



Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

**Heterogen-katalysierte Oxidation von Olefinen  
an übergangsmetallhaltigen Silikaten**

vorgelegt von Edith Tegeler

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 11. Februar 2000

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1999 bis Februar 2000 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereiches Chemie in der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Frank Rößner und Frau Dr. Anke Hagen für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Bei Herrn Professor Dr. Axel Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Herrn Gerold Bruns danke ich für die anregenden Diskussionen und Hilfestellungen zur Problembeseitigung in der Gaschromatographie.

Mein Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe für eine sehr gute Laboratmosphäre und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

Zuletzt möchte ich mich bei meinem Freundeskreis für seine Geduld und Unterstützung bedanken.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>2 LITERATURÜBERSICHT</b> .....	<b>7</b>
2.1 TRÄGERMATERIALIEN .....	7
2.1.1 Schichtsilikate .....	7
2.1.2 Pillared Clays .....	8
2.1.3 MCM-41 .....	10
2.2 TITAN-MODIFIZIERTER MCM-41 .....	13
2.2.1 Direkte Synthese .....	13
2.2.2 Verankerung an der Oberfläche .....	14
2.3 EPOXIDIERUNG .....	15
2.3.1 Faktoren und Einflüsse .....	15
2.3.2 Mechanismus .....	18
<b>3 EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>21</b>
3.1 KATALYSATOREN .....	21
3.1.1 Trägermaterialien .....	21
3.1.2 Titan-Modifizierung .....	24
3.1.3 Silanierung .....	26
3.2 CHARAKTERISIERUNG .....	27
3.2.1 XRD .....	27
3.2.2 FTIR .....	28
3.2.3 UV/Vis .....	28
3.2.4 XANES .....	28
3.3 EPOXIDIERUNG .....	32
3.3.1 Testreaktion .....	32
3.3.2 GC-Analytik .....	36
3.3.3 NMR-Analyse .....	41
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>42</b>
4.1 CHARAKTERISIERUNG .....	42
4.1.1 XRD .....	42

Einleitung	4
4.1.2 FTIR	43
4.1.3 UV/Vis	47
4.1.4 XANES	51
4.1.5 REM und Elementaranalyse	55
4.2 TESTREAKTION	56
4.2.1 Produktspektrum	56
4.2.2 Variation der Trägermaterialien	60
4.2.3 Einfluß von Wasser nach Silanierung	67
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>70</b>
<b>6 LITERATUR</b>	<b>72</b>
<b>7 ANHANG</b>	<b>77</b>

## 1 Einleitung

Epoxide sind Verbindungen, die einen Oxiranring enthalten. Sie reagieren mit einer Vielzahl von Substraten unter Ringöffnung. Diese Reaktivität des Oxiranringes macht sie zu sehr wichtigen Zwischenprodukten in der organisch-chemischen Industrie, um sie zu Kunststoffen, Klebstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Pharmaka weiterzuverarbeiten. Bisher werden Epoxide nach verschiedenen Verfahren hergestellt (direkte Oxidation mit Sauerstoff, Chlorhydrinverfahren). Diese Verfahren haben oft den Nachteil, daß sie unter strengen Bedingungen (Druck, Einhaltung von Explosionsgrenzen) ablaufen oder größere Mengen an Nebenprodukten anfallen. Daher ist eine selektive Oxidation unter milden Bedingungen erstrebenswert, die durch die heterogene Katalyse erreicht werden soll.

Die Heterogenisierung katalytischer Oxidationsprozesse beinhaltet viele Vorteile. Die Abtrennung eines heterogenen Katalysators kann durch einfache Techniken wie Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen, wohingegen die eines homogenen oft der Destillation oder Extraktion bedarf. Dadurch wird eine Regenerierungsphase (oft sogar innerhalb des Reaktors) und eine leichte Rückführung möglich.

Bei heterogenen Katalysatoren befinden sich die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Es ist zweckmäßig, möglichst poröse Materialien als Träger einzusetzen, welche eine große Oberfläche aufweisen. Zudem ist ein definiertes Porengefüge wünschenswert. Solche Träger sind z. B. mikroporöse Zeolithe (Porendurchmesser:  $< 2,0$  nm). Diese sind jedoch bei großen Substratmolekülen nur begrenzt einsetzbar. Hier stellt die Größe der Porenöffnung einen limitierenden Faktor dar (Stofftransportlimitierung). Bei sehr großen Substratmolekülen passen diese nicht mehr durch eine solche Porenöffnung und können die katalytisch aktiven Zentren nicht mehr erreichen.

Dieser Nachteil kann durch die Verwendung von mesoporösen Molekularsieben ausgeglichen werden, die eine breite Anwendung beim Einsatz großer Substratmoleküle eröffnet. Ein Vertreter der mesoporösen Träger ist der MCM-41 (Porengröße:  $2,0 - 10,0$  nm). Der Träger sollte rein silikatischer Natur sein und dadurch nur schwach acide Silanolgruppen enthalten. Dies ist wichtig bezüglich der Oxidation von Olefinen. Dadurch kann eine säurekatalysierte Öffnung des Oxiranringes verhindert und somit die Selektivität gesteigert werden.

Zur Herstellung des mesoporösen Materials wird ein Templat (Tensid) verwendet. Durch Variation des verwendeten Templats (Variation der Alkylkettenlänge im Tensid) kann die Porengröße verändert werden. Doch um die Poren zugänglich zu machen, muß dieses Templat durch oxidative Verbrennung oder Extraktion entfernt werden. Bei diesem Prozeß verliert das Material ca. 50 % seines Gewichtes. Durch den Verlust des Templats wird die Synthese des MCM-41 kostenintensiv. Dies ist sicherlich ein Punkt, weswegen er in der chemischen Industrie noch keinen Einsatz gefunden hat.

Neben den schon genannten Bedingungen muß das Trägermaterial Silanolgruppen enthalten. Diese Si-OH-Gruppen sind notwendig für die Herstellung der Katalysatoren; denn in vorangegangenen Arbeiten [1,2] wurde eine Methode entwickelt, bei der das Übergangsmetall in Form eines Alkoholats an diesen Silanolgruppen verankert werden kann. Diese Methode ist vorteilhaft, da die katalytisch aktive Spezies auf der Oberfläche liegt und dadurch für Substratmoleküle zugänglich ist.

Als geeignetes Übergangsmetall zur Oxidation von Olefinen hat sich das Titan in Ti(IV)-Verbindungen hervorgetan. Solche Verbindungen katalysieren die Epoxidierung sowohl homogen als auch heterogen.

Durch die Verankerung eines Titan(IV)alkoholats an silikatischem MCM-41 wurde in vorangegangenen Arbeiten [1,2] ein selektiver Katalysator in Bezug auf das Epoxid entwickelt. Wie oben schon erwähnt, ist die Synthese dieses Trägers kostenintensiv. Daher wird in dieser Arbeit nach alternativen silikatischen Trägermaterialien, welche Silanolgruppen enthalten, gesucht. Die daraus hergestellten Katalysatoren werden durch UV/Vis und XANES Spektren charakterisiert und deren Wirkung in einer Testreaktion gezeigt.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Trägermaterialien

#### 2.1.1 Schichtsilikate

Die für diese Arbeit relevanten Trägermaterialien sind solche, die Si-OH Gruppen enthalten. Zu dieser Gruppe gehören u. a. die Schichtsilikate Magadiit, Kenyait, Makatit und Kanemit, welche im See Magadi in Kenia entdeckt wurden. Charakterisiert werden sie durch ihre Basisabstände, wobei dieser den Abstand zwischen sich wiederholenden Schichtebenen angibt. Er beinhaltet die Schichtdicke und den Schichtzwischenraum. Es handelt sich bei den genannten Materialien um gut kristallisierte Schichtsilikate mit großen Basisabständen (Kenyait = 1,97 nm, Magadiit = 1,54 nm) [3,4]. Die Schichten bestehen dabei aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Einheiten, die unterschiedlich verknüpft sind. Zwischen den Schichten befinden sich Natriumionen und Wasser.

Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure können daraus jeweils kristalline Kieselsäuren hergestellt werden [5]. Dabei werden die Natriumionen zwischen den Schichten durch Protonen ausgetauscht. Sie zeigen somit interkristalline Reaktivität.

Diese Schichtsilikate können durch hydrothermale Synthese aus Natrium-Silikatlösungen hergestellt werden [6,7]. Aufnahmen eines synthetischen Magadiits und Kenyaits mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen blättrige Ausbildungen kleiner Kristallite, welche zu größeren Aggregaten verwachsen sind (Abb. 2-1).

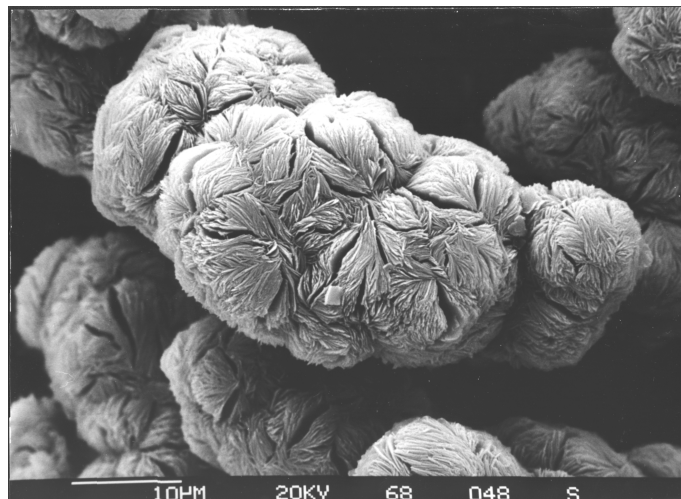


Abb. 2-1: REM von synthetischem Magadiit

Die Schichtdicken für Magadiit und Kenyait liegen bei 1,1 nm und 1,77 nm [5]. Dadurch ergeben sich für diese beiden Materialien Zwischenschichtabstände von 0,44 nm für das Magadiit und 0,20 nm für das Kenyait.

Schichtsilikate liegen mit ihrem O/Si Verhältnis von 2,25 – 2,1 zwischen den von traditionellen Phyllosilikaten ( $O/Si = 2,5$ ) und den Gerüstsilikaten ( $O/Si = 2,0$ ). Im Magadiit und Kenyait sind die Tetraedereinheiten über drei Brückensauerstoffe zweidimensional verknüpft. Im Gegensatz zu den Tonmineralien erfolgt bei den Schichtsilikaten keine vollständige Absättigung der vierten Valenz durch Metallionen ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Hier liegen  $\equiv Si-ONa$ -Gruppen,  $\equiv Si-O-Si\equiv$ -Brücken,  $\equiv Si-OH$ -Gruppen vor. Bei der letztgenannten Gruppe können die Protonen nicht durch Kationen ausgetauscht werden. Diese Gruppen sind eigenschaftsbestimmend [8,9]. Schichtsilikate neigen zu Reaktionen im Schichtzwischenraum unter Veränderungen des Basisabstandes. Sie zeigen neben den schon genannten Austausch von Natriumionen hervorragende Interkalation und Adsorption von neutralen, polaren Verbindungen [8].

Es können z. B. Alkylammonium- und Dimethyldialkylammoniumionen interkaliert werden [10]. Dabei ordnen sich die Moleküle parallel oder senkrecht zwischen den Schichten an (Abb. 2-2).

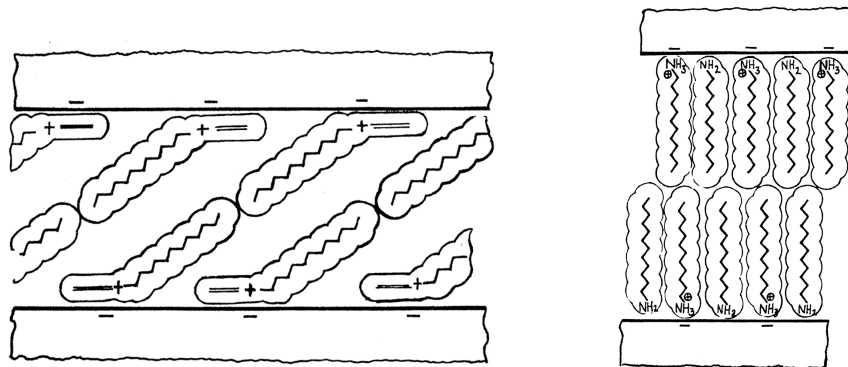


Abb.2-2: Beispiele für die mögliche Anordnung von organischen Molekülen zwischen den Silikatschichten [10]

Es können noch eine Vielzahl weiterer Moleküle zwischen den Schichten eingelagert werden [11].

### 2.1.2 Pillared Clays

Die Fähigkeit von Schichtsilikaten, organische Amine oder organische Ammoniumionen zu adsorbieren, wird auch zur Schichtaufweitung genutzt. Dabei kann in einem ersten Schritt die Alkylammonium-Spezies zwischen die



Schichten eindringen, was zu einer Vergrößerung des Basisabstandes führt. Dieser Komplex wird in einem zweiten Schritt einem Silanierungsprozeß unterzogen, wobei das eingesetzte Reagenz stark raumfüllende Gruppen hat (z. B. Diphenylmethylchlorsilan) [12]. Hierdurch wird zwar der Basisabstand erhöht, aber der Schichtzwischenraum ist von großen, raumausfüllenden Gruppen belegt.

Beim *Pillaring* hingegen werden Amine in die protonenausgetauschte Form des Schichtsilikates interkaliert. Dabei reagiert die neutrale Aminogruppe mit den Protonen zwischen den Schichten zum Ammonium ab. Dies stellt eine ionische Bindung dar. Bei weiterer Behandlung mit Tetraethoxysilan (TEOS) werden die neutralen Amine verdrängt. Das TEOS beginnt mit den sich auf der Oberfläche befindenden Silanolgruppen zu kondensieren. Die ionisch gebundenen Alkylammonium-Spezies stellen hier ein Barriere dar, die das durchpolymerisieren verhindern. Durch eine Kalzinierung wird das restliche organische Material entfernt (Abb. 2-3). Es entstehen sogenannte *Pillars* zwischen den Schichten. Diese Säulen sorgen für eine starke Erhöhung des Basisabstandes. Der so erhaltene *Pillared Clay* ist ein mikroporöses Material [13].

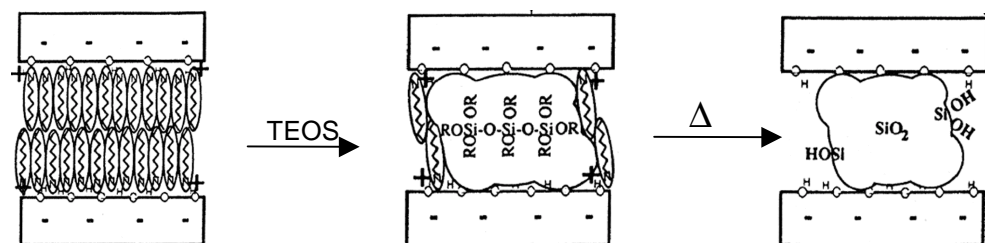


Abb.2-3: Schematische Darstellung zur Herstellung eines Pillared Magadiit, nach der Interkalierung des H-Magadiits mit Octylamin [13]

Durch diesen Prozeß kann z. B. für das Magadiit eine Vergrößerung des Basisabstandes von 1,54 nm auf 2,24 nm und der Oberfläche von 45 m<sup>2</sup>/g auf 680 m<sup>2</sup>/g (BET) erreicht werden.

Durch einen analogen Prozeß können auch mesoporöse Materialien mit hexagonaler Struktur erhalten werden. Dabei wird ein Ionenaustausch der Natriumionen im Kanemit mit Alkyltrimethylammoniumionen durchgeführt. Die anschließende Kalzinierung führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit hexagonaler Kanalstruktur (Abb. 2-4). Hierbei kondensieren die Silikatschichten und im Gegensatz zum *Pillaring* geht die ursprüngliche Schicht-

struktur verloren [14]. Wird der Komplex vor der Kalzinierung mit wässriger  $\text{AlCl}_3$ -Lösung behandelt, wird ein aluminiumhaltiges Silikat mit Porenstruktur gewonnen [15].

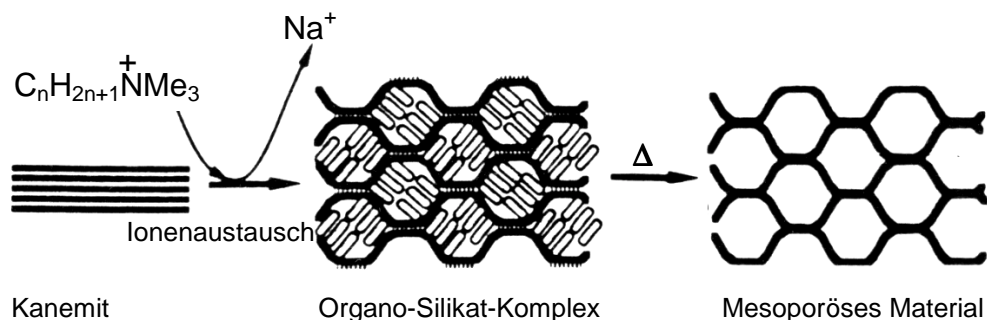


Abb. 2-4: Schematisches Modell zur Bildung von mesoporösem Material aus dem Schichtsilikat Kanemit [14]

Es können auch organische *Pillared Clays* entwickelt werden. Hierbei reagieren die schichteigenen Silanolgruppen nicht miteinander sondern, mit organischen Diolen [16].

### 2.1.3 MCM-41

Die Kalzinierung von Alumosilikatgelen und Silikatgelen in Gegenwart von Tensiden führt zu M41-S-Materialien, einer neuen Familie von mesoporösen Silikaten/Alumosilikaten [17].

Je nach Synthesebedingungen bei der Herstellung von M41-S-Produkten können verschiedene Flüssigkristallphasen entstehen. Diese sind abhängig vom Tensid/Silikat-Verhältnis. Bleibt dieses Verhältnis unterhalb von eins, so entsteht die gewünschte hexagonale Phase, der MCM-41. Mit größer werdendem Verhältnis entstehen andere Phasen. Diese sind zum einen der MCM-48 (kubisch), zum anderen eine thermisch instabile Spezies MCM-50 (lamellar) und bei Werten von zwei für den Quotienten entsteht ein kubisches Oktamer [18].

Der MCM-41 besitzt eine hexagonale Anordnung von einheitlichen Mesoporen (1,5 – 10 nm), welche sich als eindimensionale lineare Kanäle beschreiben lassen. Die Porengröße des Materials läßt sich durch Variation der Alkylkettenlänge im Tensid verändern. Sie wird aber auch durch Hilfschemikalien und Reaktionsbedingungen beeinflusst [19].

Neben dem Tensid/Silikat-Verhältnis wird die Bildung des Produkts auch durch die Wahl der Silikatquelle sowie durch die Gegenwart verschiedener

Anionen beeinflusst. Zudem ist der MCM-41 unter hydrothermalen Bedingungen nicht stabil und wandelt sich zu Magadiit um [20].

Verschiedene Bildungsmechanismen werden angenommen. Das zugegebene Tensid bildet eine Flüssigkristallstruktur und dient so als organisches Templat (LCT, *liquid crystal templating*) (Abb. 2-5).

Hierbei kann die Flüssigkristallphase des Tensids die Bildung der hexagonalen Struktur initiieren (Weg A). In diesem Fall bilden die Tenside stabförmige Mizellen. Diese lagern sich zu einer hexagonalen Anordnung zusammen. Erst nach Zugabe des Silikats werden die Gegenionen des Templats verdrängt, und es entsteht das mesoporöse Material [19,21].

Andererseits kann die Bildung auch erst durch die Silikatanionen initiiert werden (Weg B). Erst nach der Zugabe von einer bestimmten Menge Silikat kommt es zur Ausbildung der oben genannten Strukturen. Tensidstabmizellen werden durch Silikat bedeckt, und durch Kondensation der Si-OH-Gruppen erfolgt eine Annäherung der Stäbe [19,21].

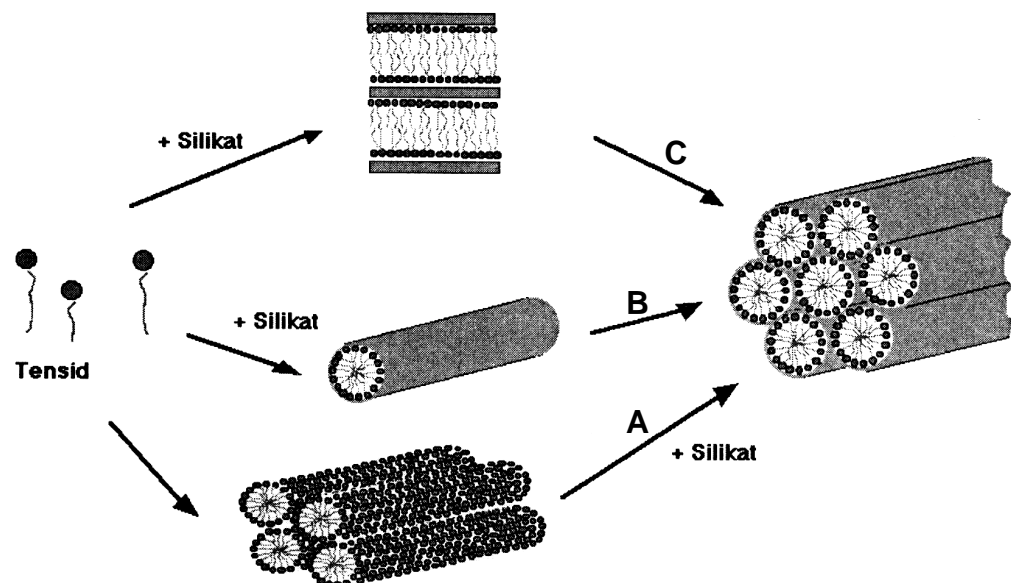


Abb. 2-5: Synthesewege für MCM-41 [21]

Zudem wird eine These über eine lamellare Zwischenstufe postuliert (Weg C). Die Transformation der Phase erfolgt von lamellar zu hexagonal. Zu Beginn sind eher kleine Silikatspezies mit hoher Ladungsdichte vorhanden. Mit zunehmender Polymerisation nimmt die Ladungsdichte des Silikats ab. Dies äußert sich in einer Krümmung der Flüssigkristallphase. Diese Krümmung

schreitet fort, bis die Verbindung zwischen den Schichten geknüpft wird (Abb. 2-6). Als Ergebnis wird die hexagonale Mesophase erhalten [22].

