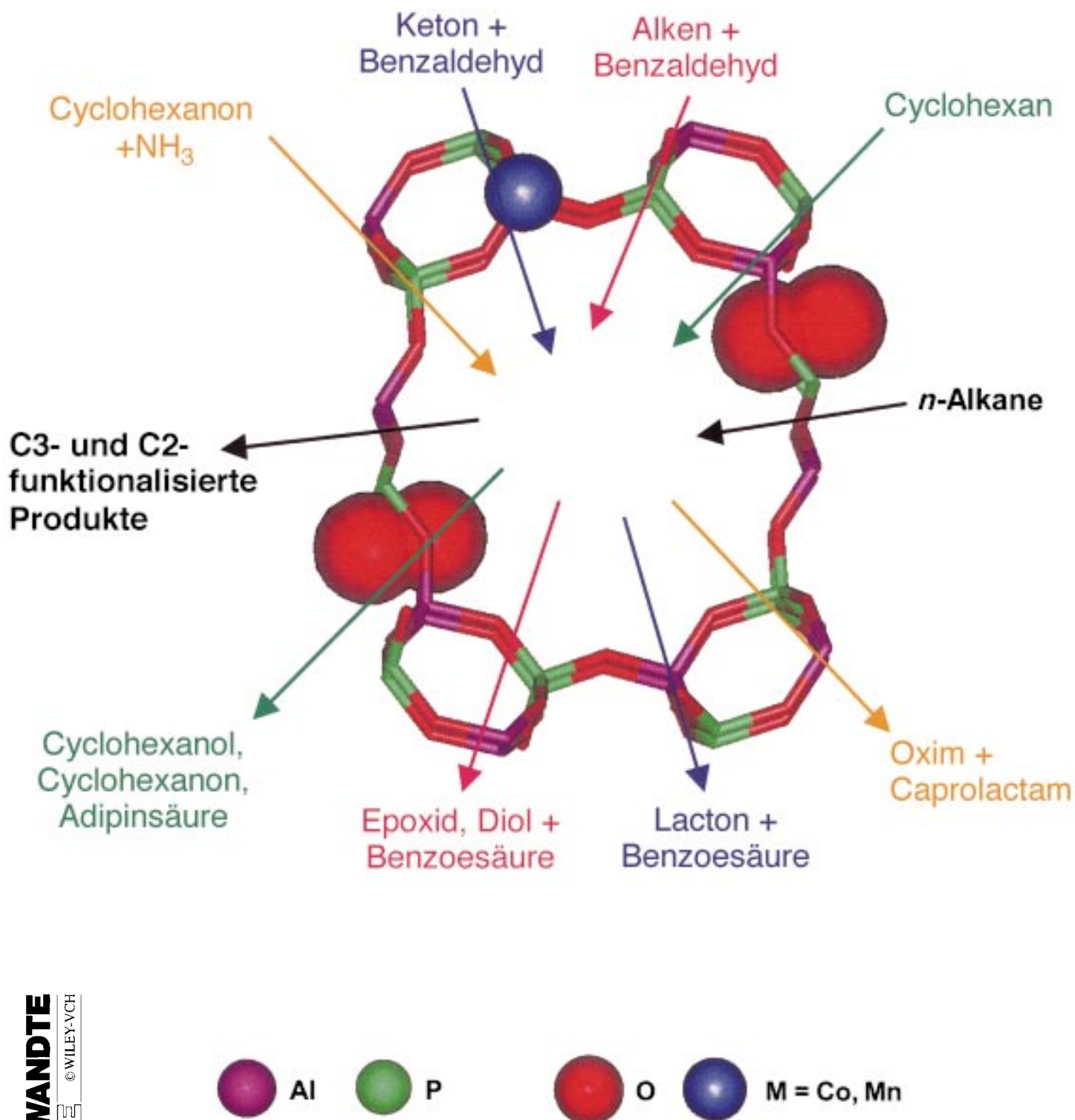


Enorm vielseitige Katalysatoren sind die Molekularsiebe CoAlPO-36 und MnAlPO-36.



# Design, Synthese und In-situ-Charakterisierung neuer Feststoffkatalysatoren\*\*

John Meurig Thomas\*

Es existieren zwei Strategien für das Design von Feststoffkatalysatoren. Die eine bedient sich des reduktionistischen Ansatzes, wobei die einzelnen Stufen im Gesamtablauf einer katalytischen Reaktion – Adsorption, Oberflächenumlagerung, Desorption und Transport von Reaktanten und Produkten von bzw. zu äußeren Oberflächen – im Detail analysiert werden, so daß die erhaltene Information zur Interpretation des Verhaltens existierender Katalysatoren mit dem Ziel, bessere Systeme zu erzeugen, genutzt werden kann. Die andere konzentriert sich auf die exakte atomare Architektur des katalytisch aktiven Zentrums – die Erfassung unter Reaktionsbedingungen, den Aufbau und Möglichkeiten für Modifizierungen, die Feinheiten seiner Wirkungsweise – und führt zum Design von Katalysatoren, mit denen Umsetzungen, die sich bislang als unmöglich oder sehr schwierig erwiesen haben, erleichtert werden

sollen. In diesem Beitrag geht es ausschließlich um die zweite Strategie, welche einen ganzheitlichen Ansatz darstellt. Es soll gezeigt werden, daß bei Anwendung von Prinzipien und Vorgehensweisen der Festkörperchemie (bereichert durch Lektionen aus der Enzymologie, der Theoretischen Chemie und der Organometallchemie) sowohl eine große Bandbreite neuartiger Katalysatoren unter anderem für regioselektive, formselektive und enantioselektive Reaktionen entwickelt werden kann, als auch Hochleistungskatalysatoren für die Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen produziert werden können. Alle der hier beschriebenen neuen Katalysatoren sind mikroporöse oder mesoporöse Festkörper, was zwei Vorteile hat: Sie haben eine hohe spezifische Oberfläche, und es sind an ihnen feine Veränderungen in der Struktur und der Zusammensetzung durchführbar. Derartige Variationen können entweder

bei der Herstellung der Materialien stattfinden oder daran anschließend durch Verankerung isolierter zugänglicher molekularer Einheiten, die heterogenisierte Versionen homogener Katalysatoren sind. Im speziellen werden diejenigen Katalysatoren beschrieben, die für folgende Niedertemperatur-Reaktionen entwickelt wurden: die aerobe Oxy-Funktionalisierung der Endgruppen linearer Alkane, die selektive aerobe Oxidation von Cyclohexan, die radikalfreie Epoxidierung von Alkenen (wie auch die über freie Radikale), die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Lactonen, die Dehydratisierung von Methanol unter bevorzugter Bildung von Ethen und Propen sowie die enantioselektive allylische Aminierung.

**Stichwörter:** Festkörperchemie • Heterogene Katalyse • Katalysatoren • Mesoporosität • Mikroporosität • Synthesemethoden

## 1. Einleitung

Es stimmt, daß Karl Ziegler die Welt verändert hat, in die er geboren wurde. Polymere in der ganzen Vielfalt ihrer

Erscheinungsformen beeinflussen heute unser tägliches Leben grundlegend. Jedoch sein wissenschaftliches Vermächtnis in anderen Bereichen ist dem der Ziegler-Katalysatoren und Ziegler-Natta-Polymere ist ebenfalls von großer Bedeutung. Seine „Aufbaureaktion“ zur Synthese von Detergentien, seine Demonstration der Existenz von Autoxidationen über freie Radikale sowie die Eleganz seiner Verwendung von Radikalfängern zum Abbruch von Kettenreaktionen seien hier als Beispiele für seine intellektuelle Voraussicht und die durchschlagende Kraft seines wissenschaftlichen Werks genannt.

Angesichts dessen, was ich über das frühe Leben, das Temperament und die religiösen Überzeugungen Karl Zieglers erfahren habe, und der häufig zu findenden Versicherung, daß er reine und angewandte Wissenschaft als Kontinuum ansah, konnte ich nicht anders, als ihn mit einem

[\*] Prof. Dr. Sir J. M. Thomas  
Davy Faraday Research Laboratory  
Royal Institution of Great Britain  
London W1X 4BS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 171-629-3569, E-mail: dawn@ri.ac.uk  
und  
Department of Material Science, University of Cambridge  
Cambridge CB23QY (Großbritannien)

[\*\*] Der Großteil der Inhalte dieses Beitrags wurde auf der Festveranstaltung anlässlich des 100. Geburtstages von Karl Ziegler in Mülheim an der Ruhr am 27. November 1998 vorgestellt. Andere waren Teil der Linus-Pauling-Vorlesung am California Institute of Technology am 30. März 1999.

meiner wissenschaftlichen Helden, Michael Faraday, zu vergleichen – einem der wie Ziegler über ein puritanisches Temperament verfügte. Dies ist nicht der Ort, um sich über die bewundernswerten Qualitäten Faradays<sup>[1]</sup> – von vielen für einen der größten Männer Englands gehalten – auszulassen, außer zu bemerken, daß er wie Ziegler die Welt als einen ganz anderen Ort verlassen hat als den, den er vorgefunden hatte. Politiktheoretiker und Philosophen behaupten manchmal – und wie recht sie haben –, daß das Interpretieren der Welt sekundär gegenüber der viel herausfordernderen Aufgabe ist, sie zu verändern.<sup>[2]</sup>

## 2. Die Welt der Katalyse

Das Wort Katalyse wurde erst 1835 (durch Berzelius<sup>[6]</sup>) eingeführt, das Phänomen selbst war aber schon in der Antike bekannt. Aristoteles beschreibt es in seiner Abhandlung über die Meteorologie, der arabische Alchemist Jabir zeigte im achten Jahrhundert, daß Mineralsäuren die Überführung von Alkohol in Ether katalysieren können, und es ist seit über zweihundert Jahren das Rückgrat der chemischen Industrie.

Die Ziele beim Design und bei der Synthese neuer fester anorganischer Katalysatoren sind die Maximierung von spezifischer Oberfläche, Aktivität, Selektivität sowie katalytischer und mechanischer Stabilität. Nur wenige der wunderbaren neuen Techniken, die dem Organiker oder Molekularbiologen zur Verfügung stehen – gemeint sind die ortselektive Mutagenese,<sup>[7, 8]</sup> chemisch modifizierte Mutanten-Enzyme,<sup>[9]</sup> die Nutzung nichtnatürlicher Aminosäuren in einem erweiterten genetischen Code,<sup>[10]</sup> katalytische Antikörper<sup>[11]</sup> (bei denen die unendliche Mannigfaltigkeit und die Feinabstimmung des Immunsystems genutzt werden), Design durch gerichtete (Darwinsche) Evolution<sup>[12, 13]</sup> –, werden leider,

wenn überhaupt, jemals dazu geeignet sein, direkt auf die anorganische Welt übertragen zu werden, da diese schon fast per definitionem dazu bestimmt ist, für die Faszination und die Vorteile der belebten Welt unzugänglich zu sein.

Alles ist jedoch nicht verloren, denn es besteht, wie im folgenden gezeigt werden soll, durchaus die Aussicht, daß die technische Virtuosität, die der Entwicklung einer gewaltigen Vielfalt anorganischer homogener Katalysatoren, vor allem metallorganischer,<sup>[14, 15]</sup> zugrundeliegt, durch Design, Synthese und Manipulation von neuen anorganischen Festkörpern simuliert und erweitert werden kann. Der Schlüssel liegt in der Erzeugung oberflächenreicher Materialien, deren Oberflächenzusammensetzung, Struktur und atomare Architektur zweifelsfrei unter Anwendungsbedingungen charakterisiert werden kann. Bevor wir damit anfangen zu beschreiben, wie das alles gemacht wird, ist es instruktiv, die Anforderungen aufzuzählen, welche an diese neuen heterogenen Katalysatoren gestellt werden. Diese Anforderungen sind Tabelle 1 zu entnehmen, deren Format viel der eleganten Kritik von

Tabelle 1. Anforderungen an neue heterogene Katalysatoren.

Neben hoher Aktivität, hoher Selektivität, langer Lebensdauer und Haltbarkeit sind zu nennen:

- Die Fähigkeit unter milden Bedingungen, die ökologisch und ökonomisch effizient sind, zu funktionieren.
- Das Fehlen von Einschränkungen, die auf Diffusion zurückzuführen sind.
- Das Vorliegen isolierter, wohldefinierter (single-site) aktiver Zentren, deren atomare Architektur in feinsten Weise modifiziert werden kann.
- Die Möglichkeit, ein detailliertes mechanistisches Verständnis der katalytischen Funktion zu erlangen (z.B. durch Strategien, wie sie in Abbildung 4 zusammengefaßt sind).

Mikroporöse und mesoporöse Feststoffkatalysatoren sind potentiell und in sehr vielen Fällen (wie in diesem Beitrag beschrieben) auch tatsächlich in der Lage, all diese Anforderungen zu erfüllen.

*John Meurig Thomas ist Professor of Chemistry und ehemaliger Direktor des Davy Faraday Research Laboratory der Royal Institution of Great Britain, London, sowie Master of Peterhouse und Honorary Research Fellow des Department of Materials Science der University of Cambridge. Neun Jahre war er Head of the Department of Physical Chemistry der University of Cambridge und davor war er zwanzig Jahre an der University of Wales (in Bangor und Aberystwyth), an der er auch 1954 (in Swansea) sein Studium abgeschlossen hatte. Er gehört zu den Begründern der modernen Festkörperchemie und erhielt für seine Beiträge auf diesem Gebiet sowie in den Bereichen Oberflächenchemie, Materialwissenschaften und heterogene Katalyse zahlreiche nationale und internationale Auszeichnungen. Dazu gehören die Davy Medal der Royal Society, die Faraday Medal der Royal Society of Chemistry, die Willard Gibbs Gold Medal der American Chemical Society, die Messel Gold Medal der Society of Chemical Industry und die Semenov Centenary Medal der russischen Akademie der Wissenschaften. Anfang 1999 wurde er als erster mit dem Award for Creative Research in Homogeneous and Heterogeneous Catalysts der American Chemical Society für die Entwicklung von In-situ-Methoden in der Katalyse geehrt und dafür, daß er die Grundlagen für das molekulare Design katalytisch aktiver Zentren geschaffen hat. Er ist Autor von über 850 wissenschaftlichen Veröffentlichungen, 10 Patenten und zahlreichen Büchern, darunter (zusammen mit W. J. Thomas) *Heterogeneous Catalysis: Principles and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, sowie *Michael Faraday and The Royal Institution: The Genius of Man and Place*, Institute of Physics, Bristol, **1991**. Seine Weihnachtsvorlesungen über Kristalle 1987 an der Royal Institution wurden von der BBC ausgestrahlt. Des weiteren ist er Gründungsmitherausgeber der Zeitschriften *Catalysis Letters*, *Topics in Catalysis* und *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1991 wurde er für seine Verdienste um die Chemie und die Popularisierung der Naturwissenschaften geadelt.*



Cornils und Herrmann<sup>[15]</sup> an den „zwei Kulturen“ verdankt, welche offensichtlich so fest in den Köpfen derer verwurzelt sind, die sich mit den Stärken und Schwächen von homogener und heterogener Katalyse auseinandersetzen.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, daß der geeignetste Weg zur Synthese oberflächenreicher Festkörper, welche mit signifikanter katalytischer Aktivität ausgestattet sein sollen, jener ist, der über die Erzeugung monodisperser Partikel kolloidaler Dimension führt. Die Dispersion  $D$ , die definiert ist als der Bruchteil aller  $n$  Atome eines Partikels, der an der Oberfläche liegt, wird eindeutig größer, je kleiner der Wert für  $n$  wird (Abbildung 1). Ist es deswegen nicht

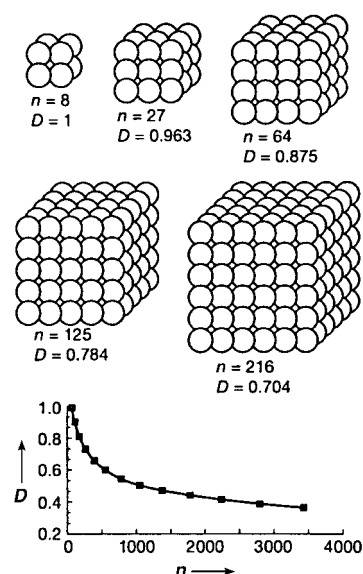


Abbildung 1. Ein Weg zur Erhöhung des Anteils  $D$  an Oberflächenatomen in einem Kristall ist, ihn in Form eines Nanopartikels zu synthetisieren. Je kleiner die Partikelgröße, desto höher ist der Anteil ( $n$  = Gesamtzahl der Atome im Kristall). Eine andere Methode (siehe Abbildung 2) ist, den Kristall in einem derartig porösen Zustand zu erzeugen, daß auch für Mikrometer- oder noch größere Kristalle  $D$  gegen eins geht.

sinnvoll, wenn unser Ziel die Maximierung der Aktivität ist, darauf hinarbeiten – vorausgesetzt, wir haben bezüglich der intrinsischen Aktivität das richtige Material ausgewählt –, praktische, einfache Methoden für die Herstellung stark zerkleinerter Festkörper mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 10 und 20 Å zu entwickeln? Die Antwort ist kein einfaches Ja, da kleine Partikel Schmelzpunkte haben, die weit unter denen ihrer Bulk-Analoga liegen. Der Grund dafür ist, daß die Bewegungsamplituden von Oberflächenatomen bei weitem die von Atomen im Kristallinnern übersteigen.<sup>[17]</sup> Die Beweglichkeit kleiner Partikel ist deshalb groß; folglich tendieren sie zu Koagulation und Sinterung, wodurch die Gesamtoberfläche stark verringert wird. Wenn es jedoch gelingt, Nanopartikel mit einem Durchmesser von 10–20 Å durch geeignete chemische Strategien (siehe Abbildungen 46 und 48) an den Atomen des Substrats, auf dem sie deponiert wurden, fest zu verankern, dann ist zumindest bezüglich strukturunsensitiver Reaktionen die Antwort auf die vorhin gestellte Frage ein deutliches Ja.

Obwohl es einige anorganische Hochleistungskatalysatoren gibt (wie die Dimetallkatalysatoren, die in Abschnitt 7.6 beschrieben sind), die gute Beispiele für Nanokristalle sind, ist der Weg zu einer vielseitigen und großen Familie oberflächenreicher anorganischer Hochleistungskatalysatoren anderswo zu finden, und zwar im Zunutzemachen der Vorteile mikroporöser und mesoporöser Festkörper.

### 3. Festkörper mit dreidimensionalen Oberflächen: das expandierende Reich des Mikro- und Mesoporösen

Hoch mikroporöse oder mesoporöse Festkörper, die Kanäle, Hohlräume oder Käfige mit Durchmessern im Bereich von 4 bis 14 Å (mikro) oder 15 bis 150 Å (meso) enthalten, bieten die besten Voraussetzungen für das Design oder die Modifikation heterogener Katalysatoren (Abbildung 2). In bezug auf ihre Anwendung als Katalysatoren muß angemerkt werden, daß sie

- den ungehinderten Zutritt von Reaktanten und Austritt von Produkt-Spezies zulassen, die kleiner als der Porendurchmesser sind,
- einen größeren Spielraum für das Abscheiden metallorganischer Verbindungen<sup>[18–23]</sup> auf der inneren Porenoberfläche bieten (besonders mesoporöse Festkörper); dies eröffnet direkte Wege für die Heterogenisierung homogener Katalysatoren und ermöglicht somit, sowohl die Vorteile hohe Aktivität und isolierte aktive Zentren bei der

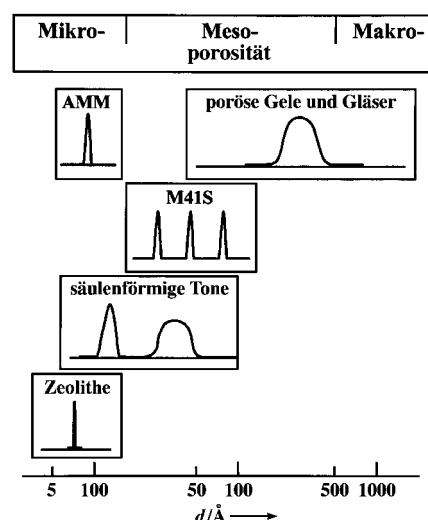


Abbildung 2. Festkörper können heute routinemäßig mit (zum größten Teil inneren) Oberflächen größer 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> produziert werden. Einige von diesen sind mikroporös (Porenöffnungsdurchmesser  $d$  von ca. 3 bis 14 Å), einige mesoporös (ca. 15 bis 150 Å) und einige makroporös. Gelegentlich ist es möglich, Festkörper mit einer bimodalen Porengrößenverteilung (mit Mikro- und Mesoporen) zu erzeugen. AMM steht für amorphes mikroporöses Mischoxid (W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 726; W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 180); mit M41S sind MCM-41, MCM-48 und MCM-50 gemeint (C. T. Kresge et al.<sup>[52]</sup>; J. C. Vartuli, J. S. Beck<sup>[56]</sup>); zu säulenförmigen Ionen siehe J. M. Thomas in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: M. S. Whittingham, E. J. Jacobson), Academic Press, New York, **1982**, S. 56. (Nach Behrens<sup>[51]</sup>)

- homogenen Kategorie als auch die Merkmale Robustheit und einfache Abtrennung der heterogenen zu nutzen,
- viele neue Strategien für die formselektive, enantioselektive und regioselektive Reaktionsführung zugänglich machen.

Des weiteren erleichtert die Tatsache, daß es sich im wesentlichen um Festkörper mit dreidimensionalen Oberflächen handelt, in hohem Maße die experimentelle Charakterisierung. So kann das volle Repertoire der spektroskopischen und diffraktometrischen (oder anderen streuungsanalytischen) Methoden in Anwendung gebracht werden,<sup>[24, 25]</sup> um, oft sogar unter In-situ-Bedingungen, entweder die lokale oder die gemittelte Struktur des Feststoffkatalysators selbst oder die Natur der Spezies, die an der (dreidimensionalen) Oberfläche umgesetzt wird, zu ermitteln (Abbildung 3).

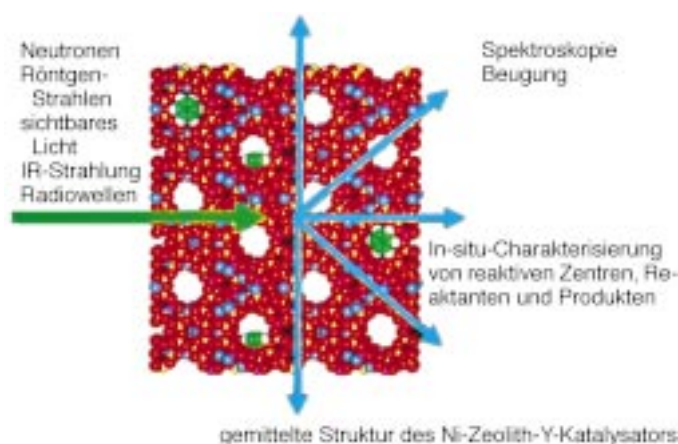


Abbildung 3. Die genaue atomare Architektur dieses recht komplizierten  $\text{Ni}^{2+}$ -ionenausgetauschten Zeolith-Y-Katalysators kann unter Anwendungsbedingungen durch eine Rietveld-Analyse des Röntgen- oder des Neutronenpulverbeugungsmusters bestimmt werden. Die exakte atomare Umgebung der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen (welche die aktiven Zentren für die katalytische Umsetzung von Acetylen zu Benzol sind<sup>[26]</sup>) kann auch durch In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden. Bei Katalysatoren wie diesem mit dreidimensionalen Oberflächen kann eine ganze Reihe von sowohl spektroskopischen als auch Diffraktionsmethoden verwendet werden, um strukturelle und mechanistische Informationen bezüglich des Katalysators selbst und der Reaktanten, die katalytisch an dessen (innerer) Oberfläche umgesetzt werden, zu erhalten. Spezifische Beispiele sind später im Text beschrieben. Rot: Sauerstoff; gelb: Silicium; blau: Nickel. Der Deutlichkeit halber sind die Natriumionen nicht dargestellt.

Besonders günstig ist, daß bei dieser Kategorie Festkörper die Abgrenzung zwischen dem Modellkatalysator (maßgeschneidert, zumeist vom akademisch orientierten Wissenschaftler, um Informationen bezüglich Struktur und Zusammensetzung zu erlangen) und dem tatsächlich eingesetzten (realen) Katalysator (entworfen vom anwendungsorientierten Wissenschaftler mit dem Ziel der bestmöglichen chemischen Leistung) entfällt.

Wegen der relativen Einfachheit der Herstellung und der hohen Variabilität der Zusammensetzung ist es möglich, mit diesen Materialien die meisten der in Tabelle 1 aufgezählten katalytischen Anforderungen zu realisieren. Des weiteren ist es, da die hier beschriebenen Katalysatoren so wohldefinier-

te, isolierte aktive Zentren besitzen, möglich, lösliche „Fragmente“ der Katalysatoren zu synthetisieren, bei denen sich das aktive Zentrum in einer genau definierten und kontrollierbaren atomaren Umgebung befindet (Abbildung 4). Dies eröffnet die Möglichkeit, Verständnis der Faktoren, welche die Katalysatorleistung beeinflussen, in einem bislang unerreichten Ausmaß zu erlangen. Es ebnet außerdem den Weg zu einem tieferen Verständnis der entscheidenden Faktoren für Katalysatorpromotion, -vergiftung und -inhibierung.<sup>[28]</sup>

#### 4. Rationelles Design oder blinder Zufall: Ist der kombinatorische Ansatz dazu bestimmt, unbesiegbar zu sein?

Jede Diskussion über das Design von Katalysatoren wird heute, wie auch jede Diskussion über neue Generationen von Pharmazeutika oder Agrochemikalien, von der bestechenden Direktheit kombinatorischer Methoden beherrscht<sup>[29]</sup> (eingeführt von ungarischen Forschern in den frühen siebziger Jahren). Die mühsamen Methoden des Ausprobierens – welche der Katalyse und vielen anderen Bereichen der Wissenschaft während der beiden letzten Jahrhunderte kostbare Dienste geleistet haben – müssen, so wird argumentiert, den Weg für die geradlinigeren kombinatorischen Methoden frei machen. Diese neuen Methoden, die charakteristisch für die biologische Natur,<sup>[30]</sup> insbesondere für das Immunsystem, sind und die zunehmend in der Wirkstoff-Forschung verwendet werden, bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten: 1) automatisierte Synthese von Bibliotheken potentieller Katalysatorsysteme (zum Beispiel unter Verwendung von Robotern), welche geeignet sind für 2) Miniaturisierung oder Mikrominiaturisierung und 3) Hochdurchsatz-Screening der Katalysatorleistung. Zusammengenommen führt dies zu einer Hochgeschwindigkeitsproduktion von Datensätzen, aus denen zahlreiche Schlüsselmerkmale eines geeigneten Katalysators, z.B. die beste Kombination aus Elementzusammensetzung und atomarer Struktur oder Architektur, extrahiert werden können.

Den ersten kombinatorisch hergestellten anorganischen Katalysator beschrieben Hill und Gall,<sup>[31]</sup> die eine Bibliothek

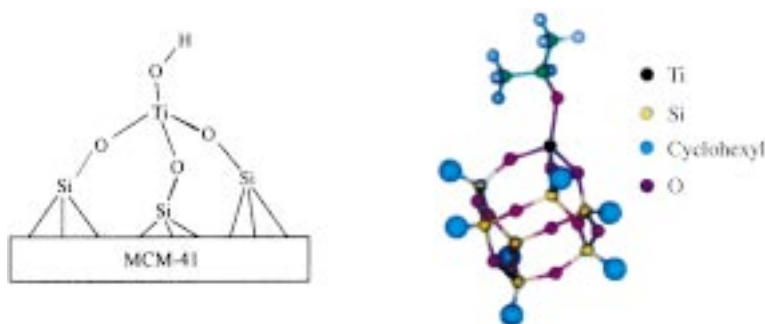


Abbildung 4. Die In-situ-Techniken, die in diesem Beitrag und in Lit. [27] beschrieben werden, führen zur atomaren Architektur der aktiven Zentren heterogener Katalysatoren z.B. für die Epoxidierung von Alkenen. Die  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen mit ihren OH-Substituenten sind tripodal an dem Silicat-(oder Germanium-Silicat)-Träger befestigt (links). Titanosilsesquioxane wie das rechts gezeigte sind lösliche Analoga der aktiven Zentren und für die zur Untersuchung homogener Katalysatoren eingesetzten klassischen Techniken (NMR-Spektroskopie, Spektrophotometrie etc.) zugänglich.<sup>[28]</sup>



von Peroxometallaten für die aerobe Oxidation des mit Senfgas verwandten Tetrahydrothiophens aus Stammlösungen der Vorläuferverbindungen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  synthetisierten. Zentraler Punkt der kombinatorischen Methodik ist die Entwicklung eines effektiven Algorithmus zur Entdeckung eines neuen Katalysators. Dies wiederum erfordert eine schnelle und verlässliche Methode zum Screening der aus den Katalysatorkandidaten aufgebauten Bibliothek (d. h. zur quantitativen Messung der Katalysatorleistungen).

An dieser Stelle sollen zwei äußerst wichtige Arbeiten, die in Zieglers ehemaligen Labors in Mülheim durchgeführt wurden, Erwähnung finden (sie kamen auf die Titelseite der *Angewandten Chemie*, Abbildung 5). In beiden Studien wurden die Enthalpieänderungen der untersuchten chemischen Reaktionen als quantitatives Maß der katalytischen Aktivität zum Zwecke eines schnellen Screenings genutzt.

Maier und Mitarbeiter zeigten, daß die Thermographie eine sehr empfindliche Methode zur Detektion von Aktivität in positionierten katalytischen Bibliotheken ist, bei denen jede detektierbare Position in der Bibliothek nur ungefähr 200 µg Katalysator enthält.<sup>[32]</sup> Winzige Vertiefungen in einer Schieferplatte (diese wurde wegen ihrer niedrigen thermischen Reflektivität gewählt) wurden dazu mit Sol-Gel-Vorläuferlösungen für amorphe mikroporöse Mischoxide<sup>[33]</sup> verschiedener Zusammensetzung befüllt, woraus nach Durchführung des Sol-Gel-Prozesses eine definierte Anordnung potentieller Katalysatoren resultierte (Abbildung 6). Ein thermisches Abbild der gesamten Anordnung ohne Substrat wurde gespeichert und bei der Durchführung der Testreaktion jeweils als Hintergrund abgezogen. Auf diese Art konnten Maier et al. den Einfluß unterschiedlicher thermischer Emittivitäten der katalysatorhaltigen Vertiefungen minimieren, so daß sie sehr geringe Temperaturunterschiede als Folge der katalytischen Aktivität detektieren konnten. Diese Technik ermöglicht ein schnelles und praktikables paralleles Screening einer relativ großen Bibliothek von Katalysatoren für die Hydrierung von 1-Hexin bei 100 °C und für die Oxidation von Isooctan und Toluol bei 350 °C.

Reetz und Mitarbeiter<sup>[34]</sup> demonstrierten die Leistungsfähigkeit der empfindlichen Thermographie (Infrarotkameras und Flächendetektoren) anhand der Untersuchung der enantioselektiven Acylierung eines chiralen Alkohols (1-Phenylethanol), katalysiert durch immobilisierte Lipase, und bei der enantioselektiven Ringöffnung von chiralen Epoxiden mit Übergangsmetall-Salen-Komplexen als Katalysatoren. Zu den Reaktanten gehörten dabei die beiden Enantiomere des Substrats, für welche die Katalysatoren drastische Aktivitätsunterschiede aufwiesen.

Es ist relativ einfach, Hochdurchsatz-Methoden zum Test katalytischer Aktivitäten und Selektivitäten zu entwickeln. Mallouk et al.<sup>[35]</sup> taten dies bei ihrer Suche nach optimierten Legierungskatalysatoren für die elektrochemische Oxidation von Methanol in einer Brennstoffzelle, Senken<sup>[36]</sup> für



Abbildung 5. Visualisierung des kombinatorischen Ansatzes zum Screening einer Bibliothek von amorphen mikroporösen Mischoxiden (AMM) für die katalytische Oxidation von Isooctan<sup>[32]</sup> (oben) und von enantioselektiven Übergangsmetallkatalysatoren für die ringöffnende Hydrolyse von Epoxiden<sup>[34]</sup> (unten) auf der Titelseite von Heft 19 der *Angewandten Chemie* des Jahres 1998. In beiden Fällen wurde Thermographie (hier angedeutet durch die zentrale Gleichung) als sehr empfindliches Mittel zur Detektion der Aktivität in adressierbaren Katalysatorbibliotheken verwendet.

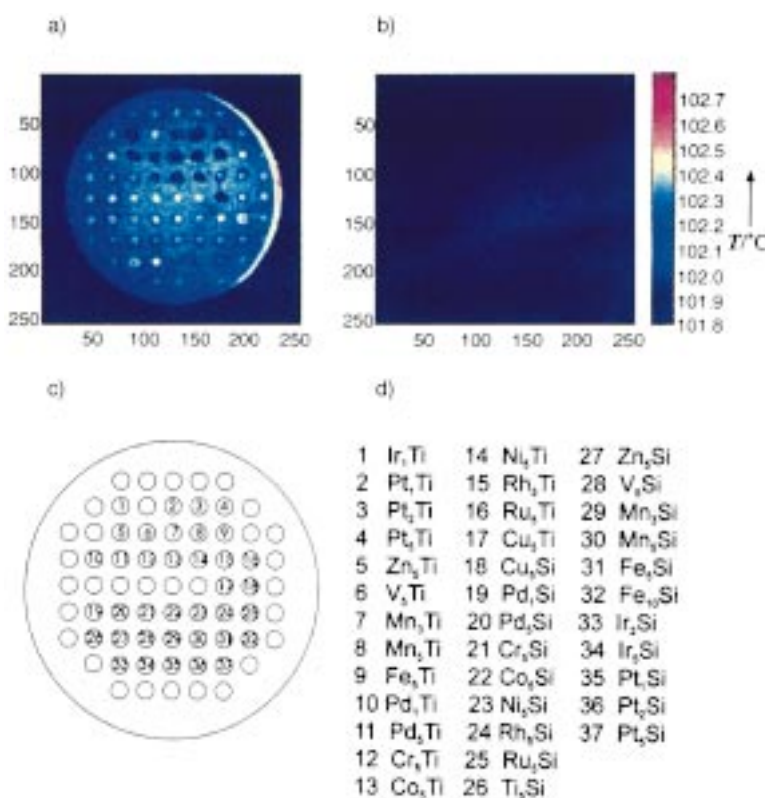


Abbildung 6. a) IR-Bild der Katalysatorbibliothek ohne Emittivitätskorrektur; b) Emittivitäts-korrigiertes IR-thermographisches Bild der Katalysatorbibliothek vor dem Start der Reaktion (der rechte Balken stellt den Temperaturschlüssel dar); c) Deponierungsmuster der Bibliothek;<sup>[32]</sup> d) Zusammensetzung der Oxidkatalysator-Flecken der Bibliothek gemäß der AMM-Notation, welche den prozentualen Anteil an Aktivmetalloid angibt ( $\text{Ti}_3\text{Si}$  bedeutet beispielsweise 3 Mol-% Titanoxid in 97 Mol-% Silicat).

eine Anordnung von Feststoffkatalysatoren auf einem porösen Trägermaterial und Weinberg et al.<sup>[37]</sup> bei ihrem Hochdurchsatz-Screening (und der Synthese) einer kombinatorischen Bibliothek von 120 verschiedenen heterogenen ternären Legierungskatalysatoren (basierend auf dünnen Filmen aus Rh-Pt-Cu, Rh-Pd-Cu oder Rh-Pd-Pt) für die Oxidation von CO durch O<sub>2</sub> oder NO.

Für Festkörper, bei denen die Leistung (katalytischer oder anderer Art) der hergestellten Zusammensetzung und Struktur mehr oder weniger sofort bei der Synthese ihren stationären Zustand erreicht, ist der kombinatorische (zufallsgesteuerte) Ansatz ein verlässliches Mittel für den schnellen Fortschritt bei der Suche nach neuen Materialien. Dauert es jedoch eine gewisse Zeit, bevor die Katalysatorleistung (oder eine andere Meßgröße) ihren Optimalwert erreicht, oder hängt die Meßgröße kritisch von einer zeitabhängigen (kristallographischen) Struktur ab, kann sich der kombinatorische Ansatz im besten Fall als irreführend und schlechtestenfalls als nicht hilfreich erweisen (siehe Thomas<sup>[25]</sup> und Schlögl<sup>[38]</sup> für eine Auswahl derartiger Beispiele). Diese Defizite können verschlimmert werden, wenn die Feststoffkatalysatoren in der Bibliothek potentieller Kandidaten ein unterschiedliches Ausmaß an strukturellen Anomalien wie Nichtstöchiometrie, Antiphasengrenzen oder kristallographische Scherebenen aufweisen.<sup>[23]</sup>

Insgesamt gesehen ist es deswegen mit Sicherheit der Fall, daß der kombinatorische Ansatz seine Berechtigung hat. Er wird zweifellos in seiner Bedeutung wachsen, und wenn es nur aufgrund der Tatsache ist, daß der Zyklus aus Synthese, Test, neuem Ansatz und Formulierung verkürzt wird. Aber er ist nicht unbesiegbare. Es verbleibt ein immenses Potential für die traditionellen Ansätze, die eine Kombination aus Einblick, Inspiration, Know-how und einer Vielzahl technischer Virtuositäten sind.<sup>[39, 40]</sup> Man muß sich nur einmal die fundamentalen Entwicklungen in der asymmetrischen Katalyse (durch Sharpless et al.<sup>[41]</sup> und andere) in Erinnerung rufen, bei denen Verfahren genutzt wurden, die auf zielgerichteten und neuartigen Variationen der Liganden um ein Übergangsmetallion basieren, um die Leistungsfähigkeit konventioneller Methoden in der homogenen Katalyse zu erkennen. Dasselbe kann über viele andere maßgeschneiderte Katalysatorsysteme gesagt werden, wie die  $\beta$ -Cyclodextrin-modifizierten Diphosphane als Liganden für supramolekulare Rhodiumkatalysatoren<sup>[42]</sup> und die vielen von Cornils und Herrmann zitierten Beispiele.<sup>[14]</sup> Ebenso kann auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse im Design<sup>[43–46]</sup> effizienter mikroporöser Katalysatoren (siehe Abbildungen 7 und 8) eine überzeugende Veranschaulichung von wissenschaftlichem Instinkt und wissenschaftlicher Vorstellungskraft gesehen werden. Und sogar beim Design neuer synthetischer Enzyme ist es nicht unbedingt notwendig, auf biologische Methoden wie Mutagenese zu setzen. Dutton et al.<sup>[47]</sup> belegen mit ihrer eleganten Arbeit über die „Maquette-Katalysatoren“ die Bedeutung der Verknüpfung von wissenschaftlichem Instinkt mit rationalem Design.

