. De Roy, E. F. Vansant, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2226–2231.
- [112] P.-P. Knops-Gerrits, D. de Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543–546.
- [113] W. de Wilde, J. H. Lunsford, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L229.
- [114] N. Herron, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4714–4717.
- [115] L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, J. Devynck, K. J. Balkus, Jr., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *345*, 157.
- [116] D. E. de Vos, P.-P. Knops-Gerrits, D. L. Vanoppen, P. A. Jacobs, *Supramolecular Chemistry* **1995**, *4*, 1–9.
- [117] Y.-W. Chan, R. B. Wilson, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1988**, *33*, 453.
- [118] a) Nakamura, T. Tatsumi, H. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3334; b) P. Battioni, R. Iwanejiko, D. Mansuy, T. Młodnicka, J. Poltowicz, F. Sanchez, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *109*, 91–98.
- [119] N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1521–1522.
- [120] a) R. F. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59*, 395–403; b) R. F. Parton, C. P. Bezoukhanova, F. Thibault-Starzyk, R. A. Reynnders, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *ibid.* **1994**, *84*, 813–820; c) R. F. Parton, F. Thibault-Starzyk, R. A. Reynnders, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, C. P. Bezoukhanova, W. Sun, Y. Wu, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 183–186.
- [121] Y.-W. Chan, R. B. Wilson, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1988**, *33*, 271.
- [122] S. Ernst, Y. Traa, U. Deeg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 925–932.
- [123] R. Raja, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 181–190.
- [124] a) K. J. Balkus, Jr., A. G. Gabrielov, S. L. Bell, F. Bedioui, L. Roué, J. Devynck, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 67–72; b) K. J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Lavado, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *97*, 189–195; c) K. J. Balkus, Jr., A. Khanmamedova, M. Eissa in *Zeolites: A refined Tool for Designing Catalytic Sites* (Hrsg.: L. Bonnevot, S. Kaliaguine), Elsevier, **1995**, S. 189–195; d) K. J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Lavado, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10753–10754.
- [125] a) A. G. Gabrielov, K. J. Balkus, Jr., S. L. Bell, F. Bedioui, J. Devynck, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 119–126; b) B. V. Romanovsky, A. G. Gabrielov, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 293–303.
- [126] S. Kowalek, K. J. Balkus, Jr., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1992**, *57*, 774–780.
- [127] L. A. Rankel, E. W. Valyocik (Mobil Oil), US-A 4388285, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 107487k].
- [128] R. A. Sheldon, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 21–43.
- [129] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [130] D. H. Olson, W. O. Haag, R. M. Lago, *J. Catal.* **1980**, *61*, 390–396.
- [131] T. Tatsumi, K. Asano, K. Yanagisawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1861–1868.
- [132] a) T. Sato, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1853–1860; b) J. D. Chen, H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *Colloids Surf. A* **1995**, *101*, 137–146.
- [133] H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1061–1068.
- [134] B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1869–1876.
- [135] M. P. J. Peeters, M. Busio, P. Leyten, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A* **1994**, *118*, 51–62.
- [136] A. Zecchina, vorgetragen auf dem 5th European Workshop Meeting on Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Berlin, **1995**.
- [137] H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, *Appl. Catal. A* **1996**, *138*, 27–38.
- [138] a) C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195–205; b) C. B. Dartt, C. B. Khouw, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 425–437.
- [139] C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.* **1995**, *151*, 77–86.
- [140] a) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71–83; b) M. G. Clerici, G. Belussi, U. Romano, *ibid.* **1991**, *129*, 159–167.
- [141] S. B. Kumar, S. P. Mirajkar, G. C. G. Pais, P. Kumar, R. Kumar, *J. Catal.* **1995**, *156*, 163–166.
- [142] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Primo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *78*, 393–398.
- [143] A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151–158.
- [144] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *J. Catal.* **1995**, *152*, 18–24.
- [145] M. Alvaro, A. Corma, H. García, S. Valencia, *Appl. Catal. A* **1995**, *128*, L7–L11.
- [146] M. A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, P. Esteve, L. Gilbert, A. Martínez, S. Valencia, *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, L185–L189.
- [147] T. Sato, J. Dakka, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1887–1888.
- [148] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *82*, 531–538.
- [149] J. S. Reddy, U. R. Khire, P. Ratnasamy, R. B. Mitra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1234–1235.
- [150] S. Gontier, A. Tuel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *97*, 157–164.
- [151] a) C. Neri, F. Buonomo (Anic. sp. A.), EP-A 102097, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 209389m]; b) EP-A 100117, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 23130k].
- [152] A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1635–1636.
- [153] M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 77–98.
- [154] M. J. Haanen, A. M. Elemans-Mehring, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A* **1997**, *152*, 203–220.
- [155] M. Kawai, T. Kyora (Mitsui Toatsu Chemicals), JP-A 0358954 und JP-A 0356439, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 48863d bzw. 48864e].
- [156] N. van der Puil, A. Widyawati, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 211–218.
- [157] R. Joseph, M. Sasidharan, R. Kumar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1341–1342.
- [158] H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **1996**, *143*, 137–143.
- [159] P.-P. Knops-Gerrits, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1411–1418.
- [160] S. Ernst, R. Li, *Abstr. Pap. Eurocat 95* (Maastricht, Niederlande) **1995**, 148.
- [161] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *60*, 343–352.