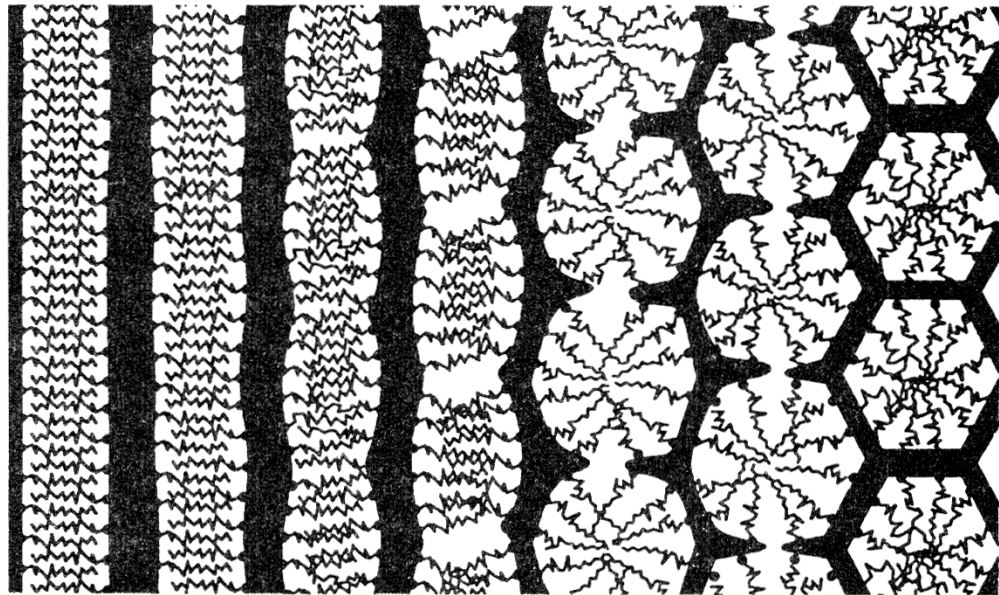


Abb. 2-6: Transformation von lamellarer zu hexagonaler Phase [22]

Im Abschnitt 2.1.2 wurde erklärt, daß aus Schichtsilikaten in Gegenwart von Tensiden mesoporöse Materialien erhalten werden können. Ein Vergleich der Synthesebedingungen bei der Herstellung solcher Materialien aus Schichtsilikaten und der Herstellung von MCM-41 läßt vermuten, daß der Mechanismus zur Bildung der Struktur für beide verschieden ist. Das Tensid spielt in beiden Fällen eine unterschiedliche Rolle: Bei der Synthese des MCM-41 dient es als Templat, um das das Silikat kondensiert; im Gegensatz dazu dient es im anderen Fall zum Schwellen und Separieren der Schichten. Hier werden auch wesentlich geringere Konzentrationen des Tensids eingesetzt. Rheologische Daten unterstützen diese Aussagen. Wird jedoch die Schichtstruktur zerstört, so kann auch dieses als Silikatquelle zur MCM-41 Bildung dienen [23].

Vor kurzem konnte eine Kombination der Synthesewege des *Pillared* Magadiit und der des MCM-41 erreicht werden. Hierbei wird das Magadiit zunächst mit Hexadecylammoniumbromid (Tensid) interkaliert. Der Basisabstand vergrößert sich von 1,55 nm auf 2,94 nm. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Silikat- (Natriumsilikat) oder Alumosilikatquelle (Aluminiumsulfat), wobei sich der Basisabstand auf 4,02 nm erhöht. Dieser Wert ist sogar etwas größer als der für MCM-41. Nach der Kalzinierung wird ein mesoporö-

ses Material erhalten, welches eine bessere mechanische Stabilität als der MCM-41 zeigt. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß sich zwischen den Magadiit-Schichten die MCM-41-Kanäle befinden. Die gemessenen BET-Werte sind niedriger als die für den MCM-41 [24].

Ein schnellerer Syntheseweg als die bisher genannten ist die Herstellung des hexagonalen Materials aus einem Vorläufergel in einer temperaturgesteuerten Mikrowelle. Die Synthesezeit kann dadurch von mehreren Tagen auf wenige Stunden oder sogar Minuten reduziert werden. Ebenso ist die Konzentration des Tensids geringer als bei den anderen allgemeinen Synthesen. Zudem zeigt sich eine gute Kristallinität [25].

Um das mesoporöse Material als Trägermaterial nutzen zu können, müssen die Poren frei zugänglich sein, wozu das Templat entfernt werden muß. Die gängige Methode ist die Kalzinierung an Luft. Dadurch geht das Tensid durch oxidative Zersetzung verloren. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Templat durch Extraktion aus dem Trägermaterial zu entfernen. Durch superkritische Flüssigextraktion konnten 90 % des Tensid-Templats entfernt und zurückgewonnen werden [26].

## **2.2 Titan-modifizierter MCM-41**

### **2.2.1 Direkte Synthese**

Durch direkte hydrothermale Synthese kann ein mit Titan modifizierter MCM-41 hergestellt werden [27]. Als Titanquelle dienen Tetraalkylorthotitanate, die zur Synthesemischung zugegeben werden. Dadurch können aluminiumhaltige und aluminiumfreie Katalysatoren hergestellt werden. Das Titan ist im Grundgerüst eingebaut, und es sind sechs-, fünf- und vierfach koordinierte Spezies vorhanden. Zusätzlich werden Ti-O-Ti-Einheiten gefunden, welche aber kein Anatas (Titandioxid) darstellen. Durch Variation der Synthesebedingungen soll die Bildung dieser vermieden werden [28].

Porenstrukturuntersuchungen zeigen eine breitere Porengrößenverteilung des Ti-Si-MCM-41 (titanhaltiger silikatischer MCM-41) als der des Si-MCM-41. Zudem ist der Durchmesser der Poren auch größer und die Wanddicke nimmt mit zunehmendem Titangehalt zu [29].

Das Titan ist im Ti-Si-MCM-41 tetraedrisch eingebaut. Dies wird durch Elektronenspinresonanzspektroskopie bestätigt. Allerdings wird ein oberes

Limit für die tetraedrische Substitution beobachtet. Mit zunehmendem Titan-gehalt besetzt das Titan Positionen, in denen es oktaedrisch koordiniert ist. Im Ti-Al-MCM-41 wird eine verzerrt oktaedrische Koordination für das Metall gefunden [30].

Bei der direkten Synthese wird das Titan in der Synthesemischung des MCM-41 vorgelegt. Dies hat den Nachteil, daß Titan auch in die Wände eingebaut wird. Es liegen demnach nicht alle katalytisch aktiven Zentren an der Oberfläche und stehen somit den Substratmolekülen während der Reaktion nicht zur Verfügung.

### **2.2.2 Verankerung an der Oberfläche**

Eine direkte Verankerung eines Organo-Titan-Komplexes auf den inneren Wänden des mesoporösen Materials ist möglich. Hierbei reagiert Titanocen mit den auf der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen (Abb. 2-7). Es entsteht so ein formselektiver Katalysator, welcher eine hohe Konzentration an räumlich gut zugänglichen und strukturell gut definierten aktiven Zentren besitzt. Er zeigt einen hohen Umsatz bei der Epoxidierung von Cyclohexen. Der Vorteil des Titanocens gegenüber anderen Vorläufern liegt in der schützenden Eigenschaft des Cyclopentadienylliganden. Es findet keine Dimerisierung oder Oligomerisierung statt, da die entsprechenden Zentren sterisch nicht zugänglich sind.  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  haben diese Abschirmung nicht und zeigen eine Tendenz zur Bildung von Oligomeren und Titandioxidprodukten [31].

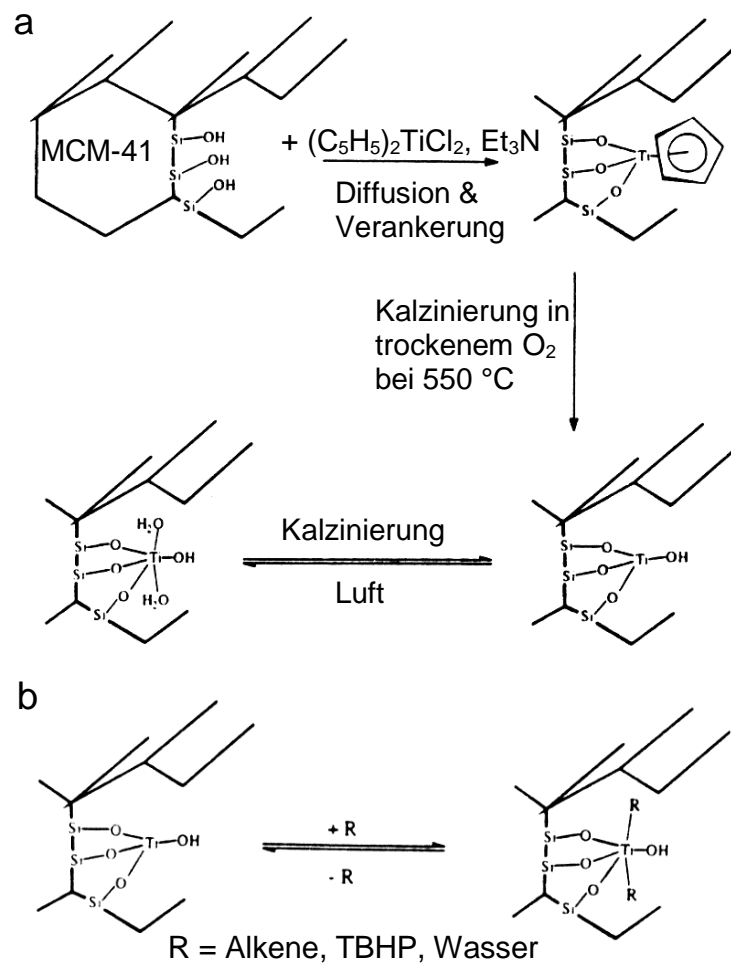


Abb. 2-7: Schematische Darstellung zur Herstellung verankerter Katalysatoren: Diffusion von  $Cp_2TiCl_2$  in die Poren des MCM-41; anschließende Verankerung an den Si-OH-Gruppen; nach Kalzinierung katalytisch aktiv und reversible Adsorption von Wasser aus der Luft (a) Schematische Darstellung der katalytisch aktiven Titan(IV)spezies während der Reaktion (b) [31]

## 2.3 Epoxidierung

### 2.3.1 Faktoren und Einflüsse

In der Literatur werden verschiedene titanhaltige Katalysatoren zur Oxidation von Olefinen beschrieben. Ihre Aktivität hängt dabei von der Acidität, der Hydrophobie/-philie, der Porengröße und der Titanspezies ab. Zudem wird die Selektivität bezüglich des Epoxids durch die Wahl des Lösungsmittels, durch das Alken/Oxidationsmittel-Verhältnis und durch die Reaktionstemperatur beeinflusst.

Ein Beispiel für den Einfluß der Säurestärke auf die Epoxidierung ist gegeben durch den Vergleich verschiedener Ti-Beta (Oxidationskatalysator mit Beta-Zeolith analoger Struktur, Porengröße:  $0,55 \times 0,55$  nm und  $0,76 \times 0,64$  nm), welche sich im Aluminiumgehalt unterscheiden. Mit zunehmendem Gehalt an Al im Katalysator erhöht sich auch dessen Säurestärke durch die Anwesenheit von brönstedsauren Zentren. Es zeigt sich, daß die Gegenwart des Aluminiums die Aktivität des Titans senkt. Zudem werden dadurch auch die Produktselektivitäten verringert [32,33].

Ein Vergleich der Reaktionen am TS-1 (Oxidationskatalysator mit ZSM-5 analoger Struktur, Porengröße:  $0,53 \times 0,56$  nm und  $0,51 \times 0,55$  nm) und an amorphen  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  mit wasserhaltigem und wasserfreiem Wasserstoffperoxid zeigt den störenden Einfluß von Wasser. In der Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt der TS-1 die bessere Aktivität. Aufgrund seiner Hydrophobie wird das Wasser in der Nähe der Titanzentren verdrängt [34]. Die silikatischen mesoporösen Katalysatoren haben eine niedrigere Hydrophobie als der TS-1; daher zeigen diese auch hier eine geringere Aktivität [35]. Durch die Reaktion von Ti-MCM-41 mit Trimethylchlorsilan kann eine Erhöhung der Hydrophobie erreicht werden. Hierbei kondensieren die auf den Oberflächen befindlichen Silanolgruppen mit dem Trimethylchlorsilan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (Abb. 2-8b). Dies äußert sich in einer verbesserten Katalyse bei der Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  [36].

Es gibt drei verschiedene Sorten von Si-OH Gruppen auf der Oberfläche von mesoporösem MCM-41. Nur die einfach und die geminal gebundenen sind zugänglich für Silanierungsreagenzien (Abb. 2-8). Die Anzahl dieser Gruppen ist abhängig von der Art der Templatentfernung und variiert zwischen 2,5 und 3,0 Si-OH Gruppen /  $\text{nm}^2$  [37].



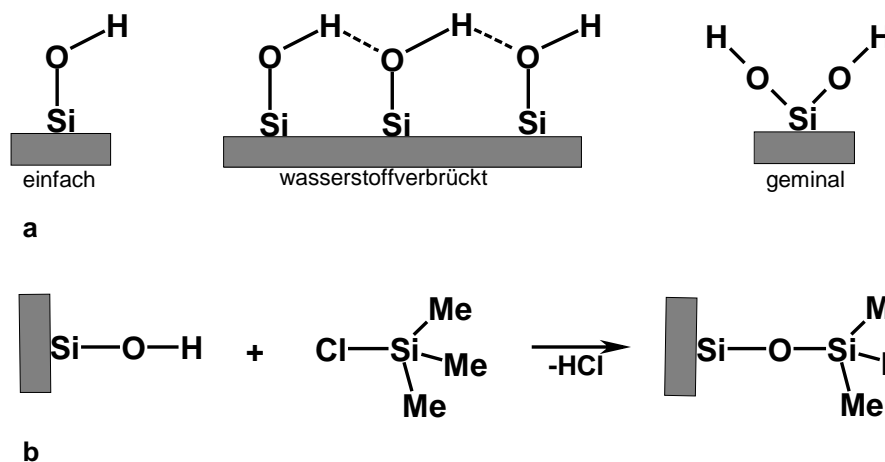


Abb. 2-8: Schematische Darstellung der verschiedenen Silanolgruppen (a) und deren Verknüpfung mit Trimethylchlorosilan (b).

Der Einfluß der Porengröße auf die Aktivität zeigt sich in der Oxidation von 1-Okten und Norbonen mit Wasserstoffperoxid an TS-1, Ti-Beta und Ti-MCM-41. Die Porengröße nimmt vom TS-1 zum Ti-MCM-41 hin zu. Der TS-1 und der Ti-Beta zeigten bei der Verwendung von 1-Okten einen besseren Umsatz als der Ti-MCM-41. Hingegen erfolgte beim Einsatz von Norbonen am TS-1 kein Umsatz, da seine Poren für das sperrige Molekül zu klein sind [33]. Ebenso zeigen die mesoporösen Katalysatoren höhere Umsätze und Selektivitäten beim Einsatz von Alkylhydroperoxiden, da deren Poren groß genug sind, damit das Hydroperoxid hineindiffundieren kann [35].

Neben der Porengröße wird die Aktivität durch die Titanspezies beeinflusst. Die katalytisch aktive Form ist das tetraedrisch koordinierte Titan. Mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wird eine zunehmende katalytische Aktivität gefunden. Dies wird damit begründet, daß sich das Titan zunehmend auf Tetraederplätzen befindet [35]. Mit zunehmendem Titangehalt entstehen  $\text{TiO}_2$  Phasen, welche eine inaktive Titanform bezüglich der Epoxidierung darstellen [34]. Die genaue Umgebung des Titans während der Reaktion ist noch nicht eindeutig geklärt. Es werden verschieden Vorschläge gemacht (Abb. 2-10 u. Abb. 2-11).

Eine Aktivitätssteigerung kann neben den bisher genannten Bedingungen durch eine Modifizierung mit Ge(IV) erfolgen. MCM-41, der vor der Titanmodifizierung mit  $\text{GeBu}_4$  behandelt wird, zeigt ein besseres Verhalten in der Epoxidierung. Daneben zeigt eine Vorbehandlung mit  $\text{SnBu}_4$  eine Verschlechterung, da bevorzugt extragitter  $\text{SnO}_2$  gebildet werden [38].

Einen weiteren wichtigen Einfluß auf die Reaktion haben Parameter wie die Reaktionstemperatur, das Verhältnis von eingesetztem Alken zum eingesetzten Oxidationsmittel und das Lösungsmittel. Bei der Epoxidierung von Styren mit Wasserstoffperoxid an TS-1 erhöhen sich die Umsätze mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Styren/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verhältnis [39]. Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel steigt die Aktivität von polaren aprotischen (z. B. Acetonitril) zu polaren protischen Lösungsmitteln (z. B. Methanol) an. Dies wird mit einem stabilisierenden Einfluß des Alkohols auf die Titanperoxokomponente erklärt (Abb. 2-9 (a)). Allerdings sinkt bei der Verwendung von Alkoholen die Selektivität bezüglich des Epoxids, da es zur Bildung von Glycolethern durch Alkoholyse des Oxiranringes kommt [39,40,41]. Beim Ti-Beta hingegen wird die entgegengesetzte Reihenfolge des Lösemiteleinflusses gefunden. Zudem ist auch die Selektivität größer. Erklärt wird dieses Phänomen mit einer Desaktivierung der Brönstedzentren durch das Acetonitril (Abb. 2-9 (b)). Hier erfolgt die Stabilisierung der Peroxospezies durch die Anwesenheit von Wasser [41].

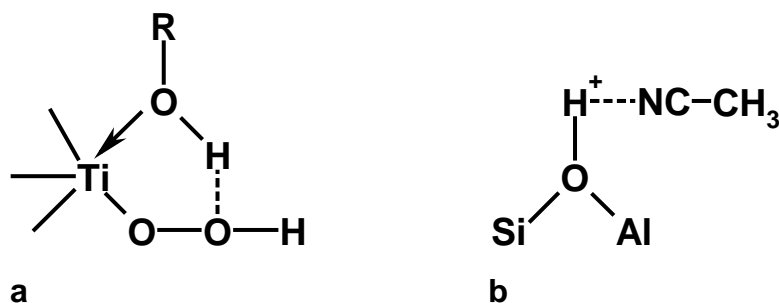


Abb. 2-9: Stabilisierung der Peroxispezies durch R-OH mit R=Alkyl oder H (a); Desaktivierung der Brönstedzentren durch Acetonitril (b) [41]

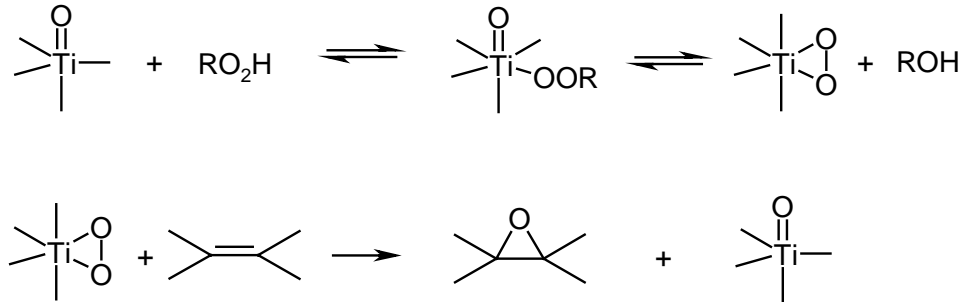
### 2.3.2 Mechanismus

Die hohen Selektivitäten, die bei einer Reihe an Olefinen erhalten werden, deuten auf einen Mechanismus mit heterogener Bindungsspaltung hin. Dabei gibt es zwei Typen (Abb. 2-10):

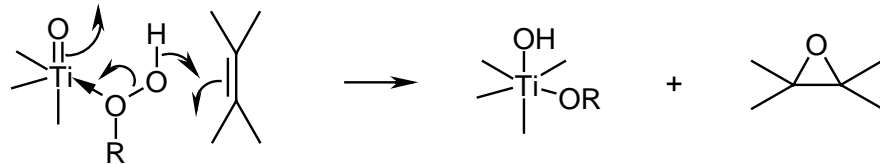
- I. Metall-Peroxid-Mechanismus: Metallperoxid als aktive Spezies
- II. Metall-Alkylhydroperoxid-Komplex-Mechanismus: Komplex als aktive Spezies

Gegen Mechanismus I sprechen <sup>18</sup>O-Markierungsexperimente. Aus sterischen Gründen wird vermutlich Mechanismus II b) bevorzugt [42].