Der phänomenal erfolgreiche formselektive saure Feststoffkatalysator ZSM-5 geht zum großen Teil auf die Arbeiten von Weisz und seinen Mitarbeitern zurück, die ursprünglich an akademischen Betrachtungen bezüglich der säurekataly-

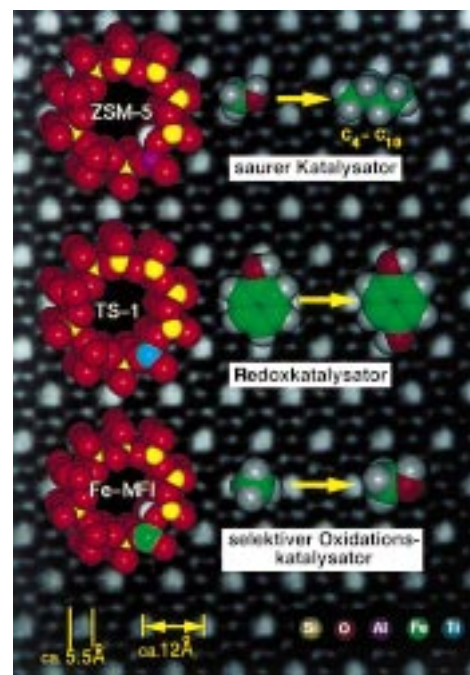


Abbildung 7. Über ein hochauflösendes elektronenmikroskopisches Bild von Silicalit mit einem Porendurchmesser von 5,5 Å sind computergraphische, maßstabsgetreue Modelle der Katalysatoren ZSM-5,<sup>[44]</sup> TS-1<sup>[45]</sup> und Fe-MFI<sup>[25]</sup> gelegt, die aus Silicalit erhalten wurden, indem Si<sup>4+</sup>-Gerüst-Ionen isomorph durch Al<sup>3+</sup> (zur Erzeugung eines sauren Feststoffkatalysators, oben), Ti<sup>4+</sup> (zur Erzeugung eines „Redox“-Katalysators (der aber besser, siehe Abschnitt 7.4.2, als selektiver Oxidationskatalysator beschrieben wird), Mitte) bzw. Fe<sup>3+</sup> (was zu einem für die Überführung von Methan in Methanol vielversprechenden Katalysator führt, unten) ersetzt wurden. Rechts sind die jeweiligen Umsetzungen gezeigt.

sierten Dehydratisierung von linearen und verzweigten Alkanolen in den Poren saurer Modellkatalysatoren wie Ca<sup>2+</sup>-ionengetauschten Zeolith A interessiert waren.<sup>[43, 44]</sup> Und es war gezieltes Handeln von Forschern der Firma ENI Chem,<sup>[45, 46]</sup> welche die inhärente Formselektivität einer Pentasilstruktur (wie Silicalit 1, der reinen Siliciumform der Alumosilicate ZSM-5) mit der wohlbekannten Eignung von Ti<sup>IV</sup>-Ionen als aktive Zentren für die selektive Oxidation (in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kombinieren wollten, das schließlich zur Entwicklung des vielseitigen TS-1-Katalysators für viele kommerziell bedeutsame selektive Oxidationen führte. Das gleiche gilt im wesentlichen für die Arbeit meiner Gruppe, die hier beschrieben ist und zum Teil durch die Strukturen in Abbildung 8 repräsentiert wird.<sup>[48]</sup>

## 5. Gezielte Synthese mikroporöser und mesoporöser Katalysatoren

Ungefähr ein Drittel aller gängigen Elemente des Periodensystems kann heute in die Gerüststrukturen der stetig wachsenden Familie mikro- und mesoporöser Festkörper (fast ausschließlich in tetraedrischer Koordination) eingebaut werden. Im Fall der mikroporösen Festkörper, auch als Zeotypen oder Molekularsiebe bezeichnet, sind die beiden größten Unterfamilien die Alumosilicate und die Alumo-



phosphate (bekannt als AlPOs). Man kann sie als dreidimensionale Netzwerke aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$  bzw.  $\text{AlO}_4^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -Tetraeder betrachten. Heteroatome, bei denen es sich um eine Vielzahl zwei-, drei-, vier- oder höherwertiger Ionen (typischerweise  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ...) handeln kann, können substitutiv an regulären Gerüstpositionen eingebaut werden. Und es ist meist möglich (tatsächlich ist es oft der einzig befriedigende Weg), diese Ionen während der Synthese des Zeotypen zu inkorporieren. Mesoporöse Festkörper dagegen sind generell einfacher in ihrem reinen Zustand (wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und neuerdings auch Metallsulfide) herzustellen, und die Heteroatome, die als Orte der katalytischen Aktion dienen, werden nach der Synthese auf der inneren Oberfläche fixiert. Für eine Zusammenstellung der verschiedenen Arten von Materialien, die in eine der beiden oder in beide Kategorien fallen siehe Lit. [25, 27, 49–58]. Jedoch ist es auch nicht schwierig, mesoporöse Festkörper zu synthetisieren, insbesondere Silicate, in denen eine der vielen verschiedenen Arten von Heteroatomen im Gerüst eingebaut ist.<sup>[55, 58]</sup>

Das Florieren des Gebiets der mikroporösen Festkörper (von denen die meisten besondere katalytische Aktivität oder Selektivität aufweisen) kann ansatzweise an der Galerie neuer Materialien<sup>[59–66]</sup> in Abbildung 8 ermessen werden. Bei

lich stabil. Die Struktur kollabiert bei der Zersetzung des für die Synthese genutzten organischen Templats durch Erhitzen.

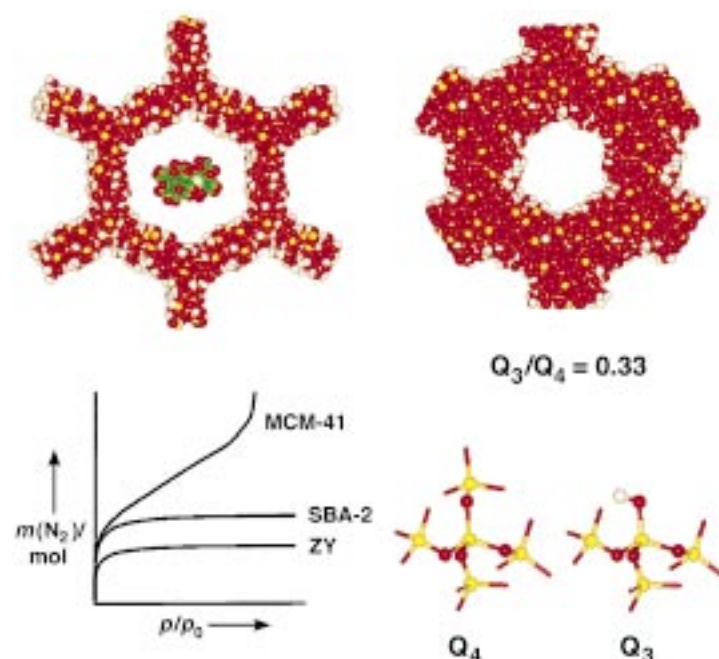


Abbildung 9. Die hier dargestellten MCM-41-Materialien haben Porendurchmesser von ca. 30 Å und sind ohne weiteres in der Lage, große metallorganische Spezies wie mehrkernige Carbonylmetallkomplexe, typischerweise  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ , in sich aufzunehmen. Adsorptionsisothermen (Adsorption von  $\text{N}_2$  bei 78 K) nehmen die Form der obersten der drei Kurven an (unten links). Zum Vergleich sind die Adsorptionsisothermen für einen Zeolith Y (unterste Kurve) und für SBA-2 (Santa-Barbara Nr. 2, Mitte) ebenfalls gezeigt. Die beiden Strukturen sind die durch mit Moleküldynamik kombinierten Atom-Atom-Prozeduren berechneten. (Das berechnete Verhältnis  $Q_3/Q_4$  von 0.33 für die rechte Struktur ist nahe dem durch  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmten Wert (0.40).  $Q_3$  und  $Q_4$  sind unten rechts definiert.)

Bei der Familie der mesoporösen Materialien, die von ihren Entdeckern bei der Mobil Oil Company als M41S bezeichnet wird<sup>[52, 56]</sup> und in der MCM-41 eine hexagonale mesoporöse Phase ist (und MCM-48 eine kubische Phase<sup>[67]</sup>), zeigt das Experiment, daß die hexagonale (oder kubische) Anordnung der Kanäle selber eine hohe Ordnung aufweist, die kristallographische Ordnung in den Porenwänden aber vergleichsweise gering ist. Graphische Darstellungen dieser mesoporösen Materialien (auch als Strukturen bezeichnet, die mit supramolekularen Templaten erhalten wurden) sind in Abbildung 9 gezeigt und einige typische hochaufgelöste Elektronenmikrografien<sup>[68, 69]</sup> solcher Materialien in Abbildung 10 wiedergegeben.

Bei der Synthese neuer mikroporöser kristalliner Festkörper können zwei zueinander in Beziehung stehende Ansätze verfolgt werden: 1) Design durch das Experiment, basierend auf Intuition und angesammelter chemischer Erfahrung, und 2) Design durch Computer-Modellierung. Der Erfolg in der Synthese neuer mikroporöser Katalysatoren unter Anwendung des ersten Ansatzes hängt von der geeigneten Wahl der Zusammensetzung des Muttergels ab, aus dem der Templat-haltige Festkörper bei hydrothormaler Behandlung kristallisiert. Vor zwanzig Jahren wurde offen-

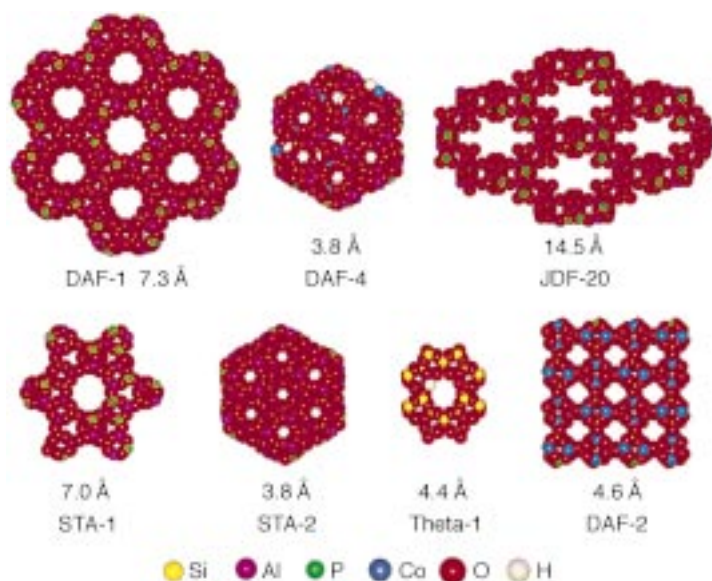


Abbildung 8. Maßstabsgetreue Projektionsmodelle einer Auswahl neuer mikroporöser Festkörper, die in den letzten Jahren synthetisiert wurden, wobei im allgemeinen ein strukturdirektierendes Templat verwendet wurde (siehe Abschnitt 5). Mit Ausnahme von DAF-2 und JDF-20, die bei Entfernung des Templats durch Calcinieren an Luft zum Kollabieren tendieren, handelt es sich bei allen um thermisch stabile Feststoffkatalysatoren.

vielen von ihnen handelt es sich um Hochleistungskatalysatoren für Prozesse wie die Skelettisomerisierung von Butenen<sup>[60]</sup> und die Umwandlung von Methanol in Olefine.<sup>[62, 65]</sup> Einige jedoch, besonders JDF-20 (Jilin-Davy-Faraday Nr. 20) mit der größten Porenöffnung, die bislang für mikrokristalline Festkörper beschrieben wurde, sind thermisch nicht sonder-



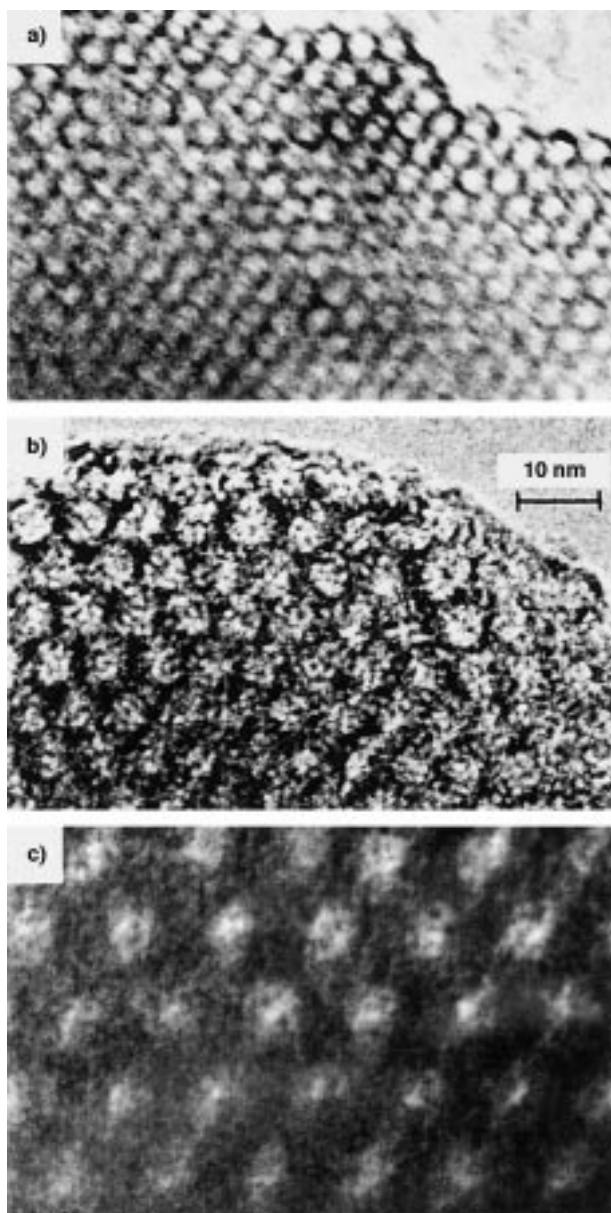


Abbildung 10. In Abhängigkeit von den verwendeten Templaten und den genauen Herstellungsbedingungen können mesoporöse Silicatmaterialien der M41S-Familie Porendurchmesser von mehr als 100 Å und verschiedene Dicken der Porenwänden aufweisen.<sup>[68, 69]</sup> Die hier gezeigten Abstände zwischen den Porencentren betragen 42, 68 bzw. 122 Å. Wohldefinierte, kubisch(ABC)-hexagonale(AB) polytype Verwachsungen werden bei bestimmten Arten von mesoporösem Silicat ebenfalls häufig beobachtet.<sup>[68]</sup>

kundig, daß quartäre Ammoniumsalze ideale Struktur-dirigierende Templat-Ionen sind, um die Pentasil-Katalysatoren ZSM-5 und ZSM-11 zu erhalten. In einer Erweiterung dieser Strategie wurde Diisopropylamin verwendet,<sup>[70, 71]</sup> um MAIPO-18 (M = Co, Mn, Zn, Mg...) durch Zusatz des Acetats des divalenten Kations zu Mischungen aus Al(OH)<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> herzustellen. Cyclohexylamin ist das Templat der Wahl für die Synthese von MAIPO-44, Decamethoniumionen ([Me<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) für DAF-1 und so weiter. Im zweiten Ansatz hat sich aus der Verwendung von Energieminimierungsmethoden<sup>[72–74]</sup> – zur Untersuchung der Packungsenergien von organischen Aminen (wie Triethylammoniumionen)

in bestimmten AIPO-Strukturen – ein neues Verfahren mit wachsendem Potential entwickelt, bei dem für einen gegebenen Ziel-Festkörper mit einem geeigneten Algorithmus das Templatmolekül, welches später in der Synthese verwendet werden soll, im gewünschten Hohlraum des mikroporösen Zielkatalysators erzeugt wird (siehe Abschnitt 5.1).

Wir konzentrieren uns zunächst auf das Design, welches auf angesamelter chemischer Intuition basiert. Um unser Ziel zu verdeutlichen: Wir machen uns auf die Suche nach dem am besten geeigneten Templat zur Herstellung eines mikroporösen sauren Katalysators wie CoAIPO (oder SAPO), der nach Entfernung des Templats durch Calcinieren aktive Zentren der Art hinterläßt, die wir quantitativ in situ mittels Röntgenabsorption, Röntgenbeugung und FT-IR-Spektroskopie charakterisieren können. Diese Brønsted-sauren Zentren sind genauer gesagt abstrahierbare Protonen, gebunden an Gerüstsauerstoffatome in Nachbarschaft zu Co<sup>II</sup>-Ionen, welche Al<sup>III</sup> im Gitter isomorph ersetzt haben. Unser Ziel ist genauer gesagt, sowohl Cobalt- als auch Silicium-haltige feste Säuren, die auf AIPO basieren, zu synthetisieren, in welchen die Hohlräume sich etwas von denen in CoAIPO-18<sup>[70]</sup> und SAPO-18<sup>[75]</sup> unterscheiden. (In einem SAPO-Katalysator sind die abstrahierbaren Protonen an Sauerstoffatome in direkter Nachbarschaft zu Gerüst-Si<sup>IV</sup>-Zentren gebunden, welche P<sup>V</sup>-Zentren isomorph ersetzt haben.)

Weiteres zum Thema mikroporöse saure Feststoffkatalysatoren, hergestellt durch Ersatz von Al<sup>III</sup>-Ionen durch divalente Ionen wie Co<sup>II</sup> und Mn<sup>II</sup> im Gerüst eines AIPO, wird später folgen (Abschnitt 7.5). Ebenso werden wir noch mehr über die analogen mikroporösen Oxidationskatalysatoren zu sagen haben (siehe Abschnitt 7.1), welche durch Calcinieren der ursprünglichen festen Säuren in O<sub>2</sub> erhalten werden, wobei ein neutrales Netzwerk entsteht, in dem etwa 4 % der Al<sup>III</sup>-Ionen durch Co<sup>III</sup>-, Mn<sup>III</sup>- oder Fe<sup>III</sup>-Ionen isomorph ersetzt sind.

### 5.1. Das Design von Templaten für die Synthese von mikroporösen Festkörpern unter Verwendung einer De-Novo-Computer-Modellierungstechnik

Das De-novo-Ligandendesign wird seit einiger Zeit bei der Suche nach biologisch aktiven Materialien angewendet – siehe Lit. [76–82] für Einzelheiten und Anwendungen. Diese Techniken erlauben es, ein Molekül so wachsen zu lassen, daß es genau in einen vorgegebenen Zielraum hineinpaßt. Kriterium für das Wachstum des Moleküls ist, daß günstige Wechselwirkungen zwischen Substrat und Ziel-Hohlraum gefördert werden. Wegen der komplexen und oft schlecht definierten Natur biologischer aktiver Zentren werden jedoch gewisse Näherungen gemacht, z.B. die Beschränkung des Wachstums auf verbindende Einheiten (linking units)<sup>[79–81]</sup> und das Relaxieren dichter Atomanordnungen zu passenden Molekülen.<sup>[83]</sup> Templatmoleküle für die Erzeugung mikroporöser anorganischer Festkörper sind für gewöhnlich erheblich einfacher und kleiner als solche für biologische Anwendungen. Des weiteren hat der Zielwirt (das mikroporöse Material) viele Vorteile gegenüber der organischen Kavität. Erstens ist er kristallin und kann deswegen atomistisch

einfach beschrieben werden; sogar hypothetische Strukturen können so definiert werden. Zweitens ist das Gerüst relativ starr, so daß im allgemeinen konformative Änderungen im Hohlraum nicht berücksichtigt werden müssen. Schließlich werden die Wechselwirkungen zwischen Templaten und mikroporösen Festkörpern von van-der-Waals-Wechselwirkungen dominiert.<sup>[76, 84]</sup> Wechselwirkungen ionischer Art und Wasserstoffbrückenbindungen sind weniger bedeutsam bei der Bestimmung der endgültigen Struktur, obwohl sie in der Chemie des Gels, welches der essentielle Vorläufer des kristallinen Produkts ist, eine wichtige Rolle spielen.

Vor wenigen Jahren haben wir ein neues Programm entwickelt, ZEBEDDE<sup>[74]</sup> (*Zeolites By Evolutionary De Novo Design*), um die Eignung von De-novo-Techniken für das Design von Templaten für mikroporöse Materialien zu untersuchen. Der Zielraum (das Gerüst), in dem ein Molekül (das Templat) wachsen soll, wird vom Benutzer zusammen mit einer Bibliothek von Fragmenten, aus denen das Templat konstruiert werden soll, vorgegeben. Das Templat wächst dann durch eine Anzahl zufälliger (Random-)Operationen, bis eine Kostenfunktion, die das effektive Passen des Moleküls im Gerüst mißt, erfüllt wird. Wir nutzen die kristalline Natur des Gerüsts insofern aus, als wir die Symmetrie des Templats vorgeben und das Wachstum unter periodischen Randbedingungen geschehen lassen. Die durchführbaren Operationen gestatten 1) das Hinzufügen neuer Atome, indem molekulare Fragmente aus der Bibliothek ausgewählt und an das existierende Templat angeknüpft werden, 2) die Rotation eines oder mehrerer Fragmente um die neuen Bindungen, 3) die Verschiebung und Rotation des wachsenden Moleküls im Gerüst, 4) die Bildung von Ringen aus Ketten und 5) die Optimierung des Moleküls isoliert oder im Referenzgerüst unter Verwendung von Energieminimierungsmethoden. Während des gesamten Ablaufs dieser Operationen wird das Wachstum durch die Kostenfunktion und zusätzliche van-der-Waals-Überlappungsfunktionen kontrolliert. Weitere Details sind an anderer Stelle zu finden.<sup>[74]</sup>

Unsere ersten Anwendungen dieser neuen Methode haben sich insofern als fruchtbar erwiesen, als die Effektivität der Methode bei der Generierung von bereits identifizierten Templaten wie auch bei der Vorhersage eines neuen Templats, welches sich unabhängig davon als effektives Templat für die angestrebte Levyn-Struktur erwiesen hatte,<sup>[62]</sup> demonstriert werden konnte. Bei der Evaluierung der Methode haben wir eine Anzahl von Strukturen mit verschiedenen topologischen Merkmalen – Käfige, sich schneidende Kanäle, Taschen – berücksichtigt und werden einige dieser Anwendungen hier herausstellen.

In unserer Untersuchung zur Levynstruktur versuchten wir zunächst, die relativ komplexen cyclischen Template 1-Aminoadamantan und *N*-Methylchinucidinium zu „reproduzieren“, die experimentell zur Erzeugung des synthetischen Zeolithen NU-3<sup>[85]</sup> verwendet werden, der isotyp mit Levyn<sup>[86]</sup> ist. Dies wurde auf zwei Wegen erreicht. Zunächst testeten wir durch Aufnahme von Adamantan und Chinucidin in die Fragmentbibliothek, ob unsere Algorithmen in der Lage sind, so große Fragmente in einen begrenzten Raum einzufügen. Anschließend wollten wir wissen, ob sich so komplexe Fragmente durch unsere Ringbildungsstrategie erzeugen

lassen, welche bei geeignetem Atomabstand Kettenmoleküle durch Bindungsbildung zwischen Nachbarn *n*-ter Ordnung (*n*=5 liefert sechsgliedrige Ringe) in Ringe umwandelt. Beide Ansätze erwiesen sich als erfolgreich, und das Programm lieferte eng verwandte Analoga beider experimenteller Template (Abbildung 11). Darüber hinaus wurde eine

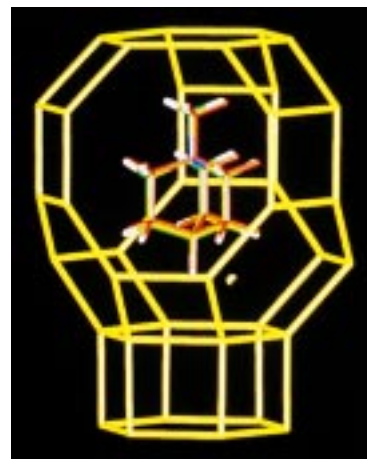


Abbildung 11. Überlagerung der Position des mit dem Programm ZEBEDDE konstruierten Aminochinucidin-Analogons 2-Methylchinucidin und der experimentellen Position (rot)<sup>[87]</sup> des *N*-Methylchinucidinium-Templats im Levyn-Käfig. Der Käfig wird durch die Positionen der tetraedrisch umgebenen Kationen (Al, P, Co) des Gerüsts repräsentiert. Die Sauerstoffatome, welche sich näherungsweise auf halbem Weg zwischen den Ecken befinden, wurden der Deutlichkeit halber weggelassen (nach J. M. Thomas, D. W. Lewis, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 197, 537).

Anzahl weiterer cyclischer Template generiert, von denen 1,2-Dimethylcyclohexan aufgrund seiner hohen Bindungsenergie als ausgezeichnete Kandidat angesehen wurde.<sup>[72]</sup> Experimentelle Arbeiten führten uns unabhängig von diesen Studien zur Verwendung eines Amino-Analogons der Verbindung, 2-Methylcyclohexylamin, für die Erzeugung eines Co-AlPO, DAF-4 genannt, der die Levyn-Struktur besitzt (siehe unten). Abbildung 12 illustriert, wie das Templat durch unser Programm erzeugt wurde.

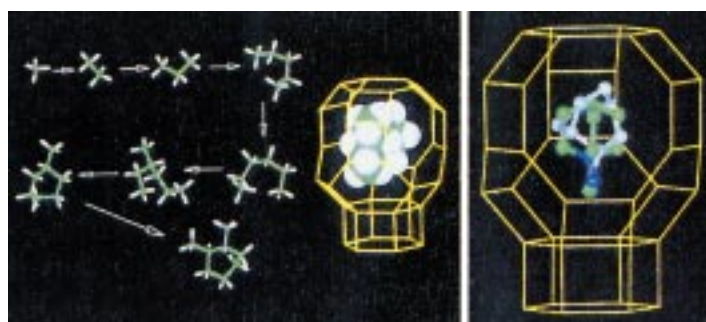


Abbildung 12. Links ist der Wachstumsprozeß bei der Bildung von 1,2-Dimethylcyclohexan in der Levynstruktur (durch ZEBEDDE) gezeigt. Vom Methankeim ausgehend wächst die Alkylkette innerhalb des begrenzten Freiraums der Struktur. Wenn (für die Ringbildungsfunktion) ein Atom mit einem Nachbarn fünfter Ordnung in einem Abstand von maximal 3 Å ausgewählt wird, resultiert Methylcyclohexan, und anschließend folgen weitere Substitutionen an diesem Ring. Die vorausgesagte Position des Templats in der Levyn-Elementarzelle ist rechts gezeigt.

Um die Verlässlichkeit unseres Verfahrens weiter zu testen, versuchten wir, Template für ZSM-5 mit einem dreidimensionalen System sich schneidender Kanäle zu generieren. Wieder erwies sich die Methode als erfolgreich und erzeugte eine Reihe der verschiedenen Template, die diese Struktur bekanntermaßen bilden. Die Simulation der templatgesteuerten Bildung dieser Struktur ermöglichte uns, die Bedeutung der Festlegung der Symmetrie des Templat im Wirt zu ermitteln. Große Template wie Tetrapropylammonium befinden sich tendenziell eher an den Verbindungstellen der Kanäle, und die Festlegung der Erzeugung eines Templat pro Verbindungsstelle führte zur bevorzugten Bildung quartärer Ammoniumionen oder ähnlicher Strukturen (zum Beispiel Tripropylamin). Wurde dagegen die Symmetrie so spezifiziert, daß eine höhere Templatkonzentration begünstigt war, entstanden kleinere, lineare Template (wie *n*-Diamine), die sich in den Kanälen befanden. Weitere Einzelheiten zu diesen Simulationen sind an anderer Stelle zu finden.<sup>[74]</sup>

Kürzlich wurden wir bei der Synthese eines kleinporigen, mikroporösen Materials (DAF-5<sup>[89]</sup>) durch ein mit Hilfe von ZEBEDDE entwickeltes Templat geleitet.<sup>[88]</sup> Unser Ziel war es, ein auf Alumophosphat basierendes Material mit Chabasit(CHA)-Struktur zu synthetisieren, welches aus einer Gelphase auskristallisieren sollte, die ein passendes (struktur-dirigierendes) organisches Kation als Templat enthielt. Wir kamen zu dem Schluß, daß die folgenden Punkte für unsere Strategie entscheidend seien:<sup>[88]</sup> a) Das gewählte Templat bildet das CHA-Gerüst schnell und phasenrein; b) das Templat ist in einer Konzentration von einem Molekül pro Elementarzelle vorhanden und füllt den CHA-Käfig komplett aus; c) die Ladung des Templat ist variabel, so daß die Möglichkeit gegeben ist, die Metallionen (z.B. Co<sup>II</sup>) in unterschiedlich hoher Konzentration im Gerüst einzubauen, was eine gewisse Steuerbarkeit des aus der Gegenwart dieser Bausteine resultierenden katalytischen Verhaltens ermöglicht.

Wir führten eine Anzahl Simulationen durch, bei denen wir C<sub>1</sub>- (Methan) bis C<sub>4</sub>-Keime (*n*-Butan) verwendeten.<sup>[89, 90]</sup> Bicyclohexan war ein weiteres, starrerere Molekül, das von unserem Programm generiert wurde. Unseren Prinzipien des rationalen Designs folgend (im Detail beschrieben in Lit. [89]), befanden wir 4-Piperidinopiperidin als geeigneten Kandidaten für die Erprobung von auf dem Cyclohexanmotiv basierenden Templaten; die kommerzielle Verfügbarkeit des Materials war ebenfalls von Wichtigkeit. Die Generierung von 4-Piperidinopiperidin im Innern der CHA-Struktur<sup>[91]</sup> aus einem Ethankeim ist in Abbildung 13a illustriert, und Abbildung 13b zeigt die energieminierte Geometrie des Moleküls in der silicatischen Chabasit-Elementarzelle.

Bei einer Gelzusammensetzung von 0.2Co:0.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:30H<sub>2</sub>O:2.0C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> wurde eine einzige, blaue, kristalline Phase erhalten, die als DAF-5 bezeichnet wurde. Deren Röntgenpulverdiffraktogramm konnte einfach mit dem automatischen Indizierungsprogramm TREOR<sup>[92]</sup> einer hexagonalen Elementarzelle, sehr ähnlich der des Minerals Chabasit, zugeordnet werden. Während sich hochaufgelöste (mit Synchrotronstrahlung erhaltene) Röntgenpulverdiffraktogramme als sehr nützlich für die Verfeinerung der Atompositionen im AlPO-Gerüst von DAF-5 erwiesen, war es nur mit Hilfe von Mikro-Einkristall-Diffraktometrie (30 × 30 × 30 µm Pro-

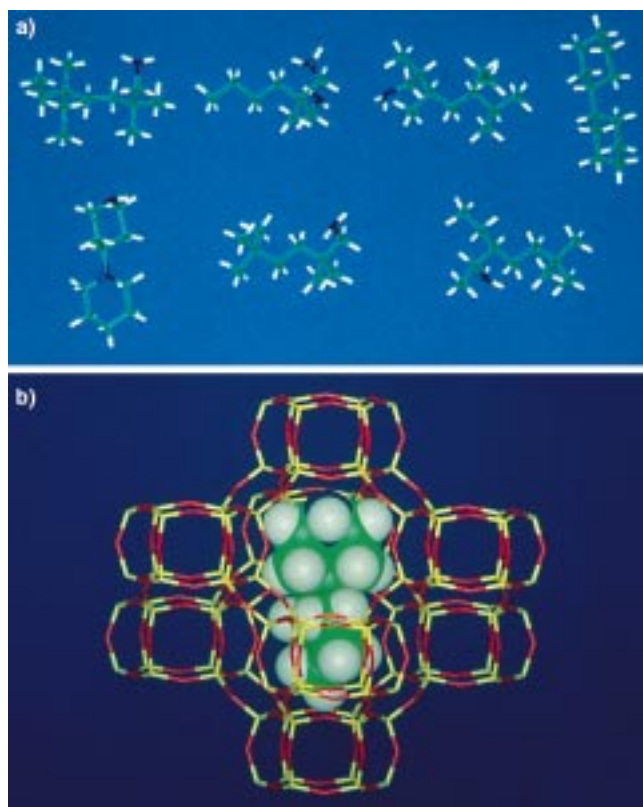


Abbildung 13. a) Generieren des 4-Piperidinopiperidin-Templatmoleküls (ausgehend von einem substituierten Ethan als Keim) durch das ZEBEDDE-Programm, wobei eine neue Chabasit-CoAlPO-Struktur, bekannt als DAF-5, erhalten wurde. b) Energieminimierte Position des 4-Piperidinopiperidin-Moleküls im Chabasit-Käfig (nach D. W. Lewis, G. Sankar, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, J. K. Wyles, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2675).

bengröße) möglich – wiederum unter Verwendung von Synchrotronstrahlung<sup>[93, 94]</sup> –, die Struktur des in den Chabasitkäfigen fehlgeordneten Templat (4-Piperidinopiperidin) zu bestimmen (Abbildung 14). Detaillierteres zur Anwendung der Computer-Modellierung bei der Synthese von mikroporösen katalytischen Materialien findet man an anderer Stelle.<sup>[95]</sup>

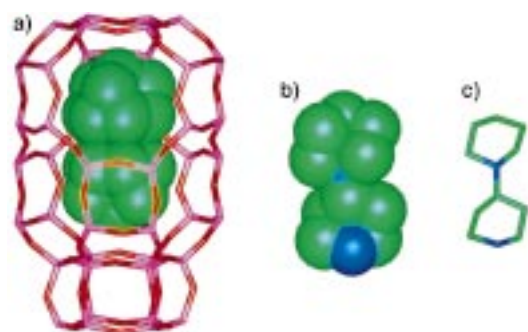


Abbildung 14. a) Durch Einkristall-Diffraktometrie ermittelte Struktur von DAF-5. Es ist nur einer der Käfige mit allen möglichen Konformationen des eingeschlossenen Templatmoleküls 4-Piperidinopiperidin gezeigt (vom Templatmolekül sind alle verfeinerten Atome wiedergegeben). Zusätzlich ist eine der möglichen Konformationen des Templatmoleküls als Kalotten- (b) und Stabmodell (c) gezeigt, wobei die Kohlenstoffatome grün und die Stickstoffatome blau sind.



## 6. Charakterisierung der Architektur maßgeschneiderter Katalysatoren

Der optimale Erfolg beim Design fester Oxidkatalysatoren sowie kovalent gebundener oder heterogenisierter Organometallkatalysatoren setzt die präzise Kenntnis der Zielstruktur oder -architektur voraus. Dies wiederum erfordert die größtmögliche Präzision bei der Bestimmung der Katalysatorstruktur an sich und speziell der Struktur des aktiven Zentrums unter Anwendungsbedingungen. Daraus folgt unausweichlich, daß ein dringender Bedarf an In-situ-Methoden für die Charakterisierung fester Katalysatoren besteht, wenn man beim Design wohldefinierter aktiver Zentren auf den Oberflächen großflächiger (poröser) Festkörper erfolgreich sein will.

Offensichtlich können für eine echte In-situ-Analyse kommerziell bedeutsamer Reaktionen nur „Befragungsmedien“ wie energiereiche Photonen oder Neutronen in Frage kommen, die durch die Wände eines Katalysoreaktors und in die höhlenähnlichen Vertiefungen im Innern mikro- und mesoporöser Katalysatoren dringen können. In Laborstudien mit Modellkatalysatoren können beträchtliche Einblicke auch mit nichtinvasiven Techniken wie IR- und (Laser-)Raman-Spektroskopie erlangt werden, nicht zuletzt, weil solche Techniken, wie die in Abschnitt 6.2 beschriebenen, unter In-situ-Bedingungen angewendet werden können. Dies soll jedoch nicht heißen, daß alle Ex-situ-Methoden nur (bestenfalls) sekundär oder (schlechtestenfalls) wertlos sind. Im Gegenteil, es gibt eine Anzahl von Ex-situ-Methoden, besonders die auf Elektronenstrahlen basierenden, die für die Aufklärung der Struktur von Katalysatoren sehr wertvoll sind. Darum werden wir im folgenden zunächst die Prinzipien und Vorzüge solcher Methoden beleuchten, bevor wir uns auf die In-situ-Methoden konzentrieren werden.

### 6.1. Ex-situ-Methoden

#### 6.1.1. Elektronenmikroskopie

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Elektronenmikroskops ist seine Vielseitigkeit.<sup>[96]</sup> Mit ihm können neue (oder schon bekannte) Phasen durch Beugung oder anhand hochauflösten elektronenmikroskopischen (d. h. Echtraum-) Bilder identifiziert und zugleich Röntgenemissions- oder Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)<sup>[97, 98]</sup> durchgeführt werden. Ebenso können durch seinen Einsatz Informationen bezüglich der Bindungsverhältnisse und Oxidationszustände in räumlicher Auflösung<sup>[99]</sup> erhalten werden.

Die Charakterisierung der Feinstruktur von zeolithischen und verwandten (für Katalysen bedeutsamen) Festkörpern mittels Elektronenmikroskopie wurde in den frühen achtziger Jahren an der University of Cambridge<sup>[100–105]</sup> initiiert und nachfolgend von den Gruppen um Terasaki,<sup>[106, 107]</sup> Treacy,<sup>[108]</sup> Bovin<sup>[109]</sup> und anderen<sup>[110]</sup> erweitert. Belege für die Leistungsfähigkeit der hochauflösenden (Transmissions-)elektronenmikroskopie (HR(T)EM) mikroporöser und mesoporöser Silicat-katalysatoren sind in den Abbildungen 7 und 10 zu finden. Bilder dieser Qualität, wie auch das in Abbildung 15 gezeigte, ermöglichen die Ermittlung präziser Details der

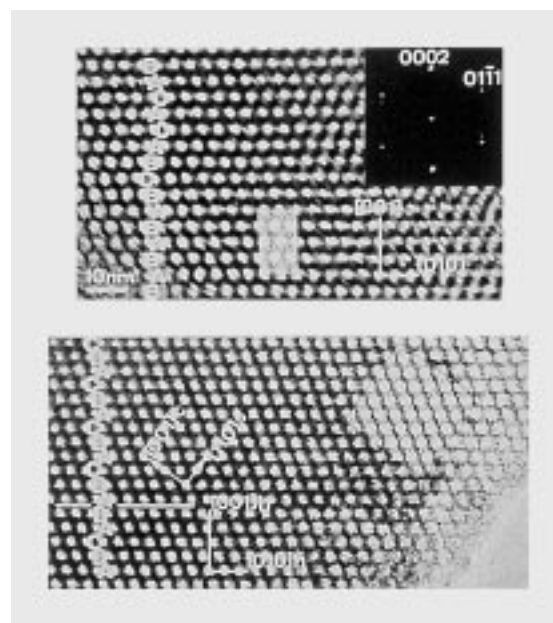


Abbildung 15. Zwei hochauflöste Elektronenmikrographien mit begleitendem Beugungsmuster (oben rechts) und einprojizierten berechneten Bildern des neuen mesoporösen Silicatmaterials STAC-1 (St. Andrews und Cambridge). Wohldefinierte kubische (ABC-Stapelung) und hexagonale (AB) polytype Verwachsungen treten bei solchen Präparaten häufig auf.<sup>[68]</sup>

Oberflächenstruktur kristallographischer (polytyper und anderer) Verwachsungen.<sup>[107, 111]</sup> Neue Strukturtypen und Konnektivitäten bei mesoporösen Varianten (wie SB-2 und STAC-1) wurden von Zhou und seinen Mitarbeitern durch HREM identifiziert.<sup>[68, 112]</sup>

Fortschritte in der Detektortechnik (insbesondere bei CCDs (charge-coupled devices) und Bildplatten) erlauben heute die Aufnahme von HREM-Bildern mit einer weitaus geringeren Elektronendosis als bei Aufnahmen auf Film.<sup>[113, 114]</sup> Das bedeutet, daß die quantitative Verarbeitung der digitalen Daten der Elektronenbeugungsmuster und der HREM-Bilder (in der Art, wie sie von Klug<sup>[115]</sup> und Henderson<sup>[116]</sup> eingeführt wurde) viel einfacher wurde. In der Tat ist die Elektronenkristallographie, welche so überaus erfolgreich bei der Virusforschung eingesetzt wurde,<sup>[115, 117]</sup> dank der Arbeit von Gonzalez-Calbet und Vallet-Regi<sup>[118]</sup> auch ein vorzeigbarer Erfolg bei der Bestimmung der Struktur zeolithischer Festkörper geworden. Abbildung 16 illustriert die Art der erhältlichen Information. Erst kürzlich haben Wagner, Terasaki und Davis<sup>[119]</sup> an der Tohoku Universität, Japan, die Elektronenkristallographie verwendet, um die dreidimensionale Struktur eines großporigen Silicat-Molekularsiebs mit einem eingeschlossenen organischen, strukturdirektierenden Agens zu bestimmen (und zu verfeinern). Leider ist die Strukturbestimmung bei AlPO-Molekularsieben, aufgrund ihrer ausnehmend schnellen Strahlungsschädigung (siehe Lit. [120, 121]) im Verlauf elektronenmikroskopischer Untersuchung, sogar durch Elektronenkristallographie, unterstützt durch das empfindlichste Detektorsystem, bislang nicht möglich. Doch diese Situation wird sich bald ändern. Die Strukturen derjenigen mikroporösen Festkörper, die hinreichend strahlungsstabil sind, wie SSZ-48,<sup>[119]</sup> können durch Anwendung direkter Methoden auf einen dreidimensionalen Elektronenbeugungsdatensatz, aufgenommen von Submikro-



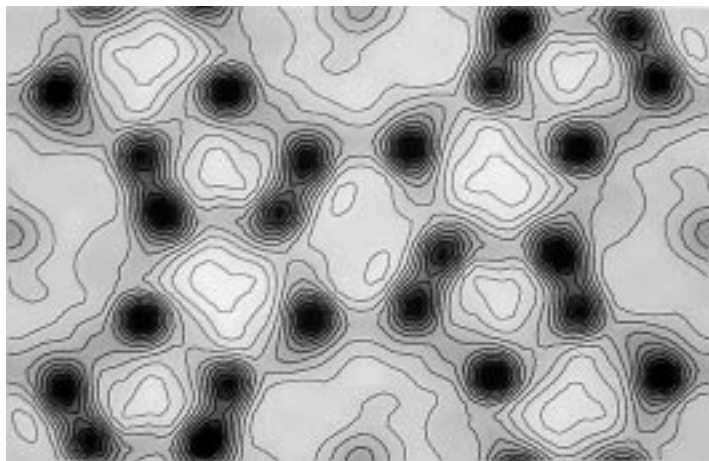


Abbildung 16. Ein typisches Beispiel für die Qualität der Kartierung der Elektronendichte eines zeolithischen Festkörpers durch Anwendung der Elektronenkristallographie.<sup>[118, 119]</sup>

meter-großen Kristallen, welche zu klein für die Einkristall-Röntgenanalytik sind, bestimmt werden.

