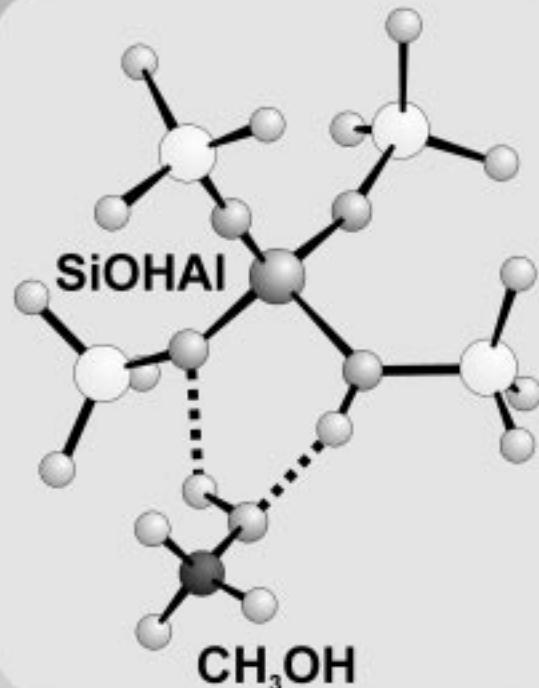
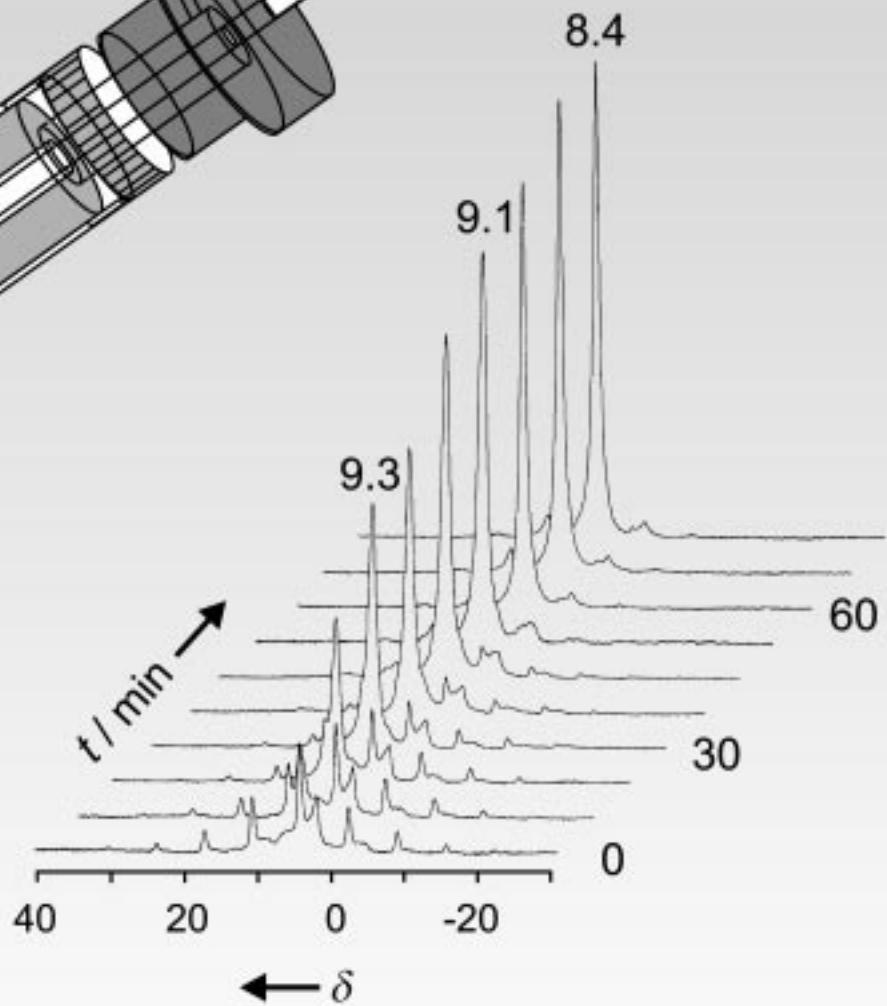
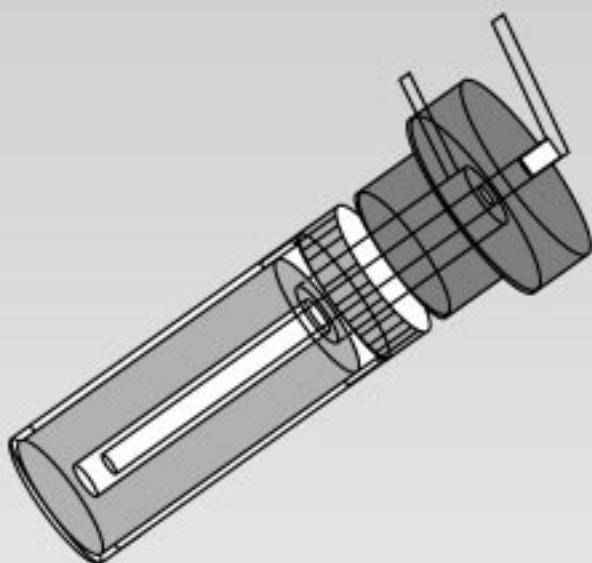


In-situ-Spektroskopie



B_0



In-situ-IR-, -NMR-, -EPR- und -UV/Vis-Spektroskopie: Wege zu neuen Erkenntnissen in der heterogenen Katalyse

Michael Hunger* und Jens Weitkamp*

Die Entwicklung neuer Festkörperkatalysatoren für den Einsatz in der industriellen Chemie beruht bisher noch zu einem sehr großen Teil auf dem empirischen Erproben einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien. Nur in wenigen Ausnahmefällen ist es gelungen, durch die Aufklärung der einzelnen Teilaufgaben einer heterogen katalysierten Reaktion den gesamten, meist sehr komplexen Mechanismus der chemischen Umsetzung zu verstehen. Mit modernen Konzepten der kombinatorischen Katalyseforschung ist es möglich geworden, innerhalb

kurzer Zeiträume eine große Zahl unterschiedlicher Materialien zu präparieren und zu testen und damit schneller als vorher geeignete Katalysatoren zu finden oder ihre chemische Zusammensetzung zu optimieren. Unser Verständnis der Mechanismen der von diesen Materialien katalysierten Reaktionen muss jedoch durch spektroskopische Untersuchungen an arbeitenden Katalysatoren unter möglichst praxisnahen Bedingungen (Temperatur, Partialdruck der Reaktanten, Katalysatorbelastung) entwickelt werden. Dies erfordert die Entwicklung

und den Einsatz neuer Techniken der In-situ-Spektroskopie. Der vorliegende Aufsatz soll zeigen, auf welchen Wegen dieses Ziel erreicht wird. Der Begriff *in situ* (lat.: an Ort und Stelle) beinhaltet im eigentlichen Sinne die Untersuchung der direkt im Spektrometer ablaufenden chemischen Reaktionen und die mit ihnen verbundenen Veränderungen des Katalysators.

Stichwörter: Aktive Zentren • Festkörperkatalysatoren • In-situ-Spektroskopie • Heterogene Katalyse • Reaktionsmechanismen

1. Einleitung

Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse ist ein Prozess, der die Aufstellung und Auswahl eines geeigneten Reaktionsnetzwerkes, die Bestimmung der Stöchiometrie jeder einzelnen Teilreaktion dieses Netzwerkes und die Identifizierung und Charakterisierung der aktiven Zentren, der Zwischenprodukte, des Aktivierungsprozesses der Reaktanten und der Oberflächenreaktionen umfasst. Neben reaktionskinetischen Methoden werden zunehmend moderne Verfahren der In-situ-Spektroskopie zur Aufklärung dieser Reaktionsnetzwerke eingesetzt. In diesem Aufsatz wird ein Überblick über den Entwicklungsstand und die Anwendungen der wichtigsten Techniken der IR-, NMR-, EPR- und UV/Vis-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse gegeben.

Die IR-, NMR- und EPR-Spektroskopie sind sehr universell einsetzbare Methoden zur Untersuchung katalytisch

aktiver Zentren in Festkörperkatalysatoren und der mit diesen Zentren wechselwirkenden Reaktanten. Die UV/Vis-Spektroskopie ist besonders geeignet für die Beobachtung chemisch angeregter Zustände von Kohlenwasserstoffen. Ein wesentlicher Vorteil aller vier Methoden besteht in der Möglichkeit, arbeitende Katalysatoren unter praxisnahen Bedingungen im Kontakt mit Reaktanten, d.h. unter hohen Partialdrücken dieser Reaktanten untersuchen zu können. Diesem Anspruch werden auch die Röntgen-Diffraktometrie (XRD), die Röntgen-Absorptionsspektroskopie (EXAFS, XANES) und die Raman-Spektroskopie gerecht.^[1-4] Diese im vorliegenden Aufsatz nicht besprochenen Methoden finden zunehmend Anwendung bei der Charakterisierung katalytisch aktiver Festkörperzentren unter In-situ-Bedingungen.

Ebenfalls unbehandelt bleiben spektroskopische Methoden, die physikalisch bedingt die Verwendung von Proben im Hochvakuum erfordern, z.B. die Röntgen- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS bzw. UPS), die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).^[1-4] Bei diesen Methoden, die in zahlreichen Untersuchungen idealer Festkörperoberflächen ihre Aussagekraft überzeugend bewiesen haben, liegen die anwendbaren Partialdrücke der Reaktanten einige Größen-

[*] Prof. Dr. M. Hunger, Prof. Dr. J. Weitkamp
Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart
70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-4065
E-mail: michael.hunger@po.uni-stuttgart.de
jens.weitkamp@po.uni-stuttgart.de

ordnungen unter denen industrieller Prozesse („pressure gap“).

Die besondere Aufmerksamkeit, die in den weiteren Ausführungen den Zeolithen gewidmet wird, verdanken diese mikroporösen Materialien nicht nur ihrem idealen kristallinen Aufbau, sondern auch ihrem breiten Einsatz in zahlreichen Prozessen der industriellen Chemie. Es wird darüber hinaus aber ebenfalls auf eine Vielzahl anderer amorpher und kristalliner Festkörperkatalysatoren eingegangen, die für die industrielle Chemie von Bedeutung sind.

Viele spektroskopische Arbeiten über heterogen katalysierte Reaktionen fanden unter Satzbedingungen statt, d.h. nach einer einmaligen Beladung des aktivierten Katalysators mit Reaktanten in einer abgeschlossenen Probe oder Messzelle. In der industriellen Chemie werden Prozesse jedoch oftmals unter Strömungsbedingungen, also mit einer kontinuierlichen Zufuhr von Reaktanten und Abfuhr von Produkten betrieben. In einer zunehmenden Zahl von Arbeitsgruppen wird deshalb sehr intensiv an der Entwicklung und Anwendung neuer In-situ-Techniken für spektroskopische Experimente unter Strömungsbedingungen gearbeitet. Mit diesen Techniken können die Katalysatorbildung und -desaktivierung, aber auch die Bildung von Oberflächenkomplexen und Zwischenprodukten im stationären Zustand einer Reaktion spektroskopisch erfasst werden. Im Weiteren wird ein Überblick über neue Anwendungen der wichtigsten dieser spektroskopischen Techniken gegeben. Aufgrund der Breite des Themas kann hierbei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden. Eine Einführung in die Grundlagen und klassischen Anwendungen spektroskopischer Methoden in der heterogenen Katalyse ist in der Literatur zu finden.^[2-4]

2. Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Spezies, die ein permanentes oder induziertes Dipolmoment haben, und der Anregung verschiedener Schwingungszustände. Meist zeichnet ein IR-Spektrometer die Energie der elektromagnetischen Strahlung, die durch eine Probe hindurchgeht, als Funktion der Wellenzahl oder Frequenz auf. Heutzutage kommen hierfür fast ausschließlich nichtdispersive Spektrometer zur Anwendung, bei denen das gesamte Spektrum durch einen Interferenzprozess analysiert und mittels einer Fouriertransformation (FT) in den Frequenz- oder Wellenzahlbereich überführt wird (FT-IR-Spektroskopie). In den letzten Jahren wird zunehmend die diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS: *diffuse reflectance spectroscopy*) im Bereich der Infrarotstrahlung für die Charakterisierung von Festkörperkatalysatoren genutzt. Diese sogenannte DRIFT-Technik (DRIFT: *diffuse reflectance infrared Fourier transform*) wird immer dann angewandt, wenn die Proben keine ausreichende Durchlässigkeit haben. Eine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten erfordert die Kenntnis von Extinktionskoeffizienten, die eine Funktion der Wellenzahl sind. Extinktionskoeffizienten können in Einzelfällen der Literatur entnommen werden, sie sind aber oft stark fehlerbehaftet. Für In-situ-Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ist die hohe Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie von großem Vorteil. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Untersuchungen sowohl unter Satzbedingungen als auch unter Strömungsbedingungen durchzuführen.

Michael Hunger studierte Physik an der Universität Leipzig und promovierte 1984 im Fach Experimentalphysik. Zu dieser Zeit beschäftigte er sich mit der spektroskopischen Untersuchung von Festkörpersäuren, insbesondere von Zeolithen. Nach seiner Habilitation und verschiedenen Auslandsaufenthalten wechselte er 1992 an das Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Zwei Jahre später erhielt er die Lehrbefugnis für das Fach Technische Chemie. 1999 erfolgte seine Ernennung zum außerplanmäßigen Professor an der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart. Im gleichen Jahr wurde er in den Vorstand der DECHEMA-Fachsektion Zeolithe gewählt. Seine Interessen sind die Entwicklung neuer Techniken der Festkörper-NMR- und -IR-Spektroskopie zur Charakterisierung mikro- und mesoporöser Festkörperkatalysatoren sowie die In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Reaktionen.

*Jens Weitkamp studierte Chemie an der Universität Karlsruhe und an der Freien Universität Berlin. Er promovierte und habilitierte an der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe. Von 1986 bis 1988 hatte er die C3-Professur für Technische Chemie an der Universität Oldenburg inne, seit 1988 leitet er das Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Seine Forschungsschwerpunkte sind die heterogene Katalyse, die Stofftrennung durch Adsorption sowie die Materialwissenschaften mit einem Schwerpunkt auf dem Gebiet der Zeolith. Er ist Präsident der Internationalen Zeolith-Gesellschaft, Hauptherausgeber der Fachzeitschrift *Microporous and Mesoporous Materials* und Mitglied des Vorstands der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, sowie der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg.*



M. Hunger



J. Weitkamp

Abbildung 1 zeigt schematisch eine von Karge entwickelte IR-Strömungszelle für den Transmissionsbetrieb, die sich durch einen besonders kurzen Strahlenweg und damit eine geringe Gasphasenanregung auszeichnet.^[5] Die Zelle erlaubt eine In-situ-Calcinierung der zu einer sehr dünnen Tablette ($\rho_{\text{Fläche}} \approx 10 \text{ mg cm}^{-2}$) gepressten, selbsttragenden Probe in einem im oberen Teil angeordneten Ofen. Nach der Calcinierung wird die Probe mit einem Magneten in den Strahlengang eingebracht und dort im Vakuum oder unter Einwirkung eines Adsorptivs oder Reaktanten vermessen.