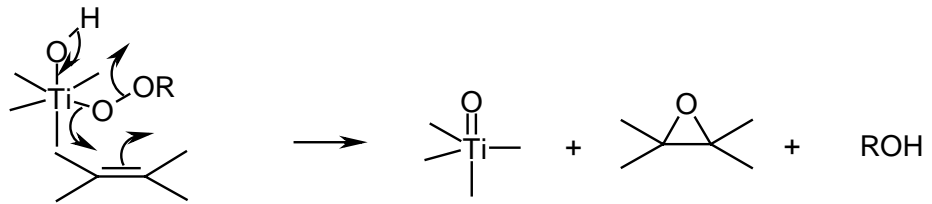
### I) Metall-Peroxid-Mechanismus



### II a) Metall-Alkylhydroperoxid-Komplex-Mechanismus



### II b)



oder

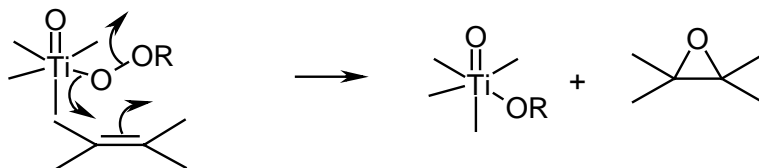


Abb. 2-10: Vermuteter Mechanismus für die Epoxidierung von Alkenen [42]

Ein analoger Mechanismus wird für die Reaktion mit Wasserstoffperoxid angenommen (dann ist  $\text{R} = \text{H}$ ).

Ein Mechanismus über Radikale kann ausgeschlossen werden, da bei der Reaktion von Cyclohexen mit TBHP (*tert*-Butylhydroperoxid) und MPPH (2-Methyl-1-phenyl-2-propylhydroperoxid) in Gegenwart von Ti-MCM-41 (durch direkte Synthese und Verankerung hergestellt) keine entsprechenden Produkte entstehen. Bei der Verwendung von MPPH würde unter radikalischen

Bedingungen durch schnelle  $\beta$ -Spaltung das Benzylradikal entstehen. Demnach sollten auch Produkte, die sich von diesem Molekül ableiten lassen, entstehen. Oldroyd et al. [43] zeigen, daß dies nicht der Fall ist und daß der Ti-MCM-41, der durch Verankerung hergestellt wird, aktiver ist als der aus der direkten Synthese.

Nicht ausgeschlossen ist allerdings die radikalische Oxidation von Cyclohexen mit Luftsauerstoff in Allylstellung unter Ausbildung eines Ketons. Unter Stickstoffatmosphäre kann diese Produktbildung deutlich reduziert werden [44]. Auch der Allylalkohol ist im Produktspektrum wiederzufinden [45]. Zudem wird die Selektivität auch durch die Oberflächenbeschaffenheit des Trägers beeinflusst. So kommt es bei Anwesenheit von brönsted- und lewissauen Zentren nicht nur zur Spaltung des Oxiranringes und dessen Folgeprodukten, sondern auch zur Umlagerung des Epoxids zum Allylketon. In Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird die Bildung des Allylalkohols gefördert [46] (Abb. 2-11).

#### Epoxidierung

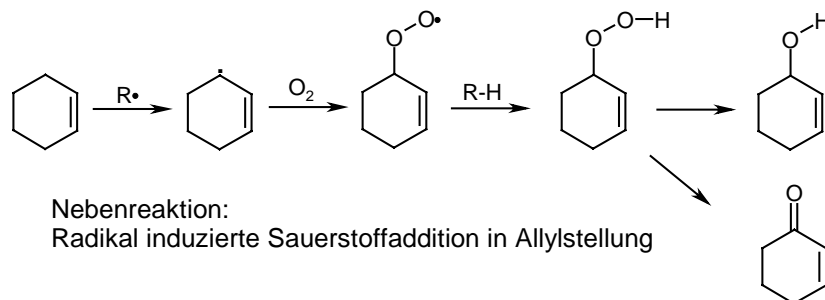
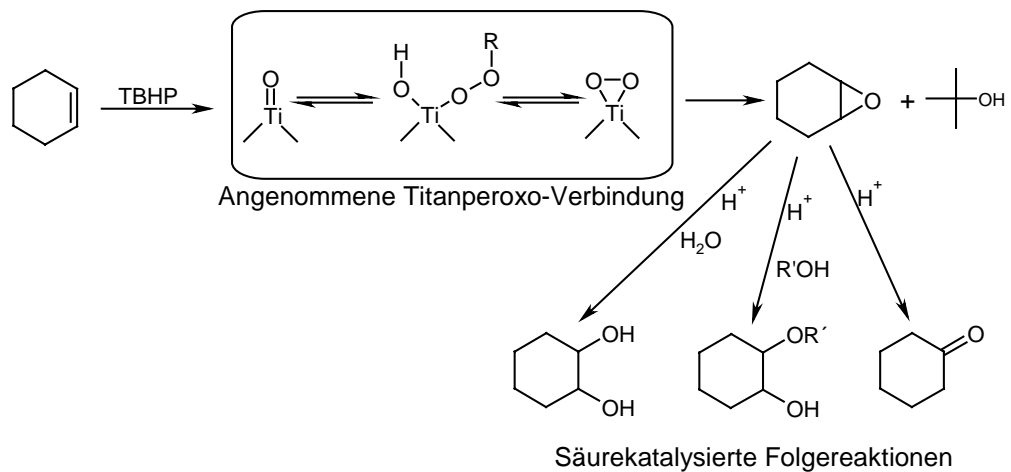


Abb. 2-11: Angenommener Reaktionsmechanismus für die Oxidation von Cyclohexen mit TBHP an Ti-MCM-41 mit Folge- und Nebenreaktionen [44,45,46]

### 3 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Trägermaterialien eingesetzt. Ihre Charakterisierung erfolgte durch FTIR Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD). Nach deren Modifizierung mit Titan wurden die Katalysatoren anhand von UV/Vis und XANES Spektroskopie charakterisiert und deren Wirkung in einer Epoxidierung getestet. Die Reaktion wurde gaschromatographisch ausgewertet.

#### 3.1 Katalysatoren

##### 3.1.1 Trägermaterialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien (und Katalysatoren) und deren Herkunft sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

*Tabelle 3-1: Ausgangssubstanzen*

<b>Material</b>	<b>Synthetisiert von:</b>
Magadiit	W. Schwieger
Kenyait	Technische Chemie I, Universität Erlangen
Kaolinit	Gebrüder Dorfner GmbH & Co Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG, Hirschau
MCM-41 (Mühlheim)	W. Schmidt MPI für Kohleforschung, Mühlheim an der Ruhr
MCM-41 (Oldenburg)	A. Hagen Technische Chemie 2, Universität Oldenburg
Ölschiefer	S. Gharaibeh Universität Jordanien
TS-1 (Ti/Si = 0,033)	U. Wilkenhoener
Ti-HMS (Ti/Si = 0,025)	Dept. of Chem. Eng., University of Cape Town
HTiNbO <sub>5</sub>	Y. Artemiev
Ti-SiO <sub>2</sub>	Universität Petersburg
SiO <sub>2</sub>	Aldrich Chemical Company, Inc.
TiO <sub>2</sub>	E. Merck Darmstadt

### ***Pillared Magadiit***

Das *Pillared Magadiit* (PIL-Magadiit) wurde aus dem von W. Schwieger synthetisiertem H-Magadiit nach der Synthesevorschrift aus [13] hergestellt. Dazu wurde es erst interkaliert und zur Entfernung des Templats kalziniert (vgl. 2.1.2, Abb.2-3).

#### *a) Interkalierung*

Es wurden zwei Chargen angesetzt. In der Tabelle 3-2 sind die eingesetzten Massen, Molmengen und Volumina aufgeführt.

Das H-Magadiit wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt und mit Octylamin (99%, Aldrich) in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gegeben. Es entstand eine leicht gelb-gräuliche Suspension, welche 15 min bzw. 38,5 h (s. Tabelle 3-2) gerührt wurde. Anschließend wurde Tetraethoxysilan (TEOS) (99%, Aldrich) zugegeben. Bei dieser Zugabe wurde die Mischung wieder weiß. Nach 24stündigem Rühren wurde der weiße Feststoff mittels einer Glasfritte abgetrennt, mehrmals mit abs. Ethanol gespült und im Muffelofen bei 40 °C über Nacht getrocknet. Das Produkt zeigte gegenüber der eingesetzten Menge an H-Magadiit keine merkliche Gewichtszunahme.

*Tabelle 3-2: Mengen und Volumenangaben zur Interkalierung*

		<b>H-Magadiit</b>	<b>Octylamin</b>	<b>TEOS</b>
Charge I (Magadiit- Octylamin- Gemisch wurde 15 min gerührt)	Masse [g]	0,50	2,0	10,6
	Molmenge [mmol]	0,57	15,0	51,0
Charge II (Magadiit- Octylamin- Gemisch wurde 7,5 h gealtert und 38,5 h gerührt)	Masse [g]	1,16	4,5	24,6
	Molmenge [mmol]	1,32	34,7	118,0

#### *b) Kalzinierung*

Um restliches Octylamin oxidativ zu entfernen, wurde die Probe in eine Kalzinierungsapparatur überführt (Abb. 3-1).

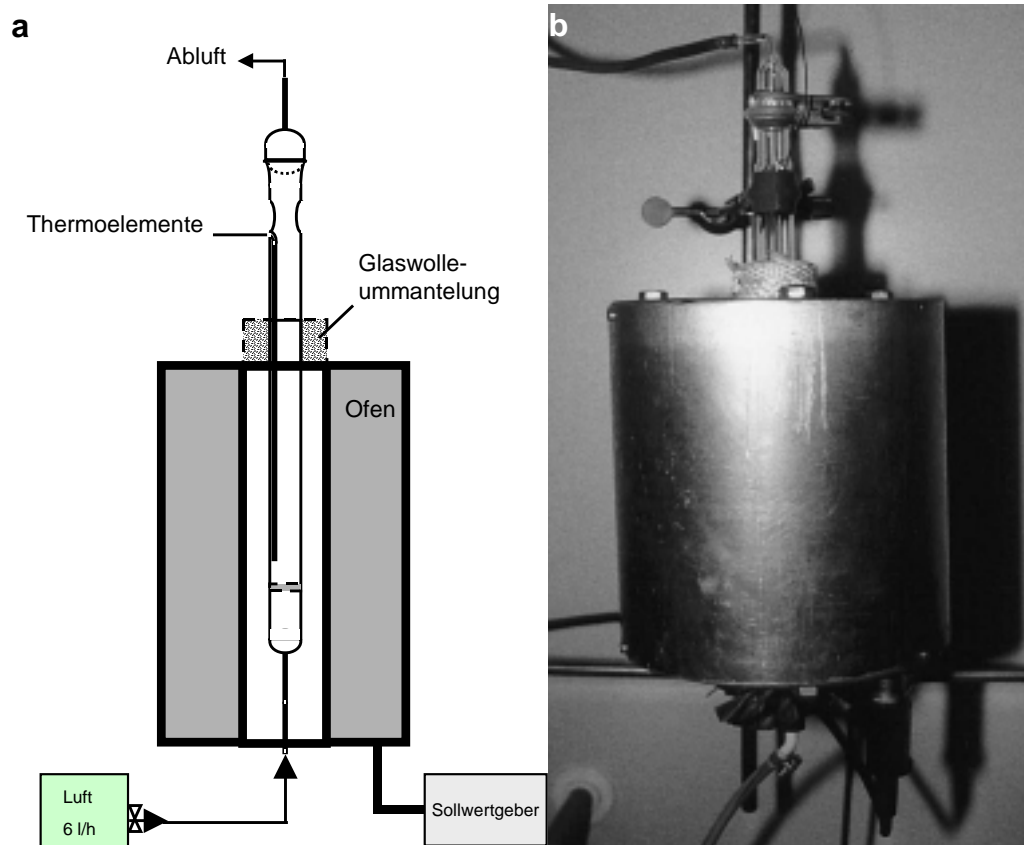
Diese Apparatur besteht aus einem Glasrohr, an dessen unterem Ende sich eine Glasfritte (POR 0) befindet. Das Rohr befindet sich in einem Ofen und ist oberhalb dessen mit Glaswolle umwickelt. Mit der Abdichtung durch die Glaswolle kann das Aufsteigen warmer Luft und ein Ansaugen kalter Luft am unteren Ende des Ofens verhindert werden (Kamineffekt). Die Dosierung des

gewünschten Gases erfolgt durch einen Massenflußregler, die gewünschte Temperatur wird über einen Sollwertgeber geregelt. Zur Überprüfung der Temperatur (ebenso wie zur Temperaturregelung) dient ein NiCr-Ni-Thermoelement, so daß der korrekte Verlauf über einen x/t-Schreiber (Papier-vorschub: 1 cm/min) verfolgt werden kann.

Bei der zweiten Charge wurde ein anderes Verfahren angewandt. Die Temperaturprogramme sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Die Start- und Endbedingungen waren für beide Chargen identisch (Raumtemperatur).

*Tabelle 3-3: Temperaturprogramm der Kalzinierung*

	Charge I	Charge II
Aufheizzeit [min]	120	120
Temperatur [°C]	360	240
Halten der Temperatur [min]	240	240
Durchfluß synth. Luft [l/h]	6	6
Farbe des Produkts	hellgrau	weiß



*Abb. 3-1: Kalzinierungsapparatur: schematischer Aufbau (a); Foto (b)*

Nach der Kalzinierung gab es keine merkliche Gewichtsabnahme.

### 3.1.2 Titan-Modifizierung

Um bei der Herstellung der Katalysatoren Nebenreaktionen des Tetraisopropylorthotitanat zu vermeiden, mußte in einer wasserfreien Umgebung (Stickstoffatmosphäre) gearbeitet werden. Vor der Modifizierung mit Titan wurde das Material getrocknet. Trocknung und anschließende Verankerung des Titankomplexes wurden in derselben Apparatur (Aktivierungsrohr) durchgeführt.

Es handelt sich bei dieser Apparatur um ein Glasrohr mit Thermoelementhülse, welches von einem Ofen umgeben ist (Abb. 3-2). Außerhalb des Ofens befindet sich ein verschließbarer Einfüllstutzen, über den Chemikalien unter Stickstoffatmosphäre in die Apparatur eingebracht werden können. Innerhalb des Rohres befindet sich ein Glaslöffel, an dessen Ende ein Metallkern eingeschmolzen ist. Dies ermöglicht die Verwendung eines Magneten, um den Löffel (ohne Öffnen der Anlage) zu bewegen.

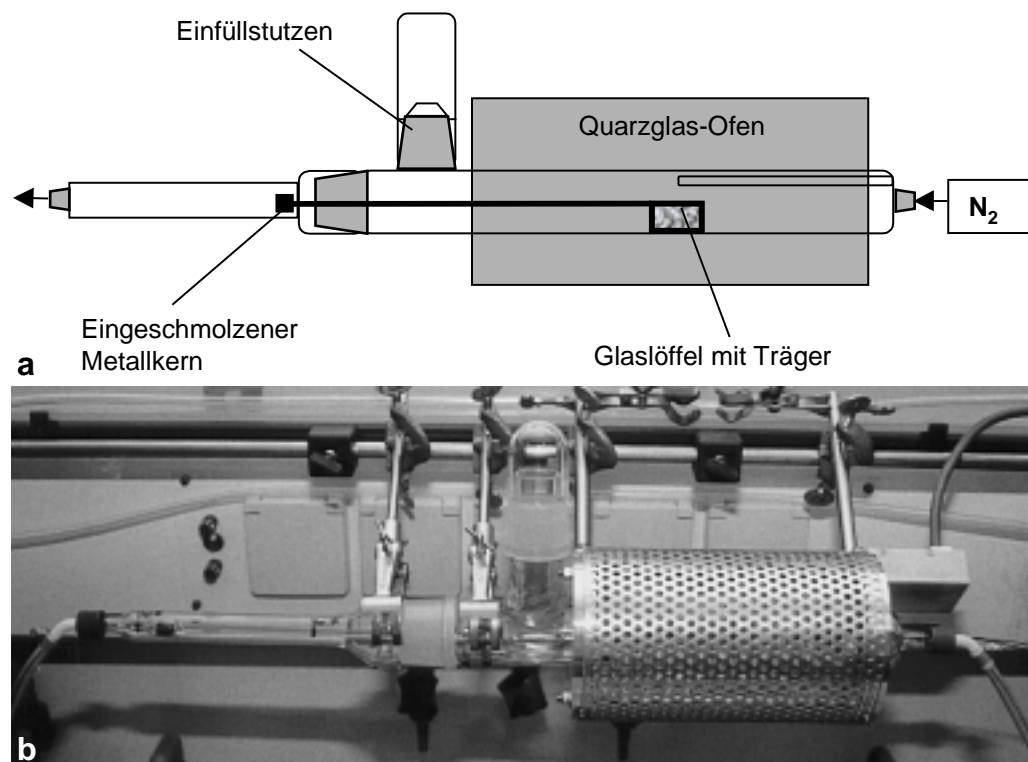


Abb. 3-2: Aktivierungsrohr: schematischer Aufbau (a); Foto (b)

Um den Anteil an Silanolgruppen auf der Oberfläche zu erhöhen, wurden ausgewählte Trägermaterialien (s. Tabelle 3-4) vor der Trocknung 15 h über einer gesättigten  $NH_4Cl$ -Lösung gelagert. Dadurch wurden einige Si-O-Si-Bindungen hydrolysiert [1]. Beim Ölschiefer wurde zudem eine andere Metho-



de (hydrothermale Behandlung) angewendet, um diese Gruppen zu erzeugen. Dabei wurde das gemörserte Material in einen Autoklaven überführt und mit VE-Wasser bedeckt. Nach Verschließen des Autoklaven wurde er im Trockenschrank 14 h bei 150 °C gelagert. Anschließend wurde das Produkt bei 110 °C getrocknet (24 h).

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde eine definierte Menge an Trägermaterial auf den Löffel aufgebracht. Mittels eines Magneten wurde der Löffel in Ofenmitte (Temperaturmaximum) positioniert. Wie eingangs erwähnt, wurde das Material zuerst im Stickstoffstrom getrocknet. Die genauen Parameter sind in Tabelle 3-4 aufgeführt. Bei allen Katalysatoren waren Start- und Endbedingungen gleich (Raumtemperatur).

*Tabelle 3-4: Parameter für die Trocknung*

<b>Träger</b>	<b>Dauer der Hydratisierung [min]</b>	<b>Aufheizzeit [min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Halten [min]</b>	<b>N<sub>2</sub>-Durchfluß [l/h]</b>
H-Magadiit	-	30	145	180	2,4
Na-Magadiit	-	30	140	180	2,4
PIL-Magadiit (I)	-	30	360	180	2,4
PIL-Magadiit (II)	-	120	340	240	3,0
Kenyait	-	30	140	180	2,4
Kaolinit (I)	15	30	100	180	2,4
Kaolinit (II)	-	30	RT	180	2,4
Kaolinit (III)	-	30	RT	180	1,5
Ölschiefer (I)	15	30	355	180	2,4
Ölschiefer (II)	<sup>-1</sup>	30	355	180	2,4
SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> )	15	120	360	240	3,0
MCM-41 (Mühlheim)	15	30	355	180	3,0
MCM-41 (Oldenburg)	15	120	360	240	3,0

Nach der Trocknung wurde der Löffel unterhalb des Einfüllstutzens positioniert. Die Menge Ti(OiPr)<sub>4</sub>, die einem Massenanteil<sup>2</sup> von 1,2% Titan entsprach, wurde in 2 ml abs. Ethanol gelöst und mit einer Spritze (5 ml) auf den Träger aufgebracht. Dabei wurde auf eine gute Verteilung geachtet. Mit der Spitze der

<sup>1</sup> Anstelle der Hydratisierung wurde der Ölschiefer einer hydrothermalen Behandlung unterzogen.

<sup>2</sup> Massenanteil bezogen auf die vor der Trocknung und Hydratisierung eingesetzte Masse an Träger.

Kanüle wurde vorsichtig gerührt, um eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Bei diesem Verfahren war zu beachten, daß der Feststoff vollständig mit Lösung bedeckt (Tränkung) war.

Nach einer Einwirkzeit von 30 – 45 min wurde mit dem Temperaturprogramm begonnen. Die Einwirkzeit und eine geringe Aufheizrate sollten zu einer guten Verteilung des Titans führen. Die genauen Parameter für die Verankerung sind in Tabelle 3-5 dargestellt.

*Tabelle 3-5: Parameter für die Verankerung*

<b>Träger</b>	<b>Einwirkzeit [min]</b>	<b>Aufheizzeit [min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Halten [min]</b>	<b>N<sub>2</sub>-Durchfluß [l/h]</b>
H-Magadiit	45	180	145	180	2,4
Na-Magadiit	45	180	140	180	2,4
PIL-Magadiit (I)	45	180	360	180	2,4
PIL-Magadiit (II)	45	120	340	240	3,0
Kenyait	45	180	140	180	2,4
Kaolinit (I)	45	180	100	180	2,4
Kaolinit (II)	45	180	RT	720	2,4
Kaolinit (III)	45	180	RT	720	1,5
Ölschiefer (I)	45	180	355	180	2,4
Ölschiefer (II)	45	180	355	180	2,4
SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> )	30	120	360	240	3,0
MCM-41 (Mühlheim)	45	180	355	180	3,0
MCM-41 (Oldenburg)	30	120	360	360	3,0

Die trockenen Katalysatoren wurden in Rollrandgläser überführt, gewogen und im Exsikkator über Kieselgel gelagert, um ein Desaktivieren durch Wasseradsorption aus der Luft zu vermeiden.

Zudem wurde SiO<sub>2</sub> (*fumed*) mit TiO<sub>2</sub> modifiziert (1,2 Gew.-% Ti), um den Einfluß von Titandioxidspezies auf die Epoxidierung zu testen.

### 3.1.3 Silanierung

Anhand Literatur [47] wurde ein Titan-modifizierter MCM-41 silaniert. Dazu wurden 0,7 g Ti-MCM-41 (Oldenburg) in der Aktivierungsapparatur getrocknet. Das Temperaturprogramm ist in Tabelle 3-6 aufgeführt. Die Start- und Endbedingungen waren gleich (Raumtemperatur).