In neuerer Zeit wurden, hauptsächlich durch die Pionierarbeiten von Strukturbologen wie Baumeister und Mitarbeitern Informationen über die dreidimensionale räumliche Organisation (beispielsweise winziger Metallpartikel, die in einer Trägermatrix verteilt sind) mittels Elektronentomographie erhalten, welche eine generelle Methode zur 3D-Rekonstruktion einer Probe aus einer aufeinanderfolgenden Reihe von Projektionsbildern (für verschiedene Neigungswinkel der Probe) ist. Eine sehr nützliche Eigenschaft der Elektronentomographie ist, daß Einzelobjekte zur Aufklärung struktureller Details in drei Dimensionen in situ untersucht werden können. Die Auflösung wird dabei natürlich von der Zahl der aufgenommenen Bilder bestimmt, welche für eine Probe von 1000 Å Dicke bei einer beabsichtigten räumlichen Auflösung von 15 Å typischerweise um die 200 beträgt.

### 6.1.2. Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) und die Ausnutzung von Rutherford-Streuung für Z-Kontrast-Bildgebung

Bilder im Raster-Transmissionselektronenmikroskop werden durch Rastern eines fokussierten Strahls über die Probe und Detektion von entweder transmittierten Elektronen (Hellfeld(BF)-Bild) oder gestreuten Elektronen (Dunkelfeld(DF)-Bild) erhalten. Das einfache Diagramm in Abbildung 17 zeigt<sup>[110]</sup> die Detektorgeometrie, wie sie im STEM zu finden ist. Konventionelle DF-Bilder werden unter Verwendung eines Ringdetektors um den BF-Detektor aufgenommen. Diese Bilder werden von Elektronen mit relativ kleinen Streuwinkeln erzeugt. Solche Elektronen sind im wesentlichen kohärent, weswegen sowohl BF- als auch DF-Bilder Phasenkontrast (Beugungskontrast) zeigen, was zu Kontrastumkehr bei Änderungen in der Probendicke oder zum Defokussieren führen kann. Elektronen mit großen Streuwinkeln sind im wesentlichen inkohärent, und Bilder, die unter Verwendung eines High-angle-annular-dark-field-(HAADF)-Detektors<sup>[122]</sup> erzeugt werden, zeigen die mit der kohärenten Streuung verbundenen Kontraständerungen

nicht. Weiterhin muß die Streuung von Elektronen zu solch großen Winkeln nahe am Atomkern geschehen, d.h. der Querschnitt der HAADF-Streuung nähert sich dem Rutherford-Querschnitt, welcher stark von der Ordnungszahl  $Z$  abhängt: Er ist proportional zu  $Z^2$ .<sup>[123, 124]</sup> Somit ist ein unter Verwendung eines HAADF-Detektors erzeugtes Bild sehr empfindlich gegenüber Veränderungen in der Probenzusammensetzung und daher ideal geeignet, kleine Nanopartikel mit einigermaßen hohen Ordnungszahlen auf einem Träger mit kleinem  $Z$  abzubilden. Die Stärke des STEM liegt darin, daß BF- und HAADF-Bilder gleichzeitig mit anderen chemisch sensitiven Signalen, wie der Emission von Röntgenstrahlen, aufgenommen werden können, wie im folgenden gezeigt wird.

Abbildung 18 zeigt Bilder von mesoporösem MCM-41, welches katalytisch aktive Dimetallpartikel der Zusammensetzung  $\text{Pd}_6\text{Ru}_6$  enthält (hergestellt<sup>[69, 125]</sup> aus dem gemischten Carbonylmetallat-Cluster  $[\text{Ru}_6\text{Pd}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ ), die im BF- und HAADF-Modus aufgenommen wurden. Die Nanopartikel heben sich dabei sehr deutlich (durch  $Z$ -Kontrast) vom Silicat-Hintergrund (niedriges  $Z$ ) ab. Aus den ebenfalls gezeigten „Element-Kartierungen“, erhalten aus Röntgenemissionsbildern (K-Emission) von Pd und Ru, läßt sich ableiten, daß die Dimetall-Nanopartikel ihre 1:1-Stöchiometrie beibehalten haben.

### 6.1.3. Mikroreaktionszellen in einem Elektronenmikroskop

Unter bestimmten Umständen können Gas-Festkörper-Reaktionen (sowohl katalytische als auch stöchiometrische) direkt im atomaren Maßstab unter Verwendung einer Mikroreaktionszelle (environmental cell, ECELL) beobachtet werden, die mit der Säule eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops verbunden ist. Viele Entwürfe zur Erreichung dieses Ziels sind bereits beschrieben worden, aber nur wenige können sich mit dem System von Gai und Boyes messen.<sup>[126–128]</sup> Die ECELL ist dabei komplett integriert und permanent im EHREM installiert. Eine Vielfalt an Zubehör zur Vereinfachung der simultanen Analyse von Struktur und Zusammensetzung der Reaktorzelle wurde ebenfalls eingebaut. Im EHREM können Struktur und Chemie unbekannter Phasen durch Bildgebung, Elektronenbeugung und chemische Analyse (mit einer Empfindlichkeit von  $\leq 10^{-20}$ g

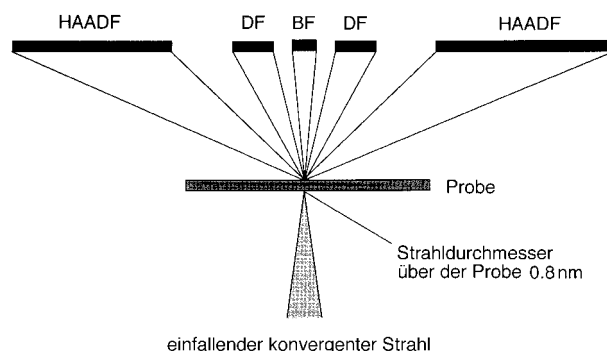


Abbildung 17. Schematisches Diagramm der Detektorgeometrie in einem STEM. Typische Werte für die Detektor-Aufnahmewinkel sind für ein BF-Bild 0–19, ein DF-Bild 10–50 und ein HAADF-Bild 80–200 mrad.<sup>[69]</sup>

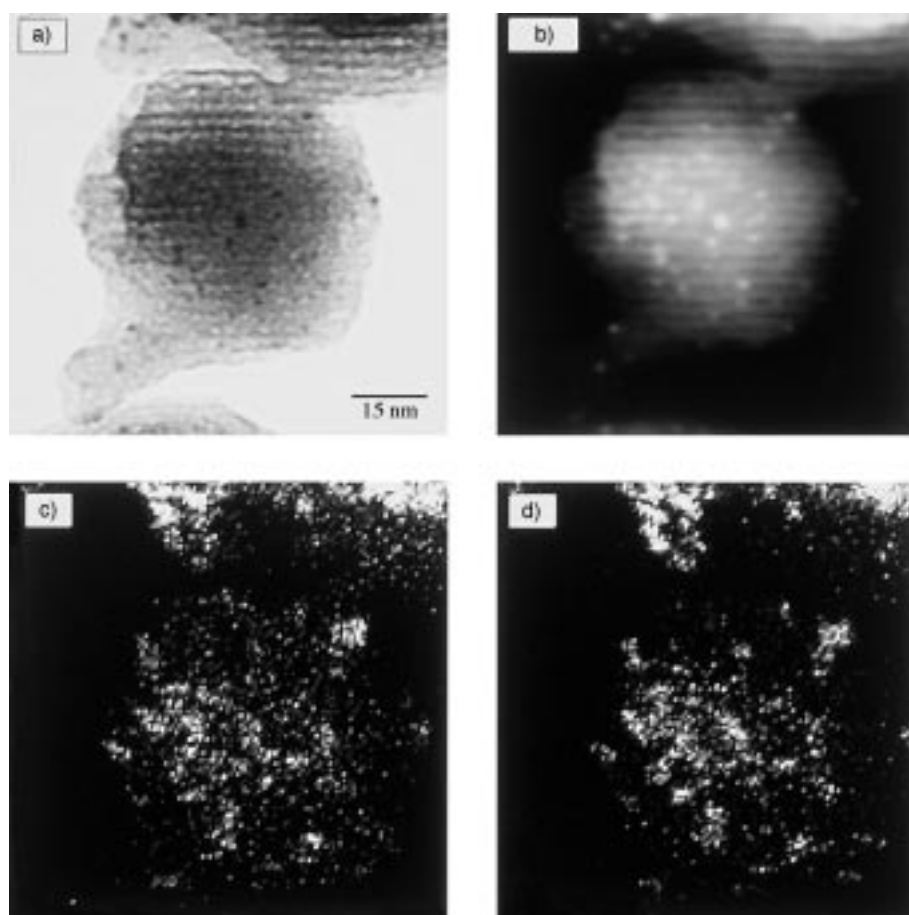


Abbildung 18. BF- (a) und HAADF-Bilder (b) von mesoporösem MCM-41, in welches Pd,Ru<sub>c</sub>-Partikel eingeschlossen sind. Unten sind die Elektronen-stimulierten Röntgenemmissionsaufnahmen, welche die räumliche Verteilung von Pd (c) und Ru (d) zeigen, wiedergegeben.<sup>[69]</sup>

Probenmaterial) aufgeklärt werden, während sich die Probe bei erhöhter Temperatur in einer Gasatmosphäre befindet (wobei immer noch die Eigenschaften eines normalen HREM, welches im Vakuum arbeitet, zur Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung erhalten bleiben). Die als Folge von Elektronenstrahl-Proben-Wechselwirkungen auftretende charakteristische Röntgen-Strahlung (Elektronen-stimulierte Röntgenspektroskopie) liefert Informationen bezüglich der Probenzusammensetzung. Die kurze Wellenlänge von Elektronen (z.B. 0.00251 nm bei 200 keV) ermöglicht atomare Auflösung. Ein konventionellen chemischen Reaktoren ähnliches Gas-Multifunktionssystem ermöglicht die Einleitung von Gasmischungen in den Reaktor, die Kontrolle von Flußgeschwindigkeiten und den Austausch von Gasen sowie den Betrieb unter Vakuum. Eine Heizquelle (Ofen) und ein Temperatur-Kontrollsystem ermöglichen das Erhitzen der Probe. Mit dieser Methode kann man Reaktionsstudien bei erhöhten Gasdrücken und bei Temperaturen zwischen  $-196$  und  $+1000$  °C durchführen. Eine lichtempfindliche Fernsehkamera und ein Videorecordersystem, die an das EHREM angeschlossen sind, erlauben die Aufnahme von dynamischen Abläufen in Echtzeit (zeitaufgelöst). Niedrigdosen-Abbildungstechniken minimieren jegliche Schädigung durch invasive Strahlung, und auch bei Gais Experimenten waren keine zu beobachten. Blindversuche (ohne den

Strahl) wurden ebenfalls durchgeführt, um die In-situ-Daten zu bestätigen (wobei der Strahl nur für wenige Sekunden angeschaltet wird, um den Endzustand des Materials aufzunehmen).

Die Entwicklung der In-situ-Elektronenmikroskopie ermöglicht bislang unerreichte Einblicke in die dynamische Evolution struktureller Veränderungen. Das ECELL-System hat sich als unschätzbar hilfreich bei der Aufklärung der Vanadylpyrophosphat-katalysierten Umsetzung von Butan zu Maleinsäureanhydrid erwiesen. Bislang konnte diese Methode jedoch auf mikro- und mesoporöse Katalysatoren, primär wegen der Strahlungsempfindlichkeit, nicht angewendet werden.

#### 6.1.4. Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie

Schon lange wird allgemein anerkannt,<sup>[129–131]</sup> daß die Magic-angle-spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie und viele andere Varianten der Resonanztechnik in idealer Weise dazu geeignet sind, entscheidende Strukturdetails der aktiven Zentren in rein silicatischen Festkörpern, Alumosilicaten und Alumophosphaten zu ermitteln. Die günstigen Werte der

relativen Isotopenhäufigkeiten und gyromagnetischen Verhältnisse von  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{17}\text{O}$  machen die NMR-Spektroskopie zur idealen Technik für die Bestimmung der Architektur eines weiten Bereichs poröser Katalysatoren, und die entsprechenden Eigenschaften von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$  bieten hervorragende Möglichkeiten zur Analyse von gebundenen und an der Katalyse beteiligten organischen Gastspezies, welche an der inneren Oberfläche der porösen Katalysatoren umgesetzt werden. Die Mehrquanten-Festkörper-NMR-Spektroskopie ist ein besonders leistungsstarkes Werkzeug zur Lokalisierung von Kationenplätzen in festen Katalysatoren.

Wenn ein neuer mikroporöser Festkörper synthetisiert wird, ist das beste Verfahren zur Ermittlung seiner Struktur (nachdem die strukturelle Einheitlichkeit durch Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen wurde) die Aufnahme des MAS-NMR-Spektrums seiner reinen Siliciumform. Es wurde schon früh gezeigt,<sup>[132]</sup> daß die Zahl der eindeutig auszumachenden  $^{29}\text{Si}$ -Peaks im Spektrum exakt mit der Zahl der individuellen kristallographischen Positionen übereinstimmt, die Silicium in der Struktur einnimmt. Darüber hinaus liefert die genaue Größe der  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung (über eine Gleichung die von Thomas et al. aufgestellt wurde<sup>[133]</sup>) den Wert des T-O-T-Winkels, wobei T eine tetraedrische Position ist, welche durch ein Siliciumatom besetzt und über

Sauerstoff mit einer anderen verbunden ist. Dieser Ansatz wurde von der Gruppe um den Spanier Camlor<sup>[134]</sup> erfolgreich genutzt, um die Strukturen mehrerer neuer mikroporöser Silicate einer als ITQ bezeichneten Familie aufzuklären.

Lippmaa, ein Pionier<sup>[135]</sup> auf dem Gebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie, und Mitarbeiter haben vor wenigen Jahren für eine Reihe von sauren Zeolithen (H-Y, H-Mordenit und H-ZSM-5) gezeigt,<sup>[136]</sup> wie aus der Veränderung von Spinseitenbanden in Intensität und Form (für den  $^1\text{H}$ -Kern) als Funktion der Temperatur (Abbildung 19) viel über die

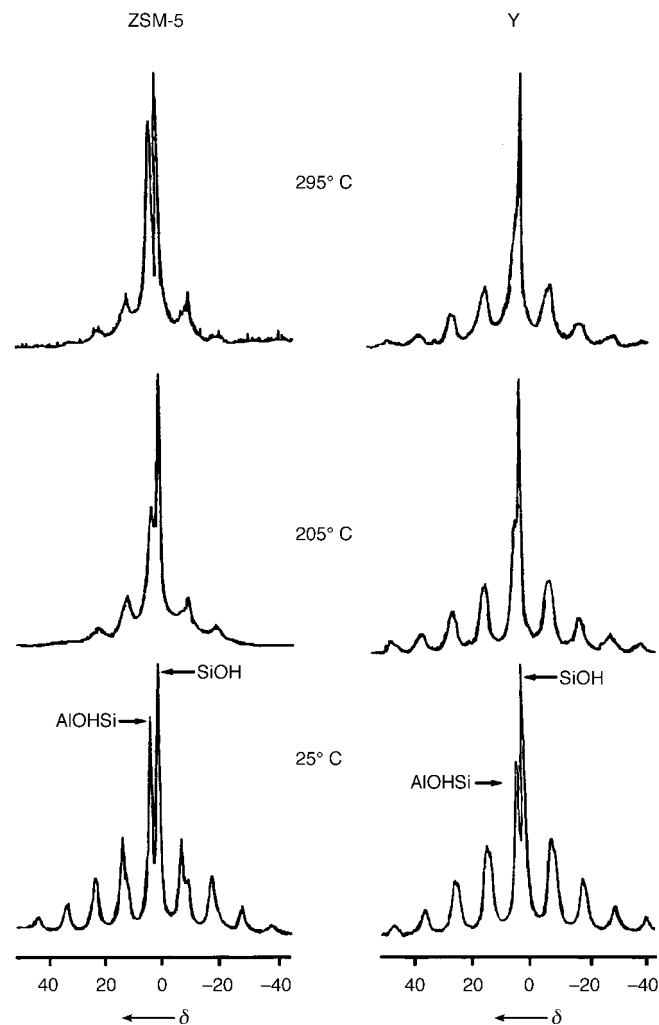


Abbildung 19. Einblicke in die Säurestärken der zeolithischen Katalysatoren ZSM-5 (links) und Y (rechts) können aus den Veränderungen in Spinseitenbanden-Intensitäten und -Formen (beim  $^1\text{H}$ -Kern) als Funktion der Temperatur erhalten werden.<sup>[137]</sup>

Säurestärken dieser wichtigen mikroporösen Katalysatoren abgeleitet werden kann. Das Verhalten von Protonen, die an  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen verbrückende Oberflächensauerstoffatome gebunden sind, unterscheidet sich deutlich von dem der Protonen an  $\text{Si}^{4+}$ -gebundenen Oberflächensauerstoffatomen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen überwiegen im Zeolith-Y-Fall, wodurch die unterschiedlichen Profiländerungen der Spinseitenbanden, welche den verbrückenden (sauren) Hydroxygruppen zuzuordnen sind, in Abhängigkeit von der Temperatur verursacht werden.

Obwohl die Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht gerade ideal als In-situ-Technik für in kommerziellem Maßstab eingesetzte Katalysatoren (die bei extremen Drücken und Temperaturen operieren) geeignet ist, sind besonders von Haw und Mitarbeitern<sup>[138]</sup> mehrere erfolgreiche Versuche gemacht worden, die Acidität (und das Ausmaß an angeblicher Superacidität) von zeolithischen Katalysatoren quantitativ zu bestimmen.

## 6.2. In-situ-Methoden

Soweit es die quantitative Bestimmung von Bindungslängen und -winkeln betrifft, gibt es nur drei wirklich gangbare Wege, die Struktur eines unter den extremsten kommerziellen Bedingungen – Drücke bis 100 bar, Temperaturen nahe  $700^\circ\text{C}$  – operierenden Feststoffkatalysators zu ermitteln, und sie nutzen entweder Neutronen- oder Röntgen-Strahlen als primäre Analysenstrahlung (siehe Abbildung 3).<sup>[\*\*]</sup>

Die fundamentalen Aspekte der Physik der Neutronenstreuung machen es recht einfach, einen Neutronenstrahl zu verwenden, da er einerseits die Behälterwandungen oder Reaktionszellen durchdringen kann und andererseits trotzdem empfindlich gegenüber sehr leichten Atomen ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$  etc.) am Ort der katalytischen Reaktion ist. Energiereiche Röntgen-Strahlung (mit hoher Flußdichte), wie die aus einer Synchrotron-Strahlungsquelle, ist ebenfalls in der Lage, zum Feststoffkatalysator innerhalb einer Hochdruck/Hochtemperaturzelle vorzudringen, auch wenn das Behältnis robuste Wandungen hat. Jedoch müssen bei Röntgen-Strahlen, anders als bei Neutronenstrahlen, die Wandungen eines metallischen Behälters ziemlich dünn sein, um eine störende Abschwächung der Intensität des Primärstrahls zu vermeiden.

### 6.2.1. Neutronenstreuung

Die Verfügbarkeit starker Neutronenquellen (mögen es Kernreaktoren oder Protonenzertrümmerungsquellen sein) macht es möglich, sowohl spektroskopische (inelastische) als auch Diffraktionsmessungen (elastisch) an Katalysatoren, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind, mit hoher Präzision durchzuführen. Bislang sind jedoch sehr wenige echte In-situ-Messungen an operierenden Katalysatoren durchgeführt worden. (Bei einer von diesen wurde inelastische Neutronenstreuung verwendet,<sup>[139]</sup> um zu bestimmen, in welcher Form Wasserstoff an einen großflächigen  $\text{MoS}_2$ -Entschwefelungskatalysator gebunden ist.) Aber Neutronenbeugungsstudien

[\*\*] Es existiert eine Anzahl anderer nützlicher Techniken, darunter erwähnenswert IR- und Raman-Spektroskopie, Mößbauer- und Positronenemissions-Spektroskopie, Ellipsometrie, Kernreaktionen, Temporal-Produktanalyse und Lumineszenzlebensdauern, die wertvolle Informationen über Katalysatoren liefern, die nahe an industriell relevanten Bedingungen operieren, aber mit keiner läßt sich die atomare Architektur von aktiven Zentren bestimmen. Für eine umfassendere Diskussion vieler dieser Techniken siehe Lit. [23], S. 232–241, und die Sonderausgabe über In-situ-Charakterisierung von *Top. Catal.* **1999**, 8. Dabei sei besonders auf den Beitrag von H. Knözinger und G. Mestl über Raman-basierte Methoden verwiesen (S. 45).

an zeolithischen Festkörpern bei niedrigen Temperaturen und bei Raumtemperatur haben den Weg für wichtige andere künftige Möglichkeiten bereitet.

Vorausgesetzt, ein Katalysator ist monophasig und wohl geordnet, so kann seine atomare Struktur auch dann durch Neutronendiffraktion bestimmt werden, wenn er als mikrokristallines Pulver vorliegt. Diese Situation ist bei vielen Katalysatoren, besonders zeolithischen, gegeben, und bei der detaillierten Aufklärung von Gerüststrukturen und von Positionen austauschbarer Kationen sowie innerhalb intra-zeolithischer Hohlräume sorbierter katalytischer Modellreaktanten wurden inzwischen beträchtliche Fortschritte gemacht. Die Methode, die für diesen Zweck verwendet wird, ist das Rietveld-Neutronenpulverprofil-Verfahren. Es wurde zum Zwecke der Analyse komplexer Beugungsmuster durch Kurvenanpassung – anstatt über einzelne Reflexe – eingeführt, wobei mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Profilen minimiert wird. Um dies mit Neutronendiffraktionsmustern durchzuführen, kann normalerweise eine Gauß-Verteilung der Reflexe angenommen werden und daß die berechnete Intensität an jedem Punkt des Profils durch Aufsummieren der Beiträge der an diesem Punkt überlappenden Gauß-Funktionen erhalten werden kann. Außer den bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate üblichen Parametern (Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der individuellen Atome) sind zusätzliche Parameter erforderlich: die Gitterparameter, welche die Positionen der Reflexe bestimmen, ein Korrekturfaktor, um den Nullpunkt des Detektors festzulegen, und drei Parameter, die die Variation der Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung mit dem Beugungswinkel beschreiben. Rietveld-Verfeinerungen wurden bei der Untersuchung uniformer heterogener Katalysatoren mit großem Erfolg eingesetzt. Abbildung 20 illustriert die Art an Information, die durch eine Rietveld-Analyse erhalten werden kann.<sup>[140]</sup> Keine geringere Leistung als die genaue Bestimmung der Struktur des aktiven Zentrums in  $\text{La}^{3+}$ -ionenausgetauschtem Zeolith Y (ein wichtiger Crack-Katalysator) ist hier dokumentiert. Es ist der direkte Beweis dafür (bisher wurde nur gefolgert), daß  $\text{La}^{3+}$ -Ionen in Zeolith Y ihre Hydrathüllen so stark polarisieren, daß  $(\text{LaOH})^{2+}$ -Ionen zusammen mit „freien“, nur lose an Gerüstsaurostoffatome gebundenen Protonen gebildet werden.<sup>[141, 142]</sup>

In einem Gemeinschaftsprojekt mit W. I. F. David und seinen Mitarbeitern im Rutherford-Appleton-Laboratorium haben Dr. John Turner, Richard Catlow und Mitglieder meiner Gruppe an der Royal Institution signifikante Fortschritte beim Erreichen des Ziels gemacht, den Verlauf der Cyclotrimerisierung<sup>[26]</sup> von Acetylen an einer  $\text{Ni}^{2+}$ -ionenausgetauschten Zeolith-Y-Katalysatoroberfläche zu verfolgen.

### 6.2.2. Partielle Radialverteilungsfunktionen und die Isotopen-Substitutionsmethode

Man setze ein Atom, bezeichnet als  $\alpha$ , an den Koordinatenursprung und frage nun, wie groß im Mittel die Zahl an Atomen des Typs  $\beta$  ist, die eine Kugelschale des Radius  $r$  und der Dicke  $dr$  zu einem bestimmten Zeitpunkt besetzen. Diese Zahl ist gegeben durch Gleichung (1). Dabei ist  $\rho_\beta = N_\beta/V$  und

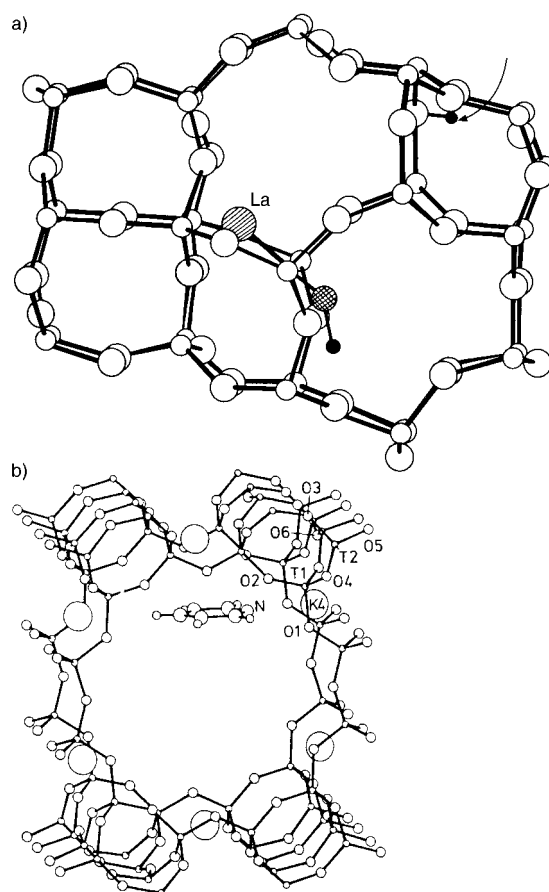


Abbildung 20. a) Dieses Bild des katalytisch aktiven Zentrums von  $\text{La}^{3+}$ -ionenausgetauschtem Zeolith Y mit atomarer Auflösung wurde durch eine Rietveld-Profilanalyse des Neutronenpulverdiffraktogramms erhalten. Der Pfeil kennzeichnet ein abgespalbares Proton.<sup>[141]</sup> b) Die Pyridinposition im Katalysator Kalium-ausgetauschter Zeolith L, bestimmt durch Neutronenbeugung. Das Pyridin-Stickstoffatom bildet einen Lewis-Säure-Base-Komplex mit Kalium, während der aromatische Ring eine Nahbereichs-Wechselwirkung mit dem Alumosilicat-Gerüst eingeht.<sup>[142]</sup>

$N_\beta$  die Anzahl der  $\beta$ -Spezies in einer Probe mit dem Volumen  $V$ . Es folgt aus der Definition von  $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , der partiellen Radialverteilungsfunktion in Gleichung (1), daß der Wert des Integrals (2) die sogenannte laufende Koordinationszahl ist, d. h. die durchschnittliche Anzahl an  $\beta$ -Atomen innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $r_s$  um das gewählte Atom  $\alpha$ .

$$dn_\alpha^\beta = 4\pi\rho_\beta g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (1)$$

$$4\pi\rho_\beta \int_0^{r_s} g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (2)$$

Wenn Neutronen auf einen Festkörper treffen, der mehrere Kernspezies enthält, so ist die Intensität der gestreuten Neutronen,  $I(\mathbf{k})$ , gegeben durch Gleichung (3) mit  $c_\alpha = N_\alpha/N$ .  $\mathbf{r}_i(\alpha)$  steht für die Position des  $i$ -ten Kerns vom Typ  $\alpha$ , der durch eine Neutronenstreuungslänge  $b_\alpha$  charakterisiert ist, und  $\mathbf{k}$  ist der Streuvektor, dessen Modulus  $k$  für elastische Streuung (d. h.  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$ ) durch Gleichung (4) gegeben ist,

$$I(\mathbf{k}) = \sum_\alpha \sum_\beta b_\alpha b_\beta \left( \sum_{i(\alpha)} \sum_{j(\beta)} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i(\alpha) - \mathbf{r}_j(\beta))} \right) \\ = N \left[ \sum_\alpha c_\alpha b_\alpha^2 + \sum_\beta c_\beta b_\beta \sum_\alpha c_\alpha b_\alpha [S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - 1] \right] \quad (3)$$

$$k = 4\pi \sin\theta/\lambda_0 \quad (4)$$



wobei  $\theta$  der halbe Streuwinkel und  $\lambda_0$  die Wellenlänge der auftreffenden Neutronen ist. Die Spitzklammern zeigen an, daß ein Ensemble-Durchschnitt gebildet wurde, und bei  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  handelt es sich um die partiellen Strukturfaktoren. Jedes  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  kann invertiert werden, um durch eine Fourier-Transformation  $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  zu erhalten [Gl. (5)].

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 N r} \int dk (S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - 1) k \sin kr \quad (5)$$

Mit dieser Hintergrundtheorie ausgestattet wenden wir uns nun den phantastischen Vorteilen zu, die der Ersatz von

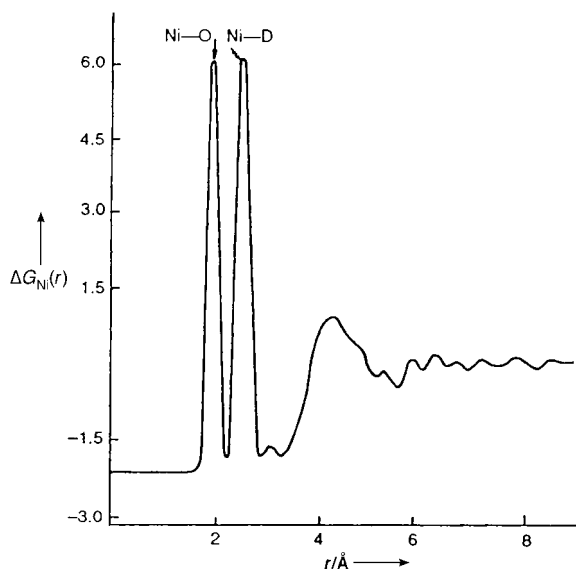


Abbildung 21. Differenzfunktion erster Ordnung  $\Delta G_{\text{Ni}}(r)$  (in  $10^{-2}$  barnsstr $^{-1}$ ) aus der Untersuchung der Hydratisierung von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen durch Enderby<sup>[143]</sup> mit Hilfe von Neutronenstreuung an einer 1.46molalen Lösung von  $^{62}\text{NiCl}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (siehe Text).

natürlichen Nickelatomen ( $^{nat}\text{Ni}$ ) durch das Isotop  $^{62}\text{Ni}$  hat. Die Neutronenstreuungen dieser beiden Spezies unterscheiden sich enorm; die Änderung in der Streulänge,  $\Delta b$ , beim Wechsel von  $^{nat}\text{Ni}$  zu  $^{62}\text{Ni}$  ist mit 18.9 fm sogar größer als die beim Wechsel von  $^1\text{H}$  zu  $^2\text{H}$  (10.4 fm).<sup>[143]</sup> Enderby hat gezeigt (Abbildung 21), daß auf diesem Weg ein tiefer Einblick in die Hydratisierung von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) möglich ist (siehe auch Abbildung 22 und Tabelle 2).<sup>[143]</sup> Die Geometrie des  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ -Komplexes konnte exakt bestimmt werden. Recht ähnlich vorgehend erreichten Turner et al.<sup>[144]</sup> erste Erfolge bei ihrem Versuch, den Verlauf der Cyclotrimerisierung in atomarem Detail durch Ermitteln der richtigen

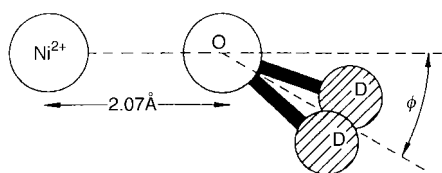


Abbildung 22. Aus Neutronenstreudaten lassen sich auch der hier definierte Momentanwinkel  $\phi$  und die Hydratisierungszahlen als Funktion der Konzentration ermitteln (siehe Tabelle 2).<sup>[143]</sup>

Tabelle 2. Illustrative Werte der Hydratisierungszahlen  $n_{\text{Ni}}$  von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in  $\text{D}_2\text{O}$  (nach Enderby<sup>[143]</sup>).

Elektrolyt	Molalität	$n_{\text{Ni}}$
$\text{NiCl}_2$	4.41	5.82
	3.05	5.82
	0.50	5.92
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	3.80	5.82

partiellen Strukturfaktoren um die ionischen aktiven Zentren in  $\text{NiNaY}$ -Katalysatoren zu verfolgen. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse für die Bindungslängen des aus  $\text{C}_2\text{D}_2$  und dem aktiven Zentrum gebildeten Komplexes, der ersten Stufe im katalytischen Prozeß. Mit einer speziellen Zelle, die bereits gebaut wurde und für die Anwendung bei Drücken von  $10^{-6}$  mbar bis 12 bar und bei Temperaturen vom Kälteextrem bis 700 (mit Goldversiegelung) oder 1000 °C (mit Platinversiegelung) getestet ist,<sup>[145]</sup> kann in Zukunft viel von dieser leistungsstarken In-situ-Technik erwartet werden.

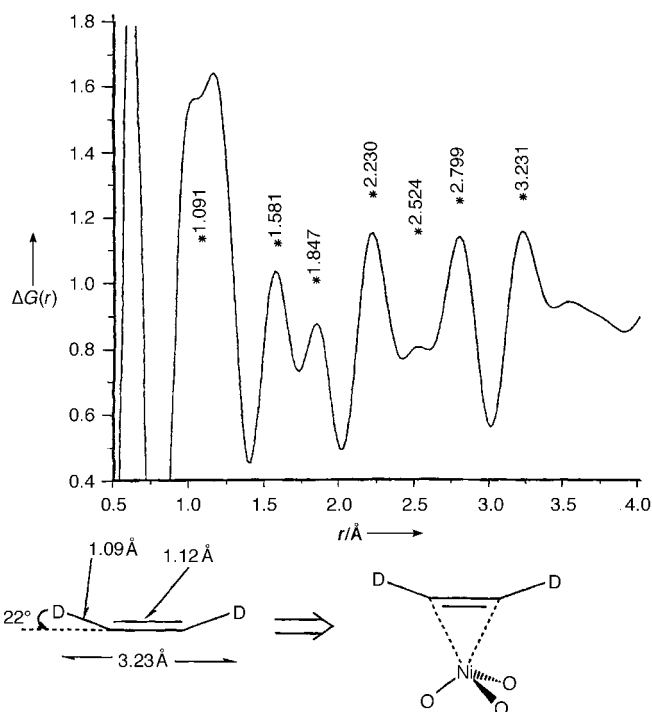


Abbildung 23.  $\Delta G(r)$  aufgetragen gegen den Abstand  $r$  für das System  $\text{Na}^{62}\text{NiY} + \text{C}_2\text{D}_2$ . Unten links ist die Verzerrung des an das aktive Zentrum gebundenen Acetylenmoleküls veranschaulicht. Unten rechts ist das klassische Dewar-Chatt-Duncanson-Bild von gebundenem Acetylen gezeigt.

### 6.2.3. Kombinierte Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktometrie

Es existieren heute zahlreiche Techniken, die für In-situ-Studien von Feststoffkatalysatoren einsetzbar sind. Sie sind ausführlich in einer neueren Monographie<sup>[23]</sup> diskutiert und in einem Übersichtsartikel<sup>[146]</sup> auf den neuesten Stand gebracht worden. Wir werden uns hier auf diejenigen In-situ-Techniken konzentrieren, die Synchrotron-Strahlung verwenden. Eine besonders leistungsfähige Kombination von Techniken für die

Untersuchung mikro- und mesoporöser Katalysatoren ist die der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XRA) mit der Röntgendiffraktometrie (XRD).<sup>[147–150]</sup> Bei der ersten werden Informationen bezüglich der unmittelbaren atomaren Umgebung des absorbierenden Atoms (welches am oder nahe am aktiven Zentrum ausgewählt wird) aus der Vorkanten- (pre-edge), kantennahen (near-edge) und kantenfernen (extended-edge) Feinstruktur (abgekürzt als PEXRA, XANES bzw. EXAFS) abgeleitet. Von der zweiten (XRD) werden Informationen über die generelle strukturelle Integrität und andere Aspekte der Fernordnung in der untersuchten Phase erhalten. Wir erhalten deshalb sowohl Einblicke in die Architektur des aktiven Zentrums als auch das gemittelte Bild des Festkörpers, in welchem sich das aktive Zentrum befindet.