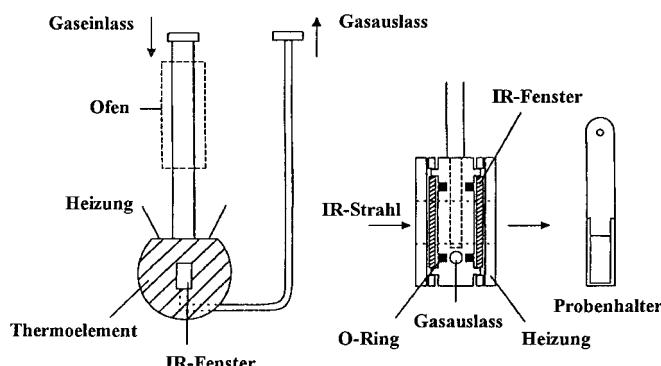


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer IR-Strömungszelle für In-situ-Untersuchungen von heterogen katalysierten Reaktionen.^[5]

Die wichtigsten Anwendungsfelder der In-situ-IR-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse sind die Charakterisierung des Gerüsts von Festkörperkatalysatoren nach der Präparation und im Prozess der Katalysatormodifizierung, die Untersuchung der als Adsorptionszentren oder katalytisch aktiven Zentren wirkenden Spezies sowie die Charakterisierung von Adsorbatkomplexen und Zwischenprodukten auf den Oberflächen von Festkörperkatalysatoren.^[6]

2.1. IR-Untersuchungen zur Präparation von Festkörperkatalysatoren und zur Wechselwirkung katalytisch aktiver Zentren mit Reaktanten

Klassische Anwendungsgebiete der IR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Festkörperkatalysatoren sind die Untersuchung der Gerüstschwingungen von Silicaten und Alumosilicaten und des OH-Streckschwingungsbereiches acider Festkörperkatalysatoren.^[7-12] Der Bereich der OH-Streckschwingungen calcinierter, kristalliner Alumosilicate besteht aus der Bande der terminalen und Defekt-SiOH-Gruppen bei 3740 cm^{-1} , der Hochfrequenz-Bande (HF: *high frequency*) der zugänglichen Brücken-OH-Gruppen in Zeolithen bei 3610 bis 3650 cm^{-1} und der Niederfrequenz-Bande (LF: *low frequency*) der Brücken-OH-Gruppen in den kleinen Hohlräumen von Zeolithen bei ca. 3540 cm^{-1} .^[10] Häufig angewandt wird die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung der als Brønsted-Zentren wirkenden Brücken-OH-Gruppen in Zeolithen. Für die Bestimmung der Zugänglichkeit und der Säurestärke dieser Brønsted-Zentren werden verschiedene Sondenmoleküle (z.B. Pyridin, Benzol, CO) eingesetzt.^[13, 14] Hierbei wird die Intensitätsverringerung und

die Verschiebung der Streckschwingungsbanden der OH-Gruppen untersucht. Lewis-acide Zentren und die als Basen-Zentren wirkenden Gerüstsauerstoffatome dieser Materialien werden z.B. mit Pyridin bzw. mit Chloroform und Methylacetylen charakterisiert (siehe Lit. [13, 14] und die darin angegebenen Literaturstellen).

Eine interessante Technik für Untersuchungen zur Präparation und Modifizierung von Festkörperkatalysatoren ist die ATR/FT-IR-Spektroskopie (ATR: attenuated total reflectance). Diese von Moser und Mitarbeitern entwickelte Technik basiert auf einer Mehrfachreflexion der Infrarotstrahlung innerhalb eines zylindrischen Kristallstabes (CIR: cylindrical internal reflectance), der durch den Reaktionsraum eines Syntheseautoklaven oder Reaktors geführt wird und dabei Kontakt zu dem zu untersuchenden Fluid oder Festkörpermaterial hat.^[15, 16] Calabro et al. verwendeten die ATR/FT-IR-Spektroskopie für In-situ-Untersuchungen der Synthese siliciumreicher, mesoporöser MCM-41-Materialien.^[17] In dem durch die Verwendung von ZnS als Kristallstab begrenzten spektralen Fenster treten Banden der Templat-Deformationsschwingungen bei 1500 bis 1350 cm^{-1} und der internen asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen bei 1250 bis 1000 cm^{-1} auf. Bei Raumtemperatur zeigte ein Syntheseansatz mit Cetyltrimethylammoniumhydroxid als Templat zwei dominierende Banden bei 1104 und 997 cm^{-1} , die darauf hinweisen, dass dieses Templat die Bildung von Doppel-Viererring-Einheiten (D4R), d.h. von kubischen Octameren ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$), fördert. Mit Erhöhung der Temperatur werden diese D4R-Einheiten rasch zersetzt, und es bilden sich Oligomere mit sehr unterschiedlichen Bandenlagen. Das daraus resultierende MCM-41-Material zeigt Banden bei 1045 bis 1060 cm^{-1} und 1210 bis 1220 cm^{-1} , die in ihrer Intensität und Wellenzahl von der Textur abhängen. Holmes et al. führten analoge Untersuchungen durch und werteten die Intensitäten dieser Banden quantitativ aus. Sie fanden, dass die Geschwindigkeit der Synthese des MCM-41-Materials durch den Lösungsvorgang der Siliciumquelle bestimmt wird.^[18]

Zur Untersuchung der Reduktion von V_2O_5 -Katalysatoren durch NH_3 und H_2 verwendeten Sullivan et al. die Infrarot-Emissions-Spektroskopie (IRES: infrared emission spectroscopy).^[19] Dabei befindet sich die Probe auf einem beheizten Probentisch innerhalb der IR-Zelle. Die von der beheizten Probe emittierte Strahlung wird von einem Parabolspiegel gesammelt und in das FT-IR-Spektrometer gelenkt, dessen IR-Quelle abgeschaltet ist.^[19, 20] Mittels IRES können bevorzugt oberflächennahe Spezies untersucht werden. Sullivan et al. beobachteten mit dieser Technik die schrittweise Reduktion von V^{5+} und V^{4+} in V_2O_5 und fanden, dass die Reduktionsgeschwindigkeit durch die Festkörperdiffusion von O-Atomen begrenzt wird.^[19]

2.2. H/D-Austausch an aciden Festkörperkatalysatoren

Der H/D-Austausch zwischen Oberflächen-OH-Gruppen und Adsorbatmolekülen ist eine wertvolle Methode zur Untersuchung der Säurestärke von OH-Gruppen und der Mechanismen säurekatalysierter Reaktionen. Armendariz

et al. untersuchten den H/D-Austausch zwischen deuteriertem Benzol und den OH-Gruppen an sulfatisierten ZrO_2 -Katalysatoren.^[21] Die Autoren beobachteten, dass OH-Gruppen, deren Stretschwingsbande bei 3630 cm^{-1} erscheint, H-Brücken zu adsorbierten Benzolmolekülen aufbauen, während zwischen den OH-Gruppen mit Banden bei 3300 cm^{-1} und adsorbierten C_6D_6 -Molekülen ein H/D-Austausch stattfindet. Aufgrund dieses Befundes wurde den bei 3300 cm^{-1} absorbierenden OH-Gruppen eine höhere Säurestärke zugeordnet als den bei 3630 cm^{-1} absorbierenden. Lee et al. untersuchten den H/D-Austausch zwischen CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_6H_{14} mit den aciden OH-Gruppen von deuteriertem Ferrierit.^[22] Durch einen Vergleich der experimentell ermittelten Aktivierungsgenergien (130 bis 143 kJ mol^{-1}) der H/D-Austauschreaktionen mit quantenchemisch berechneten Daten leiteten die Autoren einen Reaktionsmechanismus ab, der über einen neutralen Übergangszustand verläuft.

Den Mechanismus der Doppelbindungsisomerisierung von 1-Buten an sauren Formen von Mordenit und Zeolith ZSM-5 untersuchten Kondo et al.^[23-25] Unter Verwendung deuterierter Zeolithe konnten die Autoren nachweisen, dass ausgehend von dem π -Komplex des 1-Butens an den SiODAl-Gruppen schon bei 230 K eine Reaktion zu *cis*- und *trans*-2-Buten stattfindet, ohne dass es zu einem H/D-Austausch der aciden OD-Gruppen der Zeolithe kommt. Ein H/D-Austausch, der einen Rückgang der Intensität der OD-Stretschwingsbande und eine Zunahme der OH-Stretschwingsbande der π -Komplexe bewirkt, wurde erst nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur beobachtet. Bei Temperaturen unter 230 K findet deshalb die Doppelbindungsisomerisierung von 1-Buten ohne Bildung einer protonierten Zwischenstufe statt. Eine Temperatur von über 250 K führt an D-ZSM-5 zu einer Dimerisierung der 2-Butene, während an D-Mordenit bereits bei Temperaturen ab 230 K die 2-Butene paraffinische Alkoxygruppen bilden.^[26]

Bei der Reaktion von Aceton und Ammoniak an den sauren Zeolithen H-Y, H-Beta, H-ZSM-5 und H-Mordenit beobachteten Kotrla et al. die Bildung von Dimethylketimin ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$, DMKI).^[27] Eine Bande bei 1707 cm^{-1} wurde als $\text{C}=\text{N}$ -Stretschwingsbande der $>\text{C}=\text{NH}_2^+$ -Gruppe des protonierten DMKIH⁺ identifiziert, das mit Gerüst-Sauerstoffanionen Ionenpaarkomplexe bildet. Bestätigt wurde diese Zuordnung durch einen H/D-Austausch zwischen dem Katalysator und den Reaktanten, der die $\text{C}=\text{N}$ -Stretschwingsbande auf 1683 cm^{-1} verschiebt ($>\text{C}=\text{NHD}^+$).

2.3. IR-Untersuchungen zur Zersetzung von NO an metallhaltigen Festkörperkatalysatoren

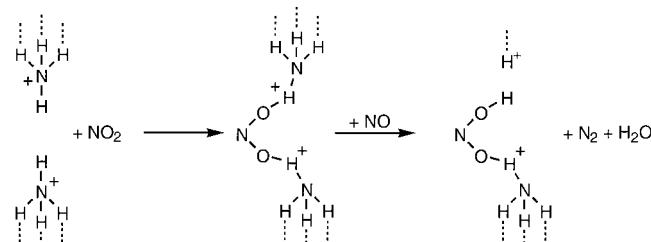
Die reaktiven Oberflächenspezies, die bei der Zersetzung von NO und der selektiven katalytischen Reduktion (SCR: selective catalytic reduction) von NO_x an mit Kupfer ausgetauschten Zeolithen entstehen, wurden schon zusammenfassend beschrieben.^[9] Die charakteristischen Wellenzahlen dieser Oberflächenkomplexe können der Literatur entnommen werden.^[28-39] Ein häufig genutzter Katalysator für die Zersetzung von NO ist der Zeolith Cu-ZSM-5 (siehe Lit. [40, 41] und die darin angegebenen Literaturstellen).

Nach Beladung dieses Materials mit NO beobachteten Ganemi et al. Banden bei 1631 , 1598 – 1575 und 2130 cm^{-1} , die die Autoren verbrückten Nitratgruppen an $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ -Dimeren, einzähnig gebundenen Nitrat-Spezies an isolierten Kupferionen und NO^+ -Ionen am Zeolithgerüst zuordneten.^[40] Als reaktive Zwischenstufe diskutierten die Autoren an $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ -Dimere gebundene N_2O_3 -Spezies, die jedoch aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer spektroskopisch nicht nachweisbar sind.

Konduru et al. verwendeten verschiedene Transienten-Techniken, mit denen sie das dynamische Verhalten der Adsorbate während der Zersetzung von NO an Cu-ZSM-5-Zeolith untersuchten.^[41] Mit diesen Techniken konnten die Autoren zeigen, dass die NO-Zersetzung an Cu-ZSM-5-Zeolithen zu einer sehr schnellen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen gasförmigem NO und $\text{Cu}^+(\text{NO})$ - sowie $\text{Cu}^{2+}(\text{NO}_3)^-$ -Spezies auf der Katalysatoroberfläche führt. Die Bildung von N_2 unmittelbar nach dem Auftreten der Bande der $\text{Cu}^+(\text{NO})$ -Spezies ist ein Hinweis darauf, dass die NO-Zersetzung durch Cu^+ -Ionen initiiert wird.

2.4. IR-Untersuchungen zur selektiven katalytischen Reduktion von NO_x

Der Mechanismus der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit NH_3 an H-ZSM-5-Zeolithen und H-Mordeniten wurde von Eng und Bartholomew untersucht.^[42] In den In-situ-FT-IR-Spektren der reaktivsten Proben traten Banden von NH_3 - und NO_2 -Spezies auf. Ausgehend von ihren experimentellen Daten schlugen die Autoren einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem eine NO_2 -Spezies mit paarweise angeordneten NH_3 -Spezies einen aktiven Oberflächenkomplex bildet, der mit NO zu N_2 reagiert (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Reduktion von NO mit NH_3 an H-ZSM-5-Zeolithen und H-Mordeniten.

Für die Untersuchung der SCR von NO mit NH_3/O_2 auf einem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verwendeten Centeno et al. die DRIFT-Technik.^[43] Sie deuteten ihre Ergebnisse auf der Basis eines Eley-Rideal-Mechanismus, dessen Wesen darin besteht, dass ein adsorbiertes Reaktant, d.h. hier die Ammoniumspezies, mit einem nicht adsorbierten anderen Reaktanten reagiert, d.h. hier dem gasförmigen NO. Einen Beitrag von koordinativ gebundenem Ammoniak schlossen die Autoren aus, da bei der Reaktionstemperatur mit dem höchsten NO-Umsatz hauptsächlich NH_4^+ -Ionen beobachtet wurden.

Acke et al. untersuchten die SCR von NO mit HNCO und O_2 an einem $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei Temperaturen von

373 bis 723 K.^[44] Während der Reaktion beobachteten die Autoren die Bildung von Isocyanatspezies bei 2263 und 2240 cm⁻¹ und von oberflächenkoordiniertem Ammoniak bei 1587 und 1270 cm⁻¹ sowie von Ammoniumionen bei 1656, 1500 und 1477 cm⁻¹ (Abbildung 2). Die Autoren schlugen

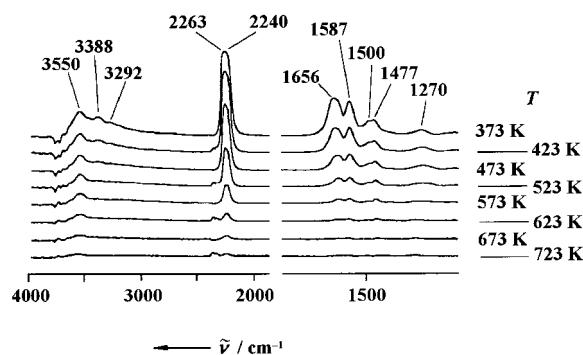


Abbildung 2. IR-Spektren von γ -Al₂O₃, aufgenommen nach der Umsetzung eines Gemisches von HNCO, NO und O₂ bei Temperaturen im Bereich von 373 bis 723 K.^[44]

einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem adsorbierte Ammoniak- und Ammonium-Spezies wichtige Zwischenstufen in der Bildung von N₂ und N₂O sind. Ebenfalls unter Verwendung eines Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysators untersuchten Captain und Amiridis die SCR von NO mit Propen.^[45] Die während der Einleitung von NO in die Messzelle aufgenommenen In-situ-FT-IR-Spektren von Pt/ γ -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ lieferten Hinweise auf die Bildung von Nitrat-Spezies auf dem γ -Al₂O₃-Träger und die Adsorption von NO am Platin. Nach Einleitung von C₃H₆ beobachteten die Autoren die Bildung von Carboxyspezies und die Adsorption von CO am Platin. Im Unterschied dazu erschienen bei Verwendung eines Gemisches von NO, C₃H₆ und O₂ zwei Banden von Cyanid- und Isocyanatspezies. Das Auftreten der Bande der Isocyanatspezies unter optimalen Reaktionsbedingungen ist ein Hinweis darauf, dass diese Oberflächenkomplexe reaktive Zwischenprodukte der SCR sind.

Bei der Reaktion von NO und NO₂ an H-Mordenit beobachteten Gerlach et al. eine Bande, die sie chemisorbierten Nitrosylkationen (NO⁺) zuordneten.^[46] Die Autoren konnten zeigen, dass diese Nitrosylkationen sehr reaktiv sind und mit C₃H₆ zu Acrylnitril reagieren. Die Autoren schlugen einen Reaktionsmechanismus mit 3-Nitrosopropen und Propenaloxim als Zwischenstufen vor. Mit Cobalt ausgetauschte Zeolithe erwiesen sich bei der SCR von NO mittels Methan als besonders aktiv. NO wird an Co-Zeolithen hauptsächlich als thermisch sehr stabile Dinitrosylspezies adsorbiert, während Mononitrosylspezies sehr instabil sind.

2.5. Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an metallhaltigen Festkörperkatalysatoren

Unter Verwendung eines Pt/SiO₂-Katalysators untersuchten De La Cruz und Sheppard die Dehydrierung von Ethan.^[47] Bereits bei einer Reaktionstemperatur von ca. 90 K beobachteten die Autoren eine Bande bei 2920 cm⁻¹,

die auf die Bildung einer Monoschicht von di- σ -C₂H₄ oder di- σ /di- π -C₂H₄-Spezies auf den Platinpartikeln hindeutet. Während das IR-Spektrum des mit Ethen beladenen Pt/SiO₂-Katalysators Banden von π -C₂H₄-Komplexen enthielt, fanden die Autoren nach der Dehydrierung von Ethan bei 294 K keinen Hinweis auf die Bildung derartiger Spezies. Weng et al. führten Hochtemperatur-in-situ-FT-IR-Untersuchungen (1023 bis 1073 K) zur oxidativen Kupplung von Methan an LaOF- und BaF₂/LaOF-Katalysatoren durch.^[48] Die Autoren stellten fest, dass Gasphasensauerstoff an der Katalysatoroberfläche zu Superoxid (O₂⁻) aktiviert wird. Diese O₂⁻-Spezies reagieren mit CH₄ unter Bildung von C₂H₄ und CO₂.