- [162] A. Tuel, S. Moussa-Khouzami, Y. Ben-Taarit, C. Naccache, *J. Mol. Catal.* **1991**, *68*, 45–52.
- [163] A. Bhaumik, R. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 349–350.
- [164] A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 451–458.
- [165] A. Bhaumik, M. K. Dongare, R. Kumar, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 173–178.
- [166] A. Keshavaraja, V. Ramaswamy, H. S. Soni, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1995**, *157*, 501–511.
- [167] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *97*, 367–376.
- [168] A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, I. Moudrakovski, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 81–86.
- [169] T. J. Pinnavaia, P. T. Taney, J. Wang, W. Zhang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 53–62.
- [170] R. Vetrivel, P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 109–115.
- [171] T. Selvam, A. P. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 883–884.
- [172] K. R. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1613–1615.
- [173] J. D. Chen, R. A. Sheldon, *J. Catal.* **1995**, *153*, 1–8.
- [174] a) R. A. Sheldon, J. D. Chen, J. Dakka (Technische Universität Delft), PCT/WO 9408932, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 34870r]; b) PCT/WO 9417021, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 255427d].
- [175] J. D. Chen, H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1807–1813.
- [176] J. Dakka, R. A. Sheldon (DSM N.V.), NL-A92/968, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 134031r].
- [177] C. A. Tolman, J. D. Drufier, M. J. Nappa, N. Herron in *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**, S. 303–360.
- [178] a) C. A. Tolman, N. Herron, *Catal. Today* **1988**, *3*, 235–243; b) N. Herron, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2837–2839.
- [179] D. R. Corbin, N. Herron, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 343–369.
- [180] F. Thibault-Starzyk, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1419–1424.
- [181] H. Fu, S. Kuliaguine, *J. Catal.* **1994**, *148*, 540–549.
- [182] T. Tatsumi, K. Yuasa, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1446–1447.
- [183] T. Tasumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476–477.
- [184] M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 249–261.
- [185] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589–590.
- [186] M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82–87.

- [187] M. A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, D. P. Serrano, M. Camacho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 27–28.
- [188] J. S. Reddy, R. Kumar, S. M. Csicsery, *J. Catal.* **1994**, *145*, 73–78.
- [189] T. Tatsumi, K. Asano, K. Yanagisawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1861–1868.
- [190] U. Schuchardt, H. O. Pastore, E. V. Spinacé, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1877–1882.
- [191] E. V. Spinacé, H. O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Catal.* **1995**, *157*, 631–635.
- [192] P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1993**, *141*, 604–611.
- [193] U. Schuchardt, M. Wallau, W. A. Carvalho, M. R. Assalin, *Abstr. Pap. 6th Int. Symp. on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Noordwijkerhout, Niederlande) **1996**, 114–115.
- [194] S. E. Ukawa, M. Wallau, F. J. Luna, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 405–411.
- [195] W. A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *Abstr. Pap. 11th Int. Zeolite Conf.* (Seoul) **1996**, RP10.
- [196] A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A* **1993**, *106*, 97–113.
- [197] F. Maspero, U. Romano, *J. Catal.* **1994**, *146*, 476–482.
- [198] J. D. Chen, H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *92*, 75–80.
- [199] A. Bhaumik, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1883–1888.
- [200] G. J. Hutchings, D. F. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1095–1096.
- [201] G. J. Hutchings, D. F. Lee, *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 369–385.
- [202] J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1379–1380.
- [203] J. D. Chen, M. J. Haanep, J. H. C. van Hooff, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 973–980.
- [204] J. S. Reddy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.* **1991**, *69*, 383–392.
- [205] A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1991**, *131*, 394–400.
- [206] J. Le Bars, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **1996**, *136*, 69–80.
- [207] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, M. Mantegazza, P. Roffia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, *75*, 719–729.
- [208] M. A. Mantegazza, G. Leofanti, G. Petrini, M. Padovan, A. Zecchina, S. Bordiga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *82*, 541–550.
- [209] K. G. Davenport, C. B. Hilton (Celanese), US-A 4524217, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, *103*, 1047302].
- [210] J. S. Reddy, P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2665–2666.
- [211] J. S. Reddy, A. Sayari, *Appl. Catal. A* **1995**, *128*, 231–242.
- [212] H. R. Sonawane, A. V. Pol, P. P. Moghe, S. S. Biswas, A. Sudalai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1215–1216.
- [213] a) R. Joseph, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *Synlett* **1995**, 1177–1178; b) J. S. Reddy, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 213–216.
- [214] R. S. Reddy, J. S. Reddy, R. Kumar, P. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 84–85.
- [215] a) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, V. Iliev, E. Ignatzek, A. Andreev, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *46*, 315–325; b) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, A. Andreev, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. „Carl Schlemmer“ Leuna-Merseburg* **1990**, *32*, 649–656; *Dechema Monogr.* **1991**, *122*, 205–217.
- [216] J. D. Chen, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **1994**, *108*, L1–L6.
- [217] R. Joseph, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5493–5496.
- [218] P. Kumar, V. R. Hedge, B. Pandey, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1553–1554.
- [219] a) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4076–4083; b) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, *ibid.* **1961**, *83*, 4083–4089.
- [220] A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 225–234.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb von zwei Arbeitstagen eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte/Recueil*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen/Recueil* angewendet.