Abbildung 24 zeigt den Aufbau der XRA/XRD-Kombination für In-situ-Studien an heterogenkatalytischen Fest-flüssig- und Fest-gasförmig-Systemen.<sup>[25, 151]</sup> Die analytische GC/MS-Einheit sorgt dafür, daß die Messungen der Katalysator-

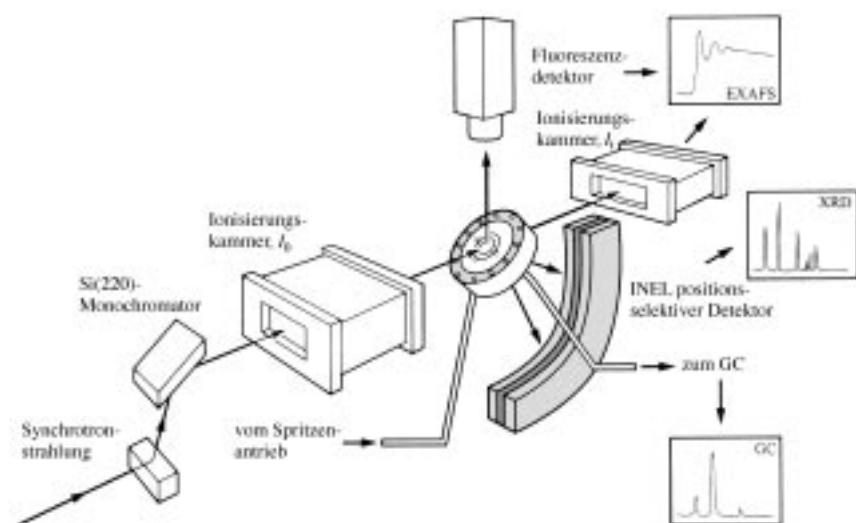


Abbildung 24. Versuchsaufbau für die parallele In-situ-Aufnahme von XRA-Spektren und Röntgenbeugungsmustern von Feststoffkatalysatoren in Kontakt mit flüssigen oder gasförmigen Reaktanten. Der Fluoreszenzdetektor ermöglicht die Analyse der Absorptionskanten von Elementen, die im ppm-Maßstab im Katalysator vorhanden sind (siehe auch Lit. [146, 151]).

leistung streng parallel mit denen des Zustands des aktiven Zentrums durchgeführt werden.

#### 6.2.4. In-situ-Studien der Kristallisation von mikroporösen Katalysatoren mittels Röntgenstrahlung

Unter Verwendung des in Abbildung 25 dargestellten Versuchsaufbaus können kombinierte XRA-XRD-Messungen zeitaufgelöst durchgeführt werden, um beispielsweise das Wachstum gerüstsubstituierter mikroporöser AlPO-Katalysatoren wie CoAlPO-5 und CoAlPO-18 zu verfolgen. Mit einem Kapillar-Reaktionsgefäß, platziert in einem passend ausgelegten Ofen, können sowohl Röntgenbeugungsmuster wie auch sehr detaillierte Röntgenabsorptionsspektren erhalten werden (siehe Abbildung 7 in Lit. [149]). Die Vorkanten-Röntgenabsorptionsspektren und auch XANES- und EXAFS-Informationen (in Verbindung mit den XRD-Ergeb-

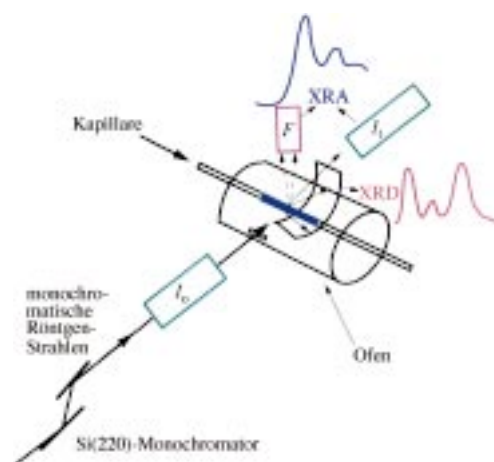


Abbildung 25. Schematische Darstellung des von Sankar et al.<sup>[149]</sup> verwendeten Versuchsaufbaus für kombinierte XRA-XRD-Messungen zur In-situ-Verfolgung der Kristallisation von Molekularsieb-Katalysatoren aus Flüssigkeiten und Gelen.

nissen) zeigen zweifelsfrei,<sup>[149]</sup> daß vor Beginn der Kristallisation oktaedrisch koordinierte  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen im (templathaltigen) Vorläufergel in tetraedrisch koordinierte übergehen. Mit dieser Technik kann man also das Auftreten und Verschwinden von Zwischenphasen im Verlauf des Wachstums der schließlich vorherrschenden Phase aufzeichnen.

Energiedispersive Röntgenbeugungstechniken (ED-XRD, Tabelle 3) können einfach für die Untersuchung der Entwicklung kristalliner Phasen während der Synthese von mikroporösem Material genutzt werden. Ein nützliches Arrangement, welches sich dreier Detektoren bedient, die sich bei verschiedenen Werten von  $\theta$  befinden, um so einen weiten Bereich an Netzebenenabständen ( $d$ -spacings) abzudecken, ist in Abbildung 26a dargestellt. In den zeitaufgelösten Diffraktogrammen

Tabelle 3. Die grundlegenden Prinzipien der energiedispersiven Röntgendiffraktometrie (siehe Abbildung 26<sup>[149]</sup>).

$$\lambda = hc/E$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$E/n = hc/(2d \sin \theta)$$

- Der Detektorwinkel  $2\theta$  wird üblicherweise auf  $1.5^\circ$  festgelegt; kalibriert wird mit einer radioaktiven Quelle und Silicium-Standard; die Wellenlänge wird variiert, während bei konventionellem XRD die Wellenlänge konstant ist und  $2\theta$  variiert wird.
- Weiße Strahlung gestattet das gleichzeitige Messen über einen weiten Bereich an Energien (oder Netzebenenabständen  $d$ ); der Meßbereich ist abhängig vom Detektorwinkel.
- Wegen der hohen Intensität der Röntgen-Strahlung kann der Strahl die hydrothermale In-situ-Edelstahl-Mikroreaktionszelle, die PTFE-Auskleidung und die Probe durchdringen.
- Eine zeitaufgelöste Technik mit typischerweise 1–2 min pro Scan wird angewendet.
- Die geringe Auflösung und Intensitätsschwankungen tragen dazu bei, daß ED-XRD-Daten für Rietveld-Analysen ungeeignet sind, da Strukturfaktoren derzeit nicht erhältlich sind.

in Abbildung 26b erkennt man deutlich den plötzlichen Übergang (bei ca. 100 min) von einem amorphen Vorläufergel zu einem kristallinen Zeolith.

Normalisierte sigmoidale Auftragungen für die Entwicklung von kristallinem Zeolith A (Abbildung 27) gehorchen bei einer Reihe von Temperaturen der Avrami-Erofeev-Kinetik, wobei  $\alpha$  (der Anteil an kristallinem Produkt) gegeben ist durch Gleichung (6), die wiederum Gleichung (7) ergibt. Eine Auftragung von  $-\ln(1-\alpha)^{1/n}$  gegen  $(t-t_0)$ ,

$$\alpha = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (6)$$

$$-\ln(1-\alpha)^{1/n} = kt \quad (7)$$

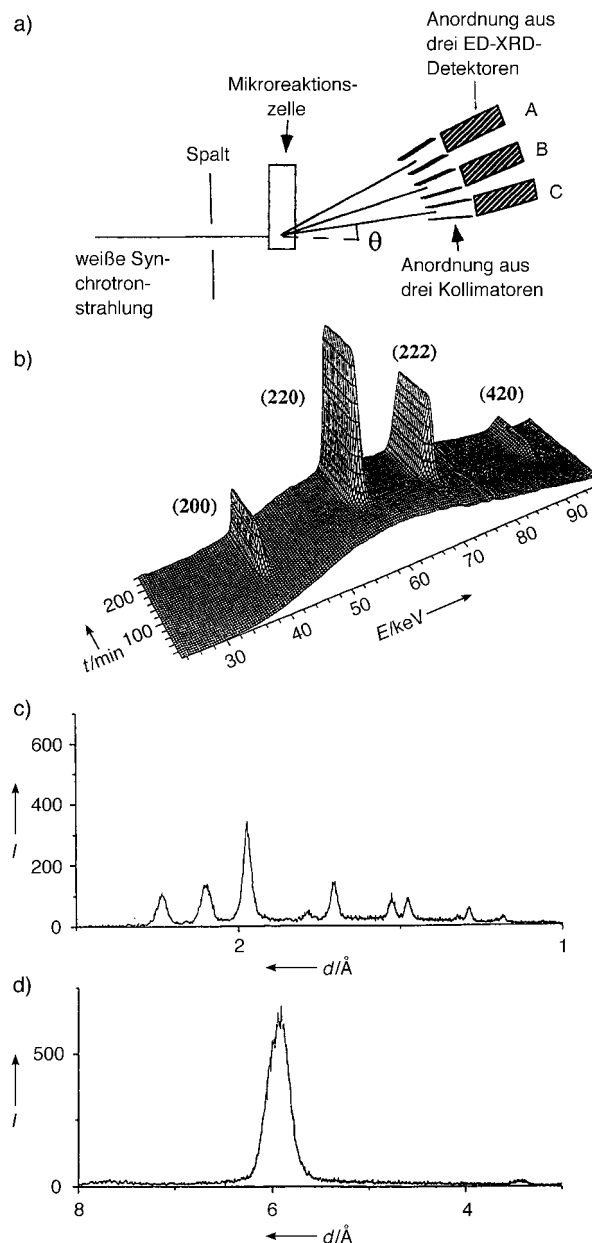


Abbildung 26. a) Versuchsaufbau für In-situ-ED-XRD-Messungen der Kinetik der Kristallisation mikroporöser Materialien. Drei Detektoren, jeder bei einem festen Wert für  $\theta$ , stellen sicher, daß ein großer Bereich an Netzebenenabständen untersucht wird (c und d). b) Typische 3D-Wiedergabe der zeitaufgelösten ED-XRD-Verfolgung der Synthese von Zeolith A bei 367 K.<sup>[149]</sup>

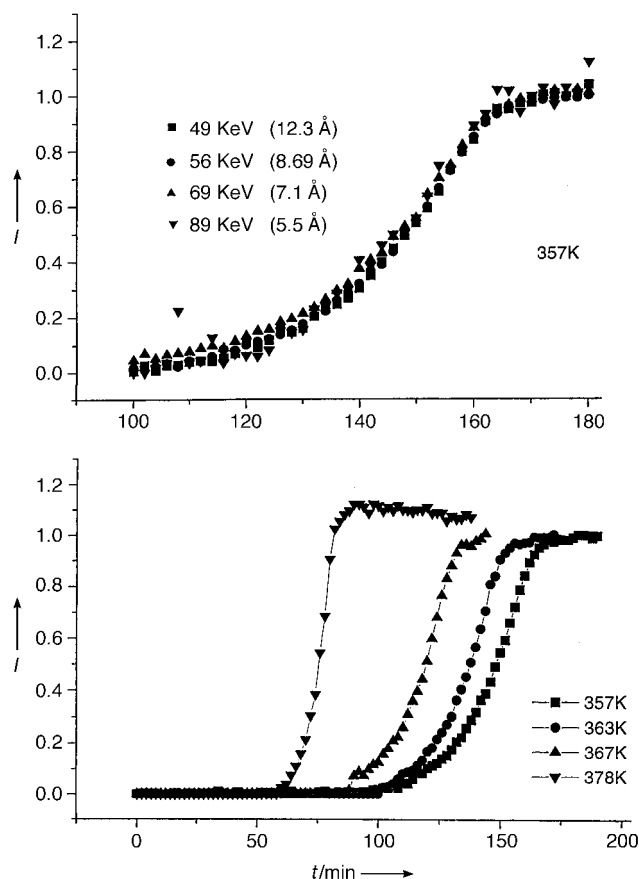


Abbildung 27. Oben: Normalisierte (bezüglich der Intensität des letzten Datenpunkts) sigmoidale Kurven für Zeolithe, synthetisiert bei 357 K. Vier starke Reflexe (bei 12,3, 8,69, 7,1 und 5,5 Å) bei vier Temperaturen (unten) wurden ausgewählt, um die Geschwindigkeiten zu vergleichen, mit denen die kristalline Phase gebildet wird. Da die vier Kurven zusammenfallen, folgern wir, daß das Kristallwachstum einheitlich ist.<sup>[149]</sup> Im unteren Graph ist außerdem zu erkennen, daß die Induktionsperiode ( $t_0$ ) temperaturabhängig ist.

wobei  $t$  die Zeit ist, zu der die Daten nach dem Start des Meßverfahrens aufgenommen wurden, und  $t_0$  die Induktionsperiode (siehe Abbildung 27), d.h. die Zeit, bei der die Reflexe zu erscheinen beginnen, ist mit  $n = 4$  in der Tat linear. Die Steigung der linearen Auftragung ergibt die Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die für mehrere Temperaturen bestimmt wurde. Der resultierende Arrhenius-Graph ergab eine Aktivierungsenergie von ca.  $(58 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ , ein Wert, der gut mit den  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  übereinstimmt, die für Kondensationsreaktionen unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen in Silicatsystemen berechnet wurden.

## 7. Ausgewählte Fallbeispiele

Nun haben wir alle Informationen, die wir brauchen, um die atomare Architektur poröser Katalysatoren zu beschreiben, die von meinen Kollegen und mir für die folgenden Reaktionstypen entwickelt wurden:

- selektive Oxidation linearer Alkane durch molekularen Sauerstoff

- selektive Oxidation von Cyclohexan (zu Cyclohexanol und Cyclohexanon) unter Verwendung von molekularem Sauerstoff oder Opferoxidantien
  - Baeyer-Villiger-Umwandlung von Ketonen in Lactone
  - Epoxidierung von Alkenen unter Verwendung von Alkylhydroperoxiden oder molekularem Sauerstoff
  - Überführung von Methanol in leichte Olefine (vorzugsweise Ethen und Propen)
  - Hydrierung von Alkenen
  - regioselektive und enantioselektive allylische Aminierung
- Alle Katalysatoren, die wir für diese Reaktionen entworfen haben, sind entweder mikroporös oder mesoporös. Darüber hinaus wurde die Natur des aktiven Zentrums für jede Katalysatorkategorie eindeutig durch die in Abschnitt 6 beschriebenen Techniken ermittelt.

### 7.1. Molekularsieb-Katalysatoren für die selektive Oxidation linearer Alkane mit molekularem Sauerstoff<sup>[152–154]</sup>

Endständig oxidierte Kohlenwasserstoffe sind von beträchtlichem Interesse als potentielle Ausgangstoffe für die chemische und pharmazeutische Industrie, doch die selektive Oxidation lediglich der endständigen Methylgruppen in Alkanen ist immer noch keine einfache Aufgabe. Sie gelingt mit hoher Effizienz und Selektivität einigen Enzymen, jedoch bieten anorganische Katalysatoren, auch wenn sie unter milden Bedingungen bezüglich der Gesamtleistung unterlegen sind, unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten deutliche Vorteile.<sup>[154]</sup> Die kontrollierte partielle Oxidation ist leichter mit „Opferoxidantien“ wie Wasserstoffperoxid,<sup>[155]</sup> Alkylhydroperoxiden oder Iodosylbenzol<sup>[156]</sup> zu erreichen als mit molekularem Sauerstoff oder Luft. Diese Opferoxidantien, selbst Produkte von Oxidationsreaktionen, sind zusammen mit katalytischen Systemen aus Übergangsmetallkomplexen verwendet worden, die homogen,<sup>[157–159]</sup> in Molekularsieben eingeschlossen<sup>[160–162]</sup> oder an den inneren Oberflächen poröser Silicatträger verankert<sup>[163]</sup> vorlagen. Im folgenden werden das Design und die Eigenschaften zweier Alumophosphat-Molekularsiebe beschrieben, die isolierte, tetraedrisch koordinierte, substitutiv in das Gerüst eingefügte Co<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Ionen enthalten, die gemeinsam mit der umgebenden Gerüststruktur als regioselektive Katalysatoren für die Oxidation linearer Alkane mit molekularem Sauerstoff fungieren. Die Katalysatoren operieren bei Temperaturen zwischen 373 und 403 K nach dem Mechanismus einer klassischen Kettenautoxidation über freie Radikale. Somit sind sie in der Lage, molekularen Sauerstoff als Oxidans zu verwenden, was in Kombination mit ihrer guten Gesamtleistung die Perspektive eröffnet, diesen Typ selektiver anorganischer Katalysatoren für industrielle Oxidationsprozesse einzusetzen.

Cobalt(II) ist eines der Übergangsmetall-Ionen, das, wenn es zu einem geringen Anteil (tetraedrische) Gerüstpositionen eines Molekularsiebs besetzt, in einen höheren Oxidationszustand (Co<sup>III</sup>) versetzt werden kann<sup>[164–166]</sup> und dabei im Gerüst als aktives Zentrum für die katalytische Oxidation von

Cyclohexan<sup>[167]</sup> und anderen Alkanen<sup>[168]</sup> durch Luft verbleibt. Unter Ausnutzung dieser Tatsache und durch Wahl eines Molekularsiebs, das nur den End-on-Eintritt eines linearen Alkans in die die aktiven Zentren enthaltenden Hohlräume erlaubt (vgl. Lit. [169]), konnten wir effektive Katalysatoren entwickeln, die die Funktionalisierung mit Sauerstoff an der endständigen CH<sub>3</sub>- und der direkt benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe begünstigen und mit Luft als Oxidans arbeiten. (Es sei daran erinnert, daß bei der konventionellen Autoxidation von *n*-Alkanen unter homogenen Bedingungen und in Abwesenheit sterischer Hinderung die Regioselektivität durch die relativen Bindungsdissoziationsenergien gesteuert wird. Dies bedeutet, daß die von primären über sekundäre zu tertiären Kohlenstoffatomen abnehmenden Bindungsdissoziationsenergien eine Zunahme der Selektivität in eben dieser Richtung bewirken.)

Wir wählten das als Alumophosphat (AlPO) Nummer 18 (idealisierte Formel Al<sub>24</sub>P<sub>24</sub>O<sub>96</sub>) bekannte Molekularsieb, welches Poren ähnlich denen des zeotypen Analogons, des Alumosilicatminerals Chabasit, aufweist. Einige Atomprozent verschiedener divalenter Metallionen können direkt als isomorpher Ersatz für Al<sup>III</sup>-Ionen in den tetraedrischen Gerüstpositionen des Materials untergebracht werden. Dies wird, wie in Abschnitt 5 beschrieben, mittels templatgesteuerter Hydrothermalsynthese erreicht.

Bei diesem Prozeß werden während der Calcinierung in O<sub>2</sub> die Redox-Ionen (Co<sup>II</sup> oder Mn<sup>II</sup>) in die dreiwertigen Ionen überführt. Im Verlauf der partiellen Substratoxidationen kehren letztendlich die Übergangsmetallionen, welche ungefähr 4 Atom-% der Al<sup>III</sup>-Ionen ersetzen, in ihre 2+ -Zustände zurück, und der Katalysator wechselt die Farbe von Grün nach Blau (für Co<sup>III</sup> → Co<sup>II</sup>) bzw. Blau nach Weiß (für Mn<sup>III</sup> → Mn<sup>II</sup>). Die Kombination von In-situ-EXAFS-Untersuchungen und Röntgenpulverdiffraktometrie ergab (Abbildung 28), daß die Oxidation der Ionen während der Calcinierung nur von geringen strukturellen Veränderungen begleitet wird; diese Messungen lieferten quantitative strukturelle Informationen über die Umgebung der aktiven Co<sup>III</sup>- und Mn<sup>III</sup>-Zentren.

Messungen der Verschiebung der K-Kanten und der EXAFS-Spektren der Co- und Mn-Ionen zeigen, daß diese Ionen in der (templathaltigen) Rohform von CoAlPO-18 bzw. MnAlPO-18 durch trockene Luft oder O<sub>2</sub> komplett in die Co<sup>III</sup>- bzw. Mn<sup>III</sup>-Zustände überführt werden können. Aus Gründen, die noch nicht vollständig verstanden sind, ist nur ein Teil der isomorph in die AlPO-36-, AlPO-11- und AlPO-5-Strukturen inkorporierten Co<sup>II</sup>- oder Mn<sup>II</sup>-Ionen durch ähnliche Behandlung in die Oxidationsstufe III überführbar.<sup>[165]</sup> (Für M = Co, Mn ist dieser Anteil in MAIPO-36 ca. 0.45, in MAIPO-11 ca. 0.30 und in MAIPO-5 ca. 0.20, wobei alle Werte aus Änderungen in den Co-O- und Mn-O-Abständen abgeleitet wurden.)

Die Katalysatorleistung der CoAlPO-18-, MnAlPO-18-, MgAlPO-18-, CoAlPO-36-, MnAlPO-36-, MgAlPO-36-, CoAlPO-11- und CoAlPO-5-Molekularsiebe wurde bei der selektiven Oxidation von *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Octan getestet. Einzelheiten sind an anderer Stelle beschrieben, jedoch seien die bemerkenswertesten Ergebnisse (für *n*-Octan) in Abbildung 29 gezeigt. Die Gesamtleistung von



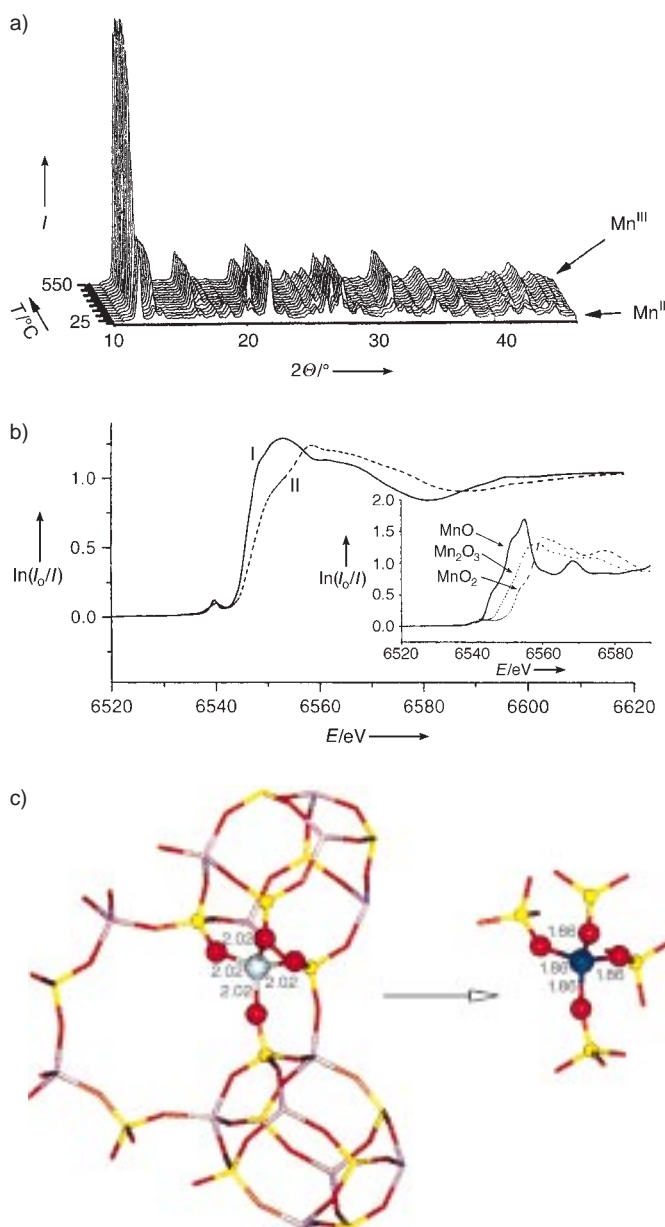


Abbildung 28. a) Die während der Calcinierung aufgenommenen Röntgendiffraktogramme zeigen, daß die Integrität des Gerüsts intakt bleibt, wenn  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Gerüst-Ionen in ihren  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zustand oxidiert werden. Selbst nach mehreren Oxidations-Reduktions-Cyclen tritt kein Herauslösen auf. b) Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektren der Mn-K-Kante für MnAlPO-18-Proben. Die durchgezogene Linie (I) repräsentiert den Zustand direkt nach der Synthese, die gestrichelte (II) den calcinierten Zustand. Zum Vergleich sind als Einschub diese Spektren für drei (Modell-)Oxide von Mangan zu sehen. c) Die räumlich gemittelten, aus EXAFS-Daten abgeleiteten Strukturen um  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - (links) und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen (rechts) im AlPO-18-Gerüst. (rot: Sauerstoff; gelb: Aluminium; violett: Phosphor; grau:  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ; blau:  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ; Abstände in Å).<sup>[153]</sup>

CoAlPO-18 und MnAlPO-18 ist der aller bislang beschriebenen anorganischen Katalysatoren für die regioselektive Oxidation von Alkanen überlegen, wobei allerdings beim Mn-Katalysator nicht Luft oder  $\text{O}_2$ , sondern Opferoxidantien verwendet werden. Eine Ausnahme bildet der von Tolman et al.<sup>[169]</sup> entwickelte Katalysator, der eine Gas Mischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  verwendet, um  $\text{H}_2\text{O}_2$  in situ über feinverteilten Pd/Fe-Partikeln zu erzeugen.

Berücksichtigt man die Porendimensionen und die Tatsache, daß unter den Reaktionsbedingungen die Gerüst-Übergangsmetallionen alle in der Oxidationsstufe III vorliegen, überrascht es nicht, daß CoAlPO-18 und MnAlPO-18 die höchste Aktivität zeigen – doppelt so hoch (bei *n*-Hexan und *n*-Octan-Oxidation) wie die eines CoAlPO-11-Katalysators. Mit unseren Katalysatoren wird außerdem ein hohes Maß an Regioselektivität erreicht: Nach 24 h sind mit MnAlPO-18 etwa 65.5 % der Produkte der Oxidation von *n*-Hexan das Resultat einer Oxyfunktionalisierung der endständigen Methylgruppe (61.5 % mit CoAlPO-18), und weitere 31.7 % (36.1 % mit CoAlPO-18) sind 2-Hexanol und 2-Hexanon; es gibt kein Anzeichen eines Angriffs auf C3 von Hexan oder C4 von Octan.

Es ist bekannt,<sup>[170]</sup> daß die Oxidation von Alkanen mit Hilfe von Übergangsmetallen generell unter Beteiligung freier Radikale abläuft. Wir glauben aus drei Gründen, daß dies auch für die hier beschriebenen selektiven Oxidationen, einschließlich der von Cyclohexan, zutrifft. Wegen der kleinen Porenöffnungen in der AlPO-18-Struktur ist es allerdings einfacher, die Rolle freier Radikale unter Verwendung der CoAlPO-36-Struktur zu testen, welche hinreichend große Öffnungen aufweist, um Alkylhydroperoxidradikalen und Radikalfängern den Zutritt zu ihrer inneren Oberfläche zu gewähren (siehe Abbildung 33). Erstens ist eine Induktionsperiode in den Ausbeute-Zeit-Kurven zu beobachten (exemplarisch für *n*-Hexan mit CoAlPO-36 als Katalysator in Abbildung 30 dargestellt), und diese Periode wird erheblich verkürzt, wenn vor der Katalyse Spuren eines Radikalinitiators wie *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) zugegeben werden. Zweitens wird die Oxidation durch Zugabe kleiner

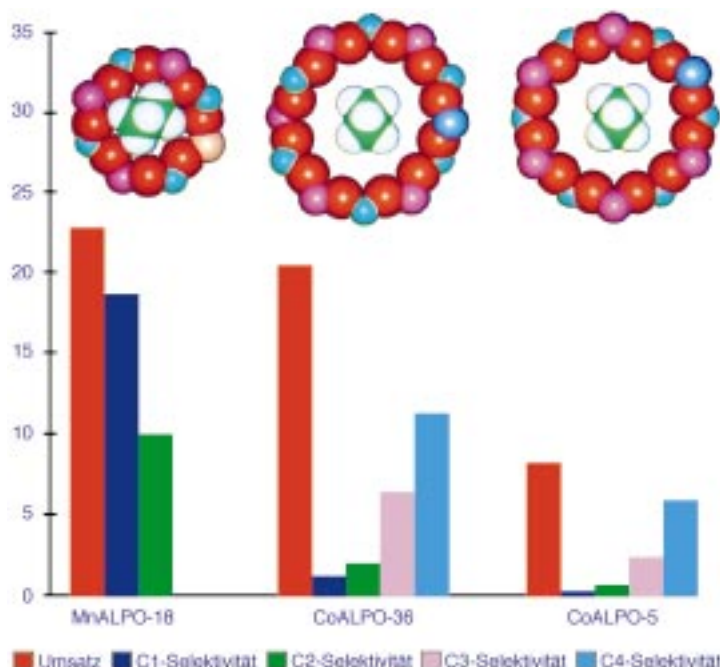


Abbildung 29. Bei der aeroben Oxidation von *n*-Octan (und anderen linearen Alkanen) ist die Endgruppen-Oxyfunktionalisierung mit Mn/CoAlPO-18 als Katalysator viel stärker bevorzugt als mit Mn/CoAlPO-36 oder mit Mn/CoAlPO-5.<sup>[152, 153]</sup> Aufgetragen sind die Produktmengen in mmol.

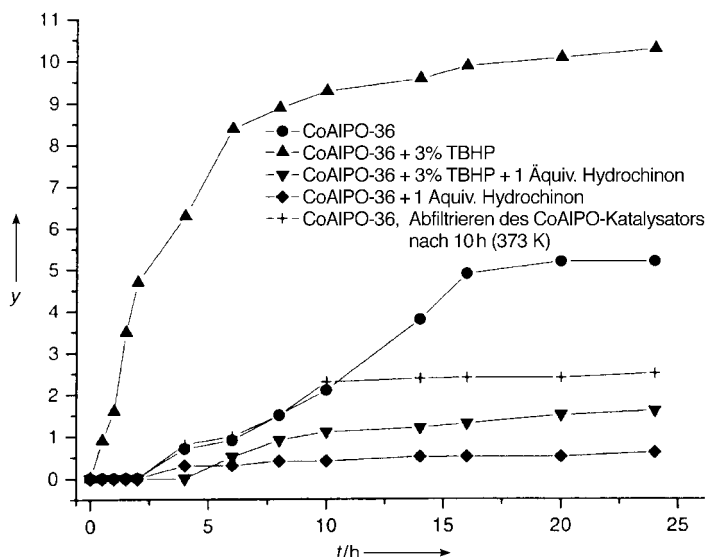


Abbildung 30. Kinetik der Oxidation von *n*-Hexan (Umsatz *y* in Mol-%) durch Luft in Gegenwart von CoAlPO-36 mit (▲) und ohne Zusatz eines Radikalinitiators (●). Der Radikalinitiator verkürzt die Induktionsperiode erheblich, beschleunigt die katalytische Reaktion und ist Anlaß für eine höhere Aktivität (die Produktselektivität wird nicht beeinflusst). Der Zusatz kleiner Mengen Hydrochinon (Radikalfänger) unterdrückt die Reaktion vollständig (▼,◆), was die Beteiligung freier Radikale am katalytischen Prozeß nahelegt. In einem identischen Experiment wurde der feste Katalysator von der Reaktionsmischung (in heißem Zustand) nach 10 h abfiltriert, und die Reaktion wurde weitere 14 h fortgeführt (+). Der Umsatz stieg nicht mehr an, was zeigt, daß herausgelöste Metallionen (falls vorhanden) nicht für die beobachtete Aktivität verantwortlich sind. Zusätzlich schließt dieses Experiment die Möglichkeit von Gasphasen-Radikalreaktionen aus. Das Filtrat wurde unabhängig auf freie oder gelöste Metallionen untersucht, und nur Spuren (<3ppb) wurden detektiert.<sup>[153]</sup>

Mengen von Hydrochinon, einem Radikalfänger, stark behindert (siehe die mit ◆ und ▼ wiedergegebenen Meßwerte in Abbildung 30). Drittens konnte bei der Oxidation von Cyclohexan (dessen Peroxid einfacher zu analysieren ist als die von *n*-Alkanen) mit einer Auswahl von Co<sup>III</sup>- und Mn<sup>III</sup>AlPO-Katalysatoren unter identischen Bedingungen das Auftreten von Cyclohexylperoxid (welches sich zu Cyclohexanol und Cyclohexanon zersetzt) direkt nachgewiesen werden.<sup>[171]</sup>

Der genaue Mechanismus der Alkanoxidation unter Einsatz von CoAlPO- und MnAlPO-Katalysatoren und Disauerstoff ist – wie im Fall von Cytochrom P450<sup>[172]</sup> und anderen enzymatischen Reaktionen – unklar, doch es besteht kaum Zweifel, daß die katalytische Autoxidation dominiert. Es ist sicher, daß die im Gerüst des frisch präparierten Molekularsiebs isoliert vorliegenden Co<sup>II</sup>- oder Mn<sup>II</sup>-Ionen für die Katalyse essentiell sind, sobald sie in den Co<sup>III</sup>- bzw. Mn<sup>III</sup>-Zustand überführt sind. Es ist wahrscheinlich, daß die Möglichkeit zur Aufweitung der Koordinationssphäre des Übergangsmetallions (wie auch im Fall des Mn<sup>III</sup>-Ions in der Superoxid-Dismutase<sup>[173]</sup>) ein signifikanter Faktor beim Ermöglichen der Reaktion ist. Divalente Ionen, die nicht in höhere Oxidationsstufen überführt werden können, wie Mg<sup>II</sup>, sind als Oxidationskatalysatoren vollständig inaktiv: In Experimenten mit MgAlPO-18 und MgAlPO-36 als Katalysatoren (für die Oxidation von *n*-Octan unter den Bedingungen von Abbildung 29 bei 373 K) ließ sich keinerlei Aktivität

nachweisen. Diese Tatsache schließt auch die Möglichkeit aus, daß in der Gasphase gebildete freie Radikale signifikant an der Autoxidation beteiligt sind. Des weiteren führt der Zusatz von Acetonitril (welches bekanntermaßen an Co<sup>II</sup>-Ionen koordiniert) vor dem Kontakt mit Luft zu einer Vergiftung des CoAlPO-18-Katalysators. Die Gesamtumsätze bei den beschriebenen Oxidationen müssen auf einem niedrigen Niveau (ca. 7 %) gehalten werden, um ein Herauslösen (Leaching) der Übergangsmetalle durch polare Produkte (wie Carbonsäuren) zu vermeiden. Sie sind jedoch mit denen in industriell relevanten Oxidationen von Cyclohexan vergleichbar<sup>[161]</sup> und höher als die bislang mit anderen anorganischen Katalysatoren erreichten.<sup>[153]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind ziemlich gering, was die Diffusionsanforderungen widerspiegelt, die in einem System herrschen, in dem flüssige Reaktanten und Produkte miteinander und mit solvatisiertem Sauerstoff um den Zugang zu den aktiven Zentren im Katalysatorinnern konkurrieren. Es ist möglich, daß weitere Verbesserungen der Katalysatorleistung durch Optimierung solcher Variablen wie der Konzentration der in die Chabasit-Käfige substituierten Co<sup>III</sup>- und Mn<sup>III</sup>-Ionen, der Kristallit- und der Oberflächengröße erreicht werden. Weiterhin würde bei Verwendung eines Hochdruck-Flußsystems, optimiert im Hinblick auf Kontaktzeit und Sauerstoffdruck, eine höhere Ausbeute an den gewünschten Produkten leichter erreicht werden. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, daß andere Übergangsmetallionen genauso gut oder besser als selektive Oxidationskatalysatoren wirksam sind. Die Regioselektivität der Reaktion ist jedoch bereits bemerkenswert und wird anhand einer Computersimulation des energetisch günstigsten Zustands, der vom Alkan innerhalb des Chabasit-Käfigs des AlPO-18-Gerüsts angenommen werden kann, verständlich (Abbildung 31).<sup>[174]</sup> Ein Hexanmolekül (oder irgendein anderes lineares Alkan) erlangt einfachen Zutritt zu den aktiven Zentren, und sein Ende wird leicht abgewinkelt (wie durch Moleküldynamikrechnungen gezeigt wurde).

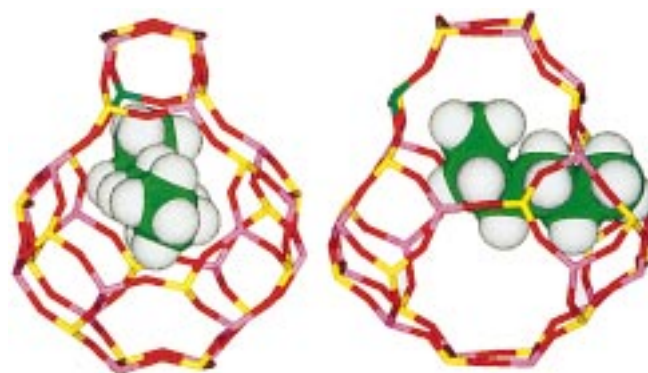


Abbildung 31. Energie-minimierte Konfiguration (zwei Ansichten) von *n*-Hexan bei 0 K in einem AlPO-18-Gerüst, berechnet mit einer Kombination aus Monte-Carlo-Moleküldynamik und Docking-Prozeduren.<sup>[153]</sup> Die Gerüstzusammensetzung wurde als SiO<sub>2</sub> angenommen, für welches verlässlichere Potentiale verfügbar sind als für AlPO<sub>4</sub>. Man beachte, daß die endständige Methylgruppe einer tetraedrischen Gerüstposition deutlich näher ist als die Atome C2 und C3; die Abstände betragen 3.53 (C1), 3.75 (C2) und 4.03 Å (C3). Die Konsequenz ist, daß Co<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Ionen im Gerüst des AlPO-18-Käfigs, zusammen mit dem im Käfig befindlichen O<sub>2</sub>, einen größeren Einfluß auf C1 ausüben sollten als auf andere Kohlenstoffatome im Hexan-Rückgrat.<sup>[153]</sup>

Dies führt zu einer selektiven Begünstigung der Oxidation des endständigen und des direkt benachbarten Kohlenstoffatoms.

## 7.2. Das Design von Katalysatoren für die selektive Oxidation von Cyclohexan

Die Überführung von Cyclohexan in Cyclohexanol ist eine der wesentlichen Zielreaktionen im großen Gebiet der selektiven Oxidation von Alkanen, da letzteres als Ausgangsmaterial in mehreren industriellen Prozessen, einschließlich der Herstellung von Nylon aus  $\epsilon$ -Caprolactam und Adipinsäure, dient. Von Cyclohexan wird erwartet, daß es seine dominierende Position als Ausgangsmaterial für die Produktion von Adipinsäure im kommenden Jahrzehnt beibehält.

Die gängige Cyclohexanoxidation ist ein thermischer Prozeß, der bei 125 bis 165 °C und Drücken von 8–15 bar stattfindet. Es ist allgemein akzeptiert, daß die Oxidation unter Beteiligung freier Radikale abläuft (sie wird durch Mn- und Co-Salze als Katalysatoren erleichtert) und Intermediate wie Cyclohexylhydroperoxid auftreten, welches selektiv (und katalytisch) zu Alkohol und Keton zersetzt wird. Es ist vernünftig, den Umsatz auf ein Maximum von 10 % zu begrenzen, um die Bildung ungewünschter Produkte zu vermeiden. Die homogenkatalytische Oxidation von Cyclohexan mit Cobaltacetat – dem populärsten industriellen Katalysator – leidet unter der Bildung von Nebenprodukten wie Alkylacetaten, anderen Ketonen, Cyclohexandiyldiacetat und Alkylchloriden. (Die genaue Struktur des aktiven Cobaltacetat-Katalysators ist noch unklar.) Um die Stabilität des homogenen Cobalt(III)-acetat-Katalysators zu erhöhen, ist es aus Gründen, die noch nicht vollständig verstanden sind, notwendig, entweder Essig- oder Trifluoressigsäure (oder Trichloressigsäure) als Lösungsmittel einzusetzen. Oft werden Bromide als Promotoren verwendet.

Mit dem Ziel, ein saubereres, effizienteres Katalysatorsystem für die Produktion von Cyclohexanon aus Cyclohexan zu erhalten und auch tiefere Einblicke in die Natur der katalytisch aktiven Zentren durch In-situ-EXAFS-Studien zu erlangen, haben wir einen neuen Katalysator entwickelt,<sup>[175]</sup> der sich einerseits die Vorteile der homogenen metallorganischen Katalyse und andererseits die eines oberflächenreichen, wohldefinierten mesoporösen Silicatträgermaterials (MCM-41) zunutze macht.