Die Synthese von Methanol aus H₂/CO₂ und H₂/CO an Cu/SiO₂- und Cu/ZrO₂/SiO₂-Katalysatoren untersuchten Fisher und Bell.^[49, 50] Hierbei erwies sich Cu/ZrO₂/SiO₂ als der effektivere Katalysator, an dem sowohl CO₂ als auch CO bevorzugt mit ZrO₂ in Wechselwirkung treten und einzähnig und zweizähnig gebundene Carbonate sowie zweizähnig gebundenes Bicarbonat bilden. Im Verlauf der Oberflächenreaktion werden diese Spezies schließlich zu zweizähnig gebundenen Formiatspezies und zu Methoxyspezies hydriert, wobei sich die Anwesenheit von Kupfer stark beschleunigend auswirkt. Kupfer unterstützt auch die reduktive Eliminierung der Methoxyspezies als Methanol. Eine weitere Erhöhung der Aktivität von Cu/SiO₂ wurde bei der Modifizierung des Katalysators mit einem Gemisch aus TiO₂ und ZrO₂ beobachtet.^[51]

Wokaun und Mitarbeiter verwendeten die DRIFT-Technik zur Untersuchung der Synthese von Methanol auf Cu/ZrO₂.^[52] In einem Mehrstufen-Experiment wurden Paraformaldehyd und Ameisensäure (¹³C-markiert und in natürlicher Häufigkeit) adsorbiert und anschließend hydriert. Die Autoren stellten fest, dass Methanol ausschließlich über η^2 -H₂CO (η^2 -H₂¹³CO: 1130 cm⁻¹) als Zwischenprodukt synthetisiert wird und nicht über Formiatspezies, deren asymmetrische ¹³C-O-Streckschwingungen bei 1525 cm⁻¹ und deren symmetrische ¹³C-O-Streckschwingungen bei 1335 cm⁻¹ erscheinen.

Voskoboinikov et al. verwendeten die DRIFT-Technik zur Untersuchung der Diels-Alder-Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen an H-Y-, Cu-Y-, Cu-Beta- und Cu-EMT-Zeolithen.^[53] Bei der Umsetzung von Butadien an H-Y-Zeolith beobachteten die Autoren breite Banden von Alkenylkationen, die durch die kationische Oligomerisierung des Edukts gebildet werden. Im Gegensatz dazu kam es an den mit Kupfer ausgetauschten Zeolithen zur Bildung von polycyclischen Naphthalenen mit einem niedrigen Verhältnis von CH₃- zu CH₂-Gruppen.

2.6. Säurekatalysierte Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

Unter Verwendung einer CIR-Reaktorzelle (siehe Abschnitt 2.1) untersuchten Dardas et al. und Süer et al. die Spaltung von Heptan an H-Y-Zeolith unter unterkritischen und überkritischen Bedingungen.^[54, 55] Bei einem Druck von 4 MPa beobachteten die Autoren eine erhöhte Konzentration an Heptan in den Poren des Crack-Katalysators und eine Änderung der Streckschwingungen der C-H-Bindungen in-

folge einer verstärkten Bildung intermolekularer H-Brücken. Überkritische Bedingungen führten zu einer teilweisen Regenerierung der im unterkritischen Bereich desaktivierten Katalysatoren.

Bordiga et al. widmeten sich in ihrer Arbeit der Polymerisation von Acetylen, Methylacetylen und Ethylacetylen an H-ZSM-5-Zeolithen.^[56] Als katalytisch aktive Zentren identifizierten die Autoren Brücken-OH-Gruppen, deren OH-Streckschwingungsbande bei 3610 cm^{-1} erscheint. Die direkt nach der Adsorption von Acetylen auftretenden Banden bei 3260 und 1950 cm^{-1} wurden durch die OH- und C=C-Streckschwingungen der über H-Brücken gebundenen Adsorbatkomplexe erklärt. Im Gegensatz dazu bildet Ethylacetylen keine über H-Brücken gebundenen Komplexe. Diese Moleküle werden sofort nach der Adsorption protoniert. Der Beginn und das Fortschreiten der Polymerisation des Acetylens waren nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 420 K durch das Auftreten von Banden bei 1702 , 1640 , 1580 und ca. 1500 cm^{-1} zu verfolgen. Diese Banden entsprechen den C=C-Streckschwingungen von monomeren C_2H_3^+ -, dimeren C_4H_5^+ -, trimeren C_6H_7^+ bzw. polymeren $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+1}^+$ -Spezies.

Geobaldo et al. untersuchten die Umsetzung von Propen und die Bildung von Oligomeren an H-Mordenit bei 100 bis 300 K (Abbildung 3).^[57] Die mit zunehmender Temperatur zu beobachtende Abschwächung der Bande der Brücken-OH-Gruppen bei 3609 cm^{-1} wird durch H-Brücken dieser Hydroxyprotonen mit Propenmolekülen verursacht, die gleichzeitig

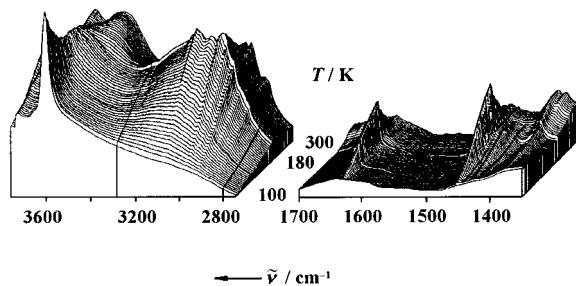


Abbildung 3. FT-IR-Spektren von H-Mordenit, aufgenommen während der Umsetzung von Propen in einem Temperaturbereich von 100 bis 300 K .^[57]

zu einer Verschiebung der OH-Bande auf 3100 cm^{-1} und zum Erscheinen einer C=C-Streckschwingungsbande der Adsorbatmoleküle bei 1632 cm^{-1} führen. Eine Bande bei 1380 bis 1366 cm^{-1} ist ein Hinweis auf die Existenz von $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in protonierten Spezies. Die Protonierung der adsorbierten Propenmoleküle und deren Oligomerisierung setzten bei Temperaturen über 180 K ein und führten zu charakteristischen Streckschwingungsbanden der CH_3 - und CH_2 -Gruppen in Oligomeren.

Trombetta et al. untersuchten die Gerüstisomerisierung von *n*-Buten zu Isobuten an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und H-ZSM-5-Zeolith und die Wechselwirkung von 1-Buten, *cis*-2-Buten, *trans*-2-Buten, *sec*-Butanol und *tert*-Butylalkohol mit den genannten Katalysatoren.^[58, 59] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erwies sich hierbei als der besser geeignete Katalysator für die Isomerisierung von *n*-Buten zu Isobuten bei 753 K . Der H-ZSM-5-Zeolith zeigte bei 733 K

einen hohen Umsatz von *n*-Buten, aber nur eine geringe Selektivität zu Isobuten. Bei 250 K führte die Umsetzung von *n*-Buten auf dem H-ZSM-5-Zeolith zur Bildung von *tert*-Butoxyspezies, die als Zwischenstufe bei der Polymerisation des Isobutens betrachtet werden.^[59] An $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnten dagegen keine IR-Banden von *tert*-Butoxyspezies nachgewiesen werden. Nach Meinung der Autoren läuft bei den Temperaturen, die notwendig sind, um Alkoxygruppen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entstehen zu lassen ($>473\text{ K}$), der Zerfall dieser Oberflächenspezies schneller ab als ihre Neubildung.^[58] Die Adsorption und Reaktion von Isobuten auf deuteriertem D-Mordenit untersuchten Ishikawa et al.^[60] Unterhalb von 160 K beobachteten die Autoren die Bildung von Adsorbatkomplexen mit starkem π -Bindungscharakter an den aciden OD-Gruppen des D-Mordenits. Der bei 170 K auftretende Anstieg der Bandenintensität der wechselwirkungsfreien SiODAl-Gruppen wurde durch eine Dimerisierung der π -Komplexe der Isobutenmoleküle erklärt. Durch Adsorption von 2,4,4-Trimethyl-1-pentanol an ZrO_2 und Vergleich der Spektren war es möglich zu zeigen, dass die Isobutendimerisierung an dem D-Mordenit zur Bildung von 2,4,4-Trimethyl-1-pentoxygruppen führt.

Bei Untersuchungen zur Gerüstisomerisierung von *n*-Buten zu Isobuten an H-Ferrierit fanden Wichterlova et al. einen Zusammenhang zwischen der Isobuten-Ausbeute und der Konzentration der Brücken-OH-Gruppen in den Zehnerring-Kanälen.^[61] Nach Meinung der Autoren fördern Lewis-acide Zentren in der Nachbarschaft von Brücken-OH-Gruppen die Dimerisierung und Oligomerisierung des Butens und die anschließende Spaltung der Reaktionsprodukte in C_3 -, C_4 - und C_5 -Olefine und C_2 - bis C_5 -Paraffine.

Flego et al. untersuchten die während der Alkylierung von Isobutan mit 1-Buten an einem LaH-Y-Zeolith entstehenden kohlenwasserstoffhaltigen Ablagerungen (Koks).^[62] Sie beobachteten einen Rückgang der Oligomerisierung von 1-Buten bei einem steigenden Anteil von Isobutan im Reaktionsgemisch. Versuche zur Desorption der Koksablagerungen bei Temperaturen höher als 523 K führten zum Entstehen einer Bande aromatischer Verbindungen bei 3050 cm^{-1} .

Die Ethylbenzoldisproportionierung an einem H-Y-Zeolith wurde von Karge und Mitarbeitern unter Strömungsbedingungen untersucht.^[63] Die Autoren stellten fest, dass sich von Beginn der Reaktion bis zur Erreichung des stationären Zustandes die Zusammensetzung der Sorbate auf dem Katalysator kontinuierlich ändert, wobei eine ständige Abnahme der Konzentration des Ethylbenzols erfolgt. Nach einer Induktionszeit von ca. einer Stunde wurde gleichzeitig auf dem Adsorbens und in der Gasphase der stationäre Zustand erreicht. Dieser experimentelle Befund wurde als Hinweis darauf gedeutet, dass die Induktionszeit bei der Disproportionierung von Ethylbenzol durch eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Gasphase und der aus Benzol, Ethylbenzol und den verschiedenen Diethylbenzolen bestehenden Adsorbatphase verursacht wird.

Veefkind und Lercher beschäftigten sich mit der Aminierung von Methanol an H-Mordenit.^[64] Dazu wurden auf dem Katalysator Methoxygruppen präpariert und deren Reaktion mit Ammoniak beobachtet. Die Autoren fanden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der über Methoxygruppen ge-

bildeten Methylammoniumionen vergleichbar ist mit der Reaktionsgeschwindigkeit der direkten Alkylierung von Ammoniumionen. Angesichts der geringen Zahl der freien Brønsted-Zentren, die für die Bildung von Methoxygruppen unter Reaktionsbedingungen zur Verfügung stehen, soll jedoch die Aminierung von Alkoxysspezies als Reaktionsweg nur eine geringe Bedeutung haben.^[64]

2.7. Basenkatalysierte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen

In den letzten Jahren gab es verstärkte Anstrengungen zur Entwicklung von Festkörperkatalysatoren für basenkatalysierte Reaktionen. Hierbei hat sich die FT-IR-Spektroskopie als wertvolle Methode zur Charakterisierung der Basenstärke dieser Materialien erwiesen (siehe Lit. [13] und die darin angegebenen Literaturstellen). Eine von mehreren Arbeitsgruppen untersuchte Reaktion ist die Alkylierung von Toluol mit Methanol, die durch basische Festkörperkatalysatoren in die Richtung einer Seitenkettenalkylierung gelenkt wird. Ein wichtiger Teilschritt, der hierbei mithilfe der IR-Spektroskopie untersucht wurde, ist die Umsetzung des Methanols an der basischen Festkörperoberfläche.^[65, 66] King und Garces untersuchten die Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol auf Cs-X-, Rb-X-, K-X-, Na-X- und Li-X-Zeolithen.^[67] Bei der Umsetzung von Methanol an Cs-X-, Rb-X- und K-X-Zeolithen wurden Banden von einzähnig und zweizähnig gebundenen Oberflächenformiatspezies beobachtet. Die IR-spektroskopischen Experimente deuten darauf hin, dass nur die einzähnig gebundenen Oberflächenformiatspezies zur Seitenkettenalkylierung von Toluol beitragen. Bei ihren Untersuchungen zur Seitenkettenalkylierung von Toluol an Hydrotalcit, MgO sowie Cs-X-, Rb-X-, K-X- und Na-X-Zeolithen fanden Lercher und Mitarbeiter eine bevorzugte Adsorption von Toluol an stark basischen Zeolithen, während weniger basische Zeolithe bevorzugt Methanol adsorbieren.^[68, 69]

Ausgehend von diesen spektroskopischen Untersuchungen können drei Kriterien für einen aktiven Katalysator zur Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol formuliert werden: 1) ausreichende Basenstärke für die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd, 2) Zentren zur Stabilisierung des Toluols und zur Polarisierung der Methylgruppe dieses Moleküls und 3) Einstellung eines geeigneten Sorptionsgleichgewichtes der Reaktanten Toluol und Methanol.

3. NMR-Spektroskopie

Moderne NMR-Spektrometer (NMR: *nuclear magnetic resonance*) zeichnen den nach der Einstrahlung eines Hochfrequenzimpulses auftretenden Abfall der magnetischen Induktion der Kernspins auf, der nach einer Fourier-Transformation das Spektrum der Resonanzsignale der Kernspins als Funktion der Frequenz liefert. Der wichtigste Parameter der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist die chemische Verschiebung, δ , die durch die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle verursacht wird und Informationen über

die chemische Natur der untersuchten Atome liefert. Informationen zur Nahstruktur der Atome können mithilfe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen räumlich benachbarten Kernspins und der elektrischen Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment (bei Kernen mit Spin $I \geq 1$) und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort gewonnen werden. Die dipolare Wechselwirkung liefert Daten über Kern-Kern-Abstände, während die quadrupolare Wechselwirkung die Ladungsverteilung in der Umgebung des Kernes und damit die Atomkoordination widerspiegelt. Die durch die Festkörper-Wechselwirkungen hervorgerufenen breiten Festkörper-NMR-Signale erfordern den Einsatz der Technik der schnellen Probenrotation um den magischen Winkel (MAS: *magic angle spinning*), mit deren Hilfe die anisotropen Festkörperwechselwirkungen ausgemittelt oder zumindest reduziert werden können. Für die schnelle Probenrotation werden fast ausschließlich luftgelagerte Turbinen mit Probenrotationsfrequenzen von bis zu 30 kHz verwendet.