Tabelle 3-6: Temperaturprogramm für die Trocknung

<b>Ti-MCM-41</b>	
Aufheizzeit [min]	120
Temperatur [°C]	220
Halten der Temperatur [h]	13
N <sub>2</sub> -Durchfluß [l/h]	1,5

Nach der Trocknung wurden 0,67 g Material erhalten, welches in einem 100 ml Dreihalskolben überführt wurde. Nach Zugabe von 245,2 mg (3,6 mmol) Imidazol, 2,3 ml (2,0 g, 18,2 mmol) Trimethylchlorsilan und 20 ml (26,4 g, 311 mmol) Dichlormethan wurde das Gemisch für 22 h bei 40 °C unter Rückfluß gerührt. Nach 3 h wurden weitere 3 ml (4,0 g, 47 mmol) Dichlormethan dazugegeben. Anschließend wurde der Feststoff mittels einer Glasfritte (POR 1) abgetrennt und im Aktivierungsrohr bei Raumtemperatur und einem N<sub>2</sub>-Durchfluß von 1,5 l/h getrocknet. Durch diesen Prozeß wurde eine Massenzunahme von 62,2% bezüglich der eingesetzten Katalysatormenge erreicht.

## 3.2 Charakterisierung

### 3.2.1 XRD

Von dem PIL-Magadiit wurde ein Röntgendiffraktogramm (XRD) aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte an einem Pulverdiffraktometer an der Universität Bremen. Bei dem Gerät handelt es sich um ein Philips X'Pert Alpha eins, welches mit einem Primär-Monochromator (Cu-K $\alpha$ -Strahler,  $\lambda = 0,15406$  nm) ausgerüstet ist.

Es wurde eine ca. 0,5 mm dicke Probenschicht auf einen Träger aus monokristallinem Silizium (Klein-Mengen-Proben-Träger) aufgebracht und zunächst im Bereich von 1 bis 55 Grad  $2\theta$  vermessen.

Der Netzebenenabstand  $d$  läßt sich nach Bragg berechnen (Gl. 3-1a, 3-1b).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3-1a)$$

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (3-1b)$$

mit  $n$  = Ordnung der Reflexe (ganzzahlig)

$\lambda$  = Wellenlänge des monochromatischen Röntgenlichtes

$\theta$  = Eintrittswinkel (Bragg-Winkel)

Der Netzebenenabstand  $d$  entspricht bei den Schichtsilikaten dem Basisabstand und kann somit Auskunft über die Größe des Zwischenschichttraumes geben.

### 3.2.2 FTIR

Die Proben wurden an einem Bruker Infrarot-Fourier-Spektrometer 55 EQUINOX in einem Wellenlängenbereich von 3000 – 400 cm<sup>-1</sup> vermessen. Der KBr-Preßling wurde wie folgt hergestellt: 200 mg KBr und 1 mg Probe wurden gemörsert und im Preßwerkzeug (Ø 12 mm) bei einem Druck von ca. 74 bar und einer Preßdauer von ca. 30 s gepreßt.

### 3.2.3 UV/Vis

Mit einem Perkin-Elmer 555 UV/Vis Zweistrahl-Spektralphotometer wurden Spektren der Proben mit einer Spaltbreite von 4 nm, einer Abtastrate von 120 nm/min, einem Papiervorschub von 20 nm/min und einem Wellenlängenbereich von 200 – 500 nm in diffuser Reflexion aufgenommen. Als Referenz diente Magnesiumoxid. Um eine korrekte Auswertung zu gewährleisten, wurde an jedem Meßtag Titandioxid vermessen, dessen Absorptionskante dann als Korrekturfaktor diente. Es wurden je nach Probe zwischen 40 und 500 mg Probe auf einen Teflonprobenhalter aufgebracht.

Aus der diffusen Reflexion läßt sich die Absorption nach Kulbeka-Munk (Gl. 3-2) berechnen.

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{\left(1 - \frac{R_{\infty}}{R_{ref}}\right)^2}{2 \cdot \frac{R_{\infty}}{R_{ref}}} \quad (3-2)$$

mit  $R_{\infty}$  = Reflexion an  $\infty$  dicker Schicht

$R_{ref}$  = Reflexion der Referenz

$k$  = Absorptionskonstante

$s$  = Streukonstante

### 3.2.4 XANES

Im HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) der DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) wurden XANES (X-ray absorption near-edge structure) Spektren von den Katalysatoren aufgenommen, welche eine Aussage über die Koordination des Titans ermöglichen. Durch die Absorption von Synchrotronstrahlung entsteht ein charakteristisches Spektrum von Titan.

Zur Aufnahme dieser Spektren wurden 40 – 70 mg Probe zu Preßlingen mit einem Durchmesser von ca. 12 mm hergestellt, welche dann an dem jewei-

ligen Probenhalter mit Polyimidfilm befestigt wurden. Es wurde ein Si[111] Monochromator, ein Ni-Zn-Spiegel und als Referenz eine Titanfolie verwendet. Die Parameter für den Energiebereich und die Abtastrate sind in Tabelle 3-7 zusammengefaßt.

*Tabelle 3-7: Parameter zur XANES-Messung*

<b>Bereich [eV]</b>	<b><math>\Delta</math> [eV]</b>	<b>t [s]</b>
4920	0,5	2
4950	0,2	2
5000	0,5	2
5030	5,0	2
5070	15,0	2

Die Auswertung der Daten erfolgte über das Computerprogramm Numeric. Dabei wurden die aufgenommenen Spektren der Proben nach der Titanabsorptionskante, welche bei 4965 eV liegt, korrigiert und nach Golay-Savitzky (4./5. Polynom) geglättet. Die Hintergrundkorrektur erfolgte mit dem Victorian Fit, und die Daten wurden im Energiebereich 5070 - 5100 eV auf eine Absorption von eins normiert.

Die Meßzelle besteht aus zwei Kammern, in denen Probe und Referenz befestigt werden (Abb. 3-3). Proben- und Referenzkammer werden nacheinander durchstrahlt, wobei die Position des Strahls konstant bleibt. Sie sind durch sogenannte Ionisierungskammern (Messung der Ionenströme) voneinander getrennt. Alle Kammern stehen unter Ultrahochvakuum.

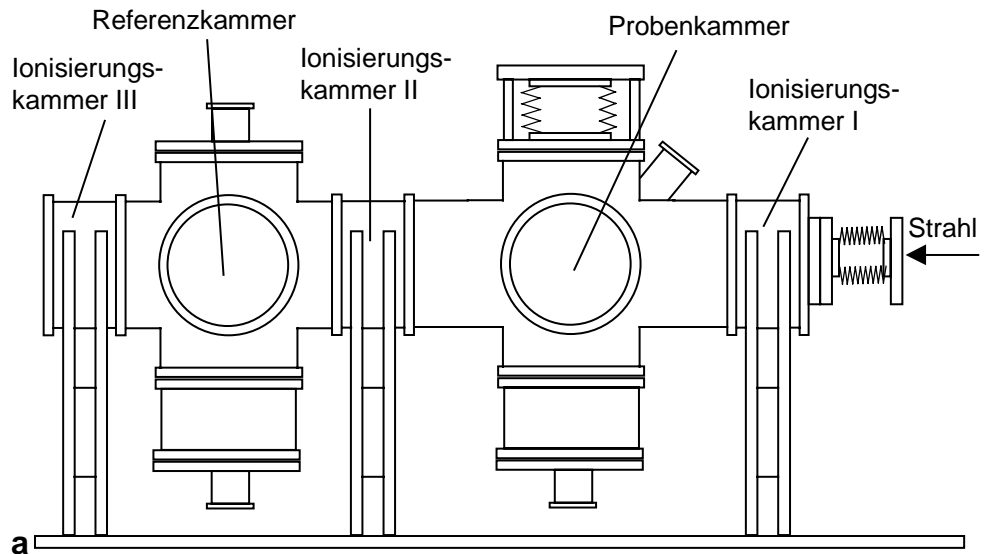


Abb. 3-3 XANES Meßzelle: schematisch (a), Foto (b)

Zu den Messungen bei Raumtemperatur wurden *in situ* Experimente bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Es sollte beobachtet werden, in welcher Weise sich die Koordination am Titan (einerseits durch Wasseradsorption und -desorption und andererseits durch die Verankerung des Titankomplexes an der Silikatoberfläche) ändert. Hierzu wurde die mittlere Kammer durch einen *in situ* Reaktor ersetzt und die entsprechenden Proben nach dem in Tabelle 3-8 aufgeführten Temperaturprogramm erhitzt.

Der Aufbau der Meßzelle ist Abb. 3-4 (a) zu entnehmen. Es handelt sich dabei um ein Glasrohr, welches an den Enden kreisförmige Öffnungen hat. Diese werden mit einer Schicht Polyimidfilm (0,06 mm Dicke) verschlossen,

da dieser eine geringere Eigenabsorption als Glas zeigt. Zusätzlich hat der Reaktor einen Gaszugang und -abgang, damit er mit Inertgas (Helium) gespült werden kann. So wird verhindert, daß ein großer Anteil des Strahles durch Luft absorbiert wird. Schließlich ist der Reaktor von einem Ofen umgeben (Abb. 3-4 (b)), dessen Temperatur über einen Sollwertgeber programmiert werden kann. Kontrolliert wird diese über ein NiCr-Ni-Thermoelement, welches über ein eingeschmolzenes, kleines Glasrohr (Thermoelementhülse) im Reaktor fixiert ist.

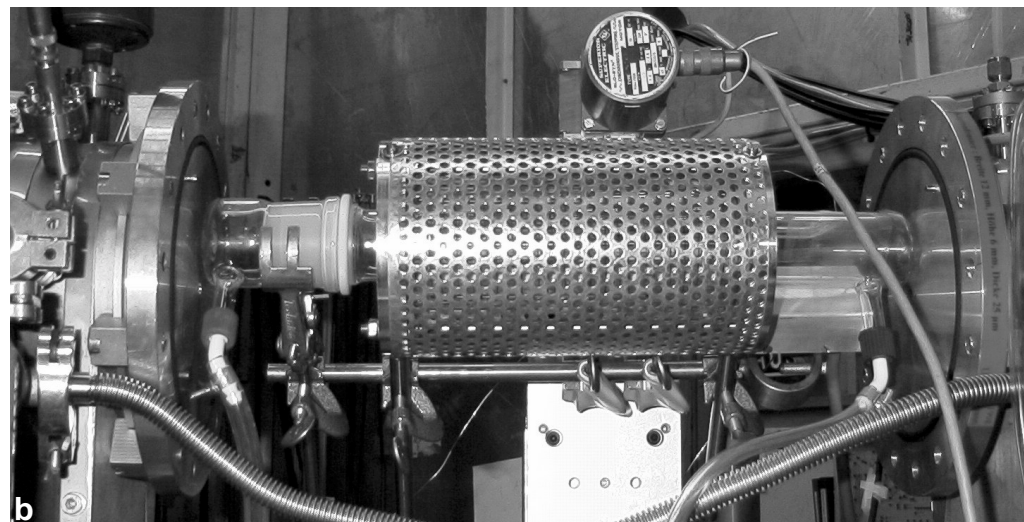
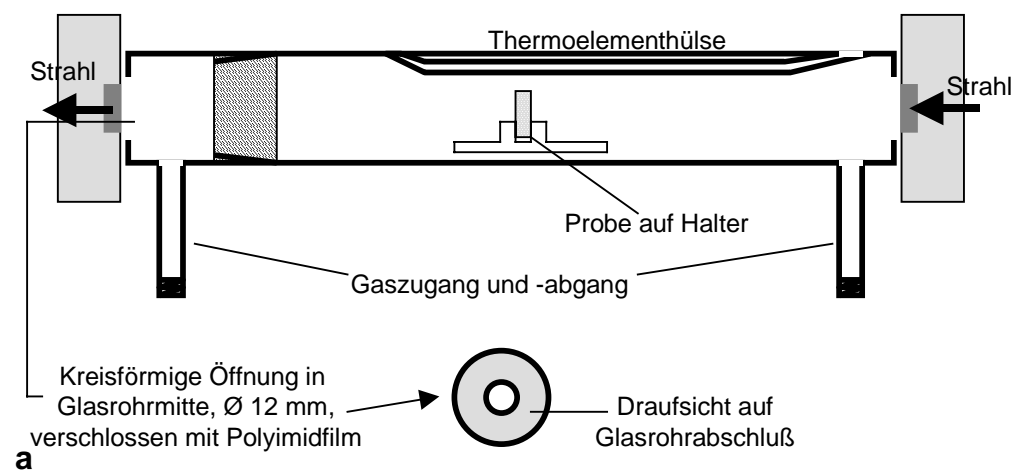


Abb. 3-4 In situ Reaktor: schematisch ohne Ofen (a), Foto mit Ofen (b)

Tabelle 3-8: Temperaturprogramm für die in situ Messung

	TS-1, Ti-SiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>
Aufheizzeit [min]	180
Temperatur [°C]	360
Halten der Temperatur [min]	60
He-Durchfluß [l/h]	4,5

<sup>1</sup> Präparation mit Ti(OiPr)<sub>4</sub> wie oben beschrieben, aber bei RT getrocknet - nicht verankert.

### 3.3 Epoxidierung

#### 3.3.1 Testreaktion

Als Testreaktion diente die Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP (*tert*-Butylhydroperoxid).

Die Verwendung von Cyclohexen hat den Vorteil, daß Umlagerungen im Kohlenstoffgerüst vermieden werden. Dadurch wird ein übersichtliches Produktspektrum erhalten. Zudem kann bei dieser Reaktion eine Abschätzung der katalytischen Aktivität beim Einsatz größerer Edukte erfolgen. Inwieweit diese Aktivität von der Größe des Alkens oder des TBHP's abgängt, kann durch die Oxidation mit dem kleineren  $H_2O_2$  ermittelt werden.

Neben der Testreaktion wurde auch 1-Okten an TS-1 mit Wasserstoffperoxid oxidiert und in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel auch das Lösungsmittel variiert. Die Oxidationsmittel wurden wasserhaltig und wasserfrei eingesetzt. Zu den Reaktionsmischungen wurde eine definierte Menge an Benzen dazugegeben, welche als innerer Standard dienen sollte.

Die Apparatur für die Epoxidierung besteht aus einem doppelwandigem Reaktionsgefäß, zwei Kühlern, einem Thermometer und einem Magnetrührer (Abb. 3-5). Der Vorteil des doppelwandigen Gefäßes besteht darin, daß während der gesamten Reaktion eine konstante Temperatur eingehalten werden kann, da im äußeren Mantel des Reaktionsgefäßes das Heizmedium eingebracht und unter Rückfluß gerührt wird.



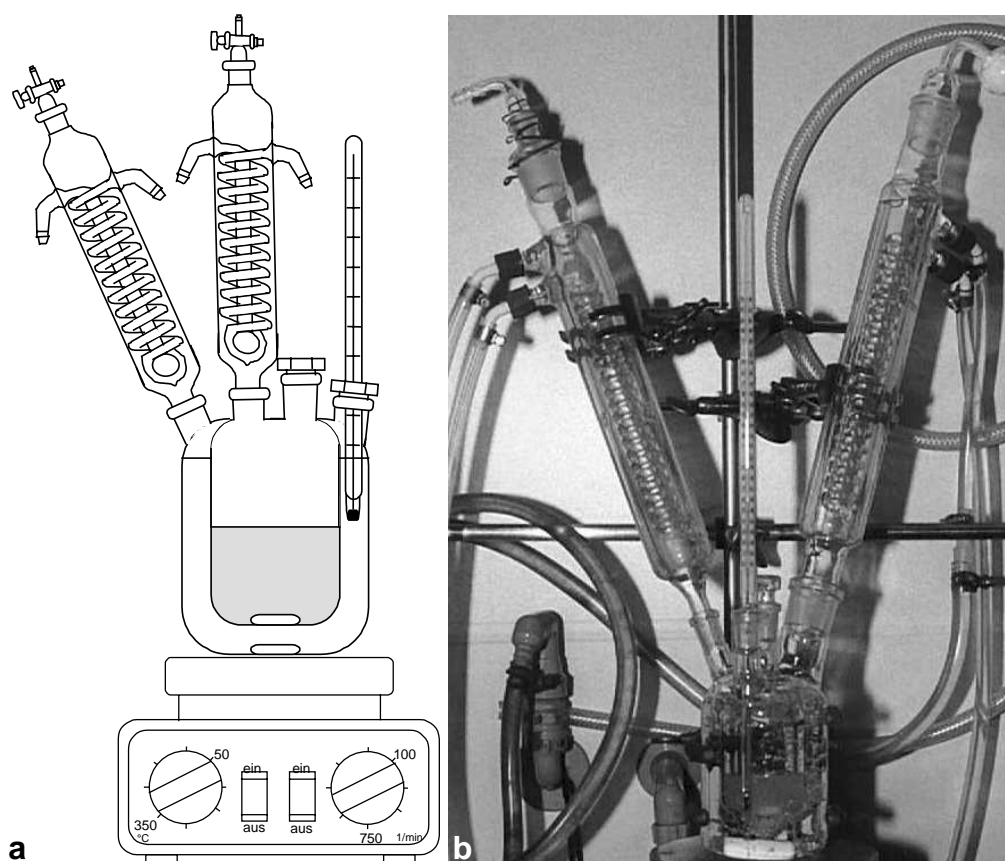


Abb. 3-5: Apparatur für die Epoxidierung: schematisch (a), Foto (b)

Zur Durchführung der Testreaktion wurde das doppelwandige Gefäß im Trockenschrank über Nacht, bei ca. 100 °C, gelagert und nach der Entnahme mit Stopfen verschlossen. Als Heizmedium diente ein azeotropes Gemisch (homogenes Azeotrop mit Druckmaximum) aus n-Heptan und Methanol ( $x_{\text{Methanol}} = 0,83$ ; Sdp. 60 °C), welches bis zum Sieden erhitzt wurde. In das innere Gefäß wurden 10 ml Lösungsmittel, 35 mmol Alken, 35 mmol Oxidationsmittel und 20 mmol Benzen gegeben und ca. 10 min gerührt, um das Gemisch auf Reaktionstemperatur zu bringen. Anschließend erfolgte die Katalysatorzugabe unter Zuhilfenahme eines kleinen Trichters. Katalysatorreste an den Wandungen wurden mit 3 ml Lösungsmittel in das Reaktionsgemisch gespült. Es wurden 100 mg Katalysator mit einem Anteil von 1,2 Gew.-% Ti<sup>1</sup> eingesetzt. Proben wurden jeweils kurz vor der Katalysatorzugabe, nach 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 und 300 min genommen. Die eingesetzten Mengen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 3-9 dargestellt.

<sup>1</sup> Beim TS-1 und Ti-HMS wurden die Massen so gewählt, daß sie 1,2 Gew.-% Ti entsprechen. Bei der Verwendung des Ti-SiO<sub>2</sub> (Petersburg) und des HTiNbO<sub>5</sub> wurden 100 mg eingesetzt, da keine genauere Angabe der Titanmenge verfügbar war.






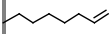
Tabelle 3-9: Mengen und Volumenangaben zur Epoxidierung

	<b>Cyc- lohe- xen</b>	<b>1- Okten</b>	<b>TBHP/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4,5 M</b>	<b>TBHP/ H<sub>2</sub>O 70%ig</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O 30%ig</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>O Addukt</b>	<b>2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>· 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
Masse [g]	2,9	3,9		4,5	4,0	3,3	5,5
Molmenge [mmol]	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Volumen [ml]	3,7	5,5	7,7	4,8	3,6		

Zur Probenahme wurden jeweils 100 µl aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Da die Proben gaschromatographisch bestimmt wurden, mußte der Katalysator abgetrennt werden. Dies geschah mit einer Pasteurpipette, welche am unteren Ende mit Zellstoff verschlossen wurde, so daß nur die Flüssigkeit hindurch gelangen konnte. Mit einer Einwegspritze wurde mit 1 ml Lösungsmittel nachgespült und die Flüssigkeit mit ca. 10 ml Luft in ein Probengläschen gepreßt. Dadurch war gleichzeitig die Verdünnung für den Linearitätsbereich des Gaschromatographen gegeben.

Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt und Natriumpercarbonat wurde der Feststoff in 10 ml Methanol gelöst bzw. suspendiert und anschließend, wie oben beschrieben, verfahren. Einen Überblick über die eingesetzten Katalysatoren und Reaktionen gibt Tabelle 3-10.

Tabelle 3-10: Überblick der Reaktionen

	 TBHP/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	 TBHP/ H <sub>2</sub> O	 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> O Addukt	 2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
Ti-H-Magadiit	x					
Ti-Na-Magadiit	x		x			
Ti-PIL-Magadiit (I)	x					
Ti-PIL-Magadiit (II)	x					
Ti-Kenyait	x					
Ti-Kaolinit (I)	x					
Ti-Kaolinit (II)	x		x			
Ti-Kaolinit (III)	x					
Ölschiefer	x					
Ti-Ölschiefer (I)	x		x			
Ti-Ölschiefer (II)	x		x			
Ti-SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> )	x					
Ti-MCM-41 (Mühlheim)	x					
Si-Ti-MCM-41 (Oldenburg)	x	x	x	x	x	
TS-1	x		x			x
Ti-HMS	x					
HTiNbO <sub>5</sub>	x					
Ti-SiO <sub>2</sub> (Petersburg)	x					
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	x					

Für die Epoxidierung mit TBHP wurde Acetonitril und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Methanol als Lösungsmittel eingesetzt. Beide wurden jeweils über Molsieb 3A getrocknet. Nach der gleichen Methode wurden Benzen und Cyclohexen getrocknet. 1-Okten wurde keiner Vorbehandlung unterzogen, da es mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung oxidiert wurde.