Obwohl der Mechanismus der Oxidation von Cyclohexan in Gegenwart von Co<sup>III</sup>-, Mn<sup>III</sup>- oder Ce<sup>IV</sup>-Salzen immer noch Gegenstand intensiver Diskussion ist,<sup>[14, 20, 176, 257]</sup> war unser Ausgangspunkt die früher gemachte Beobachtung, daß mehrere Oxo-zentrierte trimere Cobalt(III)-acetate (koordiniert mit Pyridin)<sup>[177]</sup> eine viel höhere Aktivität und Selektivität bei der selektiven Oxidation der tertiären C-H-Bindung in Adamantan aufweisen als ihre dimeren Analoga.

Die Öffnungen der von uns präparierten MCM-41-Proben sind nahe 30 Å und erlauben den Eintritt des Monohydroxycobaltkomplexes  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OAc})_3(\mu_2\text{-OH})(\text{py})_3]\text{PF}_6$ , der dann den Hydroxyliganden gegen andere Liganden austauschen kann,<sup>[178]</sup> die wir zum Zwecke der Immobilisierung im Innern der Kanäle des mesoporösen Silicatmaterials MCM-41 ausgewählt haben. Die Immobilisierung ist auf mehreren Wegen möglich: direktes Verankern an der Oberfläche oder die Verwendung von z. B. mit Alkylcarbonsäuren funktionalisierten Oberflächen. In jedem Fall erhielten wir einen Katalysator für die selektive Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon. Jedoch bestanden deutliche Unterschiede in den Turnover-Frequenzen (TOFs), Lebensdauern und Selektivitäten (siehe Tabelle 4). Die Katalyse wurde unter weitgehend lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt: Das Opferoxidans TBHP und der Reaktant Cyclohexan sind mischbare Flüssigkeiten und werden bei der Bildung von Cyclohexanon, Cyclohexanol, Nebenprodukten in geringeren Mengen (Dicyclohexylether, Dicyclohexylhydroperoxid und *tert*-Butylcyclohexylperoxid) sowie *tert*-Butylalkohol (aus TBHP) verbraucht.

Bei unserem ersten Immobilisierungsversuch ließen wir den Monohydroxycobaltkomplex mit partiell dehydratisiertem MCM-41 reagieren. Das EXAFS-Spektrum nach der Immobilisierung ergab keine Strukturveränderung des Komplexes, was auf Substitution des verbrückenden Hydroxyliganden durch eine Oberflächen-Silanolgruppe oder Physisorption durch Wechselwirkung der Oberfläche mit dem kationischen Cluster hindeutete. Katalysatortests (Tabelle 4) zeigten, daß nach 24 h 7.6 % des vorhandenen Cyclohexans mit einer Selektivität von ungefähr 89 % zu Cyclohexanol und Cyclohexanon umgesetzt worden waren. Die Katalysatorlebensdauer betrug jedoch weniger als 48 h. Der Grund für diese begrenzte Lebensdauer liegt höchstwahrscheinlich in der Beweglichkeit der Co-Cluster auf der Oberfläche, welche Anlaß zu Cluster-Cluster- und anderen ungünstigen Wechselwirkungen an der inneren Oberfläche gibt und auch zu einem

Tabelle 4. Katalysatorleistung bei der Cyclohexanoxidation mit dem an MCM-41 verankerten Komplex  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OAc})_3(\mu_2\text{-OH})(\text{py})_3]\text{PF}_6$ .<sup>[175]</sup>

Katalysatorträger	Co [Gew.-%]	Si:Co	<i>t</i> [h]	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	TOF <sup>[b]</sup>	Selektivität [%] <sup>[c]</sup>	Cyclohexanon:Cyclohexanol	Lebensdauer [h]
nichtderivatisiert	0.376	210	4	3.7	89	85	0.6	< 48
	0.376	210	24	7.6	63	89	0.6	< 48
MCM-41, auf dem Weg über Bromalkylketten Glycin-funktionalisiert	0.201	300	4	4.3	352	84	0.9	> 96 <sup>[d]</sup>
	0.201	300	24	11.9	230	89	1.5	> 96 <sup>[d]</sup>
	0.201	300	96	38.1	216	95	3.3	> 96 <sup>[d]</sup>

[a] 9.5 mL Cyclohexan, 10 mL TBHP und 0.5 mL Mesitylen (interner Standard) sind bei 70 °C für 150 mg Katalysator erforderlich. [b] In mol Cyclohexan pro mol Katalysator und Stunde (Anmerkung: mol Katalysator bezieht sich auf mol des Komplexes). [c] Bezüglich Cyclohexanon und Cyclohexanol. [d] Der Versuch wurde nach vier Tagen beendet.

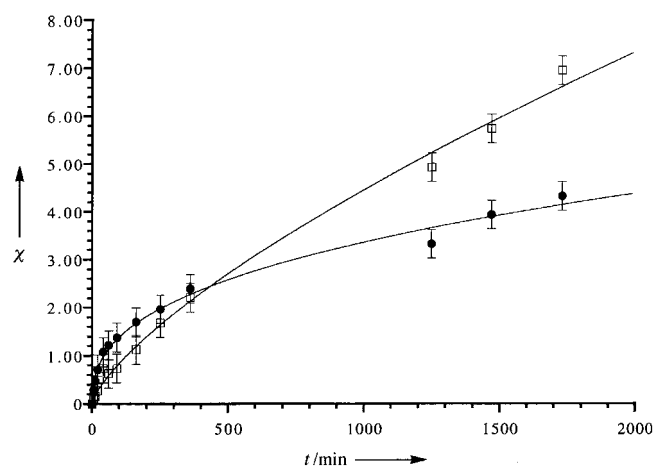


Abbildung 32. Zeitlicher Verlauf der Bildung von Cyclohexanol (●) und Cyclohexanon (□) aus Cyclohexan mit 150 mg Katalysator.  $x$  ist der Umsatz in Prozent.<sup>[175]</sup>

gewissen Leaching führt, worauf eine leichte Verfärbung der Lösung hindeutet.

Die Strategie verfolgend, daß die Immobilisierung an einer Carboxy-funktionalisierten Oberfläche (mit der Absicht, den verbrückenden Hydroxy- durch einen Carboxyliganden zu ersetzen) einen potentiell stabileren Katalysator ergeben könnte, funktionalisierten wir die MCM-41-Oberflächen mit (3-Brompropyl)trichlorsilan und derivatisierten diese Verbindungsstücke anschließend durch Reaktion mit Glycin. Die schlechte Löslichkeit von Glycin in anderen Lösungsmitteln als Wasser ließ erwarten, daß aufgrund der Wechselwirkung der Glycin-Aminogruppe mit Wasser die Effizienz der Reaktion zwischen dieser Aminogruppe und der Bromalkylgruppe gering ist. Dies sollte jedoch als Nebeneffekt eine hohe Dispersion des Cobaltkomplexes sicherstellen, welche der Stabilität (und somit Lebensdauer) durch Verminderung möglicher Wechselwirkungen zwischen Cobaltclustern zuträglich sein könnte. Zusätzlich könnten die nichtumgesetzten Bromalkylgruppen, wie die Bromide in kommerziellen Prozessen, als potentielle Promotoren dienen.

Katalysatortests ergaben, daß nach einer anfänglichen TOF von etwa 352 mol Cyclohexan pro mol Katalysator und Stunde eine konstante TOF von ca. 216 für mindestens vier Tage aufrecht erhalten werden konnte (Tabelle 4). Die Heterogenität des Katalysators wurde ebenfalls überprüft, und zwar durch Abfiltrieren und den Nachweis, daß das Filtrat unter identischen Reaktionsbedingungen keinerlei Aktivität aufwies. Weiterhin konnte aus den Elementaranalysen des Katalysators vor und nach der Reaktion kein Hinweis auf ein Leaching des Katalysators (innerhalb experimenteller Fehlergrenzen) abgeleitet werden. Des weiteren wurde keine Induktionsperiode beobachtet (bei einer zeitlichen Auflösung von 5 min); nach einer anfänglich exponentiell verlaufenen Reaktion schritt die Erzeugung von Cyclohexanon durch den Katalysator im wesentlichen linear fort. Am Ende war mehr Cyclohexanol als Cyclohexanon gebildet worden, jedoch war nach ungefähr 6 h Cyclohexanon das Hauptprodukt, und nach ungefähr 12 h wurde ein Gleichgewicht zwischen Cyclohexanol-Erzeugung und -Verbrauch zur Bildung des Ketons erreicht (Abbildung 32).

Zusätzlich konnte mittels In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung die detaillierte atomare Struktur des aktiven Cobaltkomplexes vor und während der heterogenkatalytischen Fest-flüssig-Reaktion bei realistischen Temperaturen im kontinuierlichen Fluß unter Einsatz einer neuartigen Flüssig-fest-Meßzelle bestimmt werden. Eine Kombination aus In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie und Ex-situ-<sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektroskopie lieferte präzise quantitative Informationen über den zu charakterisierenden heterogenisierten, trimeren, oxozentrierten Cobaltkatalysator (siehe Abbildung 3 in Lit. [175]).

Die kürzliche Isolierung<sup>[179–181]</sup> und Charakterisierung einer neuen Reihe mehrkerniger Cobaltacetate eröffnen weitere Möglichkeiten zur Verbesserung verankerter heterogener selektiver Oxidationskatalysatoren für die Umwandlung von Cyclohexan in Alkohol und Keton.

### 7.2.1. Von Opferoxidantien zur selektiven Oxidation durch molekularen Sauerstoff

So nützlich Alkylhydroperoxide für die selektive Oxidation von Cyclohexan (und die Umsetzung von Alkenen zu

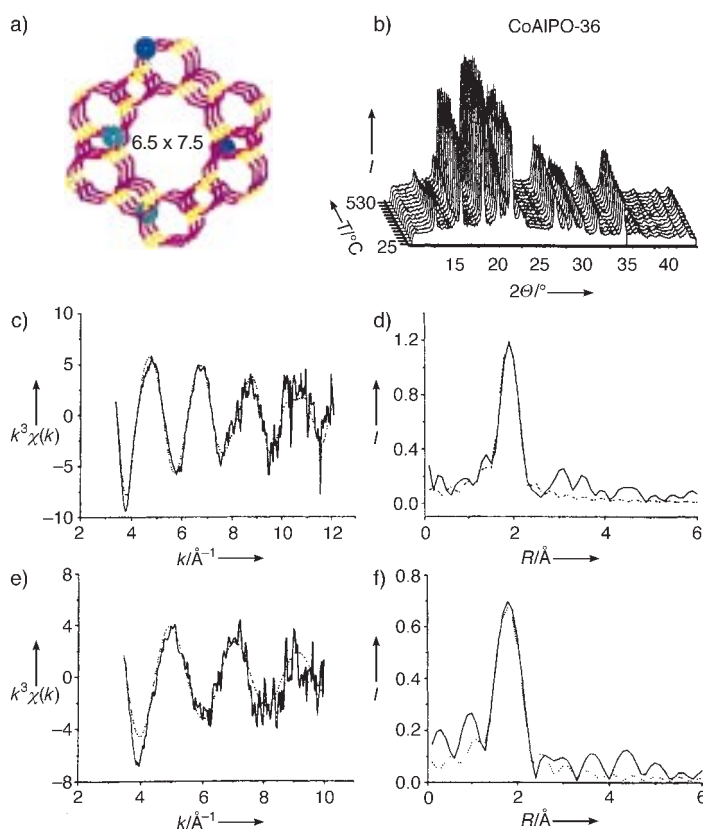


Abbildung 33. a) Computergraphische Darstellung der AlPO-36-Struktur, in der Cobaltionen einige der Al<sup>III</sup>-Gerüstatome ersetzt haben. Nach der Calcinierung in O<sub>2</sub> sind ca. 50 % weiterhin im Co<sup>II</sup>-Zustand (blau). b) XRD-Muster von CoAlPO-36-Katalysatoren in situ unter Verwendung kombinierter XRD/XRA-Untersuchungen während der Calcinierung in O<sub>2</sub> aufgenommen. Die entsprechenden EXAFS-Daten der Co-K-Kante, aufgenommen bei Raumtemperatur und nach der Calcinierung bei 550 °C, sind in (c) bzw. (e) gezeigt. Die zugehörigen Fourier-Transformationen (FT) sind in (d) bzw. (f) wiedergegeben. Durchgezogene Linien: experimentell; gestrichelte: berechnet.<sup>[185]</sup>



Epoxiden – siehe Abschnitt 7.4.2) sind, wäre es doch besser, wenn ein Feststoffkatalysator entwickelt würde, der solche Umsetzungen unter Verwendung von molekularem Sauerstoff oder trockener Luft ermöglichte. Solche Katalysatoren sind sowohl von uns als auch im National Chemical Laboratory in Puna (Indien) entwickelt worden.

Raja und Ratnasamy<sup>[182]</sup> entwickelten Feststoffkatalysatoren aus Phthalocyanin- oder Porphyrin-Übergangsmetallkomplexen (wobei einige der äußeren Wasserstoffatome durch elektronenziehende Gruppen ersetzt waren), die hohe Stabilität und Aktivität bei der Umsetzung von Cyclohexan zu Keton und Alkohol bei Temperaturen von 20 bis 80 °C und Drücken bis 60 bar aufwiesen. Die Katalysatorleistung wird durch den Einschluß des Katalysators in ein Alumosilicat-Molekularsieb erheblich gesteigert. Ähnliche Katalysatoren wurden von ihnen für die Herstellung von Adipinsäure aus Cyclohexan entwickelt.<sup>[183]</sup>

Wir haben bei unseren Studien von dem günstigen Umstand Gebrauch gemacht, daß AIPO-Molekularsiebe mit substitutiv in das Gerüst eingebauten isolierten, vierfach koordinierten Co<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Ionen im Zusammenspiel mit der umgebenden Gerüststruktur als hochselektive Katalysatoren für die Oxidation von Cyclohexan durch O<sub>2</sub> oder Luft zu (vorzugsweise) Cyclohexanon und Cyclohexanol fungieren (siehe Abschnitt 7.1). Einer der besten AIPO-Molekularsieb-Katalysatoren für diesen Zweck ist CoAIPO-36 (dessen Struktur durch stochastische Methoden bestimmt wurde<sup>[184]</sup>). Die Ergebnisse, zusammengefaßt in Abbildung 33 und 34,<sup>[185]</sup> werden hier mit denen anderer CoAIPO-Strukturen verglichen.

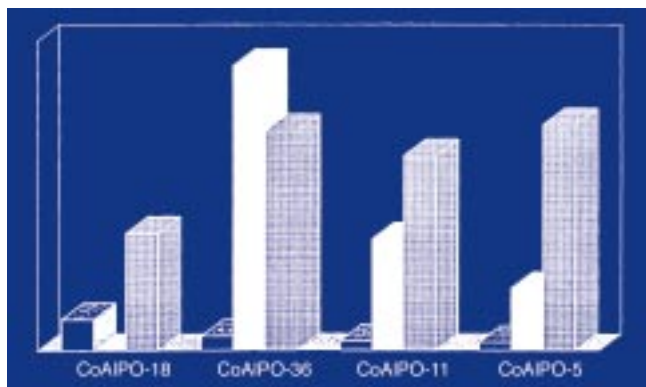


Abbildung 34. Balkendiagramm-Darstellung des Anteils an oxidiertem Cobalt (dunkel), der Porengröße (gerastert) und der katalytischen Aktivität (als Umsatz in %, weiß) von CoAIPO-5-, CoAIPO-11-, CoAIPO-36- und CoAIPO-18-Katalysatoren bei der Oxidation von Cyclohexan durch Luft (1.5 MPa) bei 373 K.<sup>[185]</sup>

Erst vor sehr kurzer Zeit haben wir einen äußerst leistungsstarken Katalysator für die selektive Oxidation von Cyclohexan hergestellt, der wiederum auf einer AIPO-Struktur basiert, jedoch diesmal mit Fe<sup>III</sup>-Ionen (als Ersatz für Al<sup>III</sup>) auf tetraedrischen Gerüstpositionen.<sup>[186]</sup> Die Bedingungen, unter denen die Oxidation abläuft, sind mild: 403 K und 15 bar trockene Luft. Die Ergebnisse (Abbildung 35) sind den mit dem Cobalt-substituierten Analogon erreichten weit überlegen. (Es wird angenommen, daß in dieser speziellen

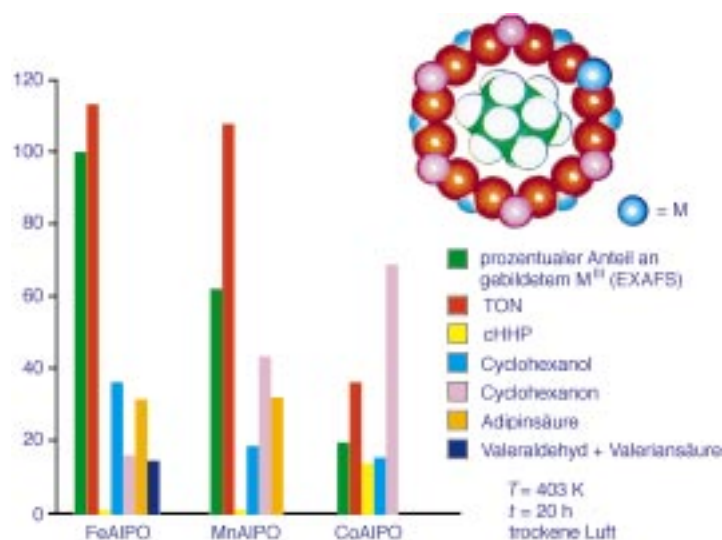


Abbildung 35. Bei der aeroben Oxidation von Cyclohexan ergeben Gerüst-substituierte Fe<sup>III</sup>-Ionen effektivere Katalysatoren als Mn<sup>III</sup>- oder Co<sup>III</sup>-Ionen in der gleichen (AIPO-5-)Struktur. TON = Umsatzzahl, cHHP = Cyclohexylhydroperoxid.

Molekularsiebstruktur sehr wenige Co<sup>II</sup>-Zentren im Gerüst in den Co<sup>III</sup>-Zustand überführt werden können, während die Situation bei Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> völlig anders ist.) Unstrittige Belege für die Beteiligung freier Radikale (Autoxidation) an der katalysierten selektiven Oxidation von Cyclohexan sind bereits früher genannt worden (siehe Abbildung 30 und die Diskussion der regioselektiven Oxidation von Alkanen in Molekularsieb-Katalysatoren in Abschnitt 7.1).

### 7.3. Baeyer-Villiger-Oxidationen mal anders: die einfache Überführung von Ketonen in Lactone

Vor hundert Jahren beschrieben Baeyer und Villiger<sup>[187]</sup> die Umwandlung cyclischer Ketone in Lactone mit einer Peroxosäure als Oxidans. Sie verwendeten dabei das stärkste damals bekannte Oxidationsmittel, Peroxomonoschwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, auch als Carosche Säure bekannt. Wie in einer neueren ausgezeichneten Übersicht erklärt wird,<sup>[188]</sup> sind Baeyer-Villiger-Oxidationen von großem präparativem Interesse in der Organischen Chemie, und zwar für die Synthese so verschiedener Verbindungen wie Antibiotika, Steroide und Agrochemikalien.

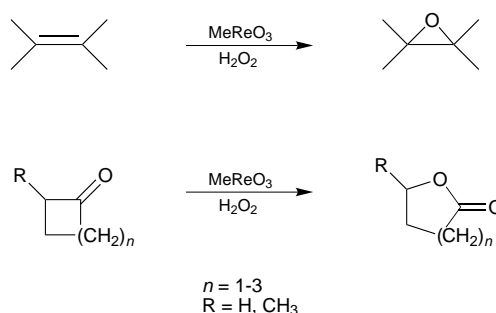
Die Persäuren, die in den ersten fünfzig Jahren der Baeyer-Villiger-Oxidation vorrangig eingesetzt wurden, sind heute aus Umwelt- und anderen Gründen, insbesondere der Sicherheit, sehr ungern gesehen (wenn nicht verbannt). Das Herausnehmen von 90proz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dem Ersatz für die Carosche Säure) aus dem Markt – wegen seiner hohen Explosionsneigung – gab Anlaß zum verstärkten Einsatz weniger konzentrierter Persäuren und regte zur Suche nach effektiven Katalysatoren (einschließlich enzymatischer) an, die die Durchführung von Baeyer-Villiger-Oxidationen unter Verwendung von molekularem Sauerstoff erlauben.

Mehrere heterogenkatalytische Systeme basierend auf Hydrotalcit<sup>[189]</sup> oder Heteropolyoxometallaten<sup>[190]</sup> sind für

Bayer-Villiger-Oxidationen eingesetzt worden. Wir überlegten, daß bei Berücksichtigung der Redoxeigenschaften<sup>[191]</sup> und Porengrößen einer Reihe von metallsubstituierten AlPOs Mn<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-substituiertes AlPO-36 sowie CoAlPO-18 und MnAlPO-18 (für kleinere Reaktanten) ausgezeichnete Kandidaten für neue Baeyer-Villiger-Katalysatoren sein sollten. Dies ist in der Tat der Fall, doch sind diese Katalysatoren unter den Mukaiyama-Bedingungen wirksam,<sup>[192]</sup> bei denen Aldehyde zur In-situ-Erzeugung der gewünschten Persäure (in den Poren des Molekularsiebs) „geopfert“ werden. Diese aktive Persäure setzt dann außerhalb des Katalysators das cyclische Keton ins Lacton um (Tabelle 5).

Die von uns und anderen verwendeten Mukaiyama-Bedingungen sind aus dem Grund von beträchtlichem Interesse, daß sie attraktive Alternativen zur Verwendung unter Umweltgesichtspunkten weniger akzeptabler Oxidantien wie CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Pb(OAc)<sub>4</sub>, RuO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O und Co(acac)<sub>3</sub> bieten (von denen viele stöchiometrisch statt katalytisch eingesetzt werden müssen, zumindest bei der partiellen Oxidation von Alkenen).<sup>[193]</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist in Gegenwart eines geeigneten Katalysators (z. B. Methyltrioxorhenium<sup>[194]</sup>) ebenfalls ein gutes Oxidans für die Umsetzung von Olefinen zu Epoxiden und von cyclischen Ketonen zu Lactonen (Schema 1<sup>[188]</sup>).

Wir haben drei Strukturen potentieller Katalysatoren identifiziert, die geringe Mengen (bis zu 4 Atom-%) an Mangan- oder Cobalt-Redoxkationen enthalten. Die von uns verwendeten Katalysatoren waren CoAlPO-36, MnAlPO-36, CoAlPO-5, MnAlPO-5, CoAlPO-18 und MnAlPO-18. Im Aluminiumphosphat Nr. 36 (IZA-Strukturcode ATS) liegen wohldefinierte, ovale Kanäle vor (6.5 × 7.5 Å, siehe Abbildung 33),<sup>[195]</sup> welche ohne Schwierigkeiten (wie in Abschnitt 5 beschrieben) mit einer recht großen Zahl an Cobalt- oder Mangan-Ionen als Gerüstsubstituenten für Al<sup>III</sup>-Ionen



Schema 1. Beispiele für Oxidationen durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MeReO<sub>3</sub>.

versehen werden können. In ähnlicher Weise wurden zwei andere Arten von Materialien auf der Basis von AlPO-5 (AFI) und AlPO-18 (AEI) mit Porendurchmessern von 7.3 bzw. 3.8 Å mit spezifischen Metallionen identischer Konzentration synthetisiert. Durch Calcinieren der frisch präparierten MAIPOs (M = Co, Mn) in Sauerstoff bei 550 °C können die substituierten Ionen in einem von der Struktur abhängigen Ausmaß in ihre 3+-Oxidationszustände umgewandelt werden: Der Trend bezüglich der Konzentration des 3+-Zustandes in den drei Strukturen ist AlPO-18 > AlPO-36 > AlPO-5.

Die mechanistischen Details der hier beschriebenen aeroben Oxidation von Ketonen zu Lactonen bedürfen noch der Aufklärung, doch deuten erste Untersuchungen darauf hin, daß die aktiven Zentren in der Redoxkatalyse die Co<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Ionen in den Wänden der Mikroporen sind. Wir wissen aus mehreren Gründen, daß die höheren Umsätze durch die höhervalenten Gerüst-substituierten Ionen bewirkt werden: Erstens zeigen AlPO-36-Analoga, die durch Calcinieren in Sauerstoff nichtoxidierbare divalente Ionen wie Mg<sup>2+</sup> oder

Tabelle 5. Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen unter Mukaiyama-Bedingungen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Katalysator	Porengröße [Å]	T [K]	t [h]	TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>	Umsatz [%]	Lacton-selektivität [%]
1	Cyclohexanon	CoAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	250	71	98
2	Cyclohexanon	CoAlPO-5	7.3 × 7.3	323	6	204	60	80
3	Cyclohexanon	MnAlPO-36 <sup>[c]</sup>	6.5 × 7.5	323	6	257	78	98
4	Cyclohexanon	MnAlPO-5	7.3 × 7.3	323	6	207	64	82
5	Cyclohexanon	MgAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	[d]	20	64
6	Cyclohexanon	CoAlPO-18	3.8 × 3.8	323	6	[d]	22	62
7	Cyclohexanon	–	–	323	6	–	20	65
8	Cyclohexanon	CoAlPO-18 <sup>[c]</sup>	3.8 × 3.8	323	6	166	48	72
9	Cyclopentanon	CoAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	238	58	92
10	Cyclopentanon	CoAlPO-5	7.3 × 7.3	323	6	185	46	76
11	Cyclopentanon	MnAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	246	61	94
12	Cyclopentanon	MnAlPO-5	7.3 × 7.3	323	6	187	50	77
13	Adamantan-2-on	CoAlPO-36	6.5 × 7.5	353	5	220	80	99
14	Adamantan-2-on	MnAlPO-36	6.5 × 7.5	353	5	224	87	99
15	2-Methylcyclohexanon	CoAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	201	65	86
16	2-Methylcyclohexanon	MnAlPO-36	6.5 × 7.5	323	6	208	72	89

[a] Reaktionsbedingungen: Substrat ca. 20 g, Katalysator ca. 0.15 g, Substrat:Benzaldehyd = 1:3 (molar), O<sub>2</sub> (Luft) = 30 bar; Produkte: aus Cyclohexanon ε-Caprolacton, aus Cyclopentanon δ-Valerolacton. [b] TOF = mol umgesetzt Keton pro mol Metall (Co, Mn) im Katalysator und pro Stunde. [c] Nach der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert, gründlich mit Methanol gewaschen und bei 550 °C 12 h calciniert. Er wurde dann zweimal ohne signifikanten Aktivitätsverlust wiederverwendet. Die Reaktionsmischung wurde (nach 6 h) zusätzlich durch ICP (AAS) analysiert; dabei wurden nur Spuren (< 2 ppb) an Metall detektiert. In einem getrennten Experiment wurde der gleiche Feststoffkatalysator nach 2 h (Umsatz = 29 %) von der Reaktionsmischung in der Hitze (323 K) abfiltriert und die Reaktion mit dem Filtrat (welches ebenfalls Spuren an Metall (< 2 ppb) aufwies) weitere 4 h fortgeführt (Umsatz nach 6 h = 33 %). Der nur unwesentliche Anstieg des Umsatzes weist deutlich darauf hin, daß die Reaktionen heterogen katalysiert verlaufen. [d] Die TOFs wurden nicht berechnet, da die Reaktionen nicht katalytisch verliefen. [e] Hexanal wurde anstelle von Benzaldehyd verwendet.

$\text{Zn}^{2+}$  enthalten, nur Umsätze, die sich nicht signifikant von denen der Mukaiyama-Oxidationen mit dem Opferoxidans Benzaldehyd unterscheiden (siehe Tabelle 5, Nr. 5 und 7). Zweitens erfolgte mit dem kleinporigeren  $\text{CoAlPO-18}$  (oder  $\text{MnAlPO-18}$ ), bei dem sich alle Übergangsmetallionen im  $3+$ -Oxidationszustand befinden und der Durchmesser der Mikroporen  $3.8 \text{ \AA}$  beträgt, keinerlei katalytische Umsetzung von Cyclohexanon zu  $\epsilon$ -Caprolacton, wenn Benzaldehyd als Opferoxidans eingesetzt wurde (Tabelle 5, Nr. 6), da letzteres zu groß ist, um Zugang zum aktiven Zentrum zu erlangen. (Zusätzlich wird hierdurch die Möglichkeit der Autoxidation durch Oberflächen- oder Übergangsmetall-Verunreinigungen ausgeschlossen. Außerdem ist der Befund ein Beweis dafür, daß es sich um heterogene Katalyse handelt.) Um zu untermauern, daß die Autoxidation des Aldehyds formselektiv ist, setzten wir das geradkettige  $n$ -Hexanal als Opferoxidans ein, welches klein genug ist, um in die  $3.8 \text{ \AA}$  großen Käfige des  $\text{CoAlPO-18}$ -Katalysators einzudringen. Die Baeyer-Villiger-Umsetzung von Cyclohexanon zu  $\epsilon$ -Caprolacton (Tabelle 5, Nr. 8) läuft ungehindert ab, da Hexanal einfach Zugang zu den aktiven Zentren im Gerüst findet und die Persäure bilden kann. Die Ergebnisse in Tabelle 5 lassen sich so deuten, daß die großporigen  $\text{Co/MnAlPO-36}$ - und  $\text{Co/MnAlPO-5}$ -Katalysatoren sterisch anspruchsvollen Opferoxidantien (wie Benzaldehyd) einen einfachen Zugang ermöglichen, wodurch eine Reihe von Ketonen, einschließlich Adamantan-2-on, mit sehr hoher Selektivität zu den Lactonen oxidiert werden kann.

Die Zusammenhänge sind klar: Der Aldehyd wird zunächst an den aktiven Zentren innerhalb der Mikroporen durch  $\text{O}_2$  in die entsprechende Persäure umgewandelt, und diese Persäure führt über den zuerst von Criegee<sup>[188, 196]</sup> beschriebenen Weg – welcher den nucleophilen Angriff auf den Carbonyl-Kohlenstoff beinhaltet – zum Lacton.<sup>[\*\*]</sup> Zusätzlich scheint, wie in unserer Studie der selektiven Oxidation von Cyclohexan,<sup>[167]</sup> ein klarer Trend in der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Kombination aus Porengröße des Molekularsiebs und Gerüst-substituiertem Ion zu bestehen: Mit der ATS-Struktur sind Umsatz und Selektivität höher als mit der AFI-Struktur, und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -haltige Katalysatoren sind etwas aktiver als ihre  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Analoge. Dies stimmt gut mit unserer Vermutung über den Anteil an Metallionen, die eine Redoxreaktion eingehen, überein.<sup>[191]</sup>

## 7.4. Epoxidierung von Alkenen

Die Flüssigphasen-Epoxidierung von Alkenen läuft in Gegenwart von Hydroperoxiden an katalytischen Systemen ab, die Titan(IV)-Ionen (heterogen) oder Molybdän(VI)-Ionen (homogen) enthalten. So werden im Shell-Prozeß weltweit

mehr als eine Million Jahrestonnen Propylenoxid aus Ethylbenzylhydroperoxid und Propylen an  $\text{Ti/SiO}_2$  hergestellt.<sup>[197]</sup> Der ARCO-HALCON-Prozeß<sup>[198]</sup> dagegen wird homogen unter Verwendung von Mo- oder W-Komplexen durchgeführt.

Derzeit dominiert die Verwendung von Alkylhydroperoxiden (in Verbindung mit einem geeigneten Katalysator) die industrielle Landschaft; dennoch wurden kürzlich Versuche unternommen, Alkene mit molekularem Sauerstoff zu epoxidieren. Wir beginnen diesen Abschnitt deshalb mit einer zusammenfassenden Beschreibung, wie wir Molekularsieb-Katalysatoren erfolgreich nutzten, um genau dieses zu erreichen.

### 7.4.1. Epoxidierung mit molekularem Sauerstoff

Wie schon bei den Baeyer-Villiger-Reaktionen von Abschnitt 7.3 ist das Herzstück unseres heterogenen Katalysators das Aluminiumphosphat-Molekularsieb  $\text{AlPO-36}$ , in welchem, wie zuvor, bis zu 4 Atom-% der  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Zentren isomorph durch  $\text{Co}^{\text{III}}$ - oder  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen ersetzt sind. Wieder nutzen wir, wie bei den beschriebenen Baeyer-Villiger-Mukaiyama-Bedingungen, die einfache Autoxidation von Aldehyden für die In-situ-Bildung von Persäuren.<sup>[199]</sup>

Die Ausweitung unserer früheren Arbeiten zum Design von Redox-Molekularsieb-Katalysatoren für die aerobe terminale Oxidation linearer Alkane (Abschnitt 7.1), die selektive Oxidation von Cyclohexan (Abschnitt 7.2) und die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Lactonen (Abschnitt 7.3) auf die Epoxidierung von Cyclohexen und anderen Alkenen führte bei Verwendung mikroporöser Alumophosphat-Katalysatoren  $\text{MAIPO-36}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) zu guten Umsätzen und Selektivitäten.<sup>[200]</sup>

Details bezüglich der Synthese (und Struktur) der  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -haltigen  $\text{AlPO-36}$ -Molekularsiebe wurden bereits beschrieben (Lit. [185]). In Kürze: Das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion wird in das Templat-haltige Vorläufer-Gel eingeführt, und aus diesem entstehen kleine Kristalle des phasenreinen Produkts. Beim Calcinieren in  $\text{O}_2$  bei ca.  $550^\circ\text{C}$  wird das organische Templat (Tetrapropylammoniumhydroxid) vollständig unter Zurücklassung der leeren, ovalen Kanäle ( $6.5 \times 7.5 \text{ \AA}$ ) des Katalysators verbrannt. Laut Röntgenabsorptionsspektroskopie liegen nach dem Calcinieren ungefähr fünfzig Prozent des ursprünglich vorhandenen  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (oder  $\text{Co}^{\text{II}}$ ), das  $\text{Al}^{\text{III}}$  isomorph ersetzt, im  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $\text{Co}^{\text{III}}$ )-Oxidationszustand vor, doch befinden sich all diese Übergangsmetallionen weiterhin in tetraedrischer Koordination innerhalb des mikroporösen  $\text{AlPO-36}$ -Gerüsts. Auch andere Forschergruppen konnten zeigen,<sup>[201–203]</sup> daß  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen in  $\text{AlPO-36}$ -Gerüstpositionen ohne Verlust der strukturellen Integrität des Gerüsts in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zustand überführt werden können.

In einem typischen Experiment werden 0.25 g Katalysator, 20 g Alken und Benzaldehyd mit einem Alken: Benzaldehyd-Molverhältnis von 1:3 eingesetzt. Die Reaktionsmischung wird in einen Hochdruck-Katalysator aus Edelstahl (Cambridge Reactor Design), ausgekleidet mit Polyethyletherketon und ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer und einem Probennahmeventil für Flüssigkeiten, überführt. Trockene Luft wird in das Reaktionsgefäß gepreßt (30 bar), und der Reaktor 8 h bei einer Temperatur von  $323 \text{ K}$

[\*\*] Der Vollständigkeit halber muß erwähnt werden, daß das Übergangsmetall im Gerüst selbst direkt an der Baeyer-Villiger-Reaktion beteiligt sein kann, z.B. durch Katalyse der Addition der Peroxoverbindung an die  $\text{C=O}$ -Gruppe oder durch die Bildung von Peroxometallspezies. Weiterhin könnte das Übergangsmetall auch den zweiten Schritt des Criegee-Mechanismus beeinflussen.<sup>[196]</sup> Ich danke Dr. Markus Dugal dafür, daß er meine Aufmerksamkeit auf diese Möglichkeiten gelenkt hat.

gehalten. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen, die mit ähnlichen, allerdings großporigeren (MAIPO-5) bzw. kleinporigeren Redox-Molekularsieb-Katalysatoren (MAIPO-18) erhalten wurden, deren Porenmaße  $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}$  bzw.  $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$  betragen, in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Umsätze sind sowohl für MnAlPO-36 als auch für CoAlPO-36 konsistent höher als für ihre großporigeren Analoga. Der Grund für die bessere Leistung der MAIPO-36-Katalysatoren ist mit

1.  $\text{PhCHO} + \text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{PhCO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{Mn}^{\text{II}}$
2.  $\text{PhCO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOOO}^\bullet$
3.  $\text{PhCOOO}^\bullet + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCOOOH} + \text{PhCO}^\bullet$
4.  $\text{PhCOOOH} + \text{PhCHO} \rightarrow 2 \text{ PhCOOH}$
5.  $\text{PhCOOO}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{O} + \text{PhCOO}^\bullet$
6.  $\text{PhCOOOH} + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{O} + \text{PhCOOH}$
7.  $\text{PhCOO}^\bullet + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{PhCO}^\bullet$
8.  $\text{PhCOOOH} + \text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCOO}^\bullet + \text{OH}^- + \text{Mn}^{\text{III}}$

Schema 2. Wahrscheinlicher Mechanismus der in Tabelle 6 zusammengefaßten Umsetzungen.

Tabelle 6. Katalytische aerobe partielle Oxidation von Alkenen.<sup>[a]</sup>

Substrat	Katalysator	$t$ [h]	Umsatz [%]	Produktselektivität [%]		
				Epoxid	Diol	andere <sup>[b]</sup>
Cyclohexen	CoAlPO-36	8	54	69	27	4
	Co-AlPO-5	8	47	74	15	11
	MnAlPO-36	8	62	77	19	5
	MnAlPO-5	8	44	77	13	10
$\alpha$ -(+)-Pinen	CoAlPO-36	8	54	84	–	16
	CoAlPO-5	8	32	55	–	46
	MnAlPO-36	8	59	91	–	9
	MnAlPO-5	8	42	66	–	34
(R)-(+)-Limonen	CoAlPO-36	8	46	78	–	23
	CoAlPO-5	8	28	39	–	61
	MnAlPO-36	8	51	87	–	13
	MnAlPO-5	8	30	51	–	49
Styrol	CoAlPO-36	4	46	34	58.6	8
	MnAlPO-36	4	55	27	61.3	12
	MnAlPO-5	4	32	49	50.0	1
1-Hexen <sup>[c]</sup>	CoAlPO-18	24	37	87	–	13
	MnAlPO-18	24	43	91	–	9

[a] Reaktionsbedingungen:  $T = 323 \text{ K}$ , 30 bar trockene Luft, 35 g Substrat, Substrat: Benzaldehyd-Molverhältnis 1:3; 0.25 g fester Katalysator. [b] Diese anderen Produkte sind bei Cyclohexen hauptsächlich 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on, bei  $\alpha$ -(+)-Pinen Verbenol und Verbenon, bei (R)-(+)-Limonen Carveol, Carvon und *trans*-Carveylacetat sowie bei Styrol 1-Phenyl-1,2-ethandiol. [c] Hexanal wurde anstelle von Benzaldehyd verwendet.

ziemlicher Sicherheit darin zu finden, daß ein größerer Anteil (ca. 0.5 im Vergleich zu 0.25) Mn bzw. Co in die Oxidationsstufe III überführt werden kann, was die Grundvoraussetzung für die katalytische Aktivität ist. In Einklang damit ist MgAlPO-36 vollkommen inaktiv; hier befindet sich kein Redox-Ion im Gerüst der Mikroporen, und somit besteht keine Möglichkeit, die Bildung freier Radikale auszulösen, die zur Epoxidierung führen.