Der Einsatz der MAS-Technik stellt wesentlich höhere Anforderungen an die Präparation von Proben und die Durchführung von In-situ-Experimenten, als es für die IR- und EPR-Spektroskopie der Fall ist. Für In-situ-Messungen unter Satzbedingungen können Katalysatorproben in symmetrischen Glasampullen eingeschmolzen werden, welche wiederum in MAS-Rotoren einsetzbar sind (siehe Lit. [70–72]). Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung spezieller Beladungsapparaturen, z. B. einer CAVERN-Vorrichtung (CAVERN: *cryogenic adsorption vessel enabling rotor nesting*), die eine Präparation von Proben in gasdichten MAS-Rotoren erlaubt (Abbildung 4).^[73]

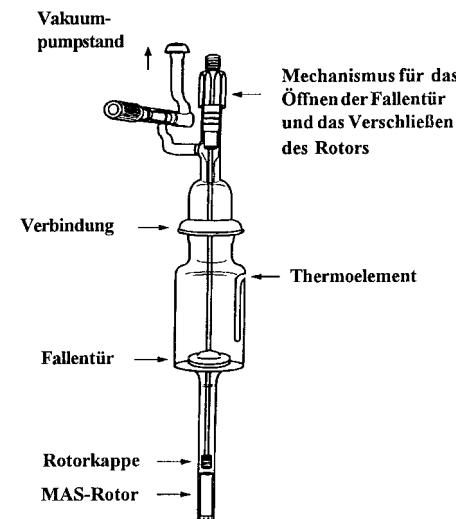


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer CAVERN-Apparatur zur Präparation von Katalysatorproben für die In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie.^[73]

Mit der an einen Vakuumpumpstand angeschlossenen CAVERN-Vorrichtung können Katalysatorproben calciniert und mehrmals mit Reaktanten beladen werden, bevor der MAS-Rotor mit einer gasdichten Kappe verschlossen wird. Bei einer von verschiedenen Arbeitsgruppen eingesetzten Technik für In-situ-MAS-NMR-Untersuchungen heterogen

katalysierter Reaktionen unter Strömungsbedingungen werden MAS-Turbinen mit einem axial angeordneten Injektionsrohr verwendet, über das während des NMR-Experiments ein kontinuierlicher Strom von Reaktanten in den MAS-NMR-Rotorreaktor eingeleitet wird.^[74] Nach der Umsetzung der Reaktanten in dem als Hohlzylinder geformten Katalysatorbett verlassen die Reaktionsprodukte den MAS-NMR-Rotorreaktor durch einen Ringspalt in der Rotorkappe oder werden an dieser Stelle über ein Absaugrohr abgeleitet. Im letztgenannten Fall ist es möglich, den In-situ-MAS-NMR-Probenkopf direkt mit einem On-line-Gaschromatographen zu koppeln (Abbildung 5).^[75-77] Bei einer anderen Technik,

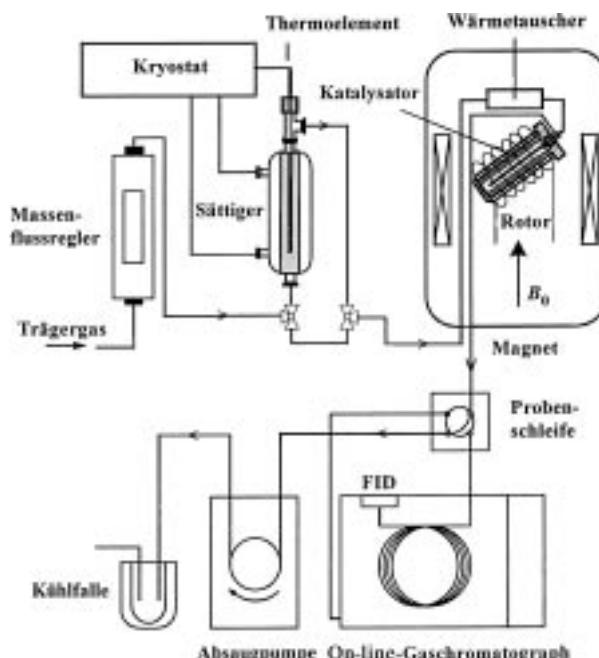


Abbildung 5. Schematische Darstellung eines Messplatzes für In-situ-MAS-NMR-Experimente unter Strömungsbedingungen gekoppelt mit On-line-Gaschromatographie.^[77]

der In-situ-NMR/GC-Kopplung, wird die heterogen katalysierte Reaktion in einem Mikro-Puls-Reaktor und durch Abkühlung mit flüssigem Stickstoff innerhalb weniger Millisekunden gestoppt (Puls-Quench-Reaktor). Anschließend wird der mit Reaktanten beladene Katalysator bei tiefen Temperaturen in einen MAS-NMR-Rotor umgefüllt und vermessen.^[78] Untersuchungen zur Reaktionskinetik werden unter Verwendung von MAS-NMR-Probenköpfen mit einer Laser-Puls-Heizung durchgeführt.^[79-81] Mit dieser Technik wird durch Anwendung kurzer Heizimpulse der Verlauf einer Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Weitere methodische Ansätze zur In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie sind in der Literatur zu finden.^[82-85]

Vorteilhaft für die Nutzung der ¹³C-MAS-NMR-Spektroskopie für In-situ-Untersuchungen von heterogen katalysierten Reaktionen ist der große Bereich der chemischen Verschiebungen der Reaktanten und deren charakteristische Resonanzpositionen. Bei einer direkten Anregung der ¹³C-Kerne können die Intensitäten der in den Spektren auftretenden NMR-Signale unmittelbar mit den Konzentrationen der Spins korreliert werden. Nachteile der NMR-Spektroskopie sind ihre im Vergleich zur IR- und EPR-Spektroskopie geringe Empfindlichkeit und die Beobachtungszeit von bis zu einigen Millisekunden, die die Untersuchung kurzlebiger Zwischenprodukte erschwert.

Zurzeit arbeitet eine Reihe von Gruppen an der Entwicklung einer Technik zur Verbesserung der Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie durch die Injektion von Laser-polarisiertem Xenon in den Probenraum. Bei dieser Technik wird die für das NMR-Experiment notwendige Polarisierung des Spinsystems durch einen Kontakt der resonanten Kerne mit optisch angeregtem Xenon aufgebaut.^[86-88] Damit verbunden ist die Möglichkeit einer selektiven Anregung der Kerne von Atomen und Molekülen auf der äußeren Oberfläche eines Festkörperkatalysators.^[89] Obwohl viele der als Gerüstbausteine von Katalysatoren dienenden Atome über Isotope mit einem Kernspin für die NMR-Spektroskopie zugänglich sind, werden sich die weiteren Ausführungen auf Untersuchungen von Oberflächen-OH-Gruppen und heterogen katalysierte Reaktionen konzentrieren.

3.1. Charakterisierung von Festkörpersäurezentren und deren Wechselwirkung mit Sondenmolekülen und Reaktanten

Calcinierte Festkörperkatalysatoren liefern ¹H-MAS-NMR-Signale von Metall-OH-Gruppen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -0.5$ bis $+0.5$, von SiOH-Gruppen bei $\delta = 1.2$ bis 2.2 und von Brücken-OH-Gruppen in Zeolithen bei $\delta = 3.6$ bis 4.3.^[6, 72] H-Brücken dieser OH-Gruppen zu benachbarten Sauerstoffatomen oder Sondenmolekülen verschieben die o.g. Resonanzpositionen um bis zu 20 ppm zu größeren Werten. Ein wesentlicher Vorteil der ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie besteht in der quantitativen Auswertbarkeit der Signalintensitäten, die eine direkte Bestimmung der OH-Konzentrationen erlaubt. Für die Charakterisierung der Säurestärke von Festkörper-OH-Gruppen werden verschiedene Sondenmoleküle verwendet. Pyridin geht mit schwach aciden Hydroxyprotonen eine H-Brückenbindung ein (Tieffeldverschiebung um ca. 8 ppm) und wird von stark aciden Brücken-OH-Gruppen protoniert (Signale bei $\delta = 15$ bis 20).^[6, 72] Ein ebenfalls häufig verwendetes Sondenmolekül ist Trimethylphosphan (TMP), das in Wechselwirkung mit Brønsted-aciden Zentren ein ³¹P-MAS-NMR-Signal bei $\delta \approx -3$ hervorruft, während bei einer Wechselwirkung mit Lewis-aciden Zentren ein ³¹P-MAS-NMR-Signal bei $\delta = -32$ bis -58 entsteht.^[90, 91]

Eine genauere Unterscheidung der Säurestärke stark acider Festkörper-OH-Gruppen ist mithilfe der ¹³C-MAS-NMR-Verschiebung der Carbonylatome adsorberter Acetonmoleküle möglich. Die durch die Adsorption an aciden Brücken-OH-Gruppen von Zeolithen hervorgerufene Resonanzverschiebung in Bezug auf die Resonanzposition der Carbonylatome in reinem Aceton beträgt zwischen 10.1 ppm für H-SAPO-5 und 18.7 ppm für H-ZSM-22.^[92] Haw et al. geben eine Skala der ¹³C-NMR-Verschiebungen der Carbonylatome von Aceton, adsorbiert an verschiedenen aciden

Festkörperkatalysatoren, an und vergleichen diese Werte mit den Resonanzpositionen dieser Moleküle in unterschiedlich konzentrierten H_2SO_4 -Lösungen.^[73] Nach Haw et al. entspricht die Säurestärke der Brücken-OH-Gruppen in Zeolith H-ZSM-5 einer 80-proz. H_2SO_4 -Lösung.

3.2. H/D-Austausch an aciden Festkörperkatalysatoren

Analog zur IR-Spektroskopie bietet auch die ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie die Möglichkeit zur Untersuchung des H/D-Austausches zwischen Oberflächen-OH-Gruppen und adsorbierten Molekülen in einem großen Temperaturbereich. Unter Verwendung dieser Technik ermittelten Beck et al. für den H/D-Austausch zwischen deuteriertem Benzol und aciden HNa-Y-, USY- und H-ZSM-5-Zeolithen Aktivierungsenergien von 107, 85 bzw. 60 kJ mol^{-1} .^[93] Diese Werte konnten von Freude und Mitarbeitern unter Anwendung eines Laser-MAS-NMR-Probenkopfes bestätigt werden.^[94, 95] Für H-Y-Zeolith, die zu 85 % bzw. 92 % ausgetauscht worden waren, bestimmten sie Aktivierungsenergien von 102 kJ mol^{-1} und 93 kJ mol^{-1} . Nach Beck et al. stimmen die mittels quantenchemischer Dichtefunktionalrechnungen erhaltenen Aktivierungsenergien für Benzolkomplexe, in denen das Benzol durch van-der-Waals-Bindungen an die aciden Brücken-OH-Gruppen der Zeolithe angelagert ist, sehr gut mit den experimentellen Werten überein.^[93] Daraus zogen die Autoren den Schluss, dass der H/D-Austausch mit Benzol nicht über die Bildung einer Carbokationen-Zwischenstufe des protonierten Benzols abläuft. Diese Annahme wurde durch ^{13}C -MAS-NMR-Untersuchungen von Benzol, adsorbiert an H-Y-Zeolith, belegt. Es trat kein Signal von Carbokationen auf, sondern nur ein Signal adsorbiert Benzolmoleküle.

Stepanov et al. untersuchten den H/D-Austausch zwischen deuteriertem Propan und den aciden OH-Gruppen von Zeolith H-ZSM-5 mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie in einem Temperaturbereich von 457 bis 543 K.^[96] Die Autoren ermittelten Aktivierungsenergien von 108 kJ mol^{-1} für einen Austausch der Methylgruppen und von 117 kJ mol^{-1} für einen Austausch der Methylengruppe des Propans. Diese Werte entsprechen den Aktivierungsenergien, die mit quantenchemischen Methoden für einen Wasserstoffaustausch an Methan (122 kJ mol^{-1})^[97] und an Ethan (118 kJ mol^{-1})^[98] berechnet wurden. Den Rechnungen lag ein pentakoordinierter Übergangszustand der Kohlenstoffatome für den Wasserstoffaustausch zugrunde. Ein weiteres Argument gegen die Annahme eines Propylkations als Übergangszustand war, dass der Austausch nicht regiospezifisch ablief.^[96] Im Gegensatz dazu fanden Sommer et al. für den H/D-Austausch zwischen deuteriertem Isobutan und den aciden OH-Gruppen von Zeolith H-ZSM-5 einen regiospezifischen Austausch mit einer Aktivierungsenergie von 50 kJ mol^{-1} .^[99] Die Unterschiede in den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien für den H/D-Austausch zu den oben genannten Werten erklärten die Autoren durch die unterschiedlichen Reaktivitäten von linearen und verzweigten Alkanen. Die Regioselektivität hingegen ist ein Hinweis auf die Bildung von *tert*-Butylkationen als Zwischenstufen der Reaktion.^[99]

3.3. Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an aciden Festkörperkatalysatoren

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Übersichtsbeiträgen zur In-situ- ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie an Adsorbatkomplexen auf Festkörperkatalysatoren und zur Beobachtung heterogen katalysierter Reaktionen veröffentlicht.^[70, 71, 73, 100-103] Nach Adsorption von Olefinen und Alkoholen an aciden H-ZSM-5- und H-Y-Zeolithen beobachteten verschiedene Arbeitsgruppen die Bildung der folgenden Alkoxysspezies mit den in Klammer angegebenen ^{13}C -MAS-NMR-Verschiebungen der an das Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome: Methoxygruppen ($\delta = 58$),^[104] Ethoxygruppen ($\delta = 68$),^[98] Isopropoxygruppen ($\delta = 87$)^[105] und *tert*-Butoxygruppen ($\delta = 77$ bis 86).^[106-108] Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie für den Übergang der Alkoxysspezies in den Zustand des Alkylcarbeniumions bezeichneten Aronson et al. diese Spezies als Oberflächenkomplexe mit carbeniumionenähnlichen Eigenschaften.^[106] Bei Untersuchungen zur Synthese von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) aus Isobutene und Methanol an einem H-Beta-Zeolith unter Strömungsbedingungen wurden ^{13}C -MAS-NMR-Signale von sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen in Alkoxysspezies bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 77$ bis 90 beobachtet.^[109] Eine simultane Analyse der aus dem MAS-NMR-Rotorreaktor austretenden Reaktionsprodukte mittels On-line-Gaschromatographie ergab, dass die Intensitäten dieser Signale mit den Ausbeuten an MTBE korrelieren.^[77] Bei Verwendung verschiedener Zeolithkatalysatoren wurden für die weniger aktiven Materialien (H-Y, H-ZSM-5) schwächere Signale der Alkoxysspezies bei $\delta = 77$ bis 90 gefunden.^[110] Diese Beobachtungen liefern Hinweise darauf, dass Alkoxysspezies als reaktive Komponenten wirken können und einen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen haben.

Man nimmt heute an, dass reaktive Carbeniumionen an sauren Festkörpern nur als Übergangszustände existieren.^[111] Somit können diese Spezies nicht direkt mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Ein indirekter Nachweis von Carbeniumionen, adsorbiert an aciden Festkörperkatalysatoren, ist jedoch über Reaktionen möglich, deren Mechanismen auf dem Einfangen dieser Spezies durch weitere Reaktanten beruhen. Stepanov und Luzgin untersuchten die Reaktion von Acetonitril mit 1-Octen und *tert*-Butylalkohol an dem sauren Zeolith H-ZSM-5 bei 296 K unter Satzbedingungen und beobachteten ein ^{13}C -MAS-NMR-Signal bei $\delta = 108$, das sie *N*-Alkylnitriliumkationen zuordneten.^[112] Die Autoren erklärten die Bildung dieser Alkylnitriliumkationen durch den „Einfang“ chemisch instabiler Alkylcarbeniumionen, die wiederum durch Adsorption von 1-Octen an den aciden OH-Gruppen des H-ZSM-5-Zeoliths entstehen. Dieses Experiment wurde von Barich et al. unter Verwendung eines Puls-Quench-Reaktors (siehe Abschnitt 3) nachvollzogen und bestätigt.^[113] Die mittels quantenchemischer Dichtefunktionalrechnungen ermittelten Parameter der ^{13}C -Abschirmung der Alkylnitriliumkationen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

An der Oberfläche von aciden Festkörperkatalysatoren vorliegende Carbeniumionen, die direkt mittels NMR-Spektroskopie nachweisbar sind, haben meist eine alkylsubsti-

tuierte cyclische Struktur und entstehen z. B. direkt durch die Umsetzung des entsprechenden Olefins oder Diens mit dem aciden Zeolith. Für einen H-Y-Zeolith, der mit ^{13}C -angereichertem Propen beladen war, beobachteten Haw et al. ^{13}C -MAS-NMR-Signale bei $\delta = 249, 145$ und 47 , die sie alkylsubstituierten Cyclopentadienylkationen zuordneten.^[114] Ein Signal des trivalenten Kohlenstoffs des Carbeniumions des Propens, also des Propyl-2-Kations, das in supersauren Lösungen bei $\delta \approx 320$ auftritt, wurde nicht gefunden.^[114] Die Bildung von alkylsubstituierten Cyclopentadienylkationen wurde auch bei der Umsetzung von Methanol und Aceton an H-ZSM-5 unter Verwendung eines Puls-Quench-Reaktors gefunden.^[78, 115, 116] Es wird jedoch davon ausgegangen, dass diese sehr stabilen Carbeniumionen die letzte Stufe verschiedener Nebenreaktionen sind und damit allenfalls eine untergeordnete Bedeutung für das Reaktionsgeschehen haben. Übersichtsbeiträge zu den mittels In-situ- ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie beobachteten stabilen Carbeniumionen in aciden Zeolithen findet man in der Literatur.^[73, 100]

Mit dem Einsatz isotopenmarkierter Reaktanten unter kontrollierten Bedingungen in abgeschmolzenen Glasampullen ist es möglich, die In-situ- ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie zur Aufklärung von Reaktionspfaden zu nutzen. Mit dieser Technik untersuchten Derouane et al. und Ivanova et al. die Isopropylierung von Benzol an dem Zeolith H-ZSM-11,^[117] die Umsetzung von *n*-Hexan an mit Pt und Pd modifizierten Aluminium/Magnesiumoxiden und K-L-Zeolithen,^[118, 119] die dehydrierende Cyclodimerisierung von Propan und die Alkylierung von Benzol mit Propan an mit Ga modifizierten H-ZSM-5-Zeolithen^[120, 121] sowie die Aktivierung von Propan an H-ZSM-5.^[122] Den Mechanismus der Bildung von *n*-Propylbenzol aus Cumol als Nebenreaktion der Cumolsynthese an Zeolith H-ZSM-11 untersuchten Ivanova et al. durch Umsetzung von zwei unterschiedlichen Benzol/Cumol-Gemischen unter identischen Reaktionsbedingungen.^[117] In Versuch 1 waren die Kohlenstoffatome im aromatischen Ring des Cumols und in Versuch 2 die des Benzols mit ^{13}C angereichert. Das mit ^{13}C angereicherte aromatische Kohlenstoffatom des Cumols, an das die Isopropylgruppe gebunden ist, zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 149$. Das Verschwinden dieses Signals in Versuch 1 bzw. die Entstehung dieses Signals in Versuch 2 wird durch die Übertragung von Propylgruppen von den ^{13}C -angereicherten Cumolmolekülen an die nicht angereicherten Benzolmoleküle und umgekehrt verursacht. Damit liefert dieses Experiment den Beweis für einen intermolekularen Reaktionsmechanismus für die Bildung von *n*-Propylbenzol an aciden Zeolithen.