#### Herstellung TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Kommerziell erhältlich ist eine 70 %ige TBHP-Lösung in Wasser. Daraus wurde eine wasserfreie TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung nach Gao et al. [48] hergestellt. Dazu wurden 300 ml TBHP/H<sub>2</sub>O (70 %ig) (Fluka) dreimal mit je 100 ml Dichlormethan in einem 500 ml Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden 10 h in einem 1000 ml Einhalskolben (mit Wasserabscheider und Rückflußkühler versehen) unter Rückfluß gerührt. Dabei

konnten nochmals 20 ml Wasser abgetrennt werden. Anschließend wurde die Lösung drei Tage über Molsieb 3A getrocknet. Abgefüllt in PE-Flaschen wurde sie im Kühlschrank bei 4 °C und ein Tag vor Gebrauch nochmals über Molsieb 3A gelagert.

Die Konzentration der Lösung wurde iodometrisch bestimmt. Dazu wurden 12,5 g (0,05 mol) Natriumthiosulfat in einen 500 ml Meßkolben gegeben und mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Davon wurden 50 ml in eine Bürette gefüllt. Weiterhin wurden 25 ml 2-Propanol, 1 ml Eisessig und 10 ml frische, gekühlte Natriumiodid-Lösung (20 g NaI in 100 ml warmen 2-Propanol gelöst) in einen 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff gegeben und für 60 s unter Rückfluß gerührt. Dabei wechselte die Lösung ihre Farbe nach rotbraun. Nach der Zugabe von 100 ml destilliertem H<sub>2</sub>O wurde die noch warme Lösung mit der 0,1 N Natriumthiosulfatlösung titriert. Auch hier konnte ein Farbwechsel von rotbraun über gelb nach farblos beobachtet werden. Kurz vor Ende der Titration wurden einige Tropfen Indikatorstärke dazugegeben und die Lösung bis zum Erscheinen einer intensiven blauen Farbe titriert. Die Titration wurde viermal durchgeführt und ein Mittelwert gebildet. Die Konzentration der Lösung wurde nach Gleichung 3-3 berechnet.

$$c_{TBHP/CH_2Cl_2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{TBHP/CH_2Cl_2}} \quad (3-3)$$

mit  $c$  = Konzentration in mol/l

$V$  = Volumen in ml

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

$$c_{TBHP/CH_2Cl_2} = \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 22,7 \text{ ml}}{2 \cdot 0,25 \text{ ml}} = 4,53 \text{ mol/l} \quad (3-3a)$$

mit  $\sigma_{n-1}(c_{TBHP/CH_2Cl_2}) = 0,02 \text{ mol/l}$

### 3.3.2 GC-Analytik

#### a) Trennbedingungen

Zur Analyse der Proben wurden ein Hewlett Packard 5890 Series II Gaschromatograph mit HP-Chemstation unter Windows 3.1 und ein Varian Model 3700 Gaschromatograph mit Varian SP 4290 Spectra Physics Integrator verwendet. Die Trennbedingungen sind in Tabelle 3-11 dargestellt.

Die Probenaufgabe erfolgte mit einer Mikroliterspritze. Es wurden 0,5 µl Probe (und 0,5 µl Luftpolster) in den HP 5890 Series II GC und 1,0 µl Probe (und 0,5 µl Luftpolster) in den Varian Model 3700 GC eingespritzt.

*Tabelle 3-11: Trennbedingungen*

	<b>HP 5890 Series II GC</b>	<b>Varian Model 3700 GC</b>
Trärgas	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Durchfluß	1,2 ml/min	0,6 ml/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	300 °C	230 °C
Brenngase	H <sub>2</sub> /Luft	H <sub>2</sub> /Luft
Vordruck H <sub>2</sub>	120 kPa	100 kPa
Durchfluß H <sub>2</sub>	35 ml/min	31 ml/min
Vordruck Luft	220 kPa	70 kPa
Durchfluß Luft	245 ml/min	275 ml/min
Make-up Gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Injektor	Split/Splitless	Split/Splitless
Injektortemperatur	250 °C	200 °C
Split	1:60	1:59
Säule	Kappilarsäule HP-5 MS	Kappilarsäule HP-5 MS
Säulenlänge	30 m	30 m
Säulendurchmesser	250 µm	250 µm
Stationäre Phase	5 % Phenylmethylsiloxan	5 % Phenylmethylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm	0,25 µm
Säulenvordruck	55 kPa	54 kPa
Temperaturprogramm	35 °C für 1,5 min halten Aufheizen auf 190 °C Aufheizrate: 32,5 °C/min 190 °C für 7 min halten	55 °C für 4,0 min halten Aufheizen auf 190 °C Aufheizrate: 10 °C/min 190 °C für 5 min halten

Die Retentionszeiten wurden durch Einspritzen von Referenzsubstanzen bestimmt und sind in Tabelle 3-12 aufgelistet.

Tabelle 3-12: Retentionszeiten [min]

<b>Substanz</b>	<b>HP 5890 Series II GC</b>	<b>Varian Model 3700 GC</b>
Benzen	2,3	4,1
Cyclohexen	2,4	4,3
TBHP	2,7	4,6
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	3,0	5,4
Acetamid	3,3	5,9
Cyclohexenoxid	4,0	7,8
Cyclohexanol	4,2	8,4
Cyclohexanon	4,3	8,9
2-Cyclohexen-1-on	4,6	9,5
1,2-Cyclohexandiol	5,5	12,5

Des weiteren wurden einige Proben mittels eines Hewlett-Packard 6890 GC mit Quadrupol Massenspektrometer analysiert. Trennbedingungen des GC-MS sind in Tabelle 3-13 dargestellt. Es sollten unbekannte Nebenprodukte identifiziert werden. Durch diese Analyse konnte die Entstehung von Acetamids durch Hydrolyse des Acetonitrils bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid (30 %ig) und die Entstehung von geringen Mengen Di-*tert*-butylperoxid bei der Reaktion mit TBHP bestätigt werden.

Tabelle 3-13: Trennbedingungen für HP 6890 GC

<b>HP 6890 GC</b>	
Trägergas	He
Detektor	Quadrupol Massenspektrometer
Injektor	Split/Splitless
Injektortemperatur	250 °C
Split	1:100
Säule	HP-Pona Methyl Siloxane
Säulenlänge	50 m
Säulendurchmesser	0,2 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Säulenvordruck	174 kPa
Temperaturprogramm	40 °C für 1,5 min halten Aufheizen auf 190 °C Aufheizrate: 32,5 °C/min 190 °C für 10 min halten
<b>Retentionszeiten [min]</b>	
Benzen	6,4
Cyclohexen	6,6
TBHP	6,7
Acetamid	6,9
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	7,1
Cyclohexenoxid	8,0
2-Cyclohexen-1-on	8,5

Die Oxidation von 1-Okten wurde analog zu der des Cyclohexens mittels des HP 5890 Series II GC und des HP 6890 GC analysiert. Hier wurde lediglich ein anderes Temperaturprogramm benutzt. Dieses und die Retentionszeiten sind in Tabelle 3-14 dargestellt.

Tabelle 3-14: Temperaturprogramm und Retentionszeiten für die Oxidation von 1-Okten

	<b>HP 5890 Series II GC</b>	<b>HP 6890 GC</b>
Temperaturprogramm	50 °C für 1,5 min halten Aufheizen auf 190 °C Aufheizrate: 20 °C/min 190 °C für 10 min halten	50 °C für 1,5 min halten Aufheizen auf 190 °C Aufheizrate: 20 °C/min 190 °C für 10 min halten
<b>Retentionszeiten [min]</b>		
Benzen	2,0	6,6
1-Okten	3,1	8,0
1-Oktenoxid	5,7	10,2

*b) Korrekturfaktoren*

Die integrierten Peakflächen der Signale des Flammenionisationsdetektors sind abhängig von der Art und der Masse des jeweiligen eluierten Substrats. Zur quantitativen Auswertung müssen daher Korrekturfaktoren ermittelt werden. Dazu wurden drei verschiedene Lösungen der Referenzsubstanzen mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Diese drei Lösungen wurden in den HP 5890 Series II GC und in den Varian Model 3700 GC je dreimal eingespritzt. Die eingewogenen Massen wurden zu der des Cyclohexens ins Verhältnis gesetzt. Gleiches gilt für die Peakflächen der Signale. Der Korrekturfaktor stellt nun den Quotienten des Peakflächenverhältnisses und des Massenverhältnisses des jeweiligen Substrates dar. Die ermittelten Korrekturfaktoren (Mittelwert  $\bar{x}$ ) und deren Standardabweichungen ( $\sigma_{n-1}$ ) sind in Tabelle 3-15 dargestellt.

*Tabelle 3-15: Korrekturfaktoren und deren Standardabweichungen*

	HP 5890 Series II GC		Varian Model 3700 GC	
	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$
Benzen	0,87	0,04	1,0	0,1
Cyclohexen	1,00	0,00	1,0	0,0
TBHP	1,70	0,03	2,7	0,4
Cyclohexenoxid	1,12	0,04	1,4	0,1
2-Cyclohexen-1-on	1,08	0,06	1,5	0,2

Zur Auswertung der Oxidation von 1-Okten wurden die Korrekturfaktoren von vorangegangenen Arbeiten übernommen. Zudem wurden für die im Laufe der Arbeit identifizierten Nebenprodukte mit gleicher Anzahl von Heteroatomen analoge Korrekturfaktoren verwendet. Dies ist möglich, da Korrekturfaktoren von Kohlenwasserstoffen mit gleicher Anzahl von Sauerstoffatomen und ähnlichem Kohlenstoffgrundgerüst bei diesem Detektor etwa gleich groß (im Rahmen der hier erreichten Fehlergrenzen) sind.

Die Auswertung der Daten erfolgte über die Summierung der korrigierten, integrierten Peakflächen (100%-Methode). Umsatz ( $X_{Alken}$ ) bezüglich des Alkens, Ausbeute ( $Y_P$ ) und Selektivität ( $S_P$ ) des Produktes P wurden nach den Gleichungen 3-4 bis 3-6 berechnet.

$$Y_P = \frac{A_P \cdot R_P}{\sum_K A_K \cdot R_K} \cdot 100 \quad (3-4)$$

mit  $A_P$  = integrierte Peakfläche des Produktes P



$R_P$  = Korrekturfaktor des Produktes P

$A_K$  = integrierte Peakfläche der Komponente K (Alken und Produkte)

$R_K$  = Korrekturfaktor der Komponente K (Alken und Produkte)

$$X_{Alken} = (1 - Y_{Alken}) \cdot 100 \quad (3-5)$$

$$S_P = \frac{Y_P}{X_{Alken}} \cdot 100 \quad (3-6)$$

Die berechneten Ergebnisse sind Prozentangaben.

Bei der Auswertung mittels innerem Standard (Benzen) wurden große Schwankungen in der Ausbeute erhalten (möglicherweise Phasentrennung, falscher Standard). Daher wurde auf diese Auswertungsmethode verzichtet.

### 3.3.3 NMR-Analyse

Einige Produkte konnten mittels GC-MS nicht identifiziert werden. Um diese Produkte anzureichern, wurde einem Reaktionsgemisch (nach 300 min Reaktionszeit und Abfiltrieren des Katalysators) 1 ml entnommen und mit 5 ml DMSO- $d_6$  (deutertes Dimethylsulfoxid) in einem 50 ml Dreihalskolben im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden durch den Gasstrom ausgetragen. Stündlich wurden Proben in den HP 5890 Series II GC eingespritzt, und es konnte eine Anreicherung des gesuchten Peaks erreicht werden. Es wurde ein  $^{13}\text{C}$  NMR und ein  $^1\text{H}$  NMR von der Lösung aufgenommen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung

Zur Übersichtlichkeit sind in Tabelle 4-1 die Materialien und deren Charakterisierungen zusammengefaßt.

Tabelle 4-1: Überblick der Charakterisierungen

	XRD	FTIR	UV/Vis	XANES
H-Magadiit		x		
PIL-Magadiit (interkaliert) (I)		x		
PIL-Magadiit (kalziniert) (I)	x	x		
Ti-PIL-Magadiit (I)		x	x	x
PIL-Magadiit (interkaliert) (II)		x		
PIL-Magadiit (kalziniert) (II)		x		
Ti-PIL-Magadiit (II)		x	x	
Ti-H-Magadiit			x	x
Ti-Na-Magadiit			x	
Ti-Kenyait			x	x
Ti-Kaolinit (I)			x	x
Ti-Kaolinit (II)			x	x
Ti-Kaolinit (III)			x	x
Ölschiefer			x	x
Ti-Ölschiefer (I)			x	x
Ti-Ölschiefer (II)			x	
Ti-SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> )			x	x
Ti-MCM-41 (Mühlheim)			x	x
MCM-41 (Oldenburg)		x		
Ti-MCM-41 (Oldenburg)		x	x	x
Si-Ti-MCM-41 (Oldenburg)		x	x	x
TS-1			x	x
Ti-HMS			x	x
HTiNbO <sub>5</sub>			x	x
Ti-SiO <sub>2</sub> (Petersburg)			x	x
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>			x	

#### 4.1.1 XRD

Der PIL-Magadiit zeigt im Diffraktogramm in dem erwarteten Bereich (zwischen 1 und 10 Grad 2 $\theta$ ) keine Reflexe. In diesem Bereich treten auch die typischen Reflexe des H-Magadiits nicht auf. Daraus läßt sich schließen, daß es

nicht zu der gewünschten Schichtaufweitung gekommen ist, sondern im Gegenteil die Struktur des Magadiits zerstört wurde.

#### 4.1.2 FTIR

##### a) Magadiite

In Abb. 4-1 und Abb. 4-2 sind ausgehend vom H-Magadiit (A) die FTIR-Spektren vom interkalierten (B), kalzinierten (C) und mit Titan modifizierten PIL-Magadiit (D) der Chargen I und II zur Übersichtlichkeit gestaffelt dargestellt. Die Chargen unterscheiden sich in ihrer Herstellung, wobei Charge II länger mit Octylamin gerührt und die Kalzinierung bei geringerer Temperatur durchgeführt wurde (vgl. 3.1.1).

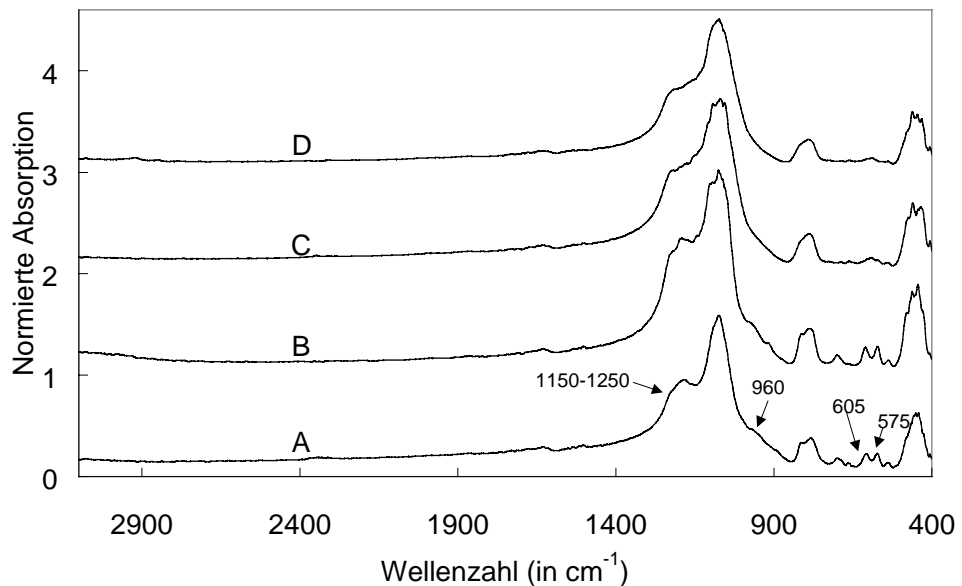


Abb. 4-1: FTIR-Spektren von H-Magadiit (A), PIL-Magadiit (interkaliert) (B), PIL-Magadiit (kalziniert) (C), Ti-PIL-Magadiit (D) [B bis D: Charge I]

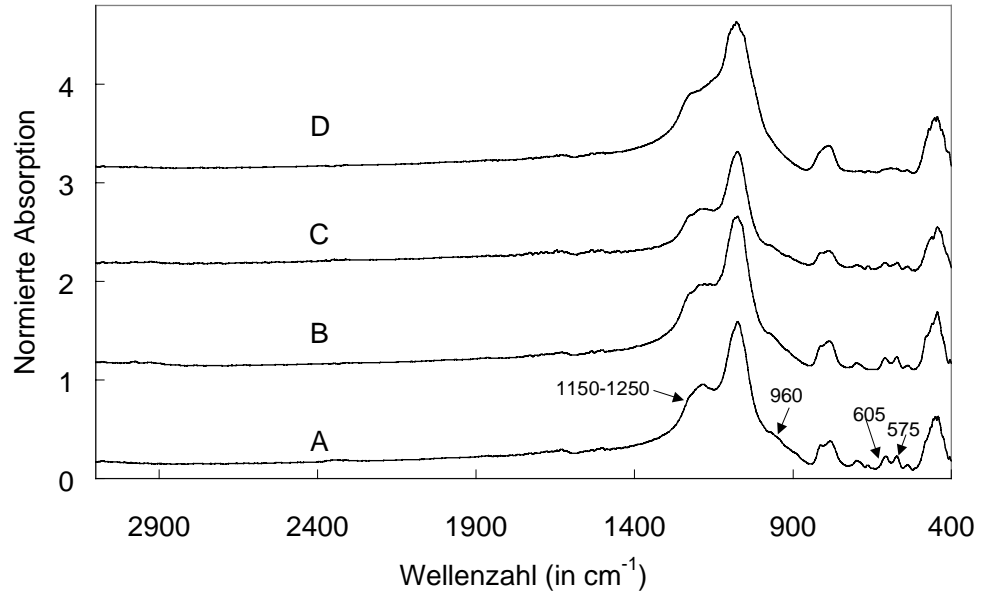


Abb. 4-2: FTIR-Spektren von H-Magadiit (A), PIL-Magadiit (interkaliert) (B), PIL-Magadiit (kalziniert) (C), Ti-PIL-Magadiit (D) [B bis D: Charge II]

Diese Spektren unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Absorptionsbande zwischen 420 und 490  $\text{cm}^{-1}$  zeigen die Deformationsschwingungen innerhalb der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Darauf folgen zwei kleine Banden bei 575 und 605  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Valenzschwingungen von verknüpften Tetraedern in Sechs- und Fünfringeinheiten zugeordnet werden [49]. Diese Banden sind in den Spektren A und B (Abb. 4-1 und 4-2) deutlich zu erkennen. In den Spektren für das PIL-Magadiit (kalziniert) der Charge II sind diese Banden vorhanden, wohingegen sie bei der Charge I nicht mehr beobachtet werden können. Nach der Titan-Modifizierung treten diese Banden in beiden Chargen nicht mehr auf. Die Absorptionsbande zwischen 685 und 700  $\text{cm}^{-1}$  zeigt die Valenzschwingung innerhalb der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Auch die Intensität dieser Bande nimmt in beiden Chargen von A nach D hin ab. Die Banden zwischen 770 und 820  $\text{cm}^{-1}$  werden den Valenzschwingungen der miteinander verknüpften Tetraedereinheiten zugeordnet [49].

In den Spektren des H-Magadiits und des PIL-Magadiits (interkaliert) ist eine Schulter im Bereich 960  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Diese Absorption wird von den Valenzschwingungen der Si-OH-Gruppen verursacht. Zudem tritt sie beim PIL-Magadiit (kalziniert) der Charge II auf. Das Verschieben dieser Schulter von 960  $\text{cm}^{-1}$  im H-Magadiit nach 980  $\text{cm}^{-1}$  im interkalierten bzw. kalzinierten PIL-Magadiit zeigt die Bildung von Si-O-Si-Bindungen aus den Silanolgruppen [13,50]. Die intensive Bande zwischen 1020 und 1140  $\text{cm}^{-1}$  weist auf die

Si-O-Si Valenzschwingung von verbundenen  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern hin [50]. Bei den Wellenzahlen 1150 bis  $1250 \text{ cm}^{-1}$  sind die Vier-, Fünf- und Sechsringeinheiten dieser Tetraeder zu sehen [13]. Diese Bande unterliegt einer stärkeren Deformation von Spektrum A nach D. Es bildet sich eine Schulter, die zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.

Diese Deformation und die Abnahme der Bandenintensität im Bereich von  $575$  und  $700 \text{ cm}^{-1}$ , vom H-Magadiit zum Ti-PIL-Magadiit hin, bestätigen das Ergebnis der XRD-Untersuchungen, daß die Struktur des Magadiits durch den Kalzinierungs- und Modifizierungsprozeß zerstört wurde. Gerade die Art der Verknüpfung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist spezifisch für die Schichtstruktur und somit auch die Schwingungen in diesen Bereichen. Ebenso ist das Verschieben der Si-OH-Bande zum Si-O-Si-Bereich und die Intensitätsabnahme dieser Bande in Spektrum D und C (Charge I) ein Zeichen für eine Veränderung in der Art der Vernetzung der Tetraeder. Diese Veränderungen treten bei der Charge II im kalzinierten PIL-Magadiit nicht auf. Dies liegt daran, daß der Prozeß bei geringeren Temperaturen durchgeführt wurde. Die hohe Temperatur während der Kalzinierung bei der Charge I und während der Titan-Modifizierung bei beiden Chargen verursacht ein Kondensieren der Silanolgruppen.

Weiterhin sind im Spektrum B der beiden Chargen keine Banden im Bereich von  $2900 \text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenz),  $1470 \text{ cm}^{-1}$  (CH-Deformation) und  $1540 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ -Deformation) zu sehen, woraus deutlich wird, daß die Interkalierung des Schichtsilikates mit Octylamin nicht stattgefunden hat. Auch das längere Altern und Röhren der Charge II hat nicht zum gewünschten Effekt geführt.