Benzaldehydmoleküle können die großen inneren Oberflächen (ca.  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) sowohl von MAIPO-36 als auch von MAIPO-5-Katalysatoren ungehindert erreichen, wobei zunächst  $\text{PhCO}^\bullet$ - und dann  $\text{PhCOOO}^\bullet$ -Radikale entstehen,<sup>[203, 204]</sup> welche über die in Schema 2 angegebene Reaktionsfolge zur Bildung von Benzoesäure und Cyclohexenoxid führen. Bei dieser Sequenz weiß man,<sup>[205, 206]</sup> daß der fünfte Teilschritt viel schneller abläuft als der sechste. Diese auf freien Radikalen basierende Epoxidierung von Cyclohexen (und den anderen Alkenen in Tabelle 6) ist mechanistisch sehr verschieden von der radikalfreien Epoxidierung von Alkenen unter Verwendung von Alkylhydroperoxiden und Titanosilicat-Katalysatoren (die in Abschnitt 7.4.2 diskutiert wird).

Andere Aldehyde können ebenfalls als Opferoxidantien verwendet werden, vorausgesetzt sie sind klein genug, um zu

den aktiven Zentren an der inneren Oberfläche des Molekularsieb-Katalysators zu gelangen. So ist Benzaldehyd zu groß, um in Mn- oder CoAlPO-18 einzudringen, nicht aber Hexanal. Obwohl es weniger schnell in die MAIPO-18-Struktur eindiffundiert als Benzaldehyd in die MAIPO-36-Struktur, funktioniert das System sehr effizient bei der Epoxidierung von 1-Hexen (Tabelle 6).

Abbildung 36 veranschaulicht die Vielseitigkeit von CoAlPO-36- und MnAlPO-36-Molekularsieb-Katalysatoren bei der aeroben Oxidation von Cyclohexan und der aeroben (Baeyer-Villiger-)Lactonisierung von Ketonen (Mukaiyama-Bedingungen). Der Vollständigkeit halber ist auch die Fähigkeit dieser Katalystoren mit eingeschlossen, die Ammoximierung von Cyclohexanon zum entsprechenden Oxim und dessen Beckmann-Umlagerung zum Caprolactam zu bewerkstelligen.

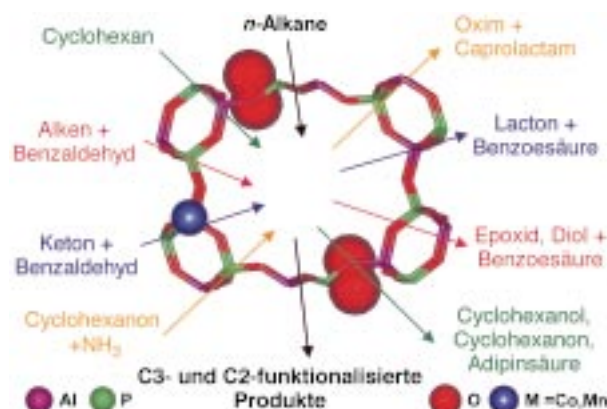


Abbildung 36. Die mikroporöse AlPO-36-Struktur mit  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - oder  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ionen in Gerüstpositionen liefert exzellente Katalysatoren für die verschiedenartigsten Prozesse.

#### 7.4.2. Epoxidierung mit Alkylhydroperoxiden

Die Epoxidierung mit einem Opferoxidans, insbesondere mit Alkylhydroperoxiden (wie *tert*-Butylhydroperoxid TBHP, Cumolhydroperoxid CuHP, 2-Methyl-1-phenyl-2-propylhydroperoxid MPPH<sup>[207]</sup> oder Ethylbenzolhydroperoxid EBHP; letzteres ist das Reagens der Wahl im Shell-Prozeß zur Epoxidierung von Propylen), gelingt (in Gegenwart eines geeigneten Katalysators) erheblich einfacher als die mit molekularem Sauerstoff.<sup>[197, 198]</sup> Einer der auf dem kommerziellen Sektor mit Sicherheit weitverbreitetsten Katalysatoren für die Epoxidierung von Propen mit Alkylhydroperoxiden ist der im Shell-Prozeß verwendete heterogene  $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{SiO}_2$ -Katalysator.<sup>[208]</sup>



Beim Aufkommen der M41S-Familie mesoporöser Silicatmaterialien erkannten Corma et al.<sup>[209]</sup> schnell, daß die größeren Poren dieser Materialien neue Möglichkeiten zur Epoxidierung größerer Alkene eröffneten, vorausgesetzt  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen konnten in zufriedenstellender Weise an den Porenwänden des Materials plziert werden. Meine Kollegen und ich begannen 1995 eine extensive Studie zur Synthese eines einzigartig leistungsstarken Alken-Epoxidierungskatalysators, wobei wir einen Titanocen-Vorläufer zur Erzeugung von auf mesoporösem MCM-41 deponierten  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen nutzten. Mit den in dieser Übersicht bereits beschriebenen präparativen und In-situ-Charakterisierungstechniken gelangten wir dabei zu folgendem Ergebnis:

- Alle  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentren liegen (bei niedriger Ti-Beladung des Katalysators) isoliert und räumlich gut getrennt auf den Oberflächen vor.
- Die atomare Architektur dieser katalytisch aktiven Zentren ist quantitativ definiert; es handelt sich um Titanolgruppen, die tripodal über Ti-O-Si-Bindungen an die Oberfläche des mesoporösen Trägers gebunden sind.
- Zahlreiche spektroskopische Studien (zusätzlich zur Röntgenabsorptionsspektroskopie<sup>[25, 210]</sup>), darunter Messungen der diffusen Reflexion<sup>[211]</sup> und der UV/Vis-Photolumineszenz,<sup>[212]</sup> lassen keinen Zweifel bezüglich der exakten Struktur der aktiven Zentren, die zusammen mit dem Syntheseweg in Abbildung 37 dargestellt ist.

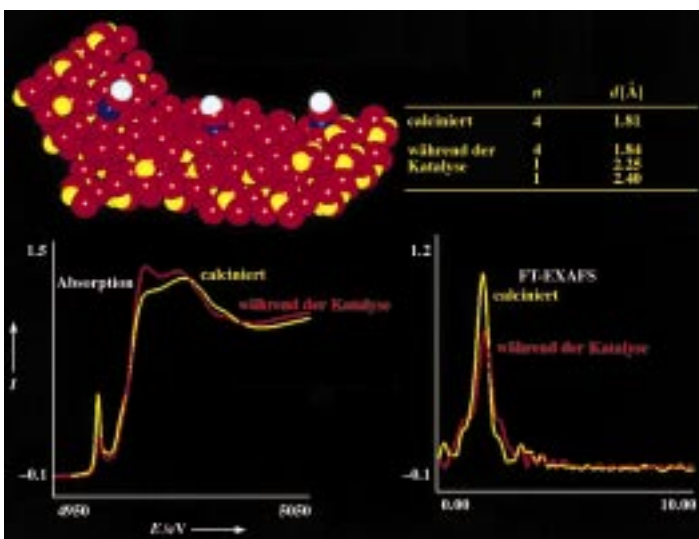


Abbildung 38. Die Verfolgung der Veränderungen der aktiven Zentren im Katalysator  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  MCM-41 (bei dem die freien OH-Gruppen an den tripodal gebundenen  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen von der Oberfläche abstehen) während der Katalyse durch In-situ-XRA-Spektroskopie enthüllte eine Erhöhung der Ti-Koordinationszahl  $n$  von vier auf sechs ( $d = \text{Ti-O-Abstand}$ ).<sup>[25]</sup> Die EXAFS-Analyse lieferte, gestützt durch die beobachteten Veränderungen in den Intensitäten der Vorkanten-Absorption, quantitative Daten über die Reaktionssphäre des aktiven Zentrums. (Der XRA-Befund deutet keine Veränderung der Valenz der Titanatome an. Cyclovoltammetrie-Studien mit Titanosilsesquioxan-Analoga (welche löslich sind) gaben ebenfalls keinen Hinweis auf eine Valenzänderung der Titanatome im Verlauf der katalytischen Epoxidierung; nicht gezeigt.)

beobachtet, viel stabiler als das rechts gezeigte schmetterlingsförmige Intermediat.<sup>[214, 215]</sup> Zweitens wird vorausgesagt, daß ein Diol-artiges aktives Zentrum, bei dem das  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ion bipodal an die Oberfläche und an zwei anstelle einer OH-Gruppe gebunden ist, energetisch beinahe genauso günstig ist wie  $\text{TiOH}$  als aktives Zentrum. (Es gibt auch gewisse experimentelle Belege für das Auftreten einer geringen Menge dieses eng verwandten aktiven Zentrums.<sup>[21, 212, 213]</sup>

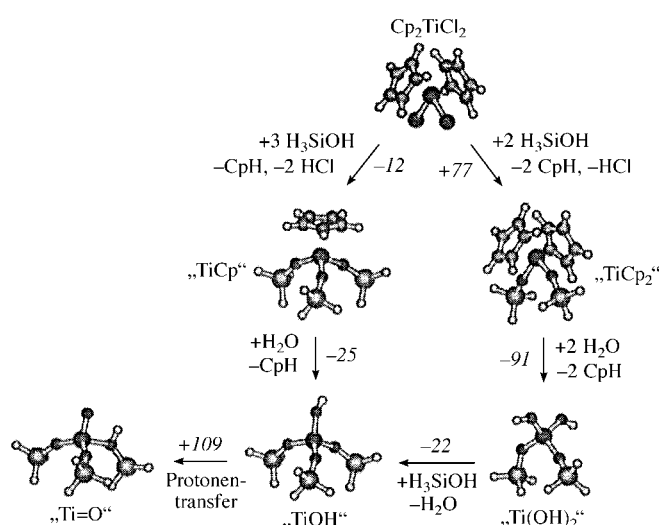


Abbildung 39. Ergebnisse der DFT-Berechnungen<sup>[213]</sup> zur Struktur des aktiven Zentrums im  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  MCM-41-Epoxidierungskatalysators; für Einzelheiten siehe Text.

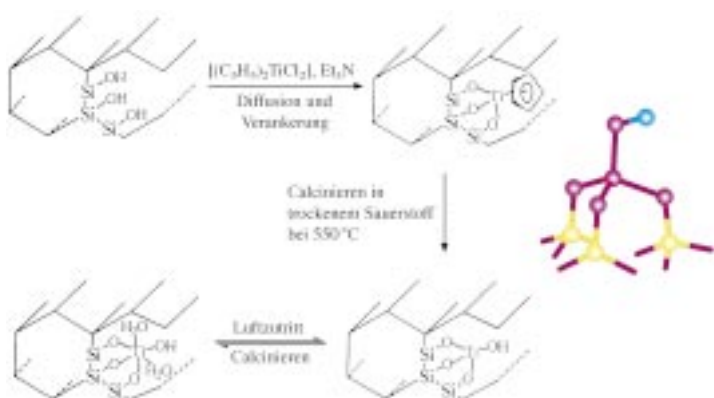


Abbildung 37. In-situ-XRA-Messungen ergaben, daß sowohl die Halbsandwich- als auch die calcinierten Materialien (hergestellt durch Verankerung von Titanocen an den Innenwänden von MCM-41<sup>[210]</sup>) tripodal an die Silicatoberfläche gebunden sind (siehe rechtes Modell).<sup>[146]</sup>

Kombinierte In-situ-XRA- und -XRD-Untersuchungen (siehe Abschnitt 6.3 und Abbildung 25) gaben anhand der Veränderungen im Röntgenabsorptionsspektrum Aufschluß darüber, wie beim Übergang vom calcinierten Zustand zur katalytisch aktiven Form des Katalysators die Längen der O-Ti-Bindungen und die Koordinationszahl des aktiven  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrums festgelegt werden (Abbildung 38). Wir erhielten so klare Belege für die Aufweitung der Koordinationssphäre des aktiven Zentrums im Verlauf der Katalyse.

Berechnungen<sup>[213]</sup> mit Hilfe nichtlokaler Dichtefunktionale brachten zwei interessante Erkenntnisse (Abbildung 39). Erstens ist das „Halbsandwich“-Intermediat, das während der Synthese des Katalysators gebildet wird (links in der zweiten Reihe von Abbildung 39), wie auch experimentell



Eine tiefergehende Analyse der Grundlagen der  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -zentrierten katalytischen Epoxidierung führte zur Aufdeckung noch einiger anderer wichtiger Tatsachen, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden:

- Die Katalysatorleistung kann durch chemische Modifizierung des aktiven Zentrums verbessert werden;
- es wurde bewiesen, daß die Epoxidierung von Alkenen durch Alkylhydroperoxide eine radikalfreie Reaktion ist und keine über freie Radikale;
- die räumliche Einengung am und damit der Zugang des Reaktanten zum aktiven Zentrum sind von entscheidender Bedeutung.

#### 7.4.2.1. Verbesserung der Leistung eines geträgerten $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Epoxidierungskatalysators durch Modifizierung des aktiven Zentrums

Beim dem als  $\text{Ti}^{\uparrow}\text{MCM-41}$  bezeichneten Epoxidierungskatalysator (siehe Abbildung 38) steht die Titanolgruppe aufgrund der Art ihrer Präparation (über einen Titanocen-Vorläufer) von der Silicatoberfläche ab, an welche sie fest gebunden ist. Das aktive  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum ist deswegen viel besser für die Reaktanten Alkylhydroperoxid und Alken zugänglich als im Fall eines  $\text{Ti} \rightarrow \text{MCM-41}$ -Katalysators,<sup>[216]</sup> bei dem die  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentren während der Synthese eingebaut werden (Abbildung 40). Dies spiegelt sich in der mehr als

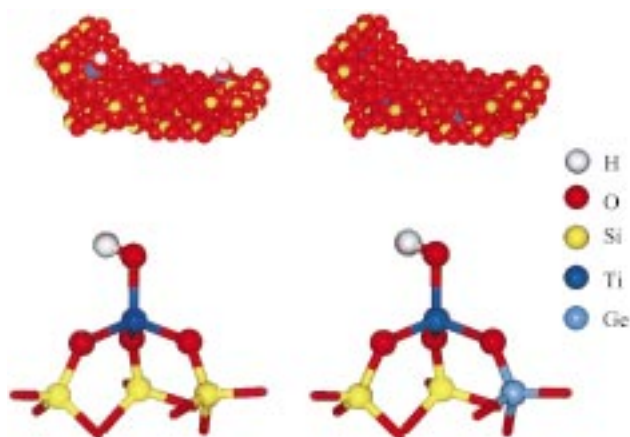


Abbildung 40. Oben: Wiedergabe von Teilen der Oberfläche des Epoxidierungskatalysators für  $\text{Ti}^{\uparrow}\text{MCM41}$  (links) und  $\text{Ti} \rightarrow \text{MCM41}$  (rechts). Unten: Das aktive Zentrum  $\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{OSi})_3$  ist katalytisch weniger wirksam als das modifizierte Zentrum  $\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{OSi})_2(\text{OGes})$ . Für Einzelheiten siehe Text sowie Lit. [27, 220].

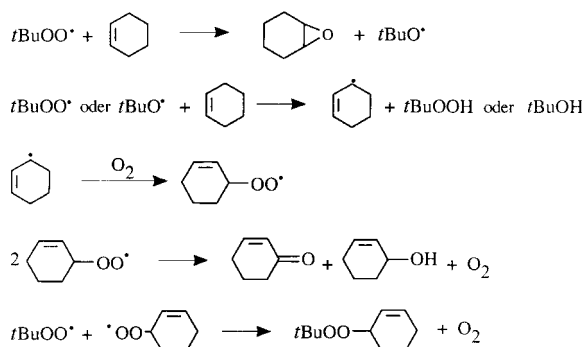
zehnmal so hohen Turnover-Frequenz der Umsetzung von Cyclohexen mit  $\text{Ti}^{\uparrow}\text{MCM-41}$ - als mit  $\text{Ti} \rightarrow \text{MCM-41}$ -Katalysatoren wider<sup>[217]</sup> (sowohl für TBHP als auch für MPPH). Wie wir in Abschnitt 7.4.2.3 zeigen werden, ist es wesentlich günstiger, den exakten Einfluß der Zugänglichkeit des aktiven  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrums anhand von Titanosilsesquioxan-Derivaten zu erkunden. Jedoch ist es relativ einfach, mit Methoden der Organometallchemie<sup>[218]</sup> die Art der Atome, an die das aktive  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum gebunden ist, zu verändern. Unter Einsatz des flüchtigen  $\text{Bu}_4\text{Ge}$  und in Verbindung mit In-situ-FTIR- und -Röntgenabsorptionsspektroskopie (Untersuchung an den Ge- und Ti-K-Kanten) sowie Ex-situ-

HREM (Abbildung der Röntgenemission) war es möglich, den Ersatz einer der drei O-Si-Gruppen eines mesoporösen Silicats, an die das aktive  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum gebunden ist, durch eine O-Ge-Gruppe zu bestätigen.<sup>[219, 220]</sup> Dabei resultierte eine Erhöhung der Katalysatorleistung (Abbildung 40), deren (elektronische?) Ursache angesichts der großen Ähnlichkeit von Silicium und Germanium nicht klar ist. Des weiteren wurde herausgefunden, daß die Einführung von Zinn (jedoch in einer erheblich weniger exakten Weise) in die Umgebung des aktiven  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrums die Katalysatorleistung vermindert.

Es sind nicht nur einfach die Atome im unmittelbaren Umfeld, die die katalytische Gesamtleistung steuern. In jeder Reaktion, bei der es um die selektive Oxidation von Alkenen oder Alkanen geht, können hydrophobe/hydrophile Effekte<sup>[222]</sup> eine große Rolle spielen, wie anhand vieler Studien bestätigt wurde.<sup>[223, 224]</sup> Epoxidierungen an auf den inneren Oberflächen von mesoporösem MCM-41 deponierten aktiven Zentren sind keine Ausnahme. Wir haben gezeigt<sup>[224]</sup> (zugegebenermaßen unter Verwendung eines gezielt hergestellten aktiven Vanadyl- anstelle eines Titanol-Zentrums), daß die Platzierung von Methylgruppen in die Umgebung des aktiven Zentrums die Katalysatorleistung bei der Epoxidierung von Cyclohexen erheblich verbessert; diese Verbesserung ist primär die Folge einer leichteren Annäherung der Reaktanten an das aktive Zentrum.

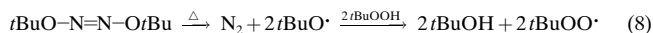
#### 7.4.2.2. Mechanistische Betrachtungen: die Epoxidierung mit Alkylhydroperoxiden ist eine radikalfreie Reaktion

Mehrere Experimente, die wir in Zusammenarbeit mit K. U. Ingold<sup>[217]</sup> durchgeführt haben, lassen keinen Zweifel daran, daß freie Radikale nicht in signifikantem Ausmaß an der  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -katalysierten Epoxidierung von Alkenen unter Verwendung von Alkylhydroperoxid-Oxidantien beteiligt sind. Wenn Radikale in diesen Oxidationen involviert wären, würden wir erwarten, sehr wenig Cyclohexenoxid relativ zu Cyclohexenal, Cyclohexenon und (*tert*-Alkyl)cyclohexenylperoxid zu erhalten (Schema 3). Analog würden, bei Verwendung von MPPH anstelle von TBHP, Produkte abgeleitet von Benzylradikalen entstehen. Diese Produkte entstanden in der Tat, als die Reaktionen ohne Katalysator mit UV-Strahlung initiiert wurden.



Schema 3. Mögliche Reaktionen zwischen Cyclohexen und TBHP unter Bedingungen, die das Auftreten freier Radikale begünstigen.

Ein weiteres bestechendes Argument für einen radikalfreien Mechanismus stammt aus unseren Oxidationsstudien mit *cis*-Stilben und *tert*-Butylperoxyradikalen, die durch thermische Zersetzung von Di-*tert*-Butylhyponitrit in Gegenwart von TBHP erzeugt wurden. Hier erwarten wir aufgrund von Reaktion (8) und finden tatsächlich, daß Benzaldehyd und

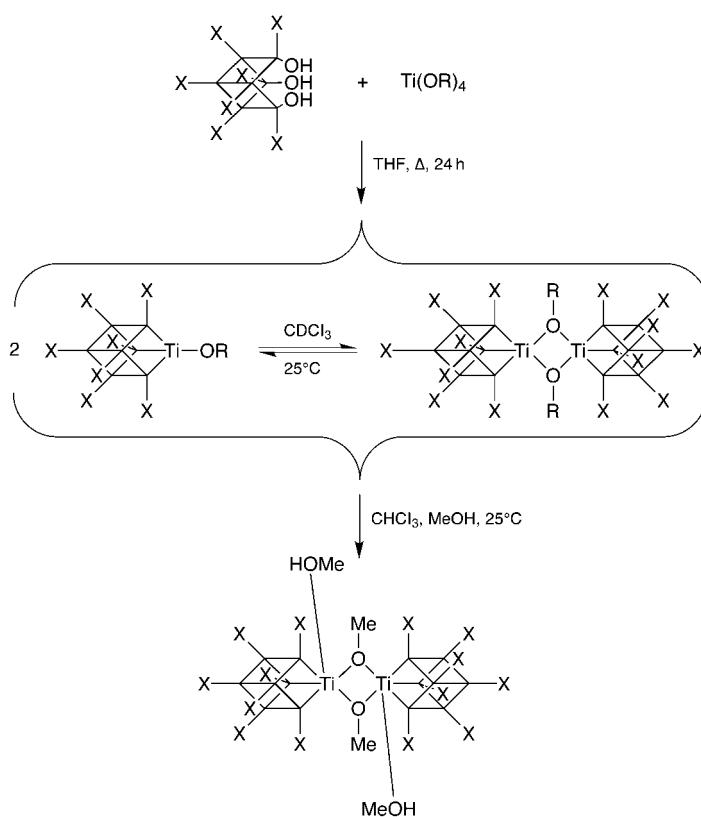


*trans*-Stilbenoxid in annähernd gleicher Menge zusammen mit einer kleinen Menge *trans*-Stilben gebildet werden. Dagegen liefert die Reaktion von *cis*-Stilben mit TBHP oder MPPH in Gegenwart unseres  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Epoxidierungskatalysators *cis*-Stilbenoxid als einziges Oxidationsprodukt. Somit ist klar, daß unsere Epoxidierung nicht über Radikale verläuft, und unsere Experimente weisen darauf hin, daß sowohl das Alken als auch das Peroxid ans  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum koordiniert sein müssen, damit die Reaktion abläuft. Dies wird durch die Erhöhung der Koordinationszahl, wie sie aus In-situ-EXAFS-Studien folgt (siehe Abbildung 38), bestätigt.

#### 7.4.2.3. Untersuchung des Einflusses sterischer Einengung auf die Katalysatorleistung von aktiven $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentren anhand löslicher Titanosilsesquioxan-Analoga

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit der lokalen Strukturen des etablierten aktiven Zentrums in unseren Ti-Epoxidierungskatalysatoren und der Heteroatomecke in Titanosilsesquioxanen  $\text{R}_3\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOX}$  (siehe Abbildung 4), die von Fehér,<sup>[225]</sup> Roesky<sup>[197]</sup> und anderen<sup>[226, 227]</sup> untersucht wurden, eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für detaillierte Untersuchungen der Funktionsweise unseres heterogenen „Single-site“-Katalysators durch Einsatz einer großen Auswahl löslicher, streng vergleichbarer Modellverbindungen. Nehmen wir zum Beispiel das unvollständig kondensierte Silsesquioxan  $[(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]$  und Titanisopropoxid  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ . In diesem Fall werden drei der vier  $\text{OiPr}$ -Liganden durch die drei freien OH-Gruppen der unvollständigen Silsesquioxan-Box ersetzt werden (Schema 4).<sup>[230]</sup> Das dabei entstehende  $(\text{C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOiPr}$  neigt zum Dimerisieren. Mit demselben unvollständig kondensierten Silsesquioxan und anderen Titan-tetraalkoxiden  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  läßt sich eine ganze Vielfalt von Titanosilsesquioxanen  $[(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOR}]_n$  ( $n = 1, 2$ ) synthetisieren (Schema 4). In den dimeren Titanosilsesquioxanen ( $n = 2$ ) liegt das tripodal über O-Brücken an Si gebundene Titanatom fünffach koordiniert vor, wobei eine der Ti-O-Bindungen (kristallographischen Studien zufolge<sup>[228]</sup>) so lang ist (ca. 2.25 Å), daß es sich um eine dative Bindung handeln dürfte (entsprechende Ergebnisse sind in Abbildung 38 gezeigt). Detaillierte Studien<sup>[229, 230]</sup> zur Epoxidierung von Cyclohexen in  $\text{CDCl}_3$  bei 45 °C in Gegenwart der in Schema 4 zusammengefaßten Cyclopentyl-Titanosilsesquioxane lassen keinen Zweifel daran, daß die Zugänglichkeit des aktiven  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrums der wichtigste Faktor für die Katalysatorleistung ist.

Titanosilsesquioxane bieten weiterhin die Möglichkeit, die relative Bedeutung anderer Ionen, die di- oder monopodal über Sauerstoff an tetraedrisch koordiniertes Silicium gebun-



Schema 4. Syntheschema und vorgeschlagene Strukturen für Titanosilsesquioxane; die nicht beschrifteten Ecken sind Si-Atome, die Kanten O-Brücken. X = Cyclopentyl, Cyclohexyl; R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, *i*Bu,  $\text{Me}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

den sind, bei der Katalyse (durch  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentren) zu untersuchen. Was Haltbarkeit und anhaltende Aktivität der Katalysatoren angeht, besteht kein Zweifel, daß ein tripodal gebundenes  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum überlegen ist. Erste Experimente<sup>[231]</sup> unter Verwendung von Silsesquioxanen mit einer Titan-ecke wie in Abbildung 4 rechts enthüllten, daß ein direkt (über Sauerstoff) zu Germanium benachbartes  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ion, wie auch im Fall der heterogenen Katalysatoren,<sup>[219]</sup> den leistungsstärksten Epoxidierungskatalysator ergibt.

#### 7.4.2.4. Umwandlung eines vierfach koordinierten $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexes in einen aktiven Epoxidierungskatalysator durch Verankerung auf einer Silicatoberfläche

Mehr über die enorme Bedeutung der Zugänglichkeit eines zentralen, potentiell katalytisch aktiven, vierfach koordinierten Titan-Ions für die Reaktanten erfährt man durch den Vergleich des Verhaltens der beiden in Abbildung 41 dargestellten Verbindungen. Das Molekül auf der linken Seite zeigt keinerlei katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Cyclohexen (unter denselben Bedingungen, die bei den zuvor beschriebenen Titanosilsesquioxanen angewendet wurden). Wenn jedoch drei der  $\text{OSiPh}_3$ - oder  $\text{OGPh}_3$ -Gruppen entfernt werden (durch Refluxieren in THF), wobei die Spezies auf der rechten Seite entsteht, resultieren ungefähr 80 % der katalytischen Aktivität des  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -MCM-41-Katalysators aus Lit. [210]. In der Tat weist das Material nach dem

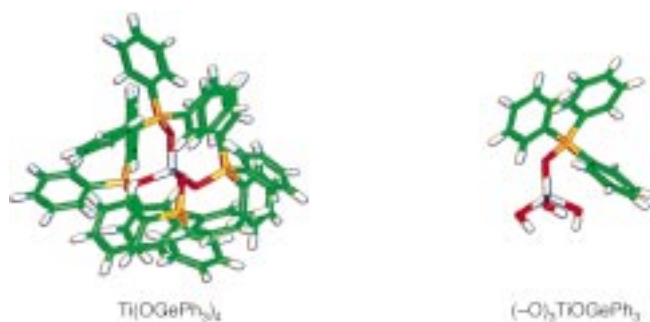


Abbildung 41. Das tetraedrisch koordinierte  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentrum im linken Molekül und auch in seinem Siliciumanalogon  $\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)_4$  ist als Katalysator in der Cyclohexen-Epoxidierung mit Alkylhydroperoxiden wie TBHP inaktiv.<sup>[231]</sup> Wenn die Moleküle jedoch tripodal an mesoporösem Silicat verankert werden, wobei nur noch ein  $\text{GePh}_3\text{O-}$  oder  $\text{SiPh}_3\text{O-}$  Substituent übrig bleibt (rechts), wird das  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  katalytisch aktiv (siehe Abbildung 42).

Calcinieren zur Erzeugung einer tripodal gebundenen Titanolgruppe wie in Abbildung 4 links die gleiche Aktivität auf wie das Titanocen-abgeleitete Analogon.<sup>[231]</sup> Moleküldynamik-Berechnungen helfen zu verstehen, wie eine Erhöhung der Zugänglichkeit des Titanzentrums katalytische Aktivität hervorrufen kann (Abbildung 42).

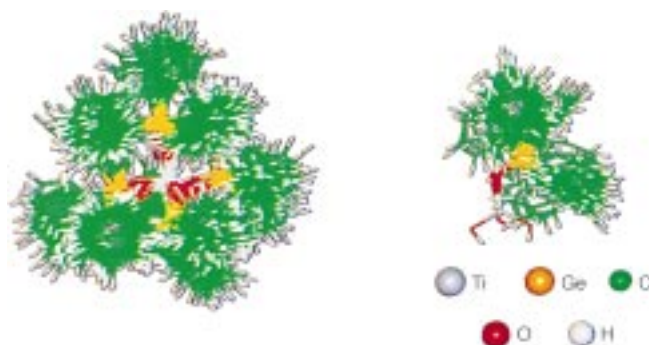


Abbildung 42. Moleküldynamik-Simulationen in 1-fs-Schritten für die Cluster von Abbildung 41 bei 500 K über einen Zeitraum von 5 ps. Bei den Oberflächen-verankerten Clustern wurden das Ti und die drei verankernden O-Atome während der Simulation fixiert gehalten. Die Darstellungen sind Überlagerungen von Zuständen, die in Abständen von 200 fs ermittelt wurden. Man sieht deutlich, daß der Zugang für die Reaktanten im rechten Fall deutlich einfacher möglich ist als im linken. Die vier  $\text{XPh}_3$ -Gruppen des linken Clusters schirmen das zentrale, potentiell katalytisch aktive (und koordinativ ungesättigte)  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ion sehr effektiv ab.

## 7.5. Gezielt entworfene, formselektive saure Feststoffkatalysatoren mit großen spezifischen Oberflächen

Seit Weisz et al.<sup>[43, 44]</sup> die Leistungsfähigkeit und die breite Anwendbarkeit von ZSM-5 als saurer Feststoffkatalysator für die formselektive Dehydratisierung von Methanol zu nützlichen Kohlenwasserstoffen demonstrierten, wurde intensiv an zwei Fronten geforscht. Erstens wird nach neuen mikroporösen Festkörpern gesucht, die so konstruiert sind, daß sie die Dehydratisierung von Methanol derart (formselektiv) begrenzen, daß vorwiegend leichte Olefine (Ethen, Propen

und Buten) und nicht Benzol, Toluol und Xylol entstehen. Zweitens befaßt man sich mit dem Mechanismus der Dehydratisierung, insbesondere mit den genauen Schritten, die zur Bildung der C-C-Bindungen führen. Die Erfolge an der ersten Front sind größer als die an der zweiten.

Daneben wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, neue saure Feststoffkatalysatoren zu erzeugen, die die Skelettisomerisierung von 1-Buten oder 1-Penten in ihre verzweigten Analoga unterstützen. 1-Buten ist zum Beispiel, umgewandelt in 2-Methylpropen, von hohem Wert als Zwischenstufe für die Herstellung von *tert*-Butyl-methylether (MTBE), einem wegen der hohen Oktanzahl wertvollen Bestandteil von Kraftstoffen.

In Zusammenarbeit mit K. I. Zamaraev und seinen Mitarbeitern fanden meine Kollegen und ich heraus,<sup>[232, 233]</sup> daß die katalytische Dehydratisierung aller Alkohole an starken Brønsted-sauren Zentren und nicht an Lewis-sauren stattfindet. Mehrere HZSM-5-Katalysatoren (einige klein-, andere grobkristallin und einige partiell ionenausgetauscht wie NaHZSM-5) wurden untersucht und mit amorphen Alumosilicat-Proben mit größeren Porendurchmessern, aber vergleichbarer Säurestärke verglichen. Die detaillierten Untersuchungen der katalytischen Dehydratisierung aller vier isomeren Butanole lieferten eine eindeutige Antwort (Abbildung 43). Die katalytische Aktivität aller Katalysatoren ist direkt proportional zur Konzentration der verbrückenden  $\text{Al-O(H)-Si-Hydroxygruppen}$  (d.h. Brønsted-aciden Zentren) und korreliert nicht mit der Konzentration starker (oder schwacher) Lewis-saurer Zentren. Ein weiterer Beweis dafür, daß Lewis-Zentren nicht katalytisch aktiv sind, wohl aber Brønsted-Zentren, ergibt sich aus der Tatsache, daß voradsorbiertes Acetonitril (welches mit Lewis-, nicht aber mit Brønsted-Zentren interagiert) keinen Einfluß auf die Dehydratisierungsgeschwindigkeit hat, wogegen steigende Mengen an voradsorbiertem Pyridin (welches an Brønsted-Zentren bindet) die Geschwindigkeit der Dehydratisierung von 2-Butanol zunehmend vermindern. (Die Konzentration der Brønsted- $\text{Al-O(H)-Si-Zentren}$  wurde auf vier Arten bestimmt:  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ , (quantitative)  $\text{IR-Spektroskopie}$ , durch „vergiftende“ Titration mit Pyridin und direkt aus der Analyse des Al-Gehalts.)

### 7.5.1. DAF-4 und STA-2: Katalysatoren, die bei der Dehydratisierung von Methanol leichte Olefine liefern

Erfolg an dieser Front kommt aus dem Design eines mikroporösen Festkörpers, dessen Porenöffnungen und -durchmesser die Erzeugung sterisch anspruchsvoller Kohlenwasserstoffe verhindern, der aber immer noch die Erzeugung leichter Olefine fördert. Der Entwicklung eines für diese Zwecke geeigneten Katalysators ist sowohl von akademischer als auch von industrieller Seite großes Interesse entgegengebracht worden.<sup>[234–236]</sup>

Durch sorgfältige Wahl des organischen Templats (als strukturdirigierendes Agens, siehe Abschnitt 5) gelang es meinen Kollegen und mir, einen neuen formselektiven, mikroporösen sauren Feststoffkatalysator herzustellen, mit einer dem natürlich vorkommenden zeolithischen (Alumo-

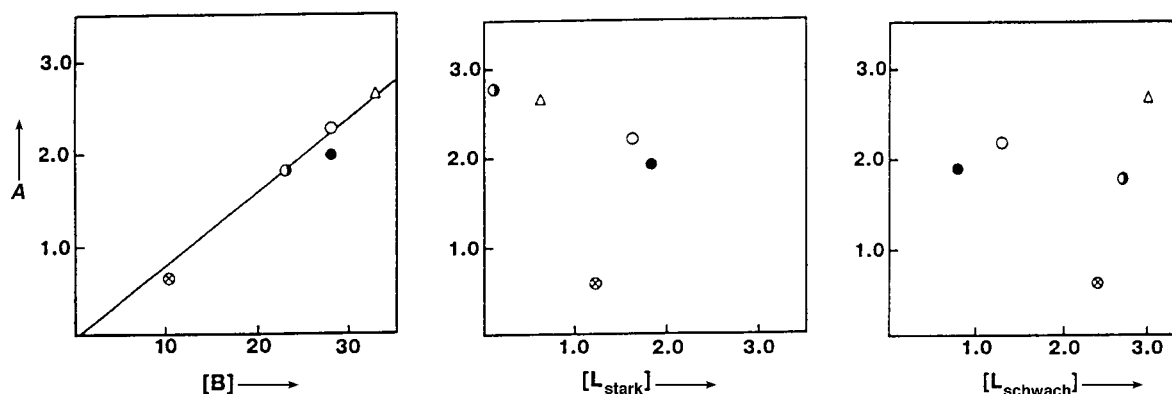


Abbildung 43. Beobachtete<sup>[233]</sup> Beziehung zwischen der Aktivität  $A$  (in  $10^{17}$  Molekülen pro Sekunde und Gramm Katalysator) von mehreren HZSM-5-Proben ( $\Delta$  (NaHZSM-5, Probe 2),  $\circ$  (HZSM-5, Probe 3),  $\bullet$  (HZSM-5, Probe 1),  $\bullet$  (HZSM-5, Probe 4)) und von einem amorphen Alumosilicat ( $\otimes$ ) als saure Feststoffkatalysatoren bei der Dehydratisierung von 2-Butanol zu Buten und der Konzentration (in  $10^{19}$  Zentren pro Gramm Katalysator) von Brønsted(B)- und Lewis(L)-sauren Zentren.

silicat-)Mineral Levyn<sup>[237]</sup> (idealisierte Formel:  $\text{Ca}_9[\text{Al}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ ) verwandten Struktur, welcher isotyp mit dem schon früher beschriebenen synthetischen Material ZK-20<sup>[238]</sup> ist. Dieser neue Katalysator, DAF-4,<sup>[62]</sup> ist ein Alumphosphat, in welchem bis zu 20% der  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Gerüst-Ionen durch  $\text{Co}^{\text{II}}$  (oder andere divalente Ionen) ersetzt sind. Unser Ziel bei seinem Design war, einen mikroporösen sauren Feststoffkatalysator zu erhalten, dessen Hohlräume sich etwas von denen in CoAlPO-18 und SAPO-18 (siehe Abschnitt 5) unterscheiden.

Wir fanden es erstrebenswert, Hohlräume zu schaffen, die in die eine Richtung etwas kleiner als die in CoAlPO-18 und in die andere etwas größer waren, um so eine Formselektivität sicherzustellen, die verhindert, daß aus dem Methanol bei der Dehydratisierung schwerere Alkene entstehen. Ausgehend von der Tatsache, daß ein 1,4-Diaminocyclohexan-Templat die Bildung einer porösen  $\text{AlPO}_4$ -Schichtstruktur<sup>[239]</sup> bewirkt, nahmen wir an, daß 1,2-Diaminocyclohexan die Bildung eines mikroporösen Festkörpers mit 8-Ring-„Fenstern“ begünstigen würde (d. h., acht Sauerstoffatome rahmen die Öffnung ein), wie sie in den Chabasit-artigen Materialien SAPO-34, CoAlPO-18 und CoAlPO-44 vorliegen, jedoch mit deutlich anderer Form des Hohlraums. Da sich 1,2-Diaminocyclohexan jedoch unter den Bedingungen der Hydrothermalsynthese als instabil erwies, entschieden wir uns für das stabilere 2-Methylcyclohexylamin als Templat (die beiden Moleküle sind sich sterisch ähnlich, da die  $\text{CH}_3$ -Gruppe beinahe denselben Platz beansprucht wie eine protonierte  $\text{NH}_2$ -Gruppe). Kristallisation aus einem Gel der Zusammensetzung  $x\text{CoO}_n:(1-x/2)\text{Al}_2\text{O}_3:y\text{SiO}_2:(1-y/2)\text{P}_2\text{O}_5:25\text{H}_2\text{O}:1.0\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$

( $x=0-0.4$ ,  $y=0-0.2$ ) unter autogenem Druck lieferte nach 7 Tagen bei  $200^\circ\text{C}$  den gewünschten Feststoff. In seiner  $\text{Co}^{\text{II}}$ -substituierten Form transformiert DAF-4 Methanol bei  $350^\circ\text{C}$  in Ethen und Propen, wobei der Umsatz mehr als 75% beträgt und die beiden Alkene zu ca. 60 bzw. 20% entstehen.