Eine große Zahl von ^{13}C -MAS-NMR-Untersuchungen beschäftigte sich mit der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen (MTG: methanol-to-gasoline, MTO: methanol-to-olefins) an aciden Zeolithen unter Satzbedingungen, d. h. in abgeschmolzenen Glasampullen. Als Katalysatoren wurden hierbei die Zeolithe H-ZSM-5,^[123–129] H-SAPO-5,^[127, 130] H-SAPO-11,^[130] H-SAPO-34,^[128, 131–133] H-Y,^[127] H-EMT,^[127] H-ZSM-12,^[134] H-ZSM-23,^[130] H-Erionit,^[135] H-Mordenit^[127] und H-Offretit^[135, 136] sowie Montmorillonit^[137] und Saponit^[137] eingesetzt. Bereits bei Reaktionstemperaturen von 373 bis 423 K findet eine Dehydratisierung von Methanol ($\delta = 50$), adsorbiert an aciden OH-Gruppen, zu Dimethylether

($\delta = 61$) statt. Dieses Zwischenprodukt wird nach einer weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur zu C_2 -Kohlenwasserstoffen wie Ethen ($\delta = 123$) umgesetzt. In einer Reihe der oben genannten Arbeiten wurden Methoxygruppen, deren Signal bei $\delta \approx 58$ erscheint, als reaktive Spezies diskutiert. In In-situ- ^{13}C -MAS-NMR-Experimenten zur Umsetzung von Methanol an einem H-ZSM-5-Zeolith unter Strömungsbedingungen auftretende Signale bei $\delta = 12$ bis 25 und 125 bis 131 wurden durch die Bildung eines Kohlenwasserstoff-Pools bestehend aus C_4 - bis C_6 -Olefinen erklärt (Abbildung 6).^[138]

Simultan zur Messung der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden mittels der in Abbildung 5 dargestellten Technik die aus dem MAS-NMR-Rotorreaktor austretenden Reaktionsprodukte gaschromatographisch analysiert (Zahlenwerte auf der linken Seite in Abbildung 6). Das Vorhandensein der C_4 - bis C_6 -Olefine auf einem arbeitenden Zeolithkatalysator während der Umsetzung von Methanol ist eine experimentelle

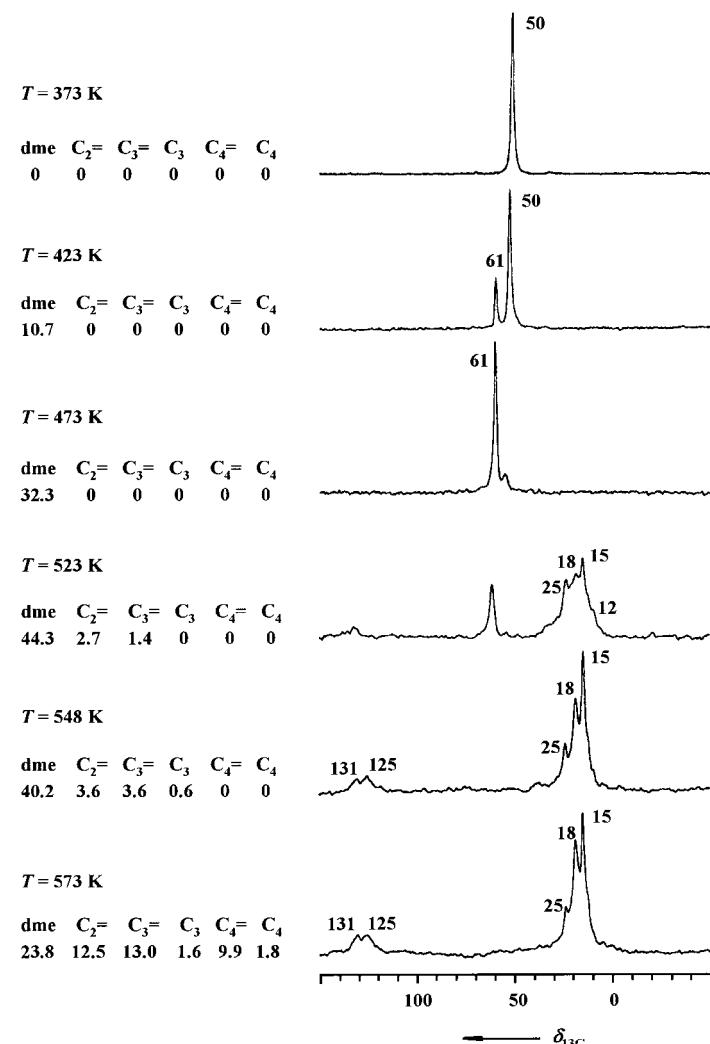


Abbildung 6. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren, aufgenommen während der Umsetzung von $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ an Zeolith H-ZSM-5 unter Strömungsbedingungen mit einer modifizierten Verweilzeit von $W/F = 25 \text{ g mol}^{-1}$ und bei Reaktionstemperaturen von 373 bis 573 K. Auf der linken Seite sind die simultan mittels On-line-Gaschromatographie bestimmten Ausbeuten (%) an Dimethylether (dme), Ethen ($\text{C}_2=$), Propen ($\text{C}_3=$), Propan (C_3), Butenen ($\text{C}_4=$) und Butanen (C_4) angegeben.^[138]

Bestätigung für den von Haag bereits 1984 vorgeschlagenen Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus.^[139] Nach diesem Mechanismus liegt während der Umsetzung von Methanol an einem aciden Zeolith in dessen Poren ein Pool von höheren Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Olefinen, vor, an den einerseits Methanol und/oder Dimethylether angelagert werden und der andererseits kationische β -Spaltungen eingeht.

3.4. Basenkatalysierte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen

Im Gegensatz zu den Brønsted-Säurezentren von Festkörperkatalysatoren, die für die FT-IR- und ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie direkt zugänglich sind, erfordert die Charakterisierung der als Basenzentren wirkenden Sauerstoffatome des Katalysatorgerüsts den Einsatz molekularer Sonden. Die Anwendung der ^{17}O -MAS-NMR-Spektroskopie ist aufgrund der notwendigen Isotopenanreicherung und der starken quadrupolaren Wechselwirkungen dieser Kerne (Spin $I = 5/2$) bisher noch auf wenige Anwendungen begrenzt.^[140–143] Bosacek schlug vor, die ^{13}C -NMR-Verschiebung von Methoxygruppen, die an den Si-O-Al-Brücken des Zeolithgerüsts gebunden sind, für die Bestimmung der Basenstärke dieser Materialien zu verwenden.^[144, 145] Nach der Präparation dieser Methoxygruppen durch Beladung der Katalysatoren mit Methyliodid fand Bosacek eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung der Methoxygruppen und der mittleren Sandersonschen Elektronegativität, S^m ,^[146] des Zeolithgerüsts.^[145] Nach dieser Korrelation entspricht eine geringe ^{13}C -NMR-Verschiebung der Methoxygruppen ($\delta = 54$ für CsNa-X-Zeolith)^[145] einer niedrigen mittleren Elektronegativität, d.h. einer hohen Basenstärke des Zeolithgerüsts, und umgekehrt. Methoxygruppen an stark basischen Gastkomponenten, z.B. Clustern aus Alkalimetallacetaten und -oxiden auf oder in Y- und X-Zeolithen, liefern Signale im Bereich von $\delta = 48.7$ bis 50.0.^[147–149]

^{13}C -MAS-NMR-Untersuchungen zur Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol an mit Alkalimetallkationen ausgetauschten X- und Y-Zeolithen wurden sowohl unter Satzbedingungen als auch unter Strömungsbedingungen durchgeführt.^[148, 150, 151] Hierbei beobachtete Signale bei $\delta = 166$ bis 168 wurden in Übereinstimmung mit Lazo et al. und Murray et al. Formiatspezies zugeordnet, die durch die Umsetzung von Methanol am basischen Zeolithgerüst entstehen (siehe auch Abschnitt 2.7).^[152, 153] Formaldehyd, der durch die Dehydratisierung von Methanol entstünde, konnte nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde beobachtet, dass bei der unter Satzbedingungen durchgeführten Seitenkettenalkylierung von Toluol an einem mit Caesiumionen ausgetauschten und imprägnierten X-Zeolith die Bildung von Ethylbenzol erst bei Temperaturen einsetzt, bei denen das Methanol bereits vollständig zu Formiatspezies umgesetzt ist.^[151] Die aus Methanol gebildeten Formiatspezies können somit als reaktive Oberflächenspezies wirken. Diese Aussage wurde durch In-situ-Experimente unter Strömungsbedingungen gestützt, bei denen eine Erhöhung des Toluolgehalts im Reaktantenstrom eine Abnahme des ^{13}C -MAS-NMR-Signals der Formiatspezies bewirkte.^[151]

4. EPR-Spektroskopie

Die elektronenparamagnetische Resonanz (EPR), auch Elektronenspinresonanz (ESR) genannt, ist für die Charakterisierung paramagnetischer Spezies mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen geeignet. Das in einem magnetischen Feld für die Resonanzübergänge verantwortliche magnetische Moment der Elektronen ist eine Funktion des Elektronen-Spin-Operators, des Bohrschen Magnetons und des g -Faktors. Hat der Kern des Atoms, an dem das ungepaarte Elektron lokalisiert ist, einen Kernspin, kommt es zu einer Wechselwirkung des magnetischen Momentes der Elektronen mit dem magnetischen Moment des Atomkernes und damit zu einer Aufspaltung des EPR-Signals. Diese Wechselwirkung wird Hyperfein-Wechselwirkung (hf) genannt. Ihr Parameter ist die Hyperfein-Kopplungskonstante (a -Tensor). Findet darüber hinaus eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin von Atomen in der Nahstruktur statt, liegt eine Superhyperfein-Kopplung (shf) vor, die eine weitere Aufspaltung des EPR-Signals bewirkt. Durch Bestimmung und Analyse des g -Faktors oder g -Tensors, des a -Tensors und der shf-Aufspaltung kann die EPR-Spektroskopie wertvolle Informationen über paramagnetische Spezies und ihre Nahstruktur liefern.

Eine Besonderheit der EPR-Spektroskopie ist ihre hohe Empfindlichkeit, die es erlaubt, aktive Zentren und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen mit sehr geringer Häufigkeit im Gerüst oder an der Oberfläche von Katalysatoren zu untersuchen. Im Katalysatorgerüst entstehen die für eine Detektion mittels EPR-Spektroskopie notwendigen ungepaarten Elektronen durch Fehlstellen oder den Einbau von Fremdatomen. Für die EPR-Spektroskopie zugängliche Moleküle auf der Katalysatoroberfläche müssen als Radikale vorliegen, hervorgerufen z.B. durch eine spontane Oxidation an einem Lewis-aciden Zentrum oder aufgrund einer Bestrahlung der Probe mit γ -Quanten.^[154–158] Kurze Relaxationszeiten der Elektronenspins und Austauschprozesse führen zur Verbreiterung der EPR-Signale. Die Anwendung der EPR-Spektroskopie ist dadurch oft in ihrer maximalen Messtemperatur begrenzt.^[159] Häufig werden EPR-Messungen nach dem Stoppen der Reaktion bei Temperaturen von 77 K oder darunter durchgeführt. In-situ-EPR-Messzellen unterscheiden sich in ihrem Aufbau, je nachdem, ob sie für Untersuchungen unter Satzbedingungen oder unter Strömungsbedingungen verwendet werden.^[160–162]

Die in Abbildung 7 dargestellte EPR-Messzelle für Reaktionen unter Strömungsbedingungen wurde für das X-Band, d.h. eine Resonanzfrequenz von $\nu_0 = 9.5$ GHz, d.h. eine Wellenlänge von $\lambda = 3$ cm, ausgelegt und besteht aus einem Reaktorröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm, auf das ein Heizdraht aufgebracht ist. In dieses Röhrchen können 200 bis 400 mg Katalysatorpulver eingefüllt werden, das in vertikaler Richtung von den Reaktanten durchströmt wird.

Typische Anwendungsgebiete der EPR-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse sind Untersuchungen zur Präparation und Bildung von Katalysatoren, die Charakterisierung adsorbiertener Spezies und Untersuchungen von heterogen katalysierten Reaktionen.^[159, 163–165] Zu den ersten beiden

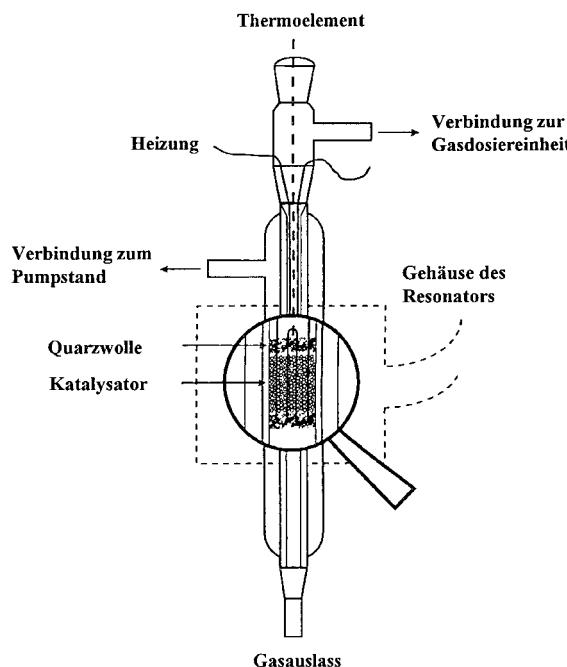


Abbildung 7. Schematische Darstellung eines EPR-Resonators für In-situ-Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen unter Strömungsbedingungen.^[162]

Punkten zählen sowohl die spektroskopische Charakterisierung der als aktive Zentren wirkenden Gerüstbausteine als auch die der Adsorbatmoleküle und Reaktanten.