#### *b) Si-Ti-MCM-41*

Zum Vergleich sind die Spektren von MCM-41 (A), Ti-MCM-41 (B) und Si-Ti-MCM-41 (C) gestaffelt abgebildet (Abb. 4-3).

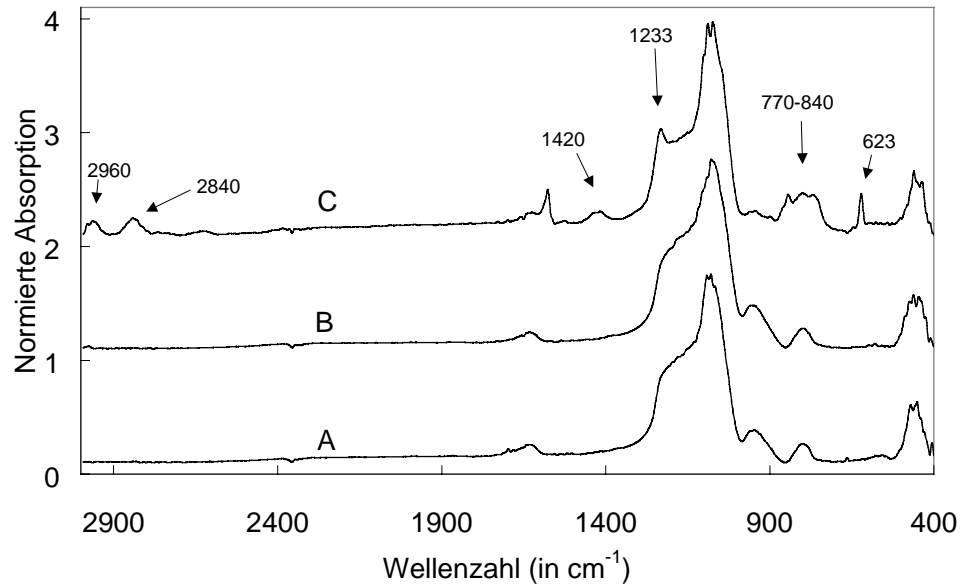


Abb. 4-3: FTIR-Spektren von MCM-41 (A), Ti-MCM-41 (B) und Si-Ti-MCM-41 (C)

Wie oben schon beschrieben, gehören die Banden bei den Wellenzahlen von 420 bis 490  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  und 1020 bis 1250  $\text{cm}^{-1}$  zu den Valenz- und Deformationsschwingungen der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Das Spektrum des MCM-41 zeigt keinen Unterschied zu dem des Ti-MCM-41. Ti-O-Bindungen sind im FTIR schwer zu identifizieren, zumal sie von Si-OH-Bindungen überlagert werden. Dagegen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zum Spektrum des silanierten Ti-MCM-41. Die Bande bei 623  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einer Si-C Valenzschwingung. Des weiteren ist eine breite Bande im Bereich von 770 bis 840  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen, welche den  $\equiv\text{Si-CH}_3$ -,  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - und  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Deformationsschwingungen zugeordnet wird [50]. Sie überlagern die Valenzschwingung der verknüpften  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Zudem kann eine Intensitätsabnahme der Si-OH-Bande beobachtet werden. Bestätigt wird die Anwesenheit von Si- $\text{CH}_3$ -Gruppen durch die Banden bei 1233  $\text{cm}^{-1}$  und 1420  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Si- $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden, sowie weitere Banden bei 2840  $\text{cm}^{-1}$  und 2960  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingungen in Si-CH-Verbindungen). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Silanierung erfolgreich ausgeführt und die Anzahl der Silanolgruppen verringert wurde.

### 4.1.3 UV/Vis

Zur Bestimmung der Koordinationsphäre des verankerten Titans wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. In Anlehnung an Klaas *et al.* [51] können monofunktionale und bifunktionale Verknüpfungen des Titans identifiziert werden. In Tabelle 4-2 sind die Koordinationsphären und deren Wellenzahlen aufgeführt.

Tabelle 4-2: Koordinationsphären des Titans und deren Wellenzahlen

Koordination	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Oktaedrisch	<30000
Monofunktional (leicht verzerrt oktaedrisch)	36000
Bi- oder Multifunktional (stark verzerrt oktaedrisch)	45000
Tetraedrisch	49000

Mit steigender Wellenzahl nimmt die Koordination am Metall ab. In den Abb. 4-4 bis Abb. 4-6 sind UV/Vis-Spektren von ausgewählten Katalysatoren dargestellt. Die einzelnen Banden in den Spektren überlagern sich zum Teil, so daß eine breite Bande resultiert.

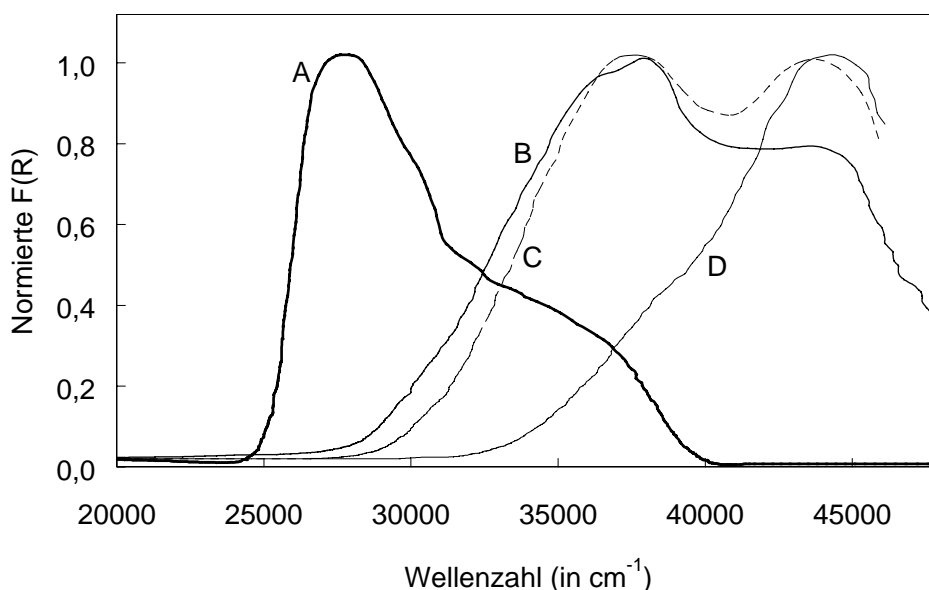


Abb. 4-4: UV/Vis-Spektren von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (A), Ti-MCM-41 (Mühlheim) (B), Ti-HMS (C) und TS-1 (D)

Zum Vergleich wurde eine  $\text{SiO}_2$  (*fumed*)-Probe mit  $\text{TiO}_2$  modifiziert (Abb. 4-4 (A)). Die Absorption des Titandioxids in dieser Probe liegt bei  $28000 \text{ cm}^{-1}$  und damit im erwarteten Bereich [27,51]. Der Ti-MCM-41 (Mühlheim) (Abb. 4-4 (B)) zeigt eine Absorptionsbande bei  $37800 \text{ cm}^{-1}$  und eine kleinere bei  $44300 \text{ cm}^{-1}$ , so daß hier mehr monofunktionale Titanspezies vorliegen sollten

als bifunktionale. Der Ti-HMS zeigt zwei gleich intensive Banden in diesem Wellenzahlbereich (Abb. 4-4 (C)). Für die Interpretation müssen in diesem Fall die Herstellungsbedingungen berücksichtigt werden. Titan wurde während der Synthese zugegeben, also nicht postsynthetisch verankert wie beim Ti-MCM-41. Zum einen liegen hier oligomere Ti-O-Ti-Spezies (Absorptionsbande bei  $37400\text{ cm}^{-1}$ ) vor [27,28], zum anderen ist das Metall tetraedrisch in die Wände eingebaut. In Luft koordinieren zudem noch zwei Wassermoleküle an das Zentrum, woraus eine stark verzerrt oktaedrische Koordination am Titan resultiert (Absorptionsbande bei  $44300\text{ cm}^{-1}$ ). Analoges gilt für den TS-1 (Abb. 4-4 (D)), dessen Titaneinbau ebenfalls in der Synthese erfolgte. Die Absorptionsbande bei  $44300\text{ cm}^{-1}$  deutet auf einen vorwiegend tetraedrischen Einbau des Titans in die Zeolithstruktur hin (einschließlich zweier Wassermoleküle im hydratisierten Zustand).

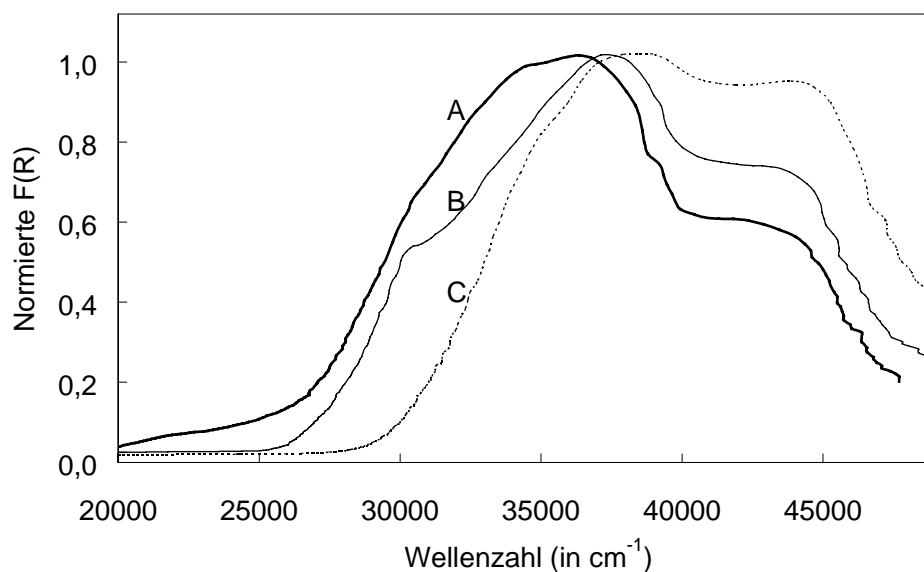


Abb. 4-5: Abb. 4-4: UV/Vis-Spektren von Ti-PIL-Magadiit (Charge I) (A), Ti-SiO<sub>2</sub> (fumed) (B) und Ti-H-Magadiit (C)

Das UV/Vis-Spektrum des Ti-H-Magadiits zeigt gleich intensive Banden bei  $37800$  und bei  $44500\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4-5 (C)), so daß hier mono- und bifunktional verbrückte Titanspezies vorliegen sollten. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem des Ti-PIL-Magadiits (Charge I) (Abb. 4-5 (A)) zeigt eine Veränderung des Verhältnisses der Bandenintensitäten. Entsprechend sind die einfachen Verknüpfungen hier viel stärker ausgeprägt als beim Ti-H-Magadiit. Beim H-Magadiit und den verwendeten Schichtsilikaten sind die Schichtabstände zu gering (Basisabstand  $1,36\text{ nm}$  und Schichtzwischenraum  $0,26\text{ nm}$ ) [3], so daß



das Tetraisopropylorthotitanat nicht in den Schichtzwischenraum dringen und dort verankern kann. Daher sollten die Verknüpfungen bevorzugt an der äußeren Oberfläche des Silikates vorliegen. Im PIL-Magadiit ist nicht mehr die ursprüngliche Schichtsilikatstruktur vorhanden (siehe Ergebnisse XRD und FTIR). Das UV/Vis-Spektrum des Ti-PIL-Magadiits ähnelt dem des  $\text{Ti-SiO}_2$  (*fumed*). Titan ist vorwiegend in monofunktionaler Art verankert. Außerdem deutet die Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Wellenzahlen auf das Vorliegen von Titandioxidspezies in beiden Proben hin.

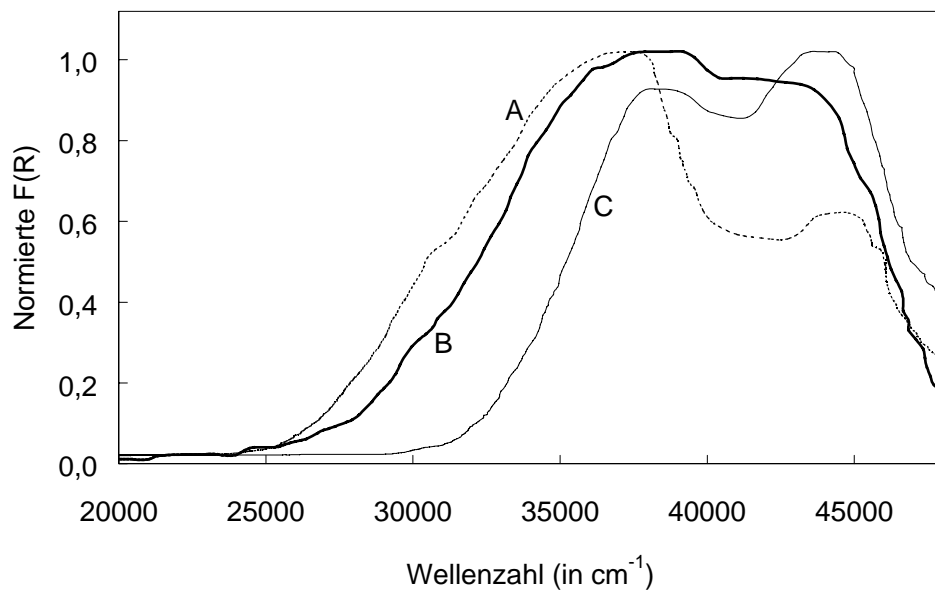


Abb. 4-6: UV/Vis-Spektren von Si-Ti-MCM-41 (Oldenburg) (A), Ti-Ölschiefer (B) und Ti-MCM-41 (Oldenburg) (C)

Der Ti-Ölschiefer (Abb. 4-6 (B)) hat ein breites Absorptionsspektrum mit zwei annähernd gleich großen Banden im Bereich von 37800 und 43200  $\text{cm}^{-1}$ , so daß Titan mono- und bifunktional an den Ölschiefer verknüpft sein sollte. Allerdings zeigt der nicht modifizierte Ölschiefer in diesem Bereich schon eine geringe Eigenabsorption. Auf eine graphisch Darstellung dieses Spektrums wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. In Abb. 4-6 sind die Spektren des Ti-MCM-41 (Oldenburg) (C) und die des silanierten (A) dargestellt. Im Ti-MCM-41 (Oldenburg) sind mehr zweifach vernetzte Titanspezies vorhanden als einfach vernetzte, da die Absorptionsbande bei 44000  $\text{cm}^{-1}$  intensiver ist als die bei 37800  $\text{cm}^{-1}$ . Nach der Silanierung verhält es sich umgekehrt. Eine Erklärung hierfür könnte das Aufbrechen zuvor geknüpfter Ti-O-Si-Bindungen sein, da beim Silanieren ein Überschuß von Trimethylchlorsilan zugegeben wurde und eine Bildung von Siloxanbindungen nicht ausgeschlos-

sen werden kann. Das Titan liegt im silanierten Ti-MCM-41 daher zu einem größeren Anteil in einarmigen Verknüpfungen vor.

Die Absorptionsbanden und deren relativen Intensitäten (Bande bei 37000/37800  $\text{cm}^{-1}$  als eins definiert) weiterer charakterisierter Katalysatoren sind in Tabelle 4-3 aufgelistet. Auf eine graphische Darstellung der Spektren wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Charakteristika der Spektren sind analog zum Magadiit.

Tabelle 4-3: Absorptionsbanden im UV/Vis und die Koordination des Titan-zentrums

Katalysator	Absorptionsbande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Relative Intensität	Koordination
Ti-Na-Magadiit	37800	1,0	monofunktional
	45000	1,0	bifunktional
Ti-PIL-Magadiit (II)	37000	1,0	monofunktional
	43500	0,6	bifunktional
Ti-Kenyait	37800	1,0	monofunktional
	45000	1,0	bifunktional
Ti-Kaolinit (I)	37800	1,0	monofunktional
	44000	0,9	bifunktional
Ti-Kaolinit (II)	37800	1,0	monofunktional
	44000	0,9	bifunktional
Ti-Kaolinit (III)	37800	1,0	monofunktional
	44000	0,9	bifunktional
HTiNbO <sub>5</sub>	32000	0,9	oktaedrisch
	35000	1,0	verzerrt oktaedrisch
	43500	0,7	stark verzerrt oktaedrisch
Ti-SiO <sub>2</sub> (Petersburg)	32000	0,6	oktaedrisch
	37500	1,0	verzerrt oktaedrisch
	43000	0,9	stark verzerrt oktaedrisch

Die in der Tabelle 4-3 am Schluß aufgeführten Katalysatoren unterscheiden sich in ihrer Herstellung von den hier präparierten Katalysatoren. HTiNbO<sub>5</sub> wurde durch Glühen einer Oxidmischung (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und anschließender Behandlung mit Salzsäure hergestellt. Die Behandlung von Silikagel mit TiCl<sub>4</sub> nach dem CVD-Verfahren (*chemical vapor deposition*) und anschließend mit H<sub>2</sub>O-Dampf führte zum Katalysator Ti-SiO<sub>2</sub> (Petersburg). Die gefundenen Banden können zum einen dem Titan zugeordnet werden, welches stark verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen umgeben ist, zum anderen sind auch oligomere Ti-O-Ti-Einheiten denkbar.

Beim Ti-SiO<sub>2</sub> (Petersburg) könnten auch verankerte Ti-Spezies vorliegen. Beiden gemeinsam ist die Verschiebung der Absorptionskante zu niederen Wellenzahlen, so daß Titandioxidspezies vorhanden sind.

#### 4.1.4 XANES

XANES-Spektren geben Auskunft über die Koordination des Titans. Zwei Spektren sind in Abb. 4-7 dargestellt. Drei kleine Vorkantenpeaks werden im Spektrum des Titandioxids (Abb. 4-7 (B)) beobachtet, welche charakteristisch für die oktaedrische Koordination am Metallzentrum sind. Mit abnehmender Koordinationszahl (über eine verzerrt oktaedrische, pentagonale zur tetraedrischen Umgebung des Zentrums) bildet sich ein intensiver Vorkantenpeak heraus. Als Beispiel für eine tetraedrische Umgebung wurde hier der TS-1 bei 250 °C gewählt (Abb. 4-7 (A)).

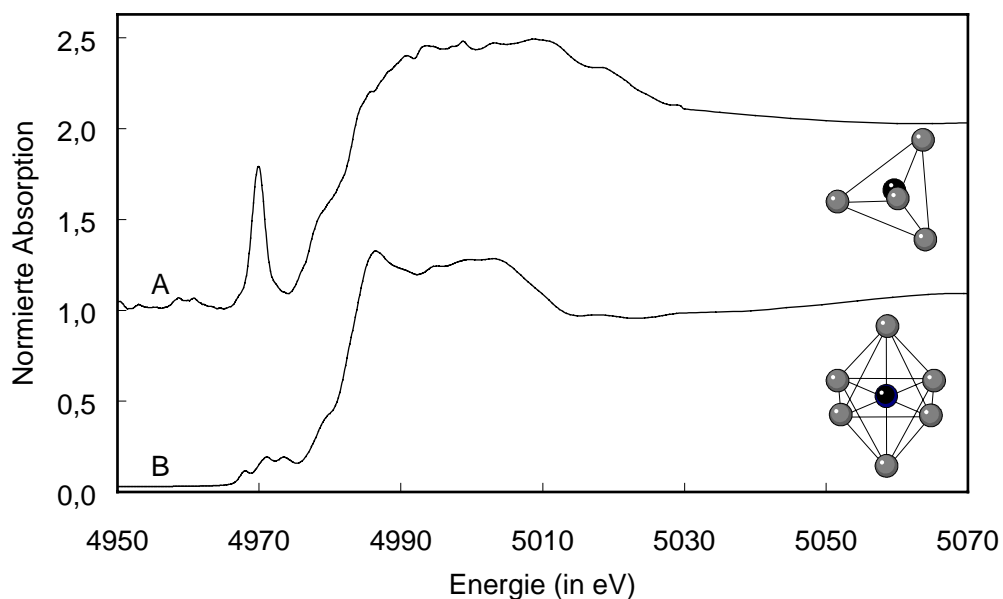


Abb. 4-7: XANES-Spektrum von TS-1 bei 250 °C (A) und Titandioxid bei Raumtemperatur (B)

In oktaedrischer Koordination des Titans (Anatas) liegt eine Vorkantenpeak-Intensität von 0,18 vor. Im Vergleich dazu liegt der Wert für die ideale tetraedrische Koordination bei 0,84 im Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [52]. Neben den frischen Katalysatoren wurden auch die nach der Testreaktion mit Cyclohexen abfiltrierten Katalysatoren (gekennzeichnet durch die nachgestellte Angabe des Oxidationsmittels) gemessen. Die erhaltenen Vorkantenpeak-Intensitäten sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

Tabelle 4-4: Vorkantenpeak-Intensitäten der Katalysatoren bei Raumtemperatur

<b>Katalysator</b>	<b>Vorkantenpeak-Intensität</b>
Ti-H-Magadiit	0,25
Ti-H-Magadiit TBHP	0,23
Ti-Na-Magadiit TBHP	0,22
Ti-Na-Magadiit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,24
Ti-PIL-Magadiit (I)	0,25
Ti-PIL-Magadiit (I) TBHP	0,24
Ti-Kenyait	0,26
Ti-Kenyait TBHP	0,24
Ti-Kaolinit (I)	0,26
Ti-Kaolinit (I) TBHP	0,22
Ti-Kaolinit (II)	0,28
Ti-Kaolinit (II) TBHP	0,23
Ti-Kaolinit (III)	0,24
Ti-Kaolinit (III) TBHP	0,23
Ti-Kaolinit (III) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,21
Ölschiefer	-
Ti-Ölschiefer (I)	-
HTiNbO <sub>5</sub>	-
Ti-SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> ), verankert	0,24
Ti-SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> ), nicht verankert	0,22
Ti-MCM-41 (Mühlheim) <sup>1</sup>	0,31
Ti-MCM-41 (Oldenburg)	0,27
Si-Ti-MCM-41 (Oldenburg)	0,21
TS-1	0,52
Ti-HMS	0,31
Ti-HMS TBHP	0,24
Ti-SiO <sub>2</sub> (Petersburg)	0,26

Die Auswertung der Daten des nicht modifizierten und des mit Titan modifizierten Ölschiefers war nicht möglich, da die Matrix einen großen Anteil des Strahls absorbierte und dadurch das Rauschen zu groß wurde. Analoges gilt für die Auswertung des Schichtmaterials HTiNbO<sub>5</sub>.