Wright und seine Mitarbeiter<sup>[64]</sup> waren bei der Herstellung eines anderen mikroporösen sauren (AlPO-)Feststoffkatalysators, STA-2, erfolgreich (siehe Abbildung 8). In seiner  $\text{Mg}^{\text{II}}$ -substituierten Form setzt dieser Katalysator ebenfalls Methanol mit einer hohen Effizienz zu Ethen und Propen um. Die Ähnlichkeit in den Käfigdimensionen und der Verteilung der (protischen) Säurezentren der beiden Katalysatoren ist in Abbildung 44 illustriert.

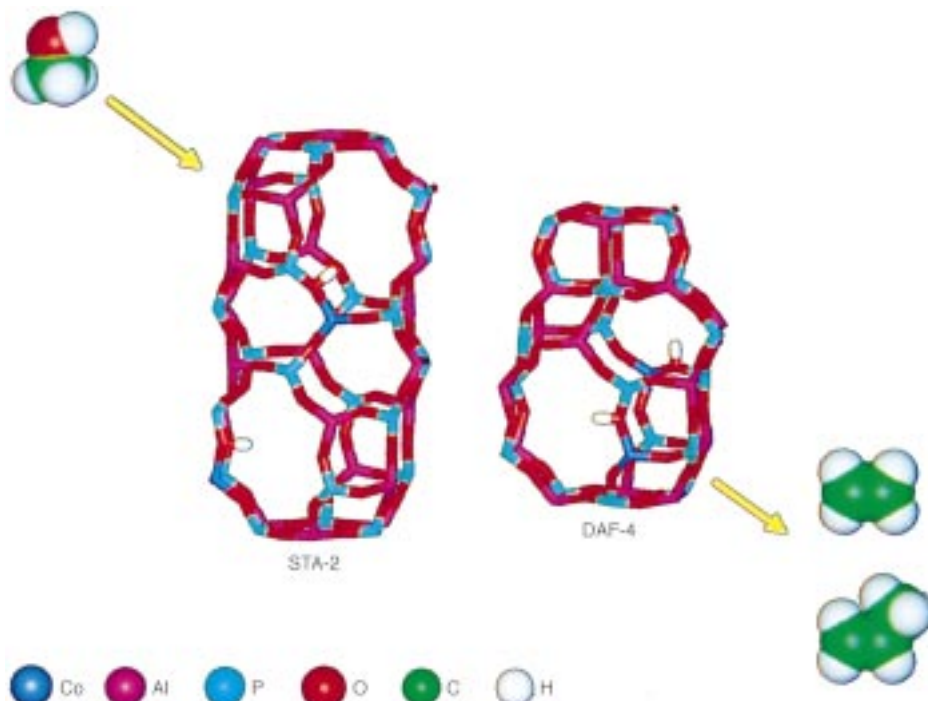
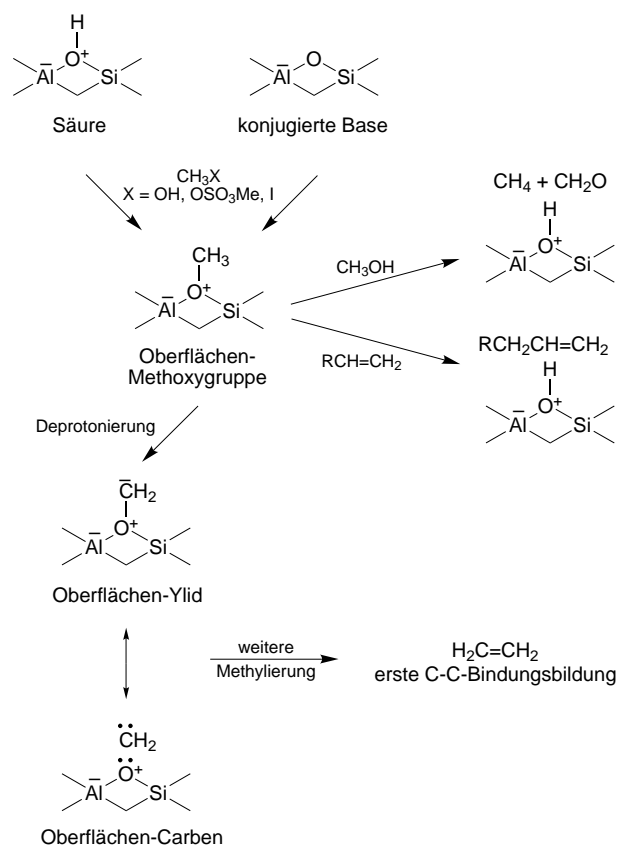


Abbildung 44. Die sauren Molekularsieb-Katalysatoren St. Andrews Nr. 2 (STA-2)<sup>[64]</sup> und Davy-Faraday Nr. 4 (DAF-4),<sup>[62]</sup> jeder mit einem Käfigdurchmesser von ca.  $3.8 \text{ \AA}$ , fungieren bei der selektiven Überführung von Methanol in die leichten Olefine Ethen und Propen als exzellente formselektive Katalysatoren.





Schema 5. Methyloxoniumion-Mechanismus bei der Methanol-Dehydratisierung.<sup>[241]</sup>

Was die mechanistischen Details der Methanol-Dehydratisierung (unter Bildung von Alkenen) betrifft, sind geniale Vorschläge von van Santen et al.,<sup>[240]</sup> von Catlow et al.<sup>[241]</sup> und auch von anderen<sup>[242–244]</sup> gemacht worden. Ein plausibler Vorschlag, der durch verlässliche Rechnungen gestützt wird, ist in Schema 5 gezeigt.

### 7.5.2. Skelettisomerisierung von 1-Buten: die Vorzüge von Bor-substituiertem Zeolith $\beta$

Hier ist es das Ziel, maximale Mengen an 2-Methylpropen zu erhalten (Abbildung 45). Frühere Arbeiten (siehe z.B. Lit. [245, 246]) haben gezeigt, daß sowohl mikroporöse Alumosilicat- als auch Aluminophosphat-Katalysatoren für diese Umsetzung geeignet sind. Neuere Arbeiten<sup>[247]</sup> haben entgegen der Erwartung ergeben, daß bestimmte mikroporöse Borosilicat-Materialien sehr gute Katalysatoren für diese Isomerisierung sind. Diese Tatsache verdeutlicht wieder einmal, wie empfindlich die Brønsted-Säurestärke (und somit der Katalysatorleistung) von der exakten Struktur des mikroporösen Silicats abhängt, in welches das Bor (tetraedrisch) eingebaut ist. Aus Untersuchungen an einer Reihe von Boro- und Alumosilicat-Strukturen (wie ZSM-12, ZSM-48 und Zeolith  $\beta$ ) mit ähnlichen Si/Al- und Si/B-Verhältnissen, die gemeinsam mit P. A. Wright durchgeführt wurden, läßt sich ableiten, daß weitreichende elektrostatische Effekte die Brønsted-Aktivität bestimmter katalytischer Zentren stark beeinflussen.

## 7.6. Das Design haltbarer, leistungstarker Dimetallkatalysatoren für die Hydrierung von Alkenen

Dimetall-Nanopartikel weisen katalytische Eigenschaften auf, die sich deutlich von denen der entsprechenden Legierungen unterscheiden. Dies war eine der wesentlichen Schlußfolgerungen aus der frühen Arbeit von Sinfelt,<sup>[248]</sup> und ihre Richtigkeit ist vielfach bestätigt worden. Unter den vielen Dimetallkatalysatoren sind einige (z.B. Pt-Re, Pt-Ir und Pt-Rh) in Prozessen wie dem Naphtha-Reforming von großer technischer Bedeutung und, in geringerem Ausmaß, bei der Kontrolle von Auto-Abgasen wichtig.<sup>[249]</sup> Das derzeitige Interesse an der Verwendung von Dimetallkatalysatoren liegt größtenteils in der erhöhten Aktivität und Selektivität begründet, welche durch zwei synergistisch arbeitende Metalle erreicht werden kann. Jedoch gelingt die Herstellung dieser Systeme durch Metallsalz-Deponierung, Calcinierung und anschließende Reduktion zur aktiven, niedervalenten Spezies trotz beträchtlicher Anstrengungen nicht immer zuverlässig und hat viele Nachteile, von denen der größte die mangelnde Kontrolle über Größe, Morphologie und Homogenität der resultierenden Dimetall-Nanopartikel ist. Einen Ausweg bieten hier vorgebildete Kolloide. Aber es gibt auch ein entscheidendes praktisches Problem: Nanopartikel tendieren zu Migration, Koaleszenz und Sinterung, was mit einem drastischen Verlust an aktiver Oberfläche und somit Katalysatorleistung einhergeht.

Alle diese Nachteile können überwunden werden, wenn gemischte Carbonylmetallat-Cluster als Vorläufer für die Dimetall-„Nanokatalysatoren“ verwendet werden. Wenn eines der Metalle des Carbonylmetallat-Clusters oxophil ist, wird dieses außerdem dazu neigen, sich fest an einen (großflächigen) Silicatträger zu binden. In unserer Gruppe<sup>[250–252]</sup> wurden Schritte unternommen, alle oben erwähnten Nachteile zu umgehen, und es gelang tatsächlich, eine Reihe gemischter Carbonylmetallate als Mittel zur Erzeugung

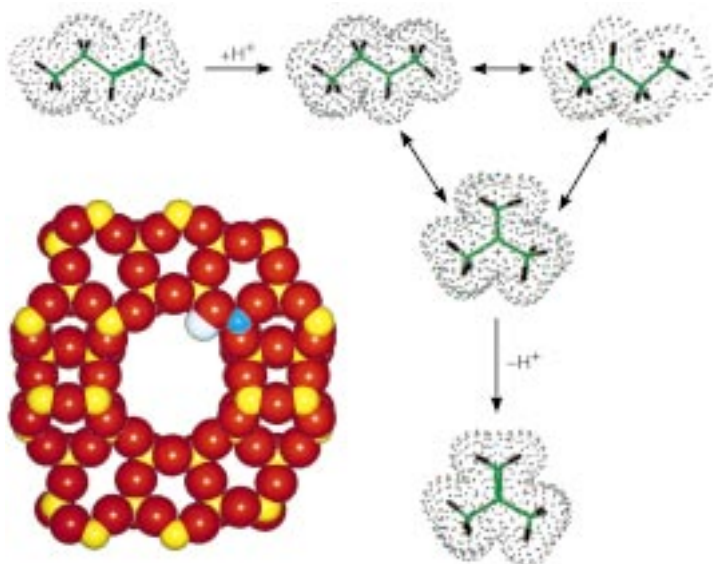


Abbildung 45. Die säurekatalysierte Isomerisierung von 1-Buten (links oben) zu 2-Methylpropen (rechts unten) verläuft schnell an den Innenwänden von mikroporösen Katalysatoren wie DAF-1<sup>[60]</sup> (siehe Abbildung 8) und Bor-substituiertem Zeolith  $\beta$ , welche Protonen zur Verfügung stellen (schematisch gezeigt).<sup>[247]</sup>



hochdisperser Dimetall-Nanopartikel der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}$ ,<sup>[250]</sup>  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Ru}_{12}$ <sup>[251]</sup> und  $\text{Pd}_6\text{Ru}_6$ <sup>[252]</sup> zu verwenden. Die angewendete Strategie ist in Abbildung 46 schematisiert wiedergegeben.

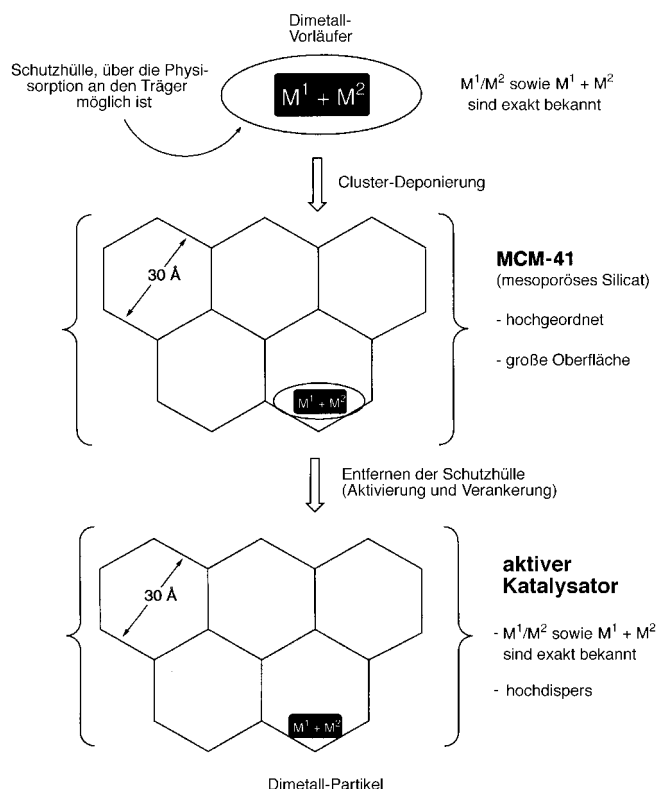


Abbildung 46. Die von uns angewendeten strategischen Prinzipien<sup>[250–252]</sup> zur Herstellung leistungsstarker Dimetall-Nanopartikel-Katalysatoren, eingekapselt in mesoporösem MCM-41.

In-situ-Röntgenabsorptions- und -FTIR-Spektroskopie sowie die ex situ arbeitende hochauflösende Elektronenmikroskopie (siehe Abschnitt 6) wurden verwendet, um die Überführung der ursprünglichen Carbonylmetallate durch sanfte Thermolyse in die Dimetall-Nanopartikel-Katalysatoren zu verfolgen. Für den Carbonylmetallat-Cluster  $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{Cu}_2\text{Cl}]_2^{2-}$  – mit  $\text{PPN} = \text{Bis}(\text{triphenylphosphan})\text{iminium}$  – erhielt man so aus getrennt aufgenommenen Kupfer- und Ruthenium-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektren (Abbildung 47) ein detailliertes strukturelles Bild des aktiven Katalysators mit einem Durchmesser von näherungsweise 15 Å. Es handelt sich um eine rosettenförmige Spezies (Abbildung 48), bei der zwölf exponierte Ru-Atome (die Kohlenstoff-zentrierte  $\text{Ru}_6$ -Oktaeder bilden) mit einer quadratischen Basis aus relativ verborgenen Cu-Atomen verbunden sind. Diese wiederum sind über vier Sauerstoffbrücken an vier Si-Atome der Mesoporen-Wand gebunden.

Die Dimetall-Katalysatoren, die auf diese Weise präpariert wurden, zeigen bei der Verwendung keine Tendenz zu Sinterung, Aggregation oder Fragmentierung in die Komponentenmetalle. Die Nanopartikel konnten erfolgreich bei der katalytischen Hydrierung von 1-Hexen eingesetzt werden – eine genaue kinetische Studie<sup>[251]</sup> bei 373 K und 20 bar  $\text{H}_2$

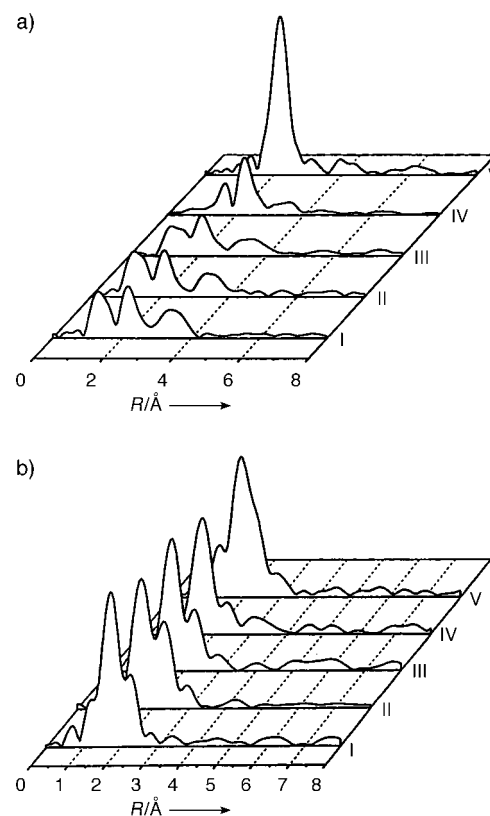


Abbildung 47. Fourier-Transformationen der EXAFS-Daten, die von dem gemischten Carbonylmetallat-Vorläufer  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{Cu}_2\text{Cl}]_2^{2-}$  (I), der frisch synthetisierten Einlagerungsverbindung (II), den Hitze-behandelten Produkten (III 80 °C, IV 130 °C) und schließlich dem aktiven  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Ru}_{12}$ -Nanokatalysator (V 180 °C) aufgenommen wurden.<sup>[251]</sup> a) Ru-K-Kante, b) Cu-K-Kante.

ergab eine maximale TOF [mol Substrat pro Stunde und mol Cluster] von 51200 und einen Mittelwert von 22400 –, und ebenso bei der Hydrierung von Diphenylacetylen, Phenylacetylen, Stilben, *cis*-Cycloocten und D-Limonen bei 65 bar  $\text{H}_2$  und 373 K, wobei die durchschnittlichen TOFs 17610, 70, 150 bzw. 360 betragen.

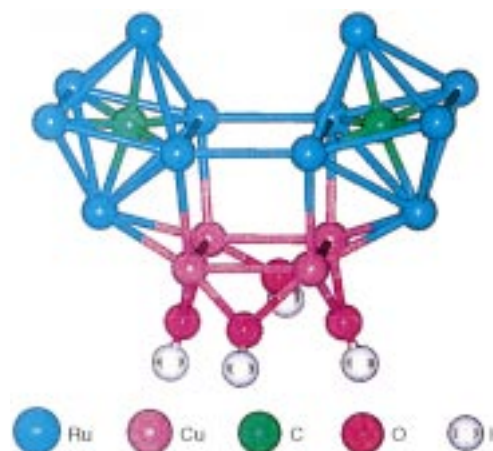


Abbildung 48. Die EXAFS-Ergebnisse führten zu einem Bild des aktiven Katalysators, der ca. 15 Å im Durchmesser misst und rosettenförmig aussieht; für Einzelheiten siehe Text und Abbildung 49.

Kehren wir zurück zu der in Abbildung 48 gezeigten Struktur. Bromley et al.<sup>[253]</sup> haben diese als Startmodell für die Bestimmung der Energie-minimierten Struktur auf mehrere Arten verwendet. Mit Moleküldynamikmethoden auf der Basis von interatomaren Potentialen wurde die Struktur dieses carbidhaltigen „Vorläufers“ eines Dimetall-Nanokatalysators mit dem Ziel optimiert, Konfigurationen niedriger Energie zu erhalten. Berechnet wurden sowohl der Cluster im freien Raum als auch eine Anzahl von Träger-Cluster-Bindungsszenarien. Für einige der dabei erhaltenen Clusterkonfigurationen wurden vollständig quantenmechanische Ab-initio-DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden für alle DFT-Einzelpunktberechnungen vorgenommen, um die Gesamtenergien vergleichen zu können. Mit einer Präferenz für die Cluster niedrigster Energie, jedoch auch geleitet durch unsere experimentellen EXAFS-Ergebnisse, wurden bestimmte Cluster ausgewählt. Diese wurden unter Verwendung der DFT weiter Energie-minimiert und Geometrie-optimiert.<sup>[254]</sup> Die resultierende Geometrie des Clusters, vor allem wenn er an eine Silicatoberfläche gebunden ist, stimmt gut mit der aus unseren EXAFS-Daten abgeleiteten überein (Abbildung 49). Ein wichtiger Befund ist, daß die Kohlenstoffatome, die im ursprünglichen gemischten Carbo-nylmetallat in den Zentren der Ru<sub>6</sub>-Oktaeder lokalisiert sind, dazu tendieren, Positionen an der Oberfläche des katalytisch aktiven Nanopartikel-Katalysators einzunehmen. Die genaue Bedeutung dieser Tatsache, die kaum mit einer anderen Technik aufzudecken gewesen wäre, bleibt zu klären.

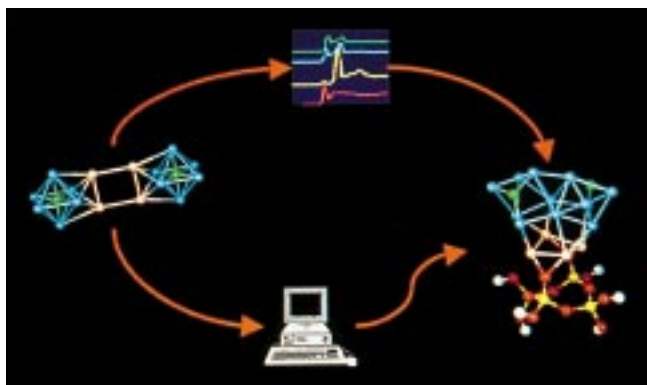


Abbildung 49. Eine Kombination aus Energieminimierungs-Moleküldynamik- und -Dichtefunktionalrechnungen (dafür steht symbolisch der Computer unten) am „ursprünglichen“ Cu<sub>4</sub>C<sub>2</sub>Ru<sub>12</sub>-Cluster (links) führt zu einer neuen Struktur (rechts), in der sich die Kohlenstoffatome an der Oberfläche des Silicium-verankerten Clusters befinden.<sup>[253]</sup> Diese Struktur stimmt sehr gut mit der überein, die aus experimentellen EXAFS-Daten (oben) abgeleitet wurde.

## 7.7. Das Design sterisch gehinderter chiraler Katalysatoren: heterogenisierte Organometallverbindungen für eine Reihe organischer Reaktionen

In der pharmazeutischen und der agrochemischen Industrie, wie auch in dem expandierenden Gebiet der Düfte und Aromen, besteht eine wachsende Nachfrage nach enantiomerenreinen Produkten. Deswegen überrascht es nicht, daß auch

dem Design leistungsstarker enantioselektiver Katalysatoren vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet wird. Im Grunde wird nur eine relativ winzige Menge des chiralen Katalysts benötigt, um große Mengen des chiralen Zielprodukts zu erzeugen. Aber wie fängt man es an, den erforderlichen Katalysator zu entwerfen? Läßt man maßgeschneiderte Enzyme und andere biologische makromolekulare Katalysatoren außer Acht, ist es bis heute die populärste Methode, den geeigneten homogenen, Übergangsmetall-basierten Komplex zu konstruieren, der allgemein bei niedrigen Temperaturen und moderat hohen Drücken arbeitet.<sup>[14, 255–257]</sup>

Bis heute sind homogene Katalysatoren, Metallkomplexe mit sorgfältig entworfenen chiralen Liganden, immer noch die effektivsten enantioselektiven Katalysatoren. Aber schon lange ist man der Meinung – siehe zum Beispiel den Übersichtsartikel von Burwell aus den fünfziger Jahren<sup>[258]</sup> –, daß heterogene Katalysatoren eigentlich vorzuziehen wären, da sie eine Vielzahl intrinsischer praktischer Vorteile aufweisen, die direkt mit Faktoren wie Einfachheit der Abtrennung, der Handhabung und der Wiedergewinnung und natürlich vor allem mit dem höheren Potential der Regenerierung und Wiederverwendung verbunden sind. Das Erkennen dieser Vorteile veranlaßte Schwab<sup>[259]</sup> schon in den dreißiger Jahren, Metalloberflächen wie die von Raney-Nickel mit stereospezifischen Adsorbentien zu modifizieren, um so Enantioselektivität des resultierenden Katalysators zu bewirken. Viel später berichteten Akabori und Mitarbeiter<sup>[260]</sup> in Japan über die erste einigermaßen glaubhafte metallkatalysierte asymmetrische Hydrierung. Ihr System bestand aus metallischem Pd auf Seide und war bei der Hydrierung von Oximen und Ketonen erfolgreich.

Wie Schweizer Forscher kürzlich betonten,<sup>[261, 262]</sup> gibt es nur eine begrenzte Anzahl möglicher Ansätze für das Design enantioselektiver heterogener Katalysatoren. Einer von diesen hat zum Ziel, Festkörper zu finden (oder zu synthetisieren), bei denen sich das aktive Zentrum in einer chiral diskriminierenden Umgebung befindet. Genauer gesagt nutzt dieser Ansatz chirale Festkörper, d. h. solche, die zu einer chiralen Raumgruppe wie *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> gehören, was bedeutet, daß ein aktives Zentrum auf jeder der drei senkrecht zueinander stehenden kristallographischen Schraubenachsen intrinsisch prochiral ist (ist jedoch nicht darauf beschränkt). Strategien dieser Art wurden in frühen Arbeiten über photoaktive prochirale Molekülkristalle verwendet.<sup>[263, 264]</sup>

Ein anderer Ansatz ist mit dem Phänomen des chiralen Ätzens verbunden, bei dem eine Hohlraum in einem Festkörper durch ein stereospezifisches Ätzmittel erzeugt wird (dies geschieht beispielsweise, wenn D- oder L-Weinsäure die Zentren der Schrauben-Dislokationen an den Spaltflächen von Calcit angreift<sup>[265]</sup>). In direktem Bezug dazu steht auch der großartige Erfolg von Gellman et al.,<sup>[266]</sup> chirale Defekte (die gebildet werden, wenn monoatomare Terrassen wechselwirken) auf Einkristall-Flächen von metallischem Ag zu erzeugen. Doch scheint keiner dieser beiden Ansätze besonders gut für Routinezwecke oder für ein Übertragen in größeren Maßstab geeignet zu sein. Chirales molekulares Prägen (Imprinting), bei dem ein chirales Templat mit einem Festkörper so wechselwirkt, daß nach seiner Entfernung ein chiraler Abdruck übrig bleibt, könnte sich als leistungsfähige

Technik für die Synthese Enantiomeren-differenzierender Katalysatoren erweisen, steckt jedoch noch sehr in den Anfängen.

Im Gegensatz dazu hat die letzte Gruppe der zu behandelnden Ansätze, die *Erzeugung einer chiralen Umgebung für die aktiven Zentren*, bereits ihren Nutzen bei einer Reihe von Reaktionen unter Beweis gestellt. Ein Weg in die richtige Richtung sollte deswegen sein, einen chiralen Liganden/Modifizier (welcher stereochemische Kontrolle ausübt) auf einen katalytisch aktiven (aber selbst nicht stereoselektiven) Festkörper aufzupropfen; die Verwendung von an einer Pt-Oberfläche adsorbierten China-Alkaloiden für Hydrierungen ist hierfür ein klassisches Beispiel. Ein anderer wäre die Belegung eines chiralen festen Trägermaterials mit einem „einfachen“ aktiven Zentrum. Wieder ein anderer wäre, die Heterogenisierung (oder Immobilisierung) chiraler homogener Übergangsmetallkomplexe auf einem oberflächenreichen Trägermaterial anzustreben. Wir haben uns auf die letzte dieser drei Optionen konzentriert.

### 7.7.1. Die Strategie

Wie bereits erwähnt, eröffnet der Zugang zu einer großen Vielfalt an Materialien in wohldefinierter, mesoporöser Form neue Möglichkeiten für die Feststoffkatalyse, da sie einzigartig vorteilhafte Trägermaterialien für die Entwicklung neuer chiraler Katalysatoren sind. Tatsächlich gestattet der große Durchmesser der Kanäle der MCM-41-Familie (siehe Abbildungen 9 und 10) die direkte Belegung der Innenwände dieser oberflächenreichen Festkörper mit vollständigen chiralen Metallkomplexen und Organometalleinheiten auf einer Reihe von Wegen, zu denen auch die Funktionalisierung der freien Oberflächen-Silanolgruppen mit organischen Gruppen wie Alkylhalogeniden, -aminen, -carboxylaten und -phosphanen gehört. Dies eröffnet Syntheserouten zu neuartigen Katalysatoren, die sich durch recht hohe Konzentrationen an zugänglichen, räumlich klar getrennten und strukturell wohldefinierten aktiven Zentren auszeichnen. Man kann deswegen erwarten, und wir beobachten tatsächlich (wie nachfolgend gezeigt), daß solche heterogenen Feststoffkatalysatoren mindestens so effektiv sind wie ihre homogenen Gegenstücke; manchmal weisen sie sogar eine weit überlegene Enantio- oder Regioselektivität auf.

Unterschiedlichste metallorganische, chirale Katalysatoren können mit den in Abbildung 50 angedeuteten Strategien an den Innenwänden eines mesoporösen Wirts befestigt werden. Die Hauptcharakteristika sind hierbei die Wechselwirkungen des Reaktanten (Substrats) mit der Porenwandung und mit der chiral dirigierenden Gruppe. Das „Einsperren“ des Reaktanten in den Mesoporen-Kanal sollte eine Verstärkung des Einflusses der chiral dirigierenden Gruppe auf die Orientierung des Reaktanten relativ zum reaktiven katalytischen Zentrum gegenüber der Situation in Lösung zur Folge haben. (Dies gilt nicht nur für enantioselektive, sondern auch für regioselektive Reaktionen.)

Die chiralen Chelatliganden, die auf 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) basieren, sind besonders attraktiv für die Verankerung in MCM-41, da erstens ihre planare Chirali-

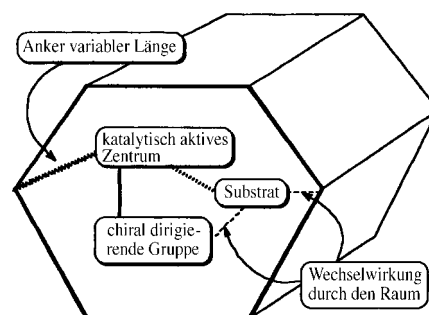


Abbildung 50. Schematische Darstellung des Konzepts, durch „Einsperren“ des Substrats in den Hohlraum eines chiral modifizierten mesoporösen Wirts chirale heterogene Katalyse zu erreichen.<sup>[269]</sup>

tät racemisierungsstabil ist, zweitens sie synthetisch gut zugänglich sind<sup>[267]</sup> und drittens sie Funktionalitäten geeignet für die Reaktion mit porengelassenen Verbindungsgliedern enthalten. Die Möglichkeiten zur Variation der Substituenten eines benachbarten Stickstoffatoms und somit der sterischen/elektronischen Charakteristika sowohl der Metallkomplexierung als auch des Maßschneiderns der chiralen Umgebung eröffnen eine große Anwendungsbreite.

Die homogenen Übergangsmetallkomplexe von dppf-Derivaten katalysieren eine große Vielfalt an stereoselektiven Reaktionen wie die Kupplung metallorganischer Reagentien mit Alkenyl- oder Arylhalogeniden, Reaktionen vom Aldol-Typ, nucleophile Substitutionen allylischer Substrate, Hydrierungen und Hydrosilylierungen von Olefinen und Ketonen sowie Hydroborierungen. Damit schien es sinnvoll zu sein, katalytische regio- und enantioselektive Synthesen mit den entsprechenden chiralen MCM-41-Derivaten (d. h. die Selektivität der in MCM-41 verankerten chiralen Komplexe mit der ihrer homogenen Analoga zu vergleichen) beispielsweise auf dieselbe Art zu untersuchen, wie es Corma et al.<sup>[268]</sup> beim Rhodium/USY-System getan haben, bei dem ein Anstieg der Enantioselektivität von 75 auf 95 % erreicht werden konnte. (Dies wurde auf die zusätzlichen Substrat-Porenwandungs-Wechselwirkungen zurückgeführt.)

### 7.7.2. Das Design eines in mesoporösem Silicat eingeschlossenen chiralen Katalysators: seine gegenüber dem homogenen Analogon überlegene Leistung bei der allylischen Aminierung

Wir haben gezeigt,<sup>[269, 270]</sup> daß ein von dppf abgeleiteter chiraler Ligand, der an ein aktives Metallzentrum (in diesem Fall Pd<sup>II</sup>) gebunden und über ein molekulares Verbindungsstück an den Innenwänden eines mesoporösen Trägers (MCM-41, ca. 30 Å Durchmesser) verankert ist, ein Ausmaß an katalytischer Regioselektivität sowie einen Enantiomerenüberschuß erzielt, die eine deutliche Überlegenheit sowohl gegenüber dem homogenen Gegenstück als auch gegenüber dem Cabosil-gebundenen Katalysator anzeigen (Cabosil ist ein nichtporöses, oberflächenreiches Silicatmaterial).

Unser Ansatz war, ein homogenes System mit bekanntem katalytischem Verhalten zu nehmen und geeignete Modifizierungen vor der Verankerung dieses Katalysators in der

Mesopore durchzuführen. Dabei war darauf zu achten, daß sämtliche Aktivität auf die innere Oberfläche der MCM-41-Kanäle beschränkt ist. Dies wurde durch eine selektive Desaktivierung der externen Oberfläche des Trägers erreicht. (Wir haben bereits früher mittels Elektronenmikroskopie an funktionalisierten, mit  $\text{Ru}_6$ -basierten Clustern markierten Mesoporen gezeigt, daß dies eine verlässliche und zufriedenstellende Methode ist.)

Der Weg zu unserem katalytischen System ist schematisch in Abbildung 51 dargestellt. Das mesoporöse Gerüst wurde zunächst mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  unter nichtdiffusiven Bedingungen behandelt, um die äußere Oberfläche des Materials zu desaktivieren. Die Innenwände wurden anschließend mit 3-Brompropyltrichlorsilan derivatisiert, was zum aktivierten MCM-41 **1** führte. Der von Ferrocen abgeleitete Ligand **2** wurde nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[271]</sup> Bei Behandlung von **1** mit einem Überschuß an **2** entstand der chirale Vorläufer **4**, der mit  $\text{PdCl}_2/\text{MeCN}$  den gewünschten Katalysator (**6**) ergab. Zusätzlich wurde der eng verwandte, Cabosil-geträgte Katalysator **7** in ähnlicher Weise aus Oberflächen-aktiviertem Cabosil und **2** über den Vorläufer **5** hergestellt.

Der Katalysator **6** wurde vollständig charakterisiert. Zunächst wurde die strukturelle Integrität des Katalysatorvorläufers **4** mittels MAS-NMR- und EXAFS-Spektroskopie überprüft. Das Vorliegen des verankerten Ferrocenylkatalysators wurde durch den Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von **4** und freiem **2** bestätigt. Abgesehen von den zusätzlich auftretenden Signalen der Propyl-Verbindungseinheit sind die Spektren im wesentlichen gleich. Die chemischen Verschiebungen in den  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren von **2** und **4** waren identisch. Der Einbau des  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ions (Bildung von **6**) bewirkte signifikante Veränderungen in der aliphatischen Region des  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR- und im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum. Es traten zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale auf ( $\delta = 15.9, 34.4$ ), die deutlich zwei verschiedene Umgebungen der Phosphoratome anzeigen. Eines wurde einem P *trans* zu N, das andere einem P *trans* zu Cl zugeordnet.<sup>[272]</sup> Die Änderungen in der aliphatischen Region des  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrums betrafen Signale der *N*-Methylgruppen, was die Interpretation des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums zusätzlich stützte. Die gesamte Anordnung wurde durch eine detaillierte EXAFS-Analyse von **6** untermauert. Das Umfeld der kationischen Spezies in der Mesopore ist in Abbildung 52 dargestellt.

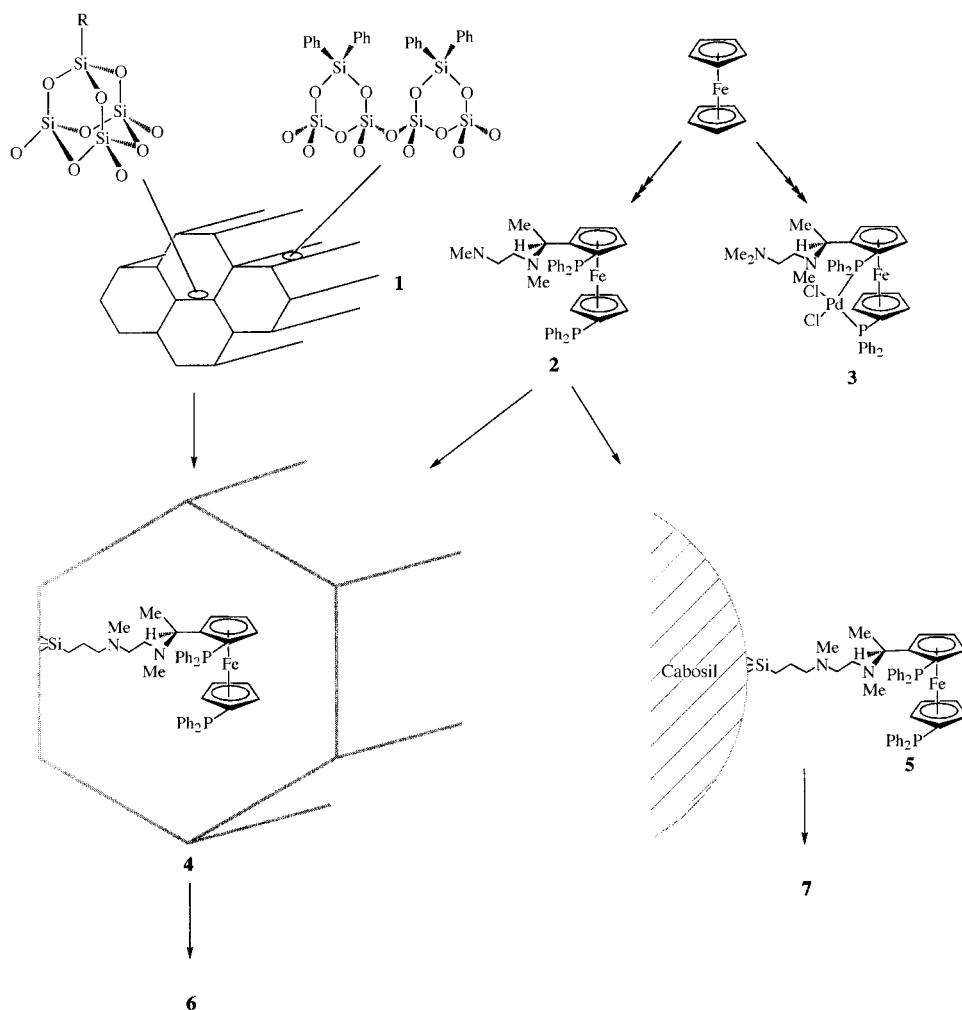


Abbildung 51. Reaktionsfolge der Immobilisierung von *N*-[1',2-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocenyl]ethyl-*N,N'*-dimethylethylendiamin **2** in einem Hohlraum (**4**) und ohne sterische Einschränkungen (**5**).<sup>[270]</sup> R =  $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ .

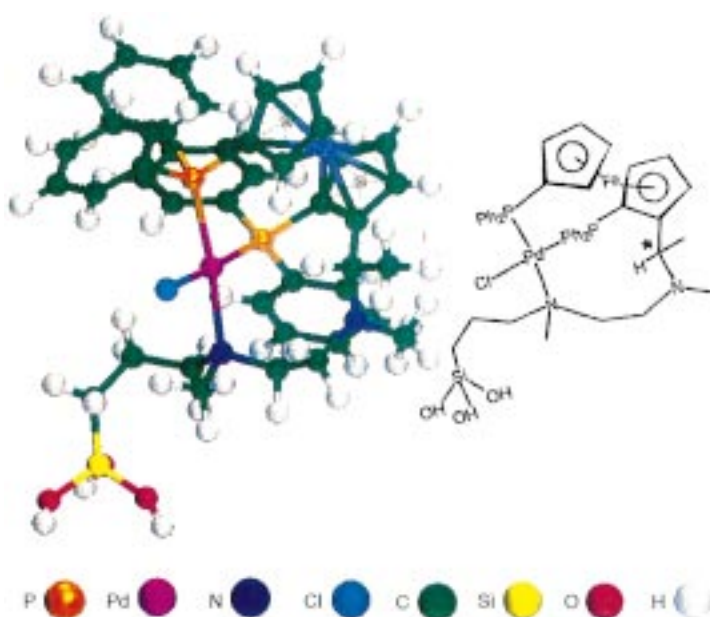


Abbildung 52. Die Struktur der metallorganischen „dppf“- $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Einheit (in Abbildung 53 mit A bezeichnet), die für die im Text beschriebene allylische Aminierung von Cinnamylacetat verwendet wurde.