4.1. EPR-Untersuchungen von Metallionen in Festkörperkatalysatoren und deren Wechselwirkungen mit Reaktanten

Isolierte Cu²⁺-Ionen in mit Kupfer ausgetauschten Zeolithen liefern Spektren mit charakteristischen Anisotropien der *g*-Tensoren und der hf-Aufspaltung, die vom Kationenplatz, den die Cu²⁺-Ionen einnehmen, abhängen. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Parameter für Cu²⁺-Ionen in A-, X- und Y-Zeolithen sowie in Chabasit und Mordenit.^[166] Nach

Tabelle 1. EPR-Parameter von Cu²⁺-Ionen auf verschiedenen Kationenpositionen in diversen Zeolithen und von Cu²⁺-Ionen in den Zeolithen H-Mordenit und H-ZSM-5, die mit verschiedenen Kupferverbindungen physikalisch gemischt und *in situ* bei 823 K, 973 K und 1073 K calciniert wurden.^[166, 167]

Katalysator	Kationenplatz	<i>g</i>	<i>g</i> _⊥	<i>a</i> [mT]	<i>a</i> _⊥ [mT]
Zeolith A	I	2.397	2.065	12.6	0.22
Zeolithe X und Y	II	2.387	2.073	12.4	1.34
Zeolith X	III	2.354	2.068	14.0	1.60
Zeolith Y	I'	2.332	2.067	15.7	1.86
Chabasit	I'	2.340	2.073	16.0	2.00
Mordenit	I	2.327	2.062	15.4	1.49
Mordenit	VI	2.277	2.057	16.8	1.19
H-Mordenit/CuO/823 K		2.325	2.055	14.4	1.9
HNa-ZSM-5/CuO/823 K		2.33	2.07	14.2	1.75
H-ZSM-5/CuO/1073 K		2.29	2.05	15.6	2.3
H-ZSM-5/CuF ₂ /973 K		2.31		15.3	
H-ZSM-5/Cu ₃ (PO ₄) ₂ /973 K		2.29		15.6	

der In-situ-Calcinierung von Gemischen aus H-Mordeniten (H-M), HNa-ZSM-5 und H-ZSM-5 mit CuO, CuF₂ und Cu₃(PO₄)₂ bei Temperaturen zwischen 823 K und 1073 K (z. B. H-M/CuO/823 K) wurden EPR-Signale beobachtet, die denen von Cu²⁺ auf Kationenpositionen entsprechen (siehe Tabelle 1 unten).^[167] Diese Beobachtung zeigt, dass eine thermische Behandlung physikalischer Mischungen von Kupferverbindungen mit Zeolithen in ihrer H-Form zu einer Migration der Kupferatome in die Zeolithporen und zu einem Kationenaustausch führt. Für die Verwendung des Zeoliths Cu-ZSM-5 als Katalysator zur selektiven Reduktion von NO_x ist die Veränderung des Oxidationszustandes von Kupfer bei Wechselwirkung mit Reaktanten und Begleitgasen (He, CH₄, C₃H₆, C₂H₅OH, CO, NO, NO₂, H₂O, O₂) von Bedeutung.^[168, 169] So wurde in einem Strom von CH₄ ein starker Abbau der Intensität des EPR-Signals der Cu²⁺-Ionen (*g*_{||} = 2.28 und *a*_{||} = 17 mT) beobachtet, der bei Umschaltung auf einen O₂- oder NO- Strom wieder vollständig rückgängig gemacht wird.^[168] In einem Strom von He, gemischt mit C₃H₆, NO und O₂, tritt bereits bei Raumtemperatur die Reduktion eines Teils der Cu²⁺-Ionen des Zeoliths CuH-ZSM-5 auf.^[169]

Paramagnetische Pt-Spezies werden durch den Austausch des Zeoliths Na-Y in einer wässrigen Lösung von [Pt(NH₃)₄]Cl₂ und anschließende Reduktion mit H₂ gebildet.^[170] Ghosh und Kevan untersuchten mit Palladium ausgetauschte Na-X- und Ca-X-Zeolithe als Katalysatoren für die Dimerisierung von Ethen.^[171] Hierbei wurden paramagnetische Spezies mit anisotropen *g*-Tensoren gefunden. Diese Spezies wurden Pd⁺-Ionen zugeordnet, die als katalytisch aktive Zentren wirken und Ethen koordinieren, bevor dieses zu Buten umgesetzt wird. Ein Beitrag von Pd³⁺-Ionen zum EPR-Spektrum wurde ausgeschlossen.

Eine Reihe von Arbeitsgruppen beschäftigte sich mit dem Einbau von Ni, Co und Mn in das Gerüst mikro- und mesoporöser Alumophosphate und der Zugänglichkeit dieser Metallatome für Sondenmoleküle.^[172–175] Nach einer Reduktion von NiH-SAPO-5 und Ni-SAPO-5 mit H₂ liegen unterschiedliche Ni⁺-Ionen mit symmetrischen *g*-Tensoren vor.^[175] Elektronenspin-Echo-Experimente mit ³¹P-Modulation erlaubten einen Nachweis unterschiedlicher Lokalisierungen dieser Nickelspezies in SAPO-5. In NiH-SAPO-5 sind die Ni⁺-Ionen in den Zentren von hexagonalen Prismen (Position SI) lokalisiert, während die Nickelatome in Ni-SAPO-5 bevorzugt tetraedrisch koordiniert in das Gerüst eingebaut sind. Experimente zur Adsorption von Ethen zeigten, dass in das Gerüst eingebautes Nickel Adsorbatkomplexe bestehend aus zwei Ethenmolekülen bildet, während Ni⁺-Ionen auf SI-Positionen nur ein Ethenmolekül koordinieren.^[175]

EPR-Spektren von Fe³⁺-Ionen in Zeolithen bestehen oft aus zwei Signalen bei *g* = 2.0 und *g* = 4.3 und erlauben eine Unterscheidung der Natur der vorliegenden Eisenspezies (siehe Lit. [176–179] und darin angegebene Literaturstellen). Hexaaqua-Fe³⁺-Komplexe in mit Eisen ausgetauschtem Na-Y-Zeolith führen zu einem intensiven Signal bei *g* = 2.0. Nach der Calcinierung eines durch Sublimation von FeCl₃ präparierten Fe-ZSM-5-Zeoliths verschwindet das Signal der Fe³⁺-Ionen bei *g* ≈ 2.0, und es treten Signale bei *g* = 4.27 sowie *g* = 5.6 und 6.5 auf, die Kucherov et al. tetraedrisch koordinierten bzw. gestört tetraedrisch koordinierten Extra-Gerüst-Fe³⁺-

Spezies zuordneten.^[179] Setzt man diesen SCR-Katalysator einem Gemisch aus NO, C₃H₆ und O₂ aus, kommt es bei 773 K zu einer deutlichen Abnahme der Signale für Extra-Gerüst-Fe³⁺-Spezies bei $g = 4.27$.

Jüngere Arbeiten beschäftigten sich mit der Charakterisierung von Eisen in Alumophosphaten und Silicoalumophosphaten. Fe³⁺-Ionen in Alumophosphat AlPO₄-5 (Fe/AlPO₄-5) erzeugen ebenfalls EPR-Signale mit g -Faktoren von 2.0 und 4.3, die durch oktaedrisch koordinierte Fe³⁺-Ionen auf Gerüstpositionen bzw. durch Fe³⁺-Ionen auf Defektplätzen erklärt werden.^[180] Die in Abbildung 8 dargestellten EPR-Spektren wurden in Schritten von 20 K während der Calcinie-

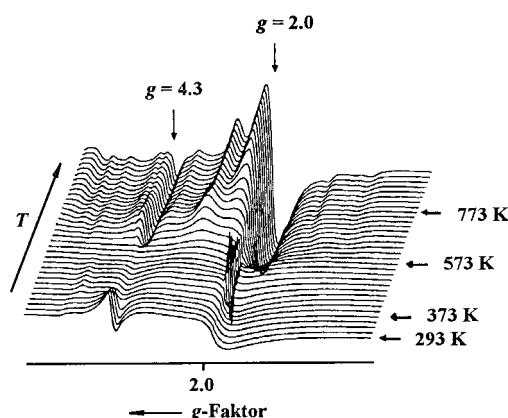


Abbildung 8. X-Band-EPR-Spektren ($0 < B_0 < 600$ mT) von Fe/AlPO₄-5, aufgenommen während der Calcinierung ($293\text{ K} < T < 773\text{ K}$) in einem Strom trockener Luft. Die Messtemperatur wurde in Schritten von 20 K erhöht.^[180]

nung von Fe/AlPO₄-5 nach der Synthese (engl.: as synthesized) im Luftstrom aufgenommen. Das Signal von Fe³⁺-Ionen auf Defektplätzen bei $g = 4.3$ nimmt im Temperaturbereich von 373 bis 573 K ab, während gleichzeitig eine starke Verbreiterung des Signals der Fe³⁺-Ionen auf Gerüstpositionen bei $g = 2.0$ zu beobachten ist. Ein im Temperaturbereich von 453 bis 613 K auftretendes schmales Signal bei $g = 2.0$ wird durch die thermische Zersetzung des Templaats und die Bildung von paramagnetischen Koksspezies hervorgerufen. Nach dem vollständigen Abbrennen der Templareste entstehen Spektren von Fe³⁺-Ionen, die aus drei Signalkomponenten bestehen. Die Zerlegung des nach einer Calcinierung bei 773 K aufgenommenen EPR-Spektrums liefert einen Anteil der Fe³⁺-Ionen auf Gerüstpositionen von 45 %.

Weitere Materialien, die auf ihre Eignung als SCR-Katalysatoren hin untersucht wurden, sind mit Chrom und Rhodium modifizierte H-ZSM-5-Zeolithe (Cr/H-ZSM-5, Rh/H-ZSM-5)^[181-184] und mit Rhodium modifiziertes γ -Al₂O₃.^[183, 184] Nach der Calcinierung des Cr/H-ZSM-5-Zeoliths bei 773 K in O₂ und He entsteht ein symmetrisches Signal von Cr⁵⁺-Ionen mit einer hf-Aufspaltung von $a = 4.5$ mT und einer shf-Aufspaltung von 0.74 mT.^[181] Die shf-Aufspaltung ist ein Hinweis darauf, dass die Cr⁵⁺-Ionen isoliert und in der Nachbarschaft von Gerüstaluminiumatomen eingebaut sind. Bei Adsorption von Propen an dem Cr/H-ZSM-5-Zeolith unter Strömungsbedingungen tritt ein irreversibler Abfall des

Signals der Cr⁵⁺-Ionen auf, der auf eine Reduktion der Cr⁵⁺-Ionen durch Propen hindeutet.

Vanadiumphosphoroxide (VPOs) sind Materialien, die u.a. als Katalysatoren für die selektive Oxidation und Ammonoxidation von Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Als katalytisch aktive Zentren dieser VPO-Katalysatoren werden VO²⁺-Ionen diskutiert, die eine hf-Aufspaltung von $a_{||} = 20.2$ mT und $a_{\perp} = 7.2$ mT zeigen.^[185] Liegen benachbarte VO²⁺-Ionen vor, kommt es zu einem Spin-Spin-Austausch und einer Ausmittelung dieser hf-Aufspaltung. Bei Untersuchungen zur Ammonoxidation von Toluol und zur selektiven Oxidation von *n*-Butan an VPO-Katalysatoren unter Strömungsbedingungen wurde das Spin-Spin-Austauschverhalten zwischen den VO²⁺-Ionen auf der Oberfläche der VPO-Katalysatoren durch Signalformanalyse bestimmt.^[162, 185, 186] Die Autoren fanden eine Korrelation zwischen der katalytischen Aktivität der VPO-Katalysatoren bei der Ammonoxidation von Toluol und der Stärke des Spin-Spin-Austauschs.^[185] Damit konnte belegt werden, dass isolierte VO²⁺-Ionen, zwischen denen kein Spin-Spin-Austausch stattfindet, nicht am katalytischen Prozess teilnehmen. Dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus liegen Vanadyl-dimere zugrunde, in denen der Oxidationszustand der benachbarten Vanadiumatome während der Ammonoxidation von Toluol und der dabei ablaufenden Reduktions- und Reoxidationsschritte an den Vanadylzentren zwischen +4 und +3 wechselt.

4.2. EPR-Untersuchungen von Adsorbatmolekülen auf Festkörperkatalysatoren

Die Zeitskala der EPR-Spektroskopie, die in der Größenordnung von Nanosekunden liegt, ermöglicht die Bestimmung der Beweglichkeit von Molekülen in den Poren von Festkörperkatalysatoren. Mittels temperaturabhängiger EPR-Spektroskopie fanden Biglino et al. für NO₂ in Mordenit, Ferrierit und ZSM-5-, Beta-, L-, X- und Y-Zeolithen je nach Strukturtyp eine Translationsbewegung oder eine rotatorische Diffusion.^[187] Durch eine quantitative Analyse der Anisotropie der hf-Aufspaltung und des g -Tensors untersuchten Roduner et al. die Beweglichkeit organischer Radikalkationen in Zeolithen.^[188] Sie stellten fest, dass das durch eine spontane Oxidation von 2,3-Dimethylbut-2-en in H-ZSM-5-Zeolith gebildete Radikalkation bei Raumtemperatur um eine Achse senkrecht zur Molekülebene rotiert, während das Radikalkation des 2,5-Dimethylhexa-1,5-diens in H-Mordenit Rotationsbewegungen in der Zeitskala von ca. 50 ns ausführt.

Eine wichtige Fragestellung der EPR-Spektroskopie an Radikalkationen, die durch spontane Oxidation organischer Moleküle gebildet werden, ist die nach der Natur der oxidierenden Zentren. Harvey et al. führten dazu Untersuchungen an desaluminierten H-Mordeniten durch, die mit verschiedenen Alkenen beladen worden waren.^[189] Die EPR-Signale der auf den desaluminierten H-Mordeniten gebildeten Radikalkationen korrelierten in ihrer Intensität gut mit der Menge des Extra-Gerüstaluminiums in den Poren der Zeolith. Dies ist ein Hinweis auf die oxidative Wirkung der

mit den Extra-Gerüstaluminiumspezies im Zusammenhang stehenden Lewis-aciden Zentren. Da auch die Calcinierung von Zeolithen zu einer Desaluminierung und damit zu einer Bildung von Lewis-aciden Zentren führen kann, ist die genaue Kontrolle und Definition der Calcinierungsbedingungen eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung reproduzierbarer Experimente.

4.3. EPR-Untersuchungen heterogen katalysierter Oberflächenreaktionen

Es gibt zahlreiche EPR-spektroskopische Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen.^[159, 164, 165, 190, 191] In vielen dieser Arbeiten wurden Zeolithe als Matrix zur Stabilisierung der durch eine spontane Oxidation gebildeten Radikalkationen genutzt. Crockett und Roduner untersuchten die Dimerisierung und transanulare Reaktionen von Cycloalkenen und die Oxidation von Terpenen an H-Mordeniten.^[192, 193] Nach der Beladung des H-Mordenits mit verschiedenen Terpenen (α -Pinen, *trans*-Isolimonen, α -Terpinen) wurde jeweils das EPR-Spektrum des Radikalkations von α -Terpinen gefunden.^[193]

Durch Verwendung von deuteriertem D-Mordenit, dessen Deuteronen nicht in die Produktmoleküle eingebaut wurden, konnte belegt werden, dass die oben genannten Reaktionen nicht durch Brønsted-Säurezentren, sondern durch Lewis-acide Zentren katalysiert werden. Dagegen deuteten Rhodes sowie Rhodes und Standing die Entstehung des Radikalkations von 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalin an H-Mordenit nach Beladung mit Cyclopenten und verschiedenen acyclischen Dienen durch eine säurekatalysierte Umsetzung der Reaktanten vor der Bildung der Radikalkationen.^[194, 195]

Ebenfalls an H-Mordenit wurde die Bildung des Radikalkations von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien nach Adsorption von 2,3-Dimethyl-1-buten und 2-Methylpropen beobachtet.^[196] An H-Mordenit gehen die Radikalkationen des 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalins mit anderen Adsorbatmolekülen, die als Elektronenacceptoren wirken, Elektronentransferreaktionen ein.^[197] Ähnliche Elektronentransferreaktionen treten auch mit Radikalkationen auf, die durch Adsorption von Benzol und Tetracyanethen an H-Mordenit gebildet werden.^[197]

Eine Möglichkeit zur Erweiterung des Einsatzgebietes der EPR-Spektroskopie für die Aufklärung heterogen katalysierter Reaktionen besteht in der Präparation paramagnetischer Spezies durch Bestrahlung der Proben mit γ -Quanten, meist unter Verwendung von ^{60}Co als γ -Quelle. Hierbei findet eine Ein-Elektronen-Oxidation unter Bildung eines Radikalkations oder eine H-Addition unter Bildung eines neutralen H-Adduktradikals statt. Damit ist diese Technik nicht auf die spontane Oxidation der Reaktanten an Lewis-aciden Zentren angewiesen, die oft nur bei Temperaturen erfolgt, bei denen die paramagnetischen Spezies sehr schnell wieder abgebaut werden. Durch die γ -Bestrahlung können paramagnetische Spezies bei sehr tiefen Temperaturen erzeugt werden. Dies ist aufgrund der hohen Reaktivität dieser Spezies von großer Bedeutung. Mit der Bestrahlungstechnik (Radiolyse/EPR-Spektroskopie) werden auch Reaktionen, die an Brønsted-

Zentren katalysiert werden, für die EPR-Spektroskopie zugänglich. Angesichts der Reaktivität paramagnetischer Spezies ist jedoch bei der Anwendung der Radiolyse/EPR-Spektroskopie zu prüfen, ob die durch die Bestrahlung erzeugten paramagnetischen Spezies nicht selbst als reaktive Zwischenstufen in die zu untersuchenden Reaktionen eingreifen. Als geeigneter Weg bieten sich parallele Untersuchungen der jeweiligen Reaktion an einem inaktiven und einem aktiven Katalysator (z. B. Na-ZSM-5- und H-ZSM-5-Zeolith) an.^[198]

Angewendet wurde die Radiolyse/EPR-Spektroskopie für Untersuchungen zur Isomerisierung verschiedener Olefine an H-ZSM-5.^[199] Im Gegensatz zu früheren Arbeiten (siehe Lit. [194 – 196]) konnten bei den Radiolyse/EPR-Experimenten keine Radikalkationen beobachtet werden, die durch spontane Oxidation der Reaktanten an den calcinierten Zeolithen gebildet wurden, sondern nur durch Bestrahlung erzeugte Radikalkationen.^[199] Diese Unterschiede in der Radikalbildung erklärten Werst et al. durch die unterschiedliche Calcinierung der verwendeten Zeolithe in Luft und im Vakuum.^[199] Die Bildung neutraler Radikale wurde nach Bestrahlung von Cycloheptatrien und Cyclohexan, die an den Zeolithen Na-ZSM-5 und H-ZSM-5 adsorbiert waren, gefunden.^[200] Aufgrund des beobachteten Zusammenhangs zwischen der Ausbeute der neutralen Radikale und dem Aluminiumgehalt des Zeolithgerüsts wurde ein Protonentransfer von den adsorbierten Radikalkationen an das Zeolithgerüst als Mechanismus der Radikalbildung angenommen.