Die Vorkantenpeak-Intensitäten der mit Titan modifizierten Schichtsilikate bewegen sich unterhalb des Wertes von 0,28. Demnach liegt das Titan vornehmlich in leicht verzerrter oktaedrischer Koordination vor. Dies kann

<sup>1</sup> Diese Charge des Ti-MCM-41 wurde von Kristiane Schüler (Universität Oldenburg) zur Verfügung gestellt.

darauf zurückgeführt werden, daß die Abstände zwischen den Schichten zu schmal für die Einlagerung des Titankomplexes sind und dieser nur an der äußeren Oberfläche verankert. Zudem verringert sich die Höhe des Vorkantenpeaks für die Katalysatoren nach der Reaktion, da am katalytischen Zentrum Substratmoleküle adsorbieren und dadurch die Koordination erhöhen.

Bei dem Ti-SiO<sub>2</sub> (*fumed*) - nicht verankert - ist der niedrige Wert für den Vorkantenpeak verständlich, da das Titan noch nicht oder nur zum Teil am Träger verankert ist. Beim verankerten Ti-SiO<sub>2</sub> (*fumed*) ist der Vorkantenpeak dementsprechend höher. Allerdings liegen auch Titandioxidspezies vor (siehe Ergebnisse UV/Vis), was sich in einem relativ niedrigen im Vergleich zum ideal tetraedrischen Wert für den Vorkantenpeak niederschlägt.

Der Ti-SiO<sub>2</sub> (Petersburg) wurde nach der Titan-Modifizierung noch mit Wasserdampf behandelt. Bei diesem Prozeß könnten sich verankerte Titanspezies abgelöst und zu oligomeren bis hin zu oxidischen Spezies reagiert haben, was einen relativ niedrigen Vorkantenpeak zur Folge hat. Der Ti-MCM-41 (Mühlheim) und der Ti-HMS zeigen die gleiche Vorkantenpeak-Intensität, obwohl Titan unterschiedlich (postsynthetisch bzw. bei hydrothormaler Synthese) eingebracht wurde. Der Wert von 0,31 läßt auf eine verzerrt oktaedrische Koordination schließen, wobei anhand der Synthesewege von einer bifunktionalen Verankerung beim Ti-MCM-41 (Mühlheim) sowie einem tetraedrischen Einbau des Titans in den Ti-HMS mit der Koordination von zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen im hydratisierten Zustand auszugehen ist. Außerdem sollten in Übereinstimmung mit den UV/Vis-Spektren noch einfach verankerte Titanspezies im Ti-MCM-41 sowie oligomere Ti-O-Ti-Spezies im Ti-HMS vorliegen und somit den Vorkantenpeak im Vergleich zum ideal tetraedrisch koordinierten Titan erniedrigen.

Der im Vergleich zum Ti-MCM-41 (Mühlheim) niedrige Vorkantenpeak beim Ti-MCM-41 (Oldenburg) ist schwer zu interpretieren. Möglicherweise adsorbiert der letztere Träger mehr Wassermoleküle, was zu einer höheren Koordinationszahl am Titan führt. Das Absinken der Vorkantenpeak-Intensität nach dem Silanieren steht im Einklang mit den Ergebnissen der UV/Vis-Untersuchungen. Wie oben bereits beschrieben, wird hier offensichtlich die Bildung von Si-O-Si-Bindungen denen der Ti-O-Si-Bindungen bevorzugt. Zudem können Wechselwirkungen zwischen den Trimethylsiloxangruppen und

dem verankerten Titan eine mögliche Begründung für die hohe Koordination am Metall sein.

Beim TS-1 liegt ein sehr intensiver Vorkantenpeak vor. Hier sollte das Titan tetraedrisch eingebaut sein. Dennoch liegt der gemessene Wert von 0,52 unterhalb des ideal tetraedrisch koordinierten Titans, da der TS-1 an Luft Wassermoleküle adsorbieren kann. Zur genaueren Untersuchung der Wasseradsorption und -desorption wurde ein *in situ* Experiment durchgeführt. Mit Erhöhung der Temperatur (Zunahme der Dehydratisierung) kann auch eine Erhöhung des Vorkantenpeaks von 0,52 auf 0,78 beobachtet werden (Abb. 4-8 (a)). Die Abhängigkeit der Vorkantenpeak-Intensität von der Temperatur und somit von der Wasserdesorption ist in Abb. 4-8 (b) dargestellt. Es ist deutlich eine Tendenz zu intensiveren Vorkantenpeaks zu erkennen.

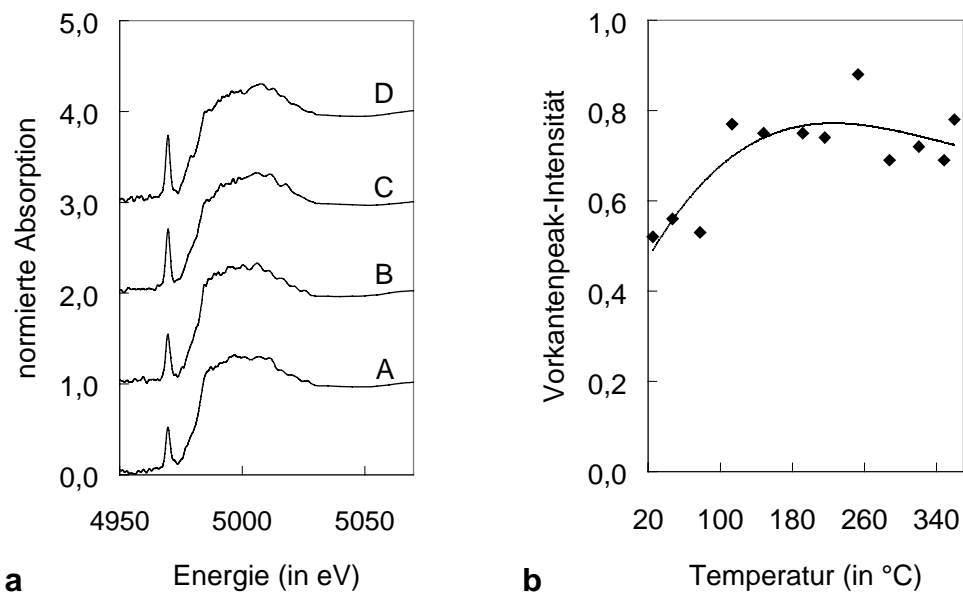


Abb. 4-8: XANES-Spektren des TS-1 (a) bei 25 °C (A), 47 °C (B), 216 °C (C), 360 °C (D) und Vorkantenpeak-Intensitäten des TS-1 während der Dehydratisierung (b)

Ebenso sollte durch ein *in situ* Experiment die Verankerung des Titankomplexes an hydratisiertem (über  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) Siliziumdioxid (*fumed*) beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-9 dargestellt.

Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Intensität des Vorkantenpeaks. Es findet eine Titanverankerung statt. Die Höhe des Vorkantenpeaks pendelt sich nach der Verankerung bei einem nahezu konstanten Wert um 0,5 ein (Abb. 4-9 (b)). Dieser dennoch geringe Wert deutet auf die Anwesenheit von Titandioxidspezies hin.

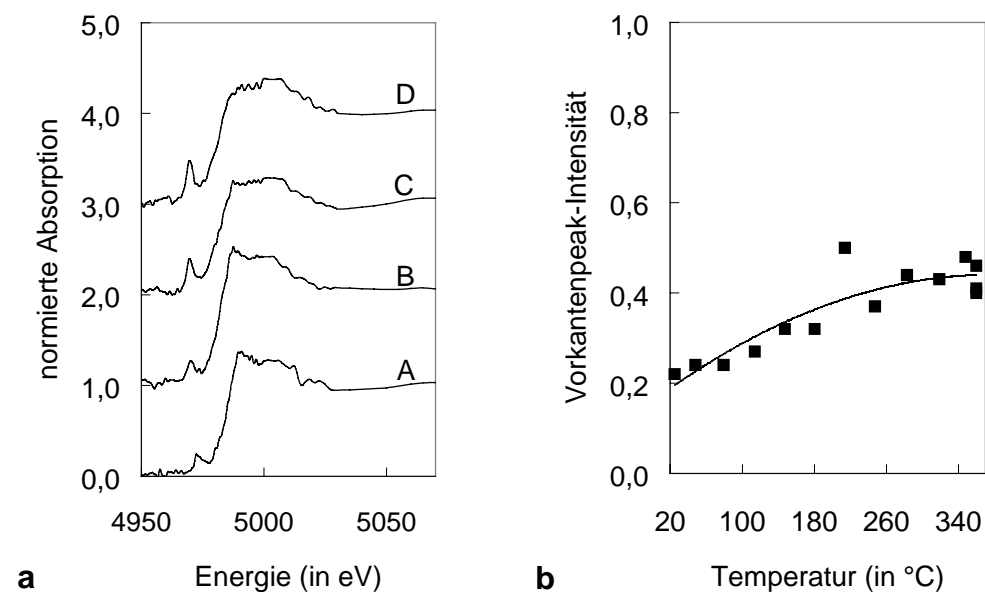


Abb. 4-9: XANES-Spektren des  $\text{Ti-SiO}_2$  (a) bei 25 °C (A), 48 °C (B), 248 °C (C), 360 °C (D) und Vorkantenpeak-Intensitäten des  $\text{Ti-SiO}_2$  während der Verankerung (b)

#### 4.1.5 REM und Elementaranalyse

Untersuchungen zum Ölschiefer wurden von Garaibeh S. (Universität Jordanien) durchgeführt. In Abb. 4-10 ist eine REM-Aufnahme von thermisch behandeltem, jordanischem Ölschiefer dargestellt, wodurch ein Eindruck seiner Porösität gewonnen werden kann. Er gehört zu einem Material, bei dem eine große Porenverteilung (von 15-45 nm Durchmesser) mit großen Wanddicken vorhanden ist.

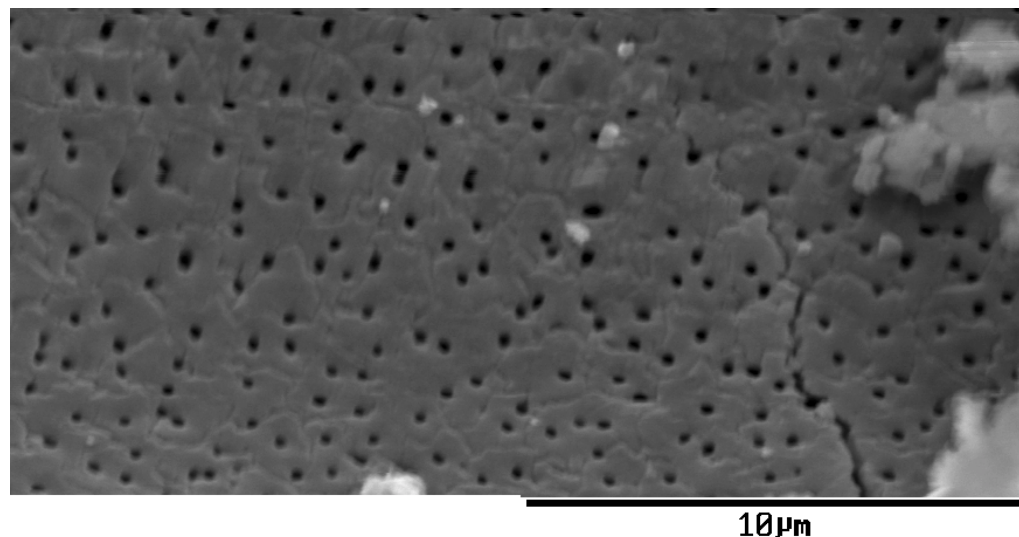


Abb. 4-10: REM von thermisch behandeltem Ölschiefer

Zusätzlich wurde ein unbehandelter Ölschiefer zur Analyse seiner Zusammensetzung mit einem XRF-Spektrometer (*X-ray-fluorescence*) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 aufgelistet.

Tabelle 4-5: Elementaranalyse eines unbehandelten Ölschiefers (ausgeführt von Garaibeh S., Universität Jordanien)

Element	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	W	Cr	Mn	Fe
(Gew.-%)	0,57	1,58	0,12	0,83	78*	0,12	8,71	297*	53*	171*	12*	0,3
Element	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Y	Mo	Ta	Pb	Cd	Ba	
(Gew.-%)	66*	73*	145*	10*	290*	15*	21*	21*	19*	3*	12*	

\* = ppm

Die Anwesenheit der Metalle erklärt die gefundene Eigenabsorption des Ölschiefers in der UV/Vis-Spektroskopie und das Rauschen sowie die Schwächung der Intensität des Synchrotronstrahles in der XANES-Spektroskopie.

## 4.2 Testreaktion

### 4.2.1 Produktspektrum

Die in dieser Arbeit identifizierten Produkte bei der Umsetzung von Cyclohexen (1) mit TBHP und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind in Abb. 4-11 und 4-12 gezeigt.



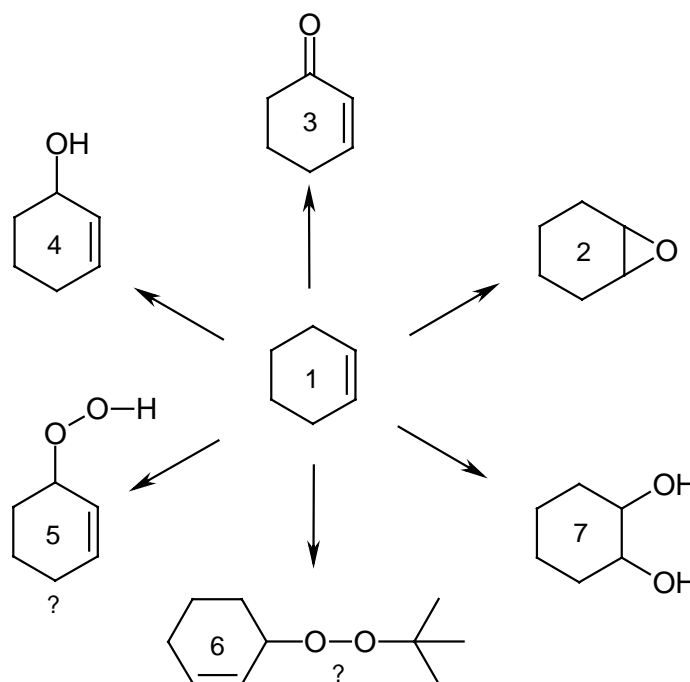


Abb. 4-11: Produkte bei der Epoxidierung Cyclohexen mit TBHP bzw.  $H_2O_2$ : Cyclohexen (1), Cyclohexenoxid (2), 1-Cyclohexen-2-on (3), 1-Cyclohexen-2-ol (4), 1-Cyclohexen-2-hydroperoxid (5), *tert*-Butylcyclohex-2-enylperoxid (6), 1,2-Cyclohexandiol (7)

Das erwünschte Produkt ist das Cyclohexenoxid (Abb. 4-11 (2)). Daraus kann durch säurekatalysierte Ringöffnung das 1,2-Cyclohexandiol (7) entstehen. Die Verbindungen (3) bis (6) sind radikalinduzierte Nebenprodukte (vgl. Abb. 2-1) Die Produkte, die mit einem Fragezeichen gekennzeichnet sind, konnten in dieser Arbeit nicht eindeutig identifiziert werden. Zur Identifizierung wurde ein Anreicherungsversuch durchgeführt (vgl. 3.3.3). Die Auswertung der NMR-Analyse gestaltet sich aber schwierig, da in der Lösung neben dem angereicherten Produkt auch andere Substanzen vorhanden waren. Beide Nebenprodukte ((5) und (6)) zeigten in der GC-MS-Analytik ein Hauptfragment-Ion im Massenspektrum mit  $m/z = 81$  (Abb. 7-5 im Anhang), welches einem Cyclohexenylrest zugeordnet werden kann. In der Literatur werden (5) und (6) ebenfalls als Nebenprodukte gefunden [1]. Oldroyd *et al.* [43] identifizierten bei der Oxidation von Cyclohexen mit TBHP als radikalinduziertes Nebenprodukt das *tert*-Butylcyclohex-2-enylperoxid. Dessen chemische Verschiebungen im  $^1H$  NMR ( $CCl_4$ ,  $Me_4Si$ ) sind nach [53]:

$\delta = 5,74$  (m, 2H, =CH), 4,25 (m, 1H, CHOR), 2,1-1,4 (m, 6H), 1,2 (s, 9H).

Im aufgenommenen  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) (Abb. 7-6) konnten folgende Verschiebungen identifiziert werden:

$\delta = 5,9$  (m, 2H, =CH), 4,3 (m, 1H, CHOOR), 2,3-1,5 (m, 6H), 1,2 (s, 9H).

Allerdings befinden sich Signale von weiteren Verbindungen wie z. B. des Acetonitrils in den genannten Bereichen. Eine eindeutige Identifizierung gelang durch dieses Experiment leider nicht. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (Abb. 7-7 im Anhang) war nicht aussagekräftig, da hier ebenfalls noch vorhandene Verbindungen die Auswertung erschwerten. Zudem wurden keine  $^{13}\text{C}$  NMR Literaturdaten über diese Verbindung gefunden.

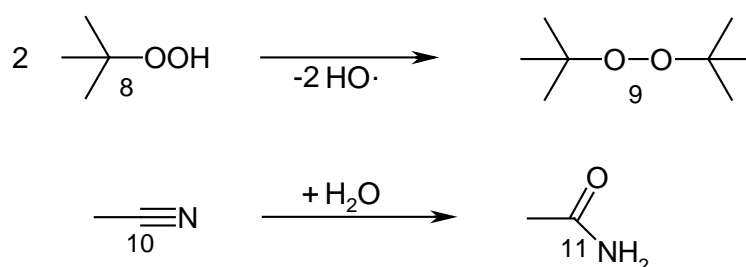


Abb. 4-12: Produkte bei der Reaktion mit TBHP bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  identifiziert mit GC-MS-Analytik: TBHP (8), Di-*tert*-butylperoxid (9), Acetonitril (10), Acetamid (11)

Die Identifizierung zweier Nebenprodukte (9) und (11) gelang durch GC-MS-Analytik mit einem HP 6890 GC mit Quadrupol Massenspektrometer. Es handelt sich hierbei um Acetamid (Abb. 4-17 (11)), ein Hydrolyseprodukt des Acetonitrils, und Di-*tert*-butylperoxid (Abb. 4-17 (9)), ein radikalinduziertes Produkt aus dem Oxidationsmittel. Die Massenspektren stimmen mit denen aus der internen Datenbank überein und sind im Anhang in Abb. 7-1 bis 7-4 dargestellt.

Acetamid:  $m/z = 59$  ( $\text{M}^+$ ), 44 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3^+$ ), 43 ( $\text{M}^+ - \text{NH}_2^+$ ), 42 ( $\text{M}^+ - \text{NH}_3^+$ ), 28 ( $\text{CO}^+$ ), 15 ( $\text{CH}_3^+$ ).

Di-*tert*-butylperoxid:  $m/z = 146$  ( $\text{M}^+$ ), 73 ( $\text{M}^+ - (\text{H}_3\text{C})_3\text{CO}^+$ ), 57 ( $\text{M}^+ - (\text{H}_3\text{C})_3\text{COO}^+$ ), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 29 ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ).

Die Ausbeuten der jeweiligen Produkte bei den Reaktionen mit den einzelnen Katalysatoren sind in Tabelle 4-6 und 4-7 aufgelistet. Da das 1,2-Cyclohexandiol (7) nur in sehr geringen Mengen und in wenigen Reaktionen anfiel, wird es mit *Rest* (nicht identifizierbare Produkte) zusammengefaßt.