Um unsere Katalysatoren zu testen, nutzten wir die allylische Aminierung (Tsuji-Trost-Reaktion) von Cinnamylacetat mit Benzylamin. Diese Reaktion führt zu zwei möglichen Produkten: einem geradkettigen (welches bevorzugt ist, weil das delokalisierte  $\pi$ -System erhalten bleibt) und einem verzweigten chiralen (Abbildung 53). Das Ziel bei der

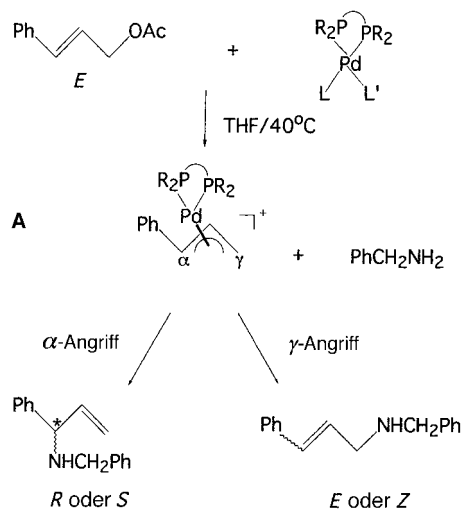


Abbildung 53. Allylische Aminierung von Cinnamylacetat mit Benzylamin in Gegenwart eines Pd<sup>II</sup>-Komplexes als Katalysator. Siehe auch Tabelle 7.

Reaktion ist die höchstmögliche Ausbeute an verzweigtem Produkt bei höchstmöglichem Enantiomerenüberschuß (*ee*). Drei Katalysatoren wurden untersucht: Der homogene Palladiumdichlorid-Katalysator **3** (siehe Abbildung 51), der Cabosil-geträgerte Komplex **7** und der im mesoporösen Material fixierte Komplex **6**. Erste Ergebnisse der Studien sind in Tabelle 7 aufgelistet. Mit dem homogenen Katalysator **3** entsteht ausschließlich das geradkettige Produkt, während

Tabelle 7. Katalysatorleistung der Komplexe **3**, **6** und **7** – siehe Lit. [270] sowie die Abbildungen 51 und 53 – bei der allylischen Aminierung von Cinnamylacetat.

Katalysator <sup>[a]</sup>	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	geradkettiges Produkt [%] <sup>[c]</sup>	verzweigtes Produkt [%] <sup>[c]</sup>	% <i>ee</i> <sup>[c]</sup>
<b>3</b> (S)	76	> 99	–	–
<b>7</b> (S)	98	98	2	43
<b>6</b> (S)	> 99	49	51	> 99
<b>6</b> (R)	> 99	50	50	93

[a] In Klammern ist die absolute Konfiguration der dirigierenden Gruppe angegeben. [b] Bezogen auf eingesetztes Benzylamin. [c] Regioselektivität und Enantiomerenüberschuß wurden durch chirale GC-MS bestimmt.

der Katalysator **7** 2 % des verzweigten Produkts ergab und damit zu einem geringen Anteil die gewünschte Regioselektivität zeigte. Allerdings ist die Enantioselectivität der Reaktion mit 43 % *ee* relativ gering. Doch die Verwendung des Katalysators **6** mit den in Mesoporen eingeschlossenen aktiven Zentren bewirkt eine drastische Änderung der Regioselektivität der Reaktion, bei der nun 51 % des verzweigten Produkts erzeugt werden. Auch die Enantioselectivität des Katalysators in der Mesopore (vgl. Abbildungen 51,

52 und 54) ist mit nahe 100 % *ee* deutlich besser als die des Cabosil-gebundenen Katalysators. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß der Einfluß von MCM-41 auf die Aktivität des Ferrocenylpalladium-Katalysators beträchtlich ist.

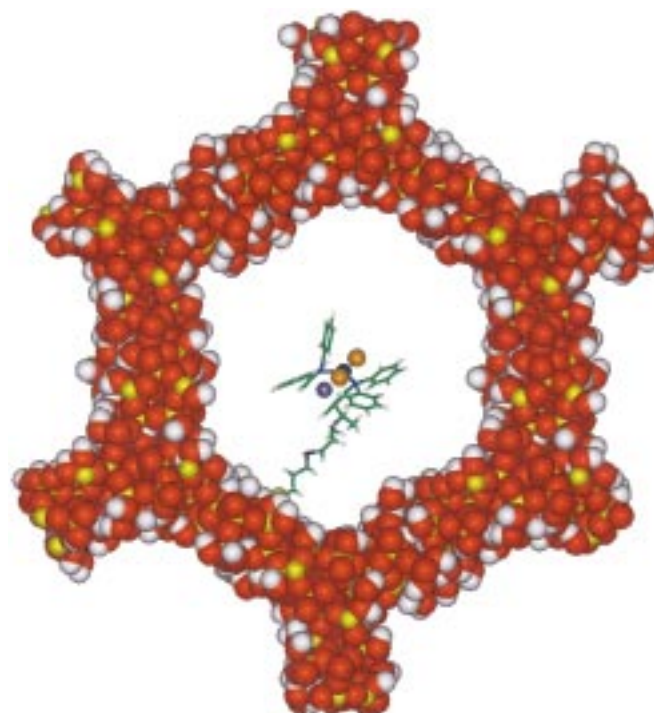


Abbildung 54. Maßstäbliches Modell des „dppf“-Pd<sup>II</sup>-Katalysators in einem MCM-41-Hohlraum, der sowohl bezüglich der Regioselektivität als auch bezüglich des Enantiomerenüberschusses bei der allylischen Aminierung von Cinnamylacetat überlegene Leistung zeigt. Farbkodierung wie in Abbildung 55.

Es bedarf geringer Vorstellungskraft, um zu erkennen, daß auch andere Metalle der Platingruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), in einer chiralen organischen Verpackung strategisch an den Innenwänden von mesoporösem Silicat (und anderen Oxiden) platziert, für das Design einer reichen Vielfalt chiraler Feststoffkatalysatoren eingesetzt werden können. Dabei bieten sich vor allem Rhodium und Platin sowie andere Metalle einschließlich solche wie Gold, die nicht zur Platingruppe gehören, an, die eine Anwendung der beschriebenen Strategie bei Prozessen wie Aldol-Cyclisierungen und Hydroformylierungen wahrscheinlich machen. Darüber hinaus besteht nicht nur die Möglichkeit, den Ferrocenylphosphanliganden systematisch zu verändern, sondern auch ganz andere Liganden einzusetzen, z. b. die von Semicorrin und Bisoxazolin abgeleiteten (die so effektiv in anderem Zusammenhang von Pfaltz et al.<sup>[273]</sup> bzw. Evans et al.<sup>[274]</sup> verwendet wurden).

### 7.7.3. Quantitative Vergleiche von heterogenen und homogenen Katalysatoren

Die Tatsache, daß wir nun (unter Verwendung der hier beschriebenen Strategien) routinemäßig lösliche, homogene, katalytische Single-site-Systeme aufbauen können, die streng vergleichbar mit den gezielt synthetisierten, unlöslichen,



heterogenen Single-site-Systemen sind, versetzt uns in die einzigartig starke Position, die Katalysatorleistung eines gezielt entworfenen aktiven Zentrums im homogenen (frei dispergierten, nicht eingeschränkten und zugänglichen) Zustand mit dem im heterogenen, räumlich beengten Zustand zu vergleichen. Die Abbildungen 54 und 55 zeigen, welche Systeme für diesen Vergleich im Fall des dppf-basierten Katalysators für die allylische Aminierung, die im vorangehenden Abschnitt beschrieben wurde, herangezogen wurden.

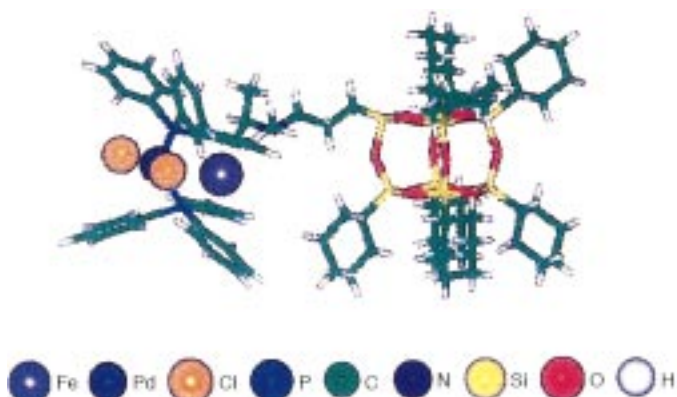


Abbildung 55. Das lösliche, räumlich nicht eingeschränkte Cyclohexylsilsesquioxan-Analogon des in Abbildung 54 in einem Hohlraum eingeschlossenen „dppf“-Pd<sup>II</sup>-Katalysators.

Der Grundstein für die Untersuchung vieler anderer streng vergleichbarer homogener und heterogener Katalysatoren ist nun gelegt, wobei wir drei Ziele haben: die gewünschten katalytisch aktiven Zentren aufzubauen und zu modifizieren, die Feinheiten ihrer Wirkungsweise zu untersuchen sowie die exakte atomare Architektur der aktiven Zentren unter Anwendungsbedingungen zu bestimmen.<sup>[\*]</sup>

## 7.8. Schlußbemerkungen: biomimetische Katalyse und darüber hinaus

Unser Ziel, das wir in gewissem Maß erreicht haben, ist, diejenigen Attribute einer Katalyse, die wichtig sind, meßbar zu machen, anstatt zu versuchen, diejenigen, die einfach meßbar sind, wichtig zu machen. Die bewußte Wahl mikroporöser und mesoporöser Festkörper erleichtert das erfolgreiche Design, die Synthese und detaillierte Charakterisierung vieler neuer Katalysatoren, die einen weiten Bereich wichtiger organischer Reaktionen abdecken. Bei allen beschriebenen Katalysatoren sind die aktiven Zentren an den inneren Oberflächen dieser oberflächenreichen Festkörper platziert oder verankert. Es bestehen jedoch zahlreiche Möglichkeiten, eine noch andere Art Katalysator, ebenfalls

unter Verwendung poröser Festkörper, zu konstruieren. Der Durchmesser der Käfige und die Porenöffnungen müssen dazu so konzipiert sein, daß der In-situ-Aufbau (und Test) wohldefinierter, „homogener“, metallorganischer Katalysatoren, fest (oder locker) in den anorganischen Behälter eingeschlossen, möglich wird. Solche Systeme ähneln den bereits früher beschriebenen „Teebeutel“-<sup>[24]</sup> oder „Buddelschiff“-Katalysatoren.<sup>[169]</sup>

Ein wichtiges Beispiel für „Buddelschiff“-Katalysatoren sind die aus dimeren Oxykupfersalzen bestehenden, welche in geeignet dimensionierten zeolithischen Käfigen derart einsperrt sind, daß sie die elektronischen Eigenschaften des koordinierten Disauerstoffs signifikant verändern. Es ist bekannt,<sup>[275]</sup> daß das gebundene Sauerstoffmolekül in derartigen Einheiten senkrecht zur Cu-Cu-Achse steht. Des weiteren ist bekannt,<sup>[276]</sup> daß durch kluges Einsperren der dimeren Kupferverbindungen in den „richtigen“ anorganischen Käfig die Spaltung der O-O-Bindung erleichtert wird, wobei Katalysatoren resultieren, die Enzyme wie Tyrosinase nachahmen, welches L-Tyrosin zu L-DOPA umsetzt. Die Herausforderungen sind hierbei offensichtlich: die beste Synthese für einen „Buddelschiff“-Katalysator zu finden und die genauen Veränderungen in der Katalysatorleistung als Folge des Einsperrens mit In-situ-Techniken zu verfolgen. Theoretische Arbeiten, die Dichtefunktional- und Moleküldynamikverfahren der in Abschnitt 7.6 beschriebenen Art nutzen, werden eine zunehmend wichtigere interpretative und voraussagende Rolle spielen. Zusätzlich entsteht eine beträchtliche Fülle an Möglichkeiten aus dem in Abbildung 50 zusammengefaßten Konzept, durch Einsperren chiraler Spezies chirale heterogene Katalysatoren zu erhalten.

Der Ausdruck anorganisches Enzym ist dazu verwendet worden,<sup>[277]</sup> die hier diskutierte Art Katalysator zu beschreiben. Dieser Ausdruck scheint berechtigt, da unsere Katalysatoren Kardinalcharakteristika von Enzymen aufweisen: ein wohldefiniertes katalytisch aktives Zentrum und molekulare Selektivität (Form-, Regio- oder Enantioselectivität). Und genau wie der Aufbau und die Modifizierung von aktiven Zentren in Mutanten-<sup>[8, 9, 278]</sup> oder Maquette-Enzymen<sup>[47]</sup> Schlüsselrollen spielen, gilt dies bei der Konstruktion der anorganischen Analoga für die Anfertigung der aktiven Zentren und die Einstellung ihrer Funktion. Für beide Katalysatortypen sind zeitaufgelöste Strukturstudien unabdingbare Techniken.

*Ich danke dem britischen Engineering and Physical Sciences Research Council für die kontinuierliche finanzielle Unterstützung und den Mitarbeitern des Daresbury Synchrotron Laboratory für ihre Kooperationsbereitschaft. Ebenso bin ich all meinen Kollegen und internationalen Forschungspartnern für die konstruktive Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet. Dr. Markus Dugal setzte sich bereits kritisch mit dem ersten Entwurf meines Manuskripts auseinander. Der über die Jahre andauernde hilfreiche Input von Dr. I. E. Maxwell ist hochgeschätzt.*

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (18. November 1999): Unser Vergleich der katalytischen Fähigkeiten von homogenen, gezielt erzeugten, Ti<sup>IV</sup>-zentrierten aktiven Zentren in [(c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>TiOXPh<sub>3</sub>] mit X = Si, Ge, Sn und ihren heterogenen Analoga (siehe Lit. [22]) ist nun erschienen (Lit. [231]).

Eingegangen am 17. Mai 1999 [A 343]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588–3628

Übersetzt von Dr. Markus Dugal, London

- [1] J. M. Thomas, *Michael Faraday and the Royal Institution: The Genius of Man and Place*, Institute of Physics, Bristol, **1991**.
- [2] Der enorme Grabstein von Karl Marx im Highgate Cemetery, London, trägt als Inschrift ein Zitat aus seinem Buch: "Philosophers have only interpreted the world. The point, however, is to change it". Bedenkt man die weitreichenden und umfassenden Entdeckungen Faradays,<sup>[1]</sup> dessen Grabstein sich ebenfalls im Highgate Cemetery befindet und in den lediglich Name und Lebensdaten (1791–1867) eingraviert sind, könnte man darüber streiten, ob sich die Veränderungen der Welt, an denen Marx gearbeitet hatte, in ihren dauerhaften Auswirkungen mit denen messen können, die aus der Arbeit von Faraday und Ziegler hervorgegangen sind.<sup>[3–5]</sup>
- [3] L. P. Williams, *Michael Faraday: A Biography*, Chapman and Hall, London, **1965**.
- [4] Es wird oft gesagt, daß Faraday durch seine Entdeckung des Dynamos, durch die kontinuierliche Elektrizität zugänglich wurde, mehr Menschen von harter Arbeit und Sklaverei befreit hat als politische Genies wie Abraham Lincoln.
- [5] Es ist schwer, sich das moderne tägliche Leben ohne Polyethylen und Polypropylen vorzustellen!
- [6] J. J. Berzelius, zitiert von G. M. Schwab in *Katalyse*, Macmillans, London, **1935**; siehe auch J. Trofast, *Bz. Årsber*, Academy of Sciences, Lund, **1979**, ISBN 91-7190-005-5.
- [7] G. P. Winter, A. R. Fersht, A. J. Wilkinson, M. Zöller, M. Smith, *Nature* **1982**, 299, 756.
- [8] M. Smith in *Science and Society* (Hrsg.: M. Moskovits), Anansi, Concord, Ontario, **1995**, S. 69; siehe auch A. R. Fersht, J.-P. Shi, A. J. Wilkinson, D. M. Blow, P. Carter, M. M. Y. Waye, G. P. Winter, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 467.
- [9] J. B. Jones, G. De Santis, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 99; siehe auch *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**.
- [10] V. M. Cornish, D. Mendel, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 621.
- [11] *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26 (7) (Hrsg.: R. A. Lerner, P. G. Schultz); siehe auch D. R. Liu, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 37; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 37.
- [12] F. H. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 125.
- [13] M. T. Reetz, K.-E. Jaeger, *Trends Biotechnol.* **1998**, 16, 396.
- [14] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [15] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1048.
- [16] G. A. Somorjai, *MRS Bull.* **1998**, 23, 11.
- [17] Mit anderen Worten, ihre Debye-Waller-Faktoren sind größer als die der Atome im Kristallinnern. Daneben sind noch andere Feinheiten beteiligt, die sich aus den Unterschieden zwischen struktursensitiven und strukturunsensitiven Reaktionen ergeben (siehe Lit. [20, 23] für eine vollständige Diskussion solcher Definitionen). Bei struktur-sensitiven Reaktionen (wie der Hydrierung von Ketoestern mit Pt/China-Alkaloid/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kann die katalytische Aktivität ihr Optimum mit größeren statt kleineren Kristalliten erreichen, abhängig davon, welche kristallographische Fläche des Kristallits die Reaktion am besten fördert. Bei der erwähnten Hydrierung zeigen Pt-Kristallite von 5 nm Durchmesser die höchste Aktivität.
- [18] J. M. Bassett, J. P. Candy, A. Choplin, B. Didillon, P. Quignand, A. Theolier in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwells, Oxford, **1992**, S. 125.
- [19] J. Evans, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 11.
- [20] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [21] R. A. van Santen, *Theoretical Heterogeneous Catalysis*, World Scientific Press, Singapore, **1999**.
- [22] M. Che, C. Louis in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, **1997**, S. 207.
- [23] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**.
- [24] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, 333, 173.
- [25] J. M. Thomas, *Faraday Discuss. R. Soc. Chem.* **1996**, 105, 1.
- [26] P. J. Maddox, J. Stahurski, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1988**, 1, 67.
- [27] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557.
- [28] M. Klunduk, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Eur. J.* **1999**, 4, 1481.
- [29] T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 323.
- [30] P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, 269, 1835.
- [31] C. L. Hill, R. D. Gall, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 114, 103.
- [32] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2644.
- [33] W. F. Maier, S. Klein, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2230.
- [34] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647.
- [35] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Saranganpani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735.
- [36] S. M. Senken, *Nature* **1998**, 394, 350.
- [37] P. Cong, R. D. Doulen, Q. Fary, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarlad, D. M. Poojany, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 483.
- [38] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2333.
- [39] G. J. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428.
- [40] Im Ausblick von Lit. [39] mit dem Titel „Auf der Suche nach einer neuen Generation von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation: „Leben„ jenseits der Metallocene“ äußern Britovsek et al.: „Die Geschwindigkeit, mit der ein Katalysator entdeckt wird, hängt wahrscheinlich nur vom Gespür und von der Phantasie des auf dem Gebiet der synthetisch-metallorganischen und der Koordinationschemie arbeitenden Wissenschaftlers beim Design von Liganden ab.“
- [41] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1059.
- [42] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865.
- [43] P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2091.
- [44] P. B. Weisz, W. O. Haag, R. M. Lago, *Nature* **1984**, 309, 589.
- [45] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US-Pat. 4410501, **1983**.
- [46] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 253.
- [47] F. Rabanal, B. R. Gibney, W. F. DeGrado, C. C. Moser, P. L. Dutton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 243, 213.
- [48] Alle in Abbildung 8 gezeigten Strukturen sind in den Labors des Autors oder in denen seiner ehemaligen Kollegen synthetisiert (und gelöst) worden.
- [49] R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.
- [50] J. T. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [51] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
- [52] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [53] Q. Huo, D. I. Margalese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Geir, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [54] J. M. Thomas, *Nature* **1994**, 368, 289.
- [55] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [56] J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 98.
- [57] M. J. MacLauchlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 397, 681.
- [58] F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, G. N. Greaves, *Top. Catal.* **1996**, 3, 121.
- [59] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [60] S. Natarajan, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1863.
- [61] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 639.
- [62] P. A. Barrett, R. H. Jones, J. M. Thomas, G. Sankar, I. J. Shannon, C. R. A. Catlow, *Chem. Commun.* **1996**, 2001.

- [63] P. A. Wright, G. W. Noble, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, A. Kuick, H. Graafsma, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 81.
- [64] G. W. Noble, P. A. Wright, A. Kuick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4485.
- [65] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature* **1984**, *312*, 533.
- [66] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 204.
- [67] V. Alfredsson, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1141.
- [68] W. Zhou, H. M. A. Hunter, P. A. Wright, Q. Ge, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6933.
- [69] D. Ozkaya, W. Zhou, J. M. Thomas, P. A. Midgeley, V. J. Keast, S. Hermans, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 101.
- [70] J. Chen, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 603.
- [71] J. Chen, J. M. Thomas, R. P. Townsend, C. M. Lok, GB-Pat. 93186443, **1993**.
- [72] D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11 194.
- [73] D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1112.
- [74] D. W. Lewis, D. J. Willock, G. J. Hutchings, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Nature* **1996**, *382*, 604.
- [75] J. S. Chen, P. A. Wright, J. M. Thomas, S. Natarajan, L. Marchese, S. M. Bradley, G. Sankar, C. R. A. Catlow, P. L. Gai-Boyes, R. P. Townsend, C. M. Lok, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10216.
- [76] a) *Computer-Aided Molecular Design, Applications to Agrochemicals, Materials and Pharmaceuticals* (Hrsg.: C. H. Reynolds, M. K. Holloway, H. K. Cox), Am. Chem. Soc., Washington, **1995**; b) R. S. Bohacek, C. McMartin in Lit. [76a], S. 82, zit. Lit.
- [77] V. Gillet, A. P. Johnson, P. Mata, S. Sike, P. J. Williams, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1993**, *7*, 127.
- [78] T. I. Oprea, C. M. W. Ho, G. R. Marchall in Lit. [76a], S. 65.
- [79] R. S. Bohacek, C. J. McMartin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5560.
- [80] H. J. Bohn, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1992**, *6*, 61.
- [81] R. A. Lewis, P. M. Dean, *Proc. R. Soc. B* **1989**, *236*, 125.
- [82] C. Verlinde, G. Rudenko, W. Hol, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1992**, *6*, 131.
- [83] A. Miranker, M. Karplus, *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **1995**, *23*, 472.
- [84] H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 295.
- [85] A. Stewart, *Zeolites* **1989**, *9*, 140.
- [86] D. H. Olson, W. M. Meier, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths-Heinemann, London, **1992**.
- [87] L. B. McCusker, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133–136*, 423.
- [88] D. W. Lewis, G. Sankar, J. K. Wyles, J. M. Thomas, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2675.
- [89] G. Sankar, J. M. Thomas, J. K. Wyles, W. Clegg, C. R. A. Catlow, D. W. Lewis, *Chem. Commun.* **1998**, 117.
- [90] D. J. Willock, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *199*, 415.
- [91] Chabasit, ein natürlich vorkommendes zeolithisches Aluminosilicat, hat (im dehydratisierten Zustand) die idealisierte Formel  $\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$ , und der Durchmesser der weitgehend kreisförmigen Porenöffnungen ist 3.8 Å. Sein Gerüst ist isotyp mit dem Silico-Alumophosphat SAPO-34 und mit CoAlPO-44.
- [92] P. W. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [93] G. Cheetham, M. M. Harding, *Zeolites* **1996**, *16*, 245.
- [94] G. W. Noble, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, A. Kvick, H. Graafsma, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 81.
- [95] D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1997**, *106*, 451.
- [96] D. A. Jefferson, J. M. Thomas, R. F. Egerton, *Chem. Br.* **1981**, *17*, 514.
- [97] J. M. Thomas, *Proceedings of Joint ACS, RSC and Canadian IC Symposium*, Bloomington, Indiana, USA, Mai **1982**; *ACS Symp. Ser.* **1993**, *211* (*Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century* (Hrsg.: M. H. Chisholm), 445–472).
- [98] J. M. Thomas, B. G. Williams, T. G. Sparrow, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 324–330.
- [99] Z. L. Wang, J. Bentley, N. D. Evans, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 751.
- [100] L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, *Nature* **1980**, *286*, 111.
- [101] L. A. Bursill, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3007.
- [102] J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, L. A. Bursill, M. Audier, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 345.
- [103] J. M. Thomas, G. R. Millward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1380.
- [104] O. Terasaki, J. M. Thomas, G. R. Millward, *Proc. R. Soc. London A* **1984**, *395*, 153.
- [105] O. Terasaki, J. M. Thomas, G. R. Millward, D. Watanabe, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 158.
- [106] O. Terasaki, *J. Elec. Microsc.* **1994**, *43*, 337.
- [107] O. Terasaki, T. Ohsuna, N. Ohnishi, K. Hiraga, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 94.
- [108] M. M. J. Treacy, *Ultramicroscopy* **1994**, *23*, 411.
- [109] J.-O. Bovin, V. Alfredsson, G. Karlsson, A. Carlsson, Z. Blum, O. Terasaki, *Ultramicroscopy* **1996**, *62*, 297.
- [110] D. Ozkaya, W. Zhou, J. M. Thomas, P. A. Midgeley, V. J. Keast, S. Hermans, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 113.
- [111] G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas, M. T. Barlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, *79*, 1075.
- [112] W. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R. G. Bell, Q. Ge, *Science* **1998**, *280*, 705.
- [113] M. Pan, P. A. Crozier, *Ultramicroscopy* **1993**, *48*, 332.
- [114] N. Ohnishi, K. Hiraga, *J. Electron Microsc.* **1996**, *45*, 85.
- [115] A. Klug, *Les Prix Nobel en 1982*, Nobel-Stiftung, Stockholm, **1983**, S. 93.
- [116] a) *The Electron* (Hrsg.: A. Kirkland, P. D. Brown), Inst. of Materials, London, **1998**; b) R. Henderson in Lit. [116a], S. 183.
- [117] B. Böttcher, S. A. Wynne, R. A. Crowther, *Nature* **1997**, *386*, 88.
- [118] S. Nikopoulos, J. M. Gonzales-Calbet, M. Vallet-Regi, A. Corma, C. Corell, J. M. Guil, J. Patiente, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9947.
- [119] P. Wagner, O. Terasaki, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, im Druck.
- [120] Für die Lösung der Struktur eines metallsubstituierten Aluminiumphosphatkatalysators durch Elektronenmikroskopie, Computer-Simulation und Röntgenbeugung siehe P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. Chen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1472.
- [121] Die Echtraum-Abbildung von Molekularsieben aus Aluminiumphosphaten und ihren metallsubstituierten Analoga ist beschrieben in P. L. Gai-Boyes, J. M. Thomas, P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, J. Chen, R. Xu, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8206.
- [122] A. Howie, *J. Microsc. Oxford* **1979**, *177*, 1.
- [123] S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **1989**, *30*, 58.
- [124] M. M. J. Treacy, A. Howie, *J. Catal.* **1980**, *63*, 265.
- [125] D. Ozkaya, J. M. Thomas, D. S. Shephard, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, G. Sankar, R. Oldroyd, *Elec. Microsc. Anal. Proc.* **1997**, 403.
- [126] P. L. Gai, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1259.
- [127] E. D. Boyes, P. L. Gai, *Ultramicroscopy* **1997**, *67*, 219.
- [128] *In Situ Microscopy in Materials Research* (Hrsg.: P. L. Gai), Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [129] J. M. Thomas, J. Klinowski, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 199.
- [130] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, **1984**.
- [131] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 259.
- [132] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas, S. Ramdas, *Nature* **1982**, *296*, 530.
- [133] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 158.
- [134] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, 2329.
- [135] E. Lippmaa, E. Mägi, M. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4992.
- [136] E. Lippmaa, P. Sarv, T. Tüher, K. Keskinen, A. Root, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13763.
- [137] Ich danke Dr. J. Klinowski für die Anfertigung dieser vereinfachten Versionen der in Lit. [136] veröffentlichten detaillierten Spektren.
- [138] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259.

- [139] S. Vasudevan, J. M. Thomas, C. J. Wright, C. Sampson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 418.
- [140] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, S. 221.
- [141] A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1337.
- [142] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature* **1986**, 318, 611.
- [143] J. E. Enderby, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 25, 159.
- [144] J. F. C. Turner, W. I. F. David, C. Benmore, C. Barker, N. Kaltsoyanis, G. Sankar, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, eingereicht.
- [145] J. F. C. Turner, R. Dove, J. Dreyer, W. I. F. David, C. R. A. Catlow, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, im Druck.
- [146] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557.
- [147] J. W. Couves, J. M. Thomas, G. N. Greaves, R. H. Jones, D. Waller, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, *Nature* **1991**, 354, 465.
- [148] J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* **1994**, 265, 1675.
- [149] G. Sankar, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **1999**, 8, 1. Die Anregung zu dem in Abbildung 26a beschriebenen Drei-Elemente-Detektor kam vor allem von meinem Kollegen Dr. G. Sankar, dem ich sehr dankbar bin.
- [150] B. J. Clausen, H. Topsøe, R. Frahm, *Adv. Catal.* **1998**, 42, 3.
- [151] I. J. Shannon, G. Sankar, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, R. D. Oldroyd, M. Sheehy, D. Madill, A. Waller, R. P. Townsend, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 23.
- [152] R. Raja, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1841.
- [153] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* **1999**, 398, 227.
- [154] *Activation and Functionalisation of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 6–8.
- [155] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476, 177.
- [156] J. A. Smegal, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3515.
- [157] B. R. Cook, T. J. Reinert, T. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7281.
- [158] N. Herron, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2837.
- [159] D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 759.
- [160] J. F. Lyons, P. E. Ellis, Jr., W. K. Myers, Jr., *J. Catal.* **1995**, 155, 59.
- [161] R. Raja, P. Ratnasamy, US-Pat. 5767320, **1998**.
- [162] R. Raja, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 181.
- [163] T. Maschmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, R. D. Oldroyd, A. F. Masters, J. K. Beattie, J. A. Klepetko, I. J. Shannon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1639.
- [164] J. M. Thomas, G. N. Greaves, G. Sankar, P. A. Wright, J. Chen, A. J. Dent, L. Marchese, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1871.
- [165] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8977.
- [166] L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardins, V. A. Maroni, *Zeolites* **1989**, 9, 535.
- [167] S. S. Lin, H. S. Weng, *Appl. Catal. A* **1994**, 118, 21.
- [168] H. Krauschaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1869.
- [169] C. A. Tolman, J. D. Droliner, M. J. Nappa, N. Herron in *Activation and Functionalisation of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, Chichester, **1989**, S. 303.
- [170] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysts*, Academic Press, London, **1967**, S. 383–384.
- [171] G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 15.
- [172] J. T. Groves, *Nature* **1997**, 389, 329.
- [173] M. L. Ludwig, A. L. Metzger, K. A. Pattridge, W. C. Stallings, *J. Mol. Biol.* **1991**, 219, 335.
- [174] P. A. Barrett, G. Sankar, R. H. Jones, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 9555.
- [175] T. Maschmeyer, J. M. Thomas, A. F. Masters, J. K. Beattie, G. Sankar, R. D. Oldroyd, J. A. Klepetko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1639.
- [176] J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7114.
- [177] S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2565.
- [178] C. E. Sumner, G. R. Steinmetz, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4290.
- [179] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **1997**, 16, 2109.
- [180] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **1998**, 17, 1343.
- [181] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.* **1998**, 45; siehe auch M. Dugal, R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [182] R. Raja, P. Ratnasamy, US-Pat. 5767320, **1998**.
- [183] P. Ratnasamy, R. Raja, EP 0784045, **1998**.
- [184] P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. S. Chen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1472.
- [185] G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 15.
- [186] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [187] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 3625.
- [188] G. Strukul, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1198.
- [189] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 797.
- [190] M. Hamamota, N. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6421.
- [191] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8977.
- [192] T. Yamada, O. Rhode, T. Takai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 5.
- [193] M. T. Reetz, K. Töllner, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9461.
- [194] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romao, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4431.
- [195] J. M. Thomas in Lit. [116a], S. 158.
- [196] R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 127.
- [197] R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.
- [198] R. A. Sheldon, M. Wallou, I. W. C. E. Arendo, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 485.
- [199] T. Mukaiyama in *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1993**, S. 133.
- [200] G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Proc. 12th Int. Congr. Catalysis, Granada*, **2000**, im Druck.
- [201] B. Krauschaar-Czarnetski, W. G. M. Hoogervorst, C. Ameis, W. H. J. Stork, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 891.
- [202] L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardins, V. A. Moroni, *Zeolites* **1989**, 9, 535.
- [203] H. F. W. J. van Breukelen, M. E. Gerrisen, V. M. Ummels, J. S. Broes, J. H. C. van Hoof, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 105, 1029.
- [204] M. P. J. Peters, M. Basio, P. Leijon, *Appl. Catal. A* **1994**, 118, 51.
- [205] T. C. Chou, G. C. Lee, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1985**, 24, 32.
- [206] S. A. Masloo, E. A. Blymberg, *Russ. Chem. Rev.* **1976**, 45, 155.
- [207] I. W. C. E. Arends, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4710.
- [208] H. P. Wulff (Shell Oil), GB-Pat. 1249079, **1971**.
- [209] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1995**, 156, 65.
- [210] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159.
- [211] L. Marchese, T. Maschmeyer, E. Gianotti, S. Coluccia, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 8836.
- [212] L. Marchese, E. Gianotti, V. Dellarocca, T. Maschmeyer, F. Rey, S. Coluccia, J. M. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 585.
- [213] P. E. Sinclair, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4232.
- [214] Das schmetterlingsförmige Intermediat ist die stabile Form, wenn Titanocen durch Molybdocen ersetzt wird.<sup>[25, 215]</sup>
- [215] I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J.-P. Balikdjian, M. Che, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 10, 1495.
- [216] Bei Ti<sup>IV</sup>→MCM-41 sind die Ti<sup>IV</sup>-Ionen während der Synthese in das Netzwerk des mesoporösen Silicats eingebaut worden. Bei Ti<sup>III</sup> MCM-41 dagegen sind die Ionen nach der Synthese des Trägers auf der Oberfläche fixiert worden, und die Titanolgruppen ragen in dem Raum hinaus.



- [217] R. D. Oldroyd, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, P. A. MacFaul, D. W. Snelgrove, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2787.
- [218] C. Nedez, A. Choplin, J. M. Bassett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1094.
- [219] R. D. Oldroyd, J. M. Thomas, G. Sankar, *Chem. Commun.* **1997**, 2025.
- [220] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Ozkaya, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1849.
- [221] K. U. Ingold, D. W. Snelgrove, P. A. MacFaul, R. D. Oldroyd, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 21.
- [222] C. H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmidt, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, *63*, 623.
- [223] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, *163*, 476.
- [224] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, M. Huiniss, W. F. Maier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3177.
- [225] F. J. Feher, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3440.
- [226] T. Maschmeyer, C. M. Lindall, A. F. Masters, L. D. Field, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1127.
- [227] T. Maschmeyer, J. M. Thomas, A. F. Master in *New Trends in Materials Chemistry (NATO ASI Ser.* **1997**, *55*), S. 461.
- [228] T. Maschmeyer, M. Klunduk, C. M. Martin, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1847.
- [229] M. Klunduk, J. M. Thomas, G. Sankar, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, T. Maschmeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [230] M. Klunduk, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1481.
- [231] J. M. Thomas, G. Sankar, M. Klunduk, B. F. G. Johnson, M. P. Attfield, T. Maschmeyer, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8809.
- [232] C. Williams, M. A. Makerova, L. V. Malysheva, E. A. Paukshtis, K. I. Zamaraev, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3473.
- [233] K. I. Zamaraev, J. M. Thomas, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 335.
- [234] J. A. Rabo, *Proc. 10th Int. Congr. Catalysis Part A: New Frontiers in Catalysis* (Hrsg.: L. Gucci, F. Solymosi, P. Tetanyi), Elsevier, New York, **1993**, S. 1.
- [235] L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. S. Chen, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8109.
- [236] Y. Xu, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, J. W. Couves, *Mater. Chem.* **1991**, *3*, 667.
- [237] R. M. Barrer, I. S. Kerr, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 1915.
- [238] G. T. Kerr, US-Pat. 34596765, **1969**.
- [239] P. A. Barrett, R. H. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1979.
- [240] G. J. Kramer, R. A. van Santen, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, *363*, 529.
- [241] P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 333.
- [242] G. J. Hutchings, R. Hunter, P. Johnston, L. L. van Tensburg, *J. Catal.* **1993**, *60*, 142.
- [243] C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13224.
- [244] R. Shah, M. C. Payne, M.-H. Lee, J. D. Gale, *Science* **1996**, *271*, 1395.
- [245] S. Natarajan, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1861.
- [246] I. E. Maxwell, J. E. Naber, *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 105.
- [247] P. A. Wright, J. M. Thomas, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [248] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York, **1983**.
- [249] J. H. Sinfelt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *7*, 281.
- [250] D. S. Shephard, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, G. Sankar, D. Ozkaya, W. Zhou, R. D. Oldroyd, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2242.
- [251] D. S. Shephard, T. Maschmeyer, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Ozkaya, B. F. G. Johnson, R. Raja, R. D. Oldroyd, R. G. Bell, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1214.
- [252] R. Raja, S. Hermans, S. Bromley, G. Sankar, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, D. S. Shephard, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **1999**, im Druck.
- [253] S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. Sankar, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [254] Alle DFT-Rechnungen wurden mit einer doppelten numerischen Polarisationsbasis und einem Gradienten-korrigierten Funktional durchgeführt.
- [255] R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187.
- [256] R. A. Sheldon, *Chirotechnology*, Dekker, New York, **1993**.
- [257] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysts*, Wiley, New York, **1992**.
- [258] R. L. Burwell, *Chem. Rev.* **1952**, *57*, 1034.
- [259] G. M. Schwab, *Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics*, Macmillans, London, **1936**.
- [260] S. Akabori, Y. Izumi, Y. Fujii, S. Sakurzi, *Nature* **1956**, *178*, 323.
- [261] A. Baiker, H. U. Blaser in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1996**, S. 2422.
- [262] A. Baiker, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3(1)*, 86; siehe auch: T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3(1)*, 71.
- [263] G. M. J. Schmidt, B. S. Green, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4249.
- [264] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. A* **1974**, *277*, 251.
- [265] J. M. Thomas, G. D. Renshaw, C. Roscoe, *Nature* **1964**, *203*, 72.
- [266] C. F. McFadden, P. S. Cremer, A. J. Gellman, *Langmuir* **1996**, *12*, 2483.
- [267] *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 2.
- [268] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 233.
- [269] J. M. Thomas, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, D. S. Shephard, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 139. Ich danke T. Maschmeyer für Abbildung 50.
- [270] B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shepard, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M. D. Mantle, *Chem. Commun.* **1999**, 1167.
- [271] T. Hayashi, T. Mise, M. Fukishima, M. Kagatoni, N. Nagashuna, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Korishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138.
- [272] T. Suzuki, M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3434.
- [273] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232.
- [274] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430.
- [275] E. I. Solomon, M. D. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575.
- [276] R. Raja, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *100*, 93.
- [277] Vom Herausgeber von *Nature* auf der Titelseite der Ausgabe, die den Beitrag von Wright et al.<sup>[142]</sup> über die atomare Struktur von Zeolith-L-Pyridin-Komplexen enthält.
- [278] S. S. Ghosh, S. C. Bock, S. E. Rokita, E. T. Kaiser, *Science* **1986**, *231*, 145.