Picos et al. nutzten die Radiolyse/EPR-Technik zur Untersuchung der Dimerisierung und Isomerisierung von Isobuten und anderer acyclischer Monoolefine an Zeolithen.^[198, 201] Die Autoren stellten fest, dass die Dimerisierung und Isomerisierung von Isobuten an H-ZSM-5 bereits bei 77 K erfolgt und Spaltungsreaktionen bereits unterhalb von Raumtemperatur ablaufen. Bei der Umsetzung verschiedener cyclischer Olefine an H-ZSM-5 wurde jeweils die Bildung der Radikalkationen des 1,2-Dimethylcyclopentens gefunden.^[202] Unter den gleichen Reaktionsbedingungen kam es an H-Mordenit zur Bildung der Radikalkationen verschieden alkylierter Bicyclododecene. Dieses unterschiedliche katalytische Verhalten der verwendeten Festkörperkatalysatoren wurde durch die formselektive Wirkung der Zehnerringporen des Zeoliths H-ZSM-5 erklärt.

Ein sehr interessanter experimenteller Ansatz zur Untersuchung der Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen ist die MIESR-Technik (MIESR: *matrix isolation electron spin resonance*). Bei dieser von Lunsford und Mitarbeitern entwickelten Technik durchströmen die Reaktanten das in einem Rohrreaktor angeordnete Katalysatorbett und werden nach ihrer Desorption von der Katalysatoroberfläche als Radikalkationen in einer Matrix aus festem Argon auf einem Saphirstab bei einer Temperatur von 16 K eingefangen.^[203] Zur Detektion der eingefangenen Radikalkationen wird der Saphirstab in den Mikrowellenresonator eingebracht. Diese Technik wurde bereits zur Untersuchung der Oxidation von Propen an Bi_2O_3 , MoO_3 und Bismutmolybdat-Katalysatoren,^[203] der oxidativen Kupplung von Methan an MgO ^[204] und der Bildung von Methylradikalkationen an La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 und Yb_2O_3 genutzt.^[205]

Karge und Mitarbeiter untersuchten die Bildung kohlenwasserstoffhaltiger Ablagerungen (Koks) bei der Umsetzung von Olefinen an H-Mordeniten unter Satz- und Strömungsbedingungen.^[160, 161] Im Temperaturbereich von 380 bis 470 K wurden sowohl unter statischen Bedingungen als auch bei Messungen unter Strömungsbedingungen Spektren mit einer hf-Aufspaltung von $a = 1.6$ mT bei einem g -Faktor von $g = 2.0025$ beobachtet (Abbildung 9). Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 480 K verschwand diese hf-Aufspaltung, und ein für Hochtemperaturkoks typisches Signal

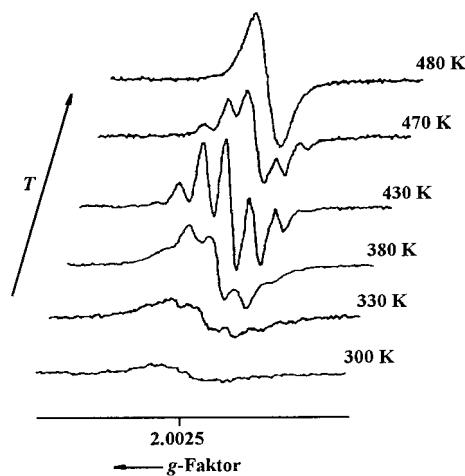


Abbildung 9. X-Band-EPR-Spektren von Radikalkationen, aufgenommen während der Bildung von Koks im Verlauf der Umsetzung von Ethen an H-Mordenit.^[161]

erschien. Als Natur des Tieftemperaturkokses ($T < 500$ K) wurden olefinische und allylische Kohlenstoffverbindungen vorgeschlagen. Der bei Temperaturen von ≥ 480 K gebildete Hochtemperaturkoks, wahrscheinlich bestehend aus poliaromatischen Radikalkationen, lieferte ein schmales und strukturloses EPR-Signal.^[161] Mit der Radiolyse/EPR-Methode stellten Piocos et al. fest, dass die bei der Oligomerisierung von Olefinen an desaluminierter H-Mordenit und H-ZSM-5 entstehenden EPR-Spektren durch Radikalkationen des 2,3-Dimethylbutens und von größeren verzweigten Olefinen verursacht werden.^[198] Pradhan et al. untersuchten die Bildung von Koks bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an H-ZSM-5.^[206] Im Unterschied zu den Arbeiten von Karge und Mitarbeitern^[160, 161] konnten Pradhan et al.^[198] keine hf-Aufspaltung der EPR-Signale feststellen. Dies wurde durch die polycyclische und aromatische Natur des durch Ethylbenzol gebildeten Tieftemperaturkokses erklärt.

5. UV/Vis-Spektroskopie

Mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie ist es möglich, Elektronenübergänge zwischen Orbitalen oder Bändern von Atomen, Ionen und Molekülen in der Gasphase, in Flüssigkeiten und Festkörpern zu untersuchen. Für die In-situ-UV/Vis-Spektroskopie ist der Spektralbereich von 250 bis 500 nm von besonderem Interesse. Untersuchungen von Lösungen und Kristallen finden meist in Transmission statt, während Pulverproben oft in diffuser Reflexion (DRS: *diffuse reflection spectroscopy*) gemessen werden. Ein wesentlicher Vorteil der UV/Vis-Spektroskopie besteht in der separaten Detektion der Elektronenübergänge ohne Überlagerung durch benachbarte Schwingungsbanden. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, bei der die Verwendung der Fourier-Transformtechnik dominiert, werden für die UV/Vis-Spektroskopie aufgrund der großen Bandenbreite fast ausschließlich disperse Spektrometer eingesetzt. Wichtige Einsatzgebiete der UV/Vis-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse sind In-situ-Untersuchungen zur Synthese von Festkörperkatalysatoren, zur Trägerwechselwirkung und zur Modifizierung von Festkörperkatalysatoren während der Calcination und Vergiftung. Entsprechende Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie wurden zusammenfassend in Lit. [159] beschrieben. Die bei der Untersuchung von Oberflächenreaktionen beobachteten $\pi-\pi^*$ -Übergänge sind ein Hinweis für das Vorliegen ungesättigter Carbeniumionen. Die Detektion dieser Übergänge unter In-situ-Bedingungen liefert wichtige Informationen über den Mechanismus der an den aktiven Festkörperzentren katalysierten chemischen Reaktionen.

Erste UV/Vis-Untersuchungen zur Umsetzung von Methanol an H-ZSM-5 wurden Anfang der 80er Jahre durchgeführt.^[207, 208] Banden zwischen 300 und 400 nm, die bereits bei 473 K auftreten, weisen auf das Vorliegen von Carbeniumionen hin. Die Umsetzung von Ethen an H-ZSM-5 wurde erstmals von Laniecki und Karge untersucht.^[209] Die Autoren beobachteten eine Bande bei 300 nm, die sie durch Allylkationen erklärten. Bei der Adsorption von Olefinen an aciden Zeolithen auftretende Banden bei 280 bis 330 nm, 360 bis 380 nm und 430 bis 470 nm wurden mono-, di- und trienylischen, ungesättigten Carbeniumionen zugeordnet.^[210] Flego et al. untersuchten die Alkylierung von Isobutan mit 1-Buten auf LaH-Y-Zeolithen unter Strömungsbedingungen.^[62] Direkt nach der Adsorption von 1-Buten und eines Isobutan/1-Buten-Gemisches konnten die Autoren UV/Vis-Banden von Monoenylcarbeniumionen (315 nm) und Dienylcarbeniumionen (370 nm) nachweisen. Da die Intensität dieser Banden von der Aktivierungstemperatur des Katalysators abhing (Abbildung 10), wurden Lewis-acide Zentren für die Bildung

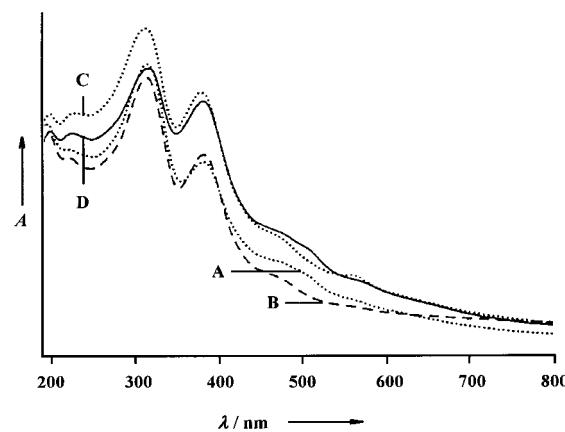


Abbildung 10. UV/Vis-Spektren eines LaH-Y-Zeoliths, aufgenommen während der Umsetzung eines Isobutan/1-Buten-Gemisches (9:1) mit $LSHV = 4.07 \text{ h}^{-1}$, bei einer Reaktionstemperatur von 353 K und einem Druck von 30 bar. Vor der Reaktion wurde der Zeolith bei Temperaturen von 523 K (A), 623 K (B), 673 K (C) und 773 K (D) aktiviert.^[62]

der Carbeniumionen verantwortlich gemacht. Es wurde gefunden, dass die Bildung ungesättigter Carbeniumionen durch Reaktionstemperaturen von bis zu 523 K, lange Kontaktzeiten und eine hohe Konzentration an Lewis-Zentren begünstigt wird.

Sulfatisiertes ZrO_2 ist ein interessanter Katalysator für die Gerüstisomerisierung von *n*-Butan zu Isobutan bei Raumtemperatur. Bisher nicht geklärt war die Ursache für den schnellen Anstieg und den sich anschließenden langsamem Abfall der Aktivität dieser Festkörperkatalysatoren in der Anfangsphase der Gerüstisomerisierung. Zur Aufklärung dieses Effekts untersuchte Knözinger die Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen während der Isomerisierung von *n*-Butan auf sulfatisiertem ZrO_2 unter Strömungsbedingungen.^[21] Bei 366 und 400 nm auftretende UV/Vis-Banden lieferten Hinweise darauf, dass sofort nach Beginn der Reaktion Alkenyl- und Cycloalkenylkationen gebildet werden. Diese Carbokationen sind eine Vorstufe zur Bildung von Arenen, die wiederum die später einsetzende Desaktivierung des Katalysators verursachen.

6. Ausblick: die Rolle der In-situ-Spektroskopie in der modernen Katalyseforschung

In diesem Aufsatz wurde anhand von Beispielen gezeigt, dass die In-situ-IR-, -NMR-, -EPR- und -UV/Vis-Spektroskopie wesentliche neue Informationen über die Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen liefern können. Es ist zu erwarten, dass unser Wissen über die heterogene Katalyse im kommenden Jahrzehnt durch die systematische Anwendung der oben genannten und weiterer In-situ-Techniken deutlich vertieft wird. Als bedeutender Vorteil der hier behandelten In-situ-Methoden ist zu werten, dass sie unter Bedingungen der realen Katalyse betrieben werden können, d.h., es besteht keine „pressure gap“ (oder die In-situ-Methoden arbeiten zumindest nahe an den Drücken der industriellen Katalyse), und es können in vielen Fällen Temperaturen bis zu 800 K angewandt werden.

Die In-situ-Spektroskopie kann sich somit in idealer Weise mit den modernen Ansätzen der kombinatorischen Katalyseforschung ergänzen (Abbildung 11): Während diese darauf abzielen, neue Katalysatorformulierungen auf empirischem Weg mit hoher Effizienz zu erproben, kommt der In-situ-

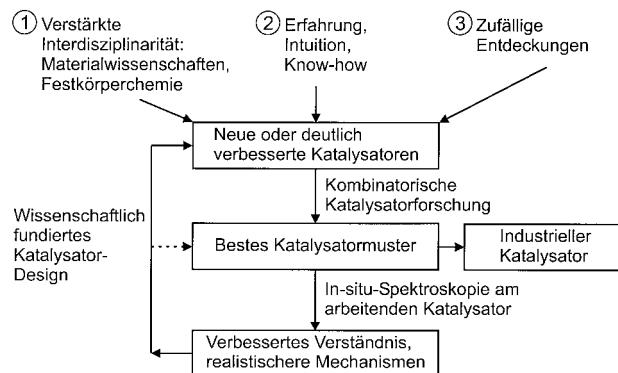


Abbildung 11. Elemente der Forschung in der heterogenen Katalyse: von der Innovation zum industriell angewandten Katalysator.

Spektroskopie die komplementäre, mindestens ebenso bedeutsame und intellektuell anspruchsvolle Rolle zu, die faktische Grundlage für ein Verständnis der Vorgänge an der Feststoff-Oberfläche und für mechanistische Modelle der heterogenen Katalyse zu liefern. Erst mit diesem Wissen wird im Allgemeinen ein rationales, wissenschaftlich fundiertes Katalysator-Design möglich werden. Der Zyklus aus kombinatorischer Katalyseforschung und In-situ-Spektroskopie wird in vielen Fällen mehrfach durchlaufen werden müssen, ehe der für die industrielle Anwendung erforderliche Katalysator vorliegt.

Während so kombinatorische Katalyseforschung und In-situ-Spektroskopie erheblich zur Effizienzsteigerung beitragen werden, können sie nicht die traditionellen Quellen der stofflichen Innovation ersetzen: 1) Die grundlagenorientierte Forschung im Bereich der Materialwissenschaften und Festkörperchemie wird neuartige Materialien mit einem Potential in der Katalyse bereitstellen. Es gilt, diese schneller und professioneller als bisher Nutzanwendungen in der Katalyse zuzuführen. 2) Erfahrung, Intuition und Know-how werden weiterhin eine tragende Rolle bei der Suche nach neuartigen Katalysatoren für vorgegebene Reaktionen spielen. 3) Die rein zufälligen Entdeckungen in der Katalyse, die im 20. Jahrhundert wiederkehrend zu neuen industriellen Verfahren führten, dürften seltener werden. Man kann aber nicht ausschließen, dass auch in der Zukunft Innovation in der Katalyseforschung durch reinen Zufall gelingt.

Eingegangen am 31. Juli 2000 [A 422]

- [1] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 381.
- [2] B. Imelik, J. C. Vedrine, *Catalyst Characterization*, Plenum, New York, **1994**, S. 11–607.
- [3] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 1–284.
- [4] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 427–770.
- [5] H. G. Karge, W. Nießen, *Catal. Today* **1991**, *8*, 451.
- [6] H. G. Karge, M. Hunger, H. Beyer in *Catalysis and Zeolites* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer, Berlin, **1999**, S. 198–326.
- [7] W. B. White, R. Roy, *Am. Mineral.* **1964**, *49*, 1670.
- [8] H. Dutz, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **1969**, *46*, 75.
- [9] V. A. Matyshak, A. N. Il'ichev, A. A. Ukharsky, V. N. Korchak, *J. Catal.* **1997**, *171*, 245.
- [10] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 359.
- [11] E. M. Flanigen in *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: J. A. Rabo), American Chemical Society, Washington, DC, **1976**, S. 80–117.
- [12] J. R. Sohn, S. J. DeCanio, J. H. Lunsford, D. J. O. Donnell, *Zeolites* **1986**, *6*, 225.
- [13] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2047.
- [14] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* **1996**, *27*, 353.
- [15] W. R. Moser, J. E. Cnossen, A. W. Wang, S. A. Knouse, *J. Catal.* **1985**, *19*, 21.
- [16] W. R. Moser, J. C. Chaing, J. E. Cnossen, *J. Mater. Sci. Res.* **1985**, *19*, 315.
- [17] D. C. Calabro, E. W. Valyocsik, F. X. Ryan, *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 243.
- [18] S. M. Holmes, V. L. Zholobenko, A. Thursfield, R. J. Plaisted, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2025.
- [19] D. H. Sullivan, M. P. Harold, W. C. Conner, Jr., *J. Catal.* **1998**, *178*, 108.

- [20] D. H. Sullivan, W. C. Conner, M. P. Harold, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 811.
- [21] H. Armendariz, C. Sanchez Sierra, F. Figuears, B. Coq, C. Mirodatos, F. Lefebvre, D. Tichit, *J. Catal.* **1997**, *171*, 85.
- [22] B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 51.
- [23] J. N. Kondo, L. Shao, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9314.
- [24] J. N. Kondo, S. Liquin, F. Wakabayashi, K. Domen, *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 129.
- [25] J. N. Kondo, K. Domen, F. Wakabayashi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 429.
- [26] J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 215.
- [27] J. Kotrla, D. Nachtigallova, V. Bosacek, J. Novakova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2613.
- [28] M. Iwamoto, H. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9360.
- [29] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* **1992**, *136*, 510.
- [30] J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7054.
- [31] G. Spoto, S. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Marta, G. Leofanti, G. Petrini, *Appl. Catal.* **1994**, *3*, 151.
- [32] A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* **1995**, *157*, 592.
- [33] G. D. Lei, B. J. Adelman, J. Sarkany, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.* **1995**, *5*, 245.
- [34] T. B. Hoost, K. A. Laframboise, K. Otto, *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 105.
- [35] K. Hadjiivanov, D. Klissurski, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B* **1996**, *7*, 251.
- [36] T. Cheung, S. K. Bhargava, M. Hobday, K. Foger, *J. Catal.* **1996**, *158*, 301.
- [37] H. Y. Chen, L. Chen, J. Lin, K. Tan, J. Li, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1417.
- [38] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 103.
- [39] J. Szanyi, M. T. Paffett, *J. Catal.* **1996**, *164*, 232.
- [40] B. Ganemi, E. Björnbom, J. Paul, *Appl. Catal. B* **1998**, *17*, 293.
- [41] M. V. Konduru, S. S. C. Chuang, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5802.
- [42] J. Eng, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1997**, *171*, 27.
- [43] M. A. Centeno, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B* **1998**, *19*, 67.
- [44] F. Acke, B. Westerberg, M. Skoglundh, *J. Catal.* **1998**, *179*, 528.
- [45] D. K. Captain, M. D. Amiridis, *J. Catal.* **1999**, *184*, 377.
- [46] T. Gerlach, F.-W. Schütze, M. Baerns, *J. Catal.* **1999**, *185*, 131.
- [47] C. De La Cruz, N. Sheppard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 329.
- [48] W. Weng, M. Chen, H. Wan, Y. Liao, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 43.
- [49] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **1997**, *172*, 222.
- [50] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **1998**, *178*, 153.
- [51] T. C. Schilke, I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **1999**, *184*, 144.
- [52] E. E. Ortelli, J. M. Weigel, A. Wokaun, *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 41.
- [53] T. V. Voskoboinikov, B. Coq, F. Fajula, R. Brown, G. McDougall, J. L. Couturier, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 89.
- [54] Z. Dardas, M. G. Süer, Y. H. Ma, W. R. Moser, *J. Catal.* **1996**, *159*, 204.
- [55] M. G. Süer, Z. Dardas, Y. H. Ma, W. R. Moser, *J. Catal.* **1996**, *162*, 320.
- [56] S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, D. Scarano, L. Carnelli, A. Zecchina, C. O. Arean, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1843.
- [57] F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1243.
- [58] M. Trombetta, G. Busca, S. A. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, *J. Catal.* **1997**, *168*, 334.
- [59] M. Trombetta, G. Busca, S. A. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, *J. Catal.* **1997**, *168*, 349.
- [60] H. Ishikawa, E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5681.
- [61] B. Wichterlova, N. Zilkova, E. Uvarova, J. Cejka, P. Sarv, C. Paganini, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A* **1999**, *182*, 297.
- [62] C. Flego, I. Kiricsi, W. O. Parker, Jr., M. G. Clerici, *Appl. Catal. A* **1995**, *124*, 107.
- [63] N. Arsenova, H. Bludau, W. O. Haag, H. G. Karge, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 1.
- [64] V. A. Veefkind, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 245.
- [65] M. L. Unland, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 580.
- [66] M. Ziolek, J. Czyniewska, J. Lamotte, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 223.
- [67] S. T. King, J. M. Garces, *J. Catal.* **1987**, *104*, 59.
- [68] A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *168*, 442.
- [69] A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1998**, *180*, 56.
- [70] I. I. Ivanova, E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 357.
- [71] M. W. Anderson, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 195.
- [72] M. Hunger, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, *39*, 345.
- [73] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259.
- [74] M. Hunger, T. Horvath, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1423.
- [75] M. Hunger, M. Seiler, T. Horvath, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 199.
- [76] M. Hunger, T. Horvath, *J. Catal.* **1997**, *167*, 187.
- [77] M. Hunger, M. Seiler, T. Horvath, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 199.
- [78] J. F. Haw, P. W. Goguen, T. Xu, T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 948.
- [79] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, I. Wolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 413.
- [80] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, I. Wolf, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 147.
- [81] T. Mildner, H. Ernst, D. Freude, W. F. Hölderich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4258.
- [82] T. Xu, J. F. Haw, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 109.
- [83] E. MacNamara, D. Raftery, *J. Catal.* **1998**, *175*, 137.
- [84] P. K. Isbester, A. Zalusky, D. H. Lewis, M. C. Douskey, M. J. Pomije, K. R. Mann, E. J. Munson, *Catal. Today* **1999**, *49*, 363.
- [85] C. Keeler, J. Xiong, H. Lock, S. Dec, T. Tao, G. E. Maciel, *Catal. Today* **1999**, *49*, 377.
- [86] M. Haake, A. Pines, J. A. Reimer, R. Seydoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11712.
- [87] D. Raftery, E. MacNamara, G. Fisher, C. V. Rice, J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8746.
- [88] R. Seydoux, A. Pines, M. Haake, J. A. Reimer, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4629.
- [89] E. MacNamara, G. Fisher, J. Smith, C. V. Rice, S.-J. Hwang, D. Raftery, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1158.
- [90] J. H. Lunsford, W. P. Rothwell, W. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1540.
- [91] J. H. Lunsford, P. N. Tutunjian, P.-J. Chu, E. B. Yeh, D. J. Zalewski, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2590.
- [92] A. I. Biaglow, R. J. Gorte, G. T. Kokotailo, D. White, *J. Catal.* **1994**, *148*, 779.
- [93] L. W. Beck, T. Xu, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11594.
- [94] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, H. Pfeifer in *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1999**, S. 2955–2962.
- [95] T. Mildner, D. Freude, *J. Catal.* **1998**, *178*, 309.
- [96] A. Stepanov, H. Ernst, D. Freude, *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 1.
- [97] G. J. Kramer, R. A. van Santen, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, *363*, 529.
- [98] G. J. Kramer, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1766.
- [99] J. Sommer, D. Habemacher, R. Jost, A. Sassi, A. G. Stepanov, M. V. Luginin, D. Freude, H. Ernst, J. Martens, *J. Catal.* **1999**, *181*, 265.
- [100] J. F. Haw in *NMR Techniques in Catalysis* (Hrsg.: A. T. Bell, A. Pines), Marcel Dekker, New York, **1994**, S. 139–194.
- [101] J. F. Haw, T. Xu, *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 115.
- [102] E. G. Derouane, H. He, S. B. Derouane-Abd Hamid, I. I. Ivanova, *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 1.
- [103] J. F. Haw, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 81.
- [104] D. K. Murray, J.-W. Chang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4732.
- [105] J. F. Haw, B. R. Richardson, J. S. Oshiro, N. D. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052.
- [106] M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Farneth, D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 840.
- [107] N. D. Lazo, B. R. Richardson, P. D. Schettler, J. L. White, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9420.
- [108] A. G. Stepanov, *Catal. Today* **1995**, *24*, 341.

- [109] M. Hunger, T. Horvath, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 357.
- [110] T. Horvath, M. Seiler, M. Hunger, *Appl. Catal. A* **1999**, 193, 227.
- [111] V. B. Kazansky, *Catal. Today* **1999**, 51, 419.
- [112] A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 47.
- [113] D. H. Barich, T. Xu, W. Song, Z. Wang, F. Deng, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7163.
- [114] J. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. D. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052.
- [115] P. W. Goguen, T. Xu, D. H. Barich, T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2650.
- [116] J. F. Haw, J. B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, C. S. Heneghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4763.
- [117] I. I. Ivanova, D. Brunel, J. B. Nagy, E. G. Derouane, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 95, 243.
- [118] I. I. Ivanova, A. Pasau-Claerbout, M. Seirvert, N. Blom, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1996**, 158, 521.
- [119] I. I. Ivanova, M. Seirvert, A. Pasau-Claerbout, N. Blom, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1996**, 164, 347.
- [120] E. G. Derouane, S. B. Abdul Hamid, I. I. Ivanova, N. Blom, P.-E. Højlund-Nielsen, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 371.
- [121] I. I. Ivanova, N. Blom, E. G. Derouane, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 157.
- [122] I. I. Ivanova, E. B. Pomakhina, A. I. Rebrov, E. G. Derouane, *Top. Catal.* **1998**, 6, 49.
- [123] M. W. Anderson, J. Klinowski, *Nature* **1989**, 339, 200.
- [124] M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 10.
- [125] C. Tsiao, D. R. Corbin, C. Dybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7140.
- [126] M. Hunger, T. Horvath, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12302.
- [127] A. Thursfield, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6698.
- [128] F. Salehirad, M. W. Anderson, *J. Catal.* **1998**, 177, 189.
- [129] G. Mirth, J. A. Lercher, M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 3039.
- [130] F. Salehirad, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2857.
- [131] M. W. Anderson, B. Sulikowski, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2730.
- [132] F. Salehirad, M. W. Anderson, *J. Catal.* **1996**, 164, 301.
- [133] A. Philippou, F. Salehirad, D.-P. Luigi, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2851.
- [134] F. Salehirad, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 1911.
- [135] M. W. Anderson, M. L. Occelli, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 388.
- [136] M. D. Alba, A. A. Romero, M. L. Occelli, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5166.
- [137] H. He, L. Zhang, J. Klinowski, M. L. Occelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6980.
- [138] M. Seiler, U. Schenk, M. Hunger, *Catal. Lett.* **1999**, 62, 139.
- [139] W. O. Haag in *Proc. 6th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: D. Olson, A. Bisio), Butterworths, Surrey, UK, **1984**, S. 466–478.
- [140] L. M. Bull, A. K. Cheetham, T. Anuld, A. Reinhold, A. Samoson, J. Sauer, B. Bussemer, Y. Lee, S. Gann, J. Shore, A. Pines, R. Dupree, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3510.
- [141] J.-P. Amoureaux, F. Bauer, H. Ernst, C. Fernandez, D. Freude, D. Michel, U.-T. Pingel, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 10.
- [142] U.-T. Pingel, J.-P. Amoureaux, T. Anupold, F. Bauer, H. Ernst, C. Fernandez, D. Freude, A. Samoson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 345.
- [143] A. V. Chadwick, I. J. F. Poplett, D. T. S. Maitland, M. E. Smith, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 864.
- [144] V. Bosacek, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10732.
- [145] V. Bosacek, *Z. Phys. Chem.* **1995**, 189, 241.
- [146] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2259.
- [147] M. Hunger, U. Schenk, B. Burger, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2504.
- [148] M. Hunger, U. Schenk, J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 134, 97.
- [149] U. Schenk, M. Hunger, J. Weitkamp, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, 37, 75.
- [150] A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5774.
- [151] M. Hunger, U. Schenk, M. Seiler, J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 156, 153.
- [152] N. D. Lazo, D. K. Murray, M. L. Kieke, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8552.
- [153] D. K. Murray, J. W. Chang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4732.
- [154] X.-Z. Quin, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4751.
- [155] M. V. Barnabas, D. W. Werst, A. D. Trifunac, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 435; M. V. Barnabas, D. W. Werst, A. D. Trifunac, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 206, 21.
- [156] D. W. Werst, E. E. Tartakovsky, E. A. Piocos, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10249.
- [157] D. W. Werst, P. Han, *Catal. Lett.* **1997**, 45, 253.
- [158] X.-Z. Qin, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4751.
- [159] M. Che, F. Bozon-Verduraz in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 2 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 641–664.
- [160] J.-P. Lange, A. Gutsze, H. G. Karge, *J. Catal.* **1988**, 114, 136.
- [161] H. G. Karge, J.-P. Lange, A. Gutsze, M. Laniecki, *J. Catal.* **1988**, 114, 144.
- [162] A. Brückner, B. Kubias, B. Lücke, *Catal. Today* **1996**, 32, 215.
- [163] M. Che, E. Giamello in *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials* (Hrsg.: B. Imelik, J. C. Vedrine), Plenum, New York, **1994**, Kapitel 5.
- [164] Z. Sojka, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, 37, 461.
- [165] K. Dyrek, M. Che, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 305.
- [166] R. A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 129.
- [167] A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 323.
- [168] A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H.-W. Jen, M. Shelef, *Zeolites* **1995**, 15, 15.
- [169] A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H.-W. Jen, M. Shelef, *J. Catal.* **1995**, 152, 63.
- [170] T. Schmäke, E. Möller, E. Roduner, *Chem. Commun.* **1998**, 2589.
- [171] A. K. Ghosh, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4439.
- [172] A. M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 1233.
- [173] A. M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6819.
- [174] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6943.
- [175] M. Hartmann, N. Azuma, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10988.
- [176] E. Włoch, B. Sulikowski, R. Dula, E. M. Serwicka, *Colloids Surf. A* **1996**, 115, 257.
- [177] B. Wichterlova, P. Jiru, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, 13, 197.
- [178] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6344.
- [179] A. V. Kucherov, C. N. Montreuil, T. N. Kucherov, M. Shelef, *Catal. Lett.* **1998**, 56, 173.
- [180] A. Brückner, U. Lohse, H. Mehner, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 20, 207.
- [181] A. V. Kucherov, C. P. Hubbard, M. Shelef, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 91.
- [182] A. V. Kucherov, S. G. Lakeev, M. Shelef, *Appl. Catal. B* **1998**, 16, 245.
- [183] S. G. Lakeev, A. V. Kucherov, M. Shelef, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 116, 441.
- [184] A. V. Kucherov, S. G. Lakeev, M. Shelef, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 20, 355.
- [185] A. Brückner, A. Martin, B. Kubias, B. Lücke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2221.
- [186] A. Brückner, A. Martin, N. Steinfeldt, G.-U. Wolf, B. Lücke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 4257.
- [187] D. Biglino, H. Li, R. Erickson, A. Lund, H. Yahiro, M. Shiotani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2887.
- [188] E. Roduner, R. Crockett, L.-M. Wu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2101.
- [189] G. Harvey, R. Prins, R. Crockett, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2027.
- [190] „New Frontiers in Catalysis“: J. H. Lunsford in *Proc. 10th Int. Congr. Catal.* (Budapest/Ungarn) 19–24. Juli 1992; J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 103.
- [191] C. J. Rhodes, C. S. Hinds in *Radicals on Surfaces. Topics in Molecular Organization and Engineering*, Bd. 13 (Hrsg.: A. Lund, C. J. Rhodes), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 119–132.
- [192] R. Crockett, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1503.
- [193] R. Crockett, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 347.
- [194] C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3179.

- [195] C. J. Rhodes, M. Standing, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1455.
- [196] E. Roduner, L.-M. Wu, R. Crockett, C. J. Rhodes, *Catal. Lett.* **1992**, 14, 373.
- [197] R. Crockett, E. Roduner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 527.
- [198] E. A. Piocos, P. Han, D. W. Werst, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7191.
- [199] D. W. Werst, E. E. Tartakovsky, E. A. Piocos, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10249.
- [200] D. W. Werst, E. A. Piocos, E. E. Tartakovsky, A. D. Trifunac, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 421.
- [201] E. A. Piocos, P. Han, D. W. Werst, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7191.
- [202] D. W. Werst, P. Han, *Catal. Lett.* **1997**, 45, 253.
- [203] D. J. Driscoll, K. D. Campell, J. H. Lunsford, *Adv. Catal.* **1987**, 35, 139.
- [204] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **1989**, 6, 235.
- [205] Y. Tong, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2896.
- [206] A. R. Pradhan, T.-S. Lin, W.-H. Chen, S.-J. Jong, J.-F. Wu, K.-J. Chao, S.-B. Liu, *J. Catal.* **1999**, 184, 29.
- [207] J. C. Vedrine, P. Dejaifve, E. D. Garbowski, E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1980**, 5, 29.
- [208] P. Dejaifve, J. C. Vedrine, V. Bolis, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1980**, 63, 331.
- [209] M. Laniecki, H. G. Karge in *Proc. 6th Int. Symp. Heterogeneous Catal.*, Bd. 2 (Hrsg.: D. Sopov), Bulgarian Academy of Science, Sofia, **1987**, S. 129.
- [210] I. Kiricsi, H. Förster, G. Tasi, J. B. Nagy, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2085.
- [211] H. Knözinger, *Top. Catal.* **1998**, 6, 107.