Tabelle 4-6: Ausbeuten der Produkte bei der Oxidation von Cyclohexen mit TBHP nach 300 min

Katalysator	Ausbeute [%]						
	2	3	4	5	6	9	Rest
Ti-H-Magadiit	0,8	0,1	0,1	0,4	1,2	-	0,8
Ti-Na-Magadiit	0,1	0,2	0,1	1,2	0,3	0,4	0,5
Ti-PIL-Magadiit (I)	4,9	0,3	0,4	1,8	0,3	0,5	0,3
Ti-PIL-Magadiit (II)	1,5	2,7	1,0	0,3	3,3	-	1,4
Ti-Kenyait	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,4	0,7
Ti-Kaolinit (I)	0,5	0,1	0,1	-	1,7	0,4	1,1
Ti-Kaolinit (II)	0,5	0,1	0,1	1,4	0,4	0,4	0,6
Ti-Kaolinit (III)	0,3	0,1	0,1	1,4	0,3	0,4	0,4
Ölschiefer	0,3	1,5	0,6	0,5	28,6	0,4	1,2
Ti-Ölschiefer (I)	0,5	2,3	0,5	0,7	36,4	0,4	1,9
Ti-Ölschiefer (II)	0,5	1,8	0,6	0,8	31,9	0,4	1,1
Ti-SiO <sub>2</sub> ( <i>fumed</i> )	22,1	0,2	0,6	1,2	0,8	-	0,6
Ti-MCM-41 (Mühlheim)	26,8	-	0,9	0,8	1,0	-	-
Si-Ti-MCM-41 (Oldenburg)	13,7	1,6	1,8	1,1	2,0	-	0,3
TS-1	1,6	0,3	0,2	1,8	0,5	-	0,7
Ti-HMS	18,0	0,2	0,6	1,5	0,6	-	0,3
HTiNbO <sub>5</sub>	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	-	0,7
Ti-SiO <sub>2</sub> (P)	2,1	0,6	0,6	4,1	5,0	-	0,3
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,6	2,1	1,0	-	7,3	-	0,6

Tabelle 4-7: Ausbeuten der Produkte bei der Oxidation von Cyclohexen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach 300 min

Katalysator	Ausbeute [%]					
	2	3	4	5	11	Rest
Ti-Ölschiefer (I)	1,4	0,1	0,1	0,4	0,7	-
Ti-Ölschiefer (II)	0,7	0,1	-	0,3	0,3	-
TS-1	1,5	0,2	-	1,4	-	-
Ti-Na-Magadiit	1,8	0,2	-	1,7	5,3	-
Si-Ti-MCM-41	1,2	6,2	2,6	0,5	-	0,9
Ti-Kaolinit (III)	0,5	0,5	0,2	4,1	-	0,3

Als Nebenprodukte fallen solche an, die durch radikalische Oxidation mit Luft-sauerstoff in Allylstellung des Cyclohexens oder durch homolytische Spaltung des TBHP's gebildet werden. Diese werden an allen Katalysatoren in geringen Mengen gebildet. Lediglich bei der Reaktion an den Ölschiefern entstehen sie mit hoher Ausbeute.

### 4.2.2 Variation der Trägermaterialien

Es ist üblich Selektivitäten bei gleichen Umsätzen zu bewerten; denn bei verschiedenen Umsetzungsgraden entstehen verschiedene Nebenprodukte, die im Laufe der Reaktion wieder abgebaut bzw. umgesetzt werden. Zudem wird die Selektivität in Bezug auf den Umsatz berechnet (vgl. Gl. 3-6). Da in dieser Arbeit verschiedene Katalysatoren beurteilt werden, welche u. a. sehr geringe Umsätze zeigen, gestaltet sich diese Herangehensweise schwierig. Aus diesem Grund werden hier die Selektivitäten bezüglich des Epoxids nach Abschluß der Reaktion (300 min) als qualitative Einschätzung betrachtet.

#### a) Oxidation mit TBHP

Die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren wurden zur Oxidation von Cyclohexen mit TBHP (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eingesetzt. Ausgewählte Katalysatoren und ihre Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind in Abb. 4-13 dargestellt.

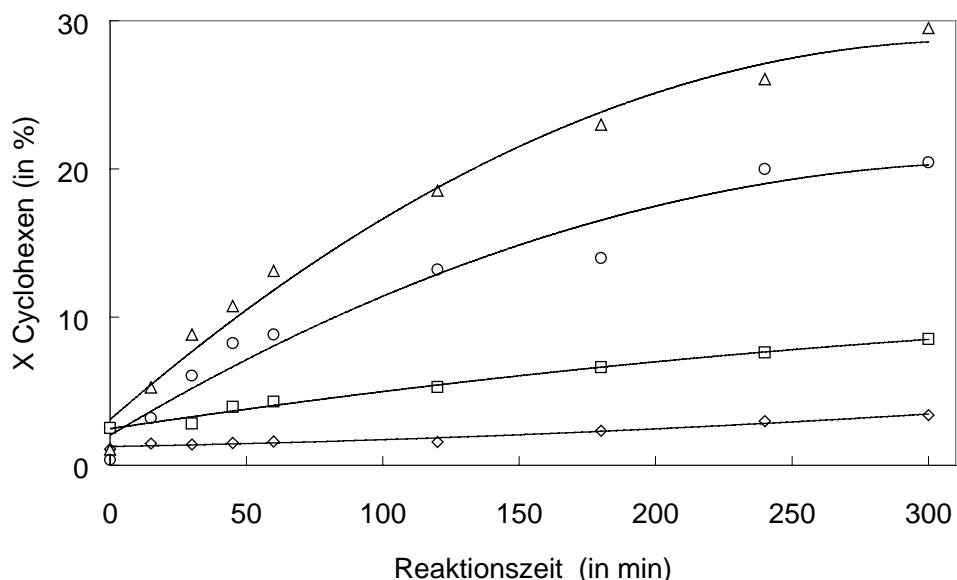


Abb. 4-13: Cyclohexen-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Oxidation mit TBHP an verschiedenen Katalysatoren: Ti-H-Magadiit (◇), Ti-PIL-Magadiit (I) (□), Si-Ti-MCM-41 (○) und Ti-MCM-41 (Mühlheim) (Δ)

Als Stellvertreter für die Schichtsilikate wurde der Ti-H-Magadiit (Abb. 4-13 ◇) gewählt, da die Umsätze an allen Schichtsilikaten etwa gleich groß sind und eine geringe Aktivität beobachtet werden kann. Einerseits läßt sich diese schlechte Aktivität dadurch begründen, daß laut den XANES-

Ergebnissen das Titan nicht in katalytisch aktiver, sondern in oktaedrischer Koordination vorliegt. Andererseits sind die Schichtabstände der Silikate zu gering, als daß die sperrigen Eduktmoleküle eindringen können. Offensichtlich findet die Reaktion an der äußeren Oberfläche statt. Eine Erhöhung des Umsatzes kann dagegen nach dem *Pillaring* des Magadiits beobachtet werden (Abb. 4-13 □). Die Zerstörung der Schichtstruktur ermöglicht ein Verankern des Titan-komplexes an nun zugänglichen Silanolgruppen in monofunktionaler Art und Weise. Der Vorkantenpeak im XANES-Spektrum ist sehr gering, da hier Titandioxidspezies entstanden sind (siehe dazu auch Ergebnisse UV/Vis). Dennoch können die großen Eduktmoleküle nun die Metallzentren erreichen und miteinander reagieren.

Eine gute Aktivität wird am Ti-MCM-41 (Mühlheim) beobachtet (Abb. 4-13 Δ). In der XANES-Spektroskopie gehört er zu den Katalysatoren mit intensivem Vorkantenpeak. Etwas niedriger ist der Umsatz am silanierten Ti-MCM-41 (Oldenburg) (Abb. 4-13 ○). Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der UV/Vis- und XANES-Spektroskopie. Die geringe Vorkantenpeak-Intensität und die Anwesenheit von Titandioxidspezies äußern sich in einer schlechteren Aktivität in der Epoxidierung.

Die Cyclohexen-Umsätze und die Selektivitäten bezüglich des Cyclohexenoxids der einzelnen Katalysatoren (nach 300 min Reaktionszeit) sind in Abb. 4-14 und 4-15 zusammengefaßt.

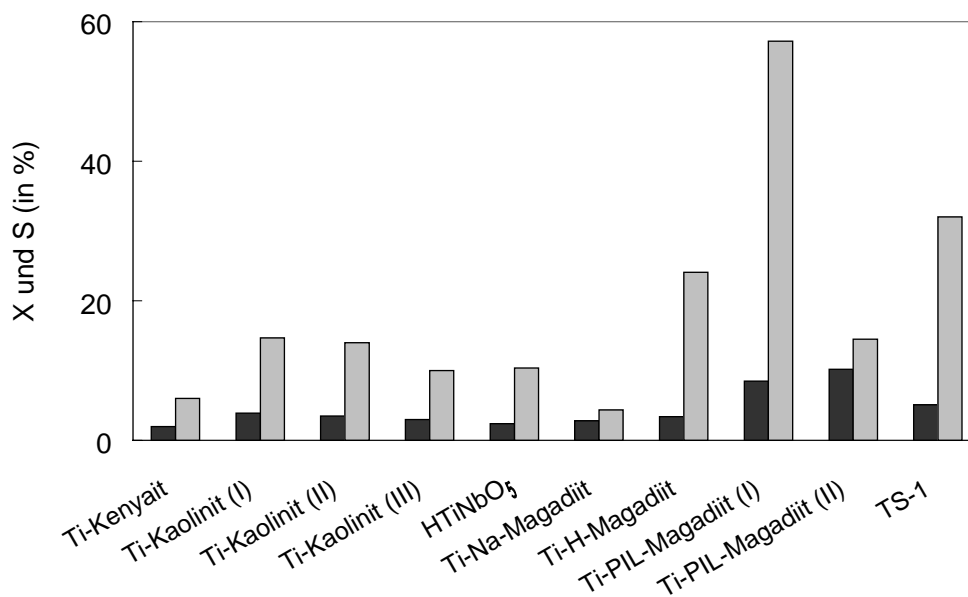


Abb. 4-14: Cyclohexen-Umsatz (■) und Selektivität (□) bezüglich des Cyclohexenoxids nach 300 min Reaktionszeit mit TBHP der modifizierten Schichtsilikate, des Ti-PIL-Magadiits und des TS-1

Deutlich zu erkennen sind die geringen Umsätze (< 5%) an den Schichtsilikaten. Wie oben schon beschrieben, liegt dies an den kleinen Schichtzwischenräumen, in die die Edukte aufgrund ihrer Größe nicht hineindiffundieren können. Auch die erreichten Selektivitäten bezüglich des Epoxids von Ti-Kenyait bis Ti-Na-Magadiit in Abb. 4-14 sind sehr gering. Als Nebenprodukte treten hauptsächlich radikalinduzierte Verbindungen auf, die durch Oxidation von Luftsauerstoff entstehen (Verbindungen (3), (4), (5) und (6) in Abb. 4-11).

Ein Anstieg des Umsatzes konnte durch das *Pillaring* in beiden Chargen erreicht werden, allerdings sind die erzielten Selektivitäten sehr unterschiedlich. Zum einen kann eine Selektivität bezüglich des Cyclohexenoxids von über 50% (Nebenprodukt ist Verbindung (5) in Abb. 4-11), zum anderen aber von nur 14,5% erreicht werden (Nebenprodukte sind die Verbindungen (3) und (6) in Abb. 4-11). Dies mag an der unterschiedlichen Herstellung des Trägers liegen. Das lange Rühren mit dem Octylamin und die modifizierte Kalzinierung sorgen hier für eine andere Struktur der Oberfläche. So kann die Anzahl der Silanolgruppen variieren, was wiederum eine andere Art der Titanverankerung zur Folge haben kann. Vorhandene Titandioxidspezies fördern scheinbar die Zersetzung des TBHP's, nicht aber die Epoxidierung und beeinflussen zudem die Produktselektivität.

Um den Einfluß von Titandioxid zu bestimmen, wurde Silika (*fumed*) mit  $\text{TiO}_2$  modifiziert und einer Testreaktion unterzogen. An diesem Material ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) wird ein Umsatz von 11%, aber ein geringe Selektivität bezüglich des Epoxids beobachtet (Abb. 4-15). Es entstehen Produkte (Verbindungen (3), (4) und (6) in Abb. 4-11, vgl. Tabelle 4-6), die aus radikalischen Mechanismen resultieren, so daß in Gegenwart von Titandioxid offensichtlich bevorzugt eine radikalische Spaltung des *tert*-Butylhydroperoxids stattfindet.

Als weitere Referenz wurde der TS-1 der Testreaktion unterzogen. Er zeigt auch einen geringen Umsatz. Hier reicht die Porengröße nicht aus, damit die Edukte an die katalytisch aktiven Zentren innerhalb der Kanäle gelangen können. Analog zu den untersuchten Schichtsilikaten findet hier eine Reaktion an der äußeren Oberfläche statt. Zudem ist die Selektivität bezüglich des Epoxids gering und auch hier entstehen radikalinduzierte Nebenprodukte (Verbindungen (3), (4), (5) und (6) in Abb. 4-11).

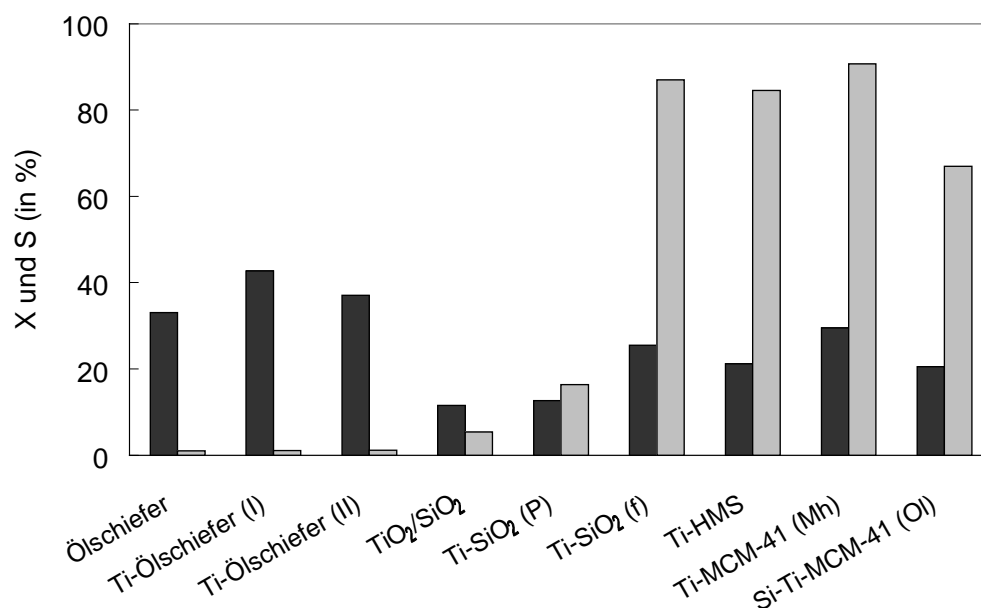


Abb. 4-15: Cyclohexen-Umsatz (■) und Selektivität (□) bezüglich des Cyclohexenoxids nach 300 min Reaktionszeit mit TBHP der untersuchten Katalysatoren (P = Petersburg, f = *fumed*, Mh = Mühlheim, Ol = Oldenburg)

Am Ti-HMS wurden nach 300 min Reaktionszeit ein hoher Umsatz und eine hohe Epoxidselektivität erzielt (Abb. 4-15). Die Titan-Modifizierung erfolgte hier direkt bei der Herstellung des mesoporösen Materials. Die Ergebnisse der UV/Vis- und XANES-Spektren zeigen die Anwesenheit von Ti-O-Ti-Einheiten, welche Umsatz und Selektivität beeinflussen können. Vergleichbare

Ergebnisse wurden an den durch Verankerung modifizierten MCM-41 und SiO<sub>2</sub> (*fumed*) beobachtet (Abb. 4-15). Für die hexagonalen Träger korrelieren die hohen Cyclohexenumsätze mit intensiven Vorkantenpeaks in der XANES-Spektroskopie und bifunktional gebundenen Titanspezies, wie im UV/Vis gefunden. Erstaunlich sind die hohen Umsätze und Selektivitäten, die am Ti-SiO<sub>2</sub> (*fumed*) erhalten werden, da der Katalysator in den UV/Vis- und XANES-Spektren die Anwesenheit von Titandioxidspezies zeigt, welche Umsatz und Selektivität erniedrigen. Scheinbar liegen diese Spezies im Ti-SiO<sub>2</sub> (*fumed*) in einer inaktiven Form vor, so daß sie keinen Einfluß auf die Reaktionsergebnisse nehmen. Durch die Titan-Modifizierung nach der Imprägnierungsmethode kann so aus einem einfachen Trägermaterial ein selektiver Katalysator hergestellt werden.

An dem silanierten Ti-MCM-41 wird zwar ein vergleichbarer Umsatz zu dem am Ti-HMS beobachtet (Abb. 4-15), jedoch ist die Selektivität bezüglich des Cyclohexenoxids niedriger. Die Anwesenheit von Titandioxidspezies (siehe Ergebnisse UV/Vis und XANES) beeinflussen Umsatz und Produktselektivität. Dies wird durch die Testreaktion am Ti-SiO<sub>2</sub> (Petersburg) bestätigt, da neben dem niedrigen Umsatz auch eine niedrige Epoxidselektivität (Nebenprodukte: Verbindungen (5) und (6) in Abb. 4-11) beobachtet wird und Ergebnisse der UV/Vis- und der XANES-Spektroskopie die Anwesenheit von Titandioxidspezies belegen.

Als besonders preiswertes Trägermaterial wurde entölter Ölschiefer eingesetzt. Am nicht modifizierten Ölschiefer wurde ein hoher Umsatz des Cyclohexens beobachtet. Je nach Art der Modifizierung mit Titan kann eine Erhöhung dieses Umsatzes erreicht werden (Abb. 4-15). Allerdings zeigen die so hergestellten Katalysatoren eine sehr geringe Selektivität gegenüber dem Epoxid. Als Hauptprodukt entsteht das *tert*-Butylcyclohex-2-enylperoxid (Verbindung (6) in Abb. 4-11) mit einer Selektivität von 85%.

#### *b) Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Zur Abschätzung, inwieweit die Aktivitäten der Katalysatoren von der Größe der Edukte abhängen, wurden Reaktionen mit dem kleineren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt. Die erzielten Cyclohexen-Umsätze und Selektivitäten bezüglich des Epoxids sind in Abb. 4-16 aufgeführt.



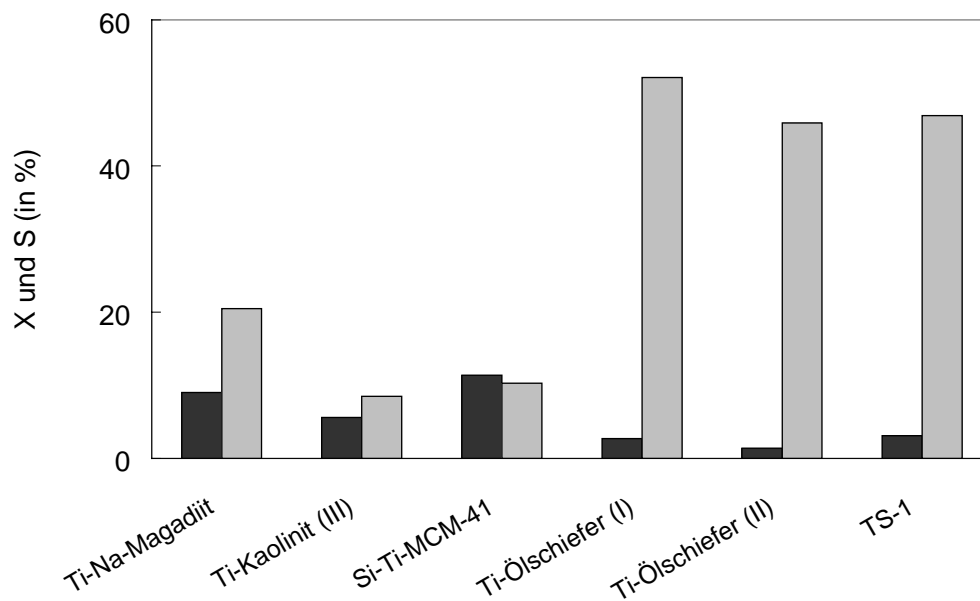


Abb. 4-16: Cyclohexen-Umsatz (■) und Selektivität (□) bezüglich des Cyclohexenoxids nach 300 min Reaktionszeit mit  $H_2O_2$  der untersuchten Katalysatoren

Im Vergleich zur Oxidation mit TBHP tritt für das Ti-Kaolinit (III) durch den Austausch des Oxidationsmittels keine Veränderung auf. Die Basisabstände im Kaolinit betragen 0,7 nm [54]. Die Schichtzwischenräume sind für beide Oxidationsmittel und für das Alken zu klein. Die Reaktion findet nur an der äußeren Oberfläche statt. Dagegen kann eine Erhöhung des Umsatzes und der Selektivität für den Ti-Na-Magadiit beobachtet werden. Scheinbar können nun mehr Ti-Zentren erreicht werden. Der höchste Umsatz kann am Si-Ti-MCM-41 beobachtet werden. Allerdings ist die Selektivität sehr gering. Wasserstoffperoxid wird durch Titandioxidspezies in Sauerstoff und Wasser zersetzt [55], so daß hier radikalinduzierte Nebenprodukte wie das 1-Cyclohexen-2-ol ((4) in Abb. 4-11) und das 1-Cyclohexen-2-on ((3) in Abb. 4-11) auftreten. Auch am TS-1 können keine höheren Umsätze registriert werden. Die Poren sind für das Cyclohexen zu klein, daher kann auch hier nur eine Reaktion an der äußeren Oberfläche stattfinden. Interessant ist die Umsetzung des Alkens am Ti-Ölschiefer. Im Gegensatz zur Oxidation mit TBHP findet hier eine geringe Umsetzung statt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die Oxidation mit wäßriger  $H_2O_2$  eine Desaktivierung durch Wasseradsorption eintritt. Der Ölschiefer zeigt in dieser Reaktion (nach 300 min) eine höhere Selektivität bezüglich des Epoxids. Hier spielt sicherlich die Zusammensetzung des Ölschiefers eine entscheidende Rolle. Da sich in dem Schiefer eine Vielzahl von

Metallen befindet (vgl. 4.1.5), ist es schwierig, die Tendenz zur Bildung eines bestimmten Produktes zu beurteilen. Die Metalle scheinen eine radikalische Zersetzung des TBHP zu fördern, wohingegen sie auf Wasserstoffperoxid kaum ein Wirkung haben.

Neben der Variation des Oxidationsmittels wurde am TS-1 die Oxidation von 1-Okten mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt. Diese Reaktion erwies sich als schwer auswertbar, da es zu einer Separierung der Phasen gekommen ist, welche wiederum die Probenahme erschwerte. In Abb. 4-17 sind die berechneten Werte des 1-Okten-Umsatzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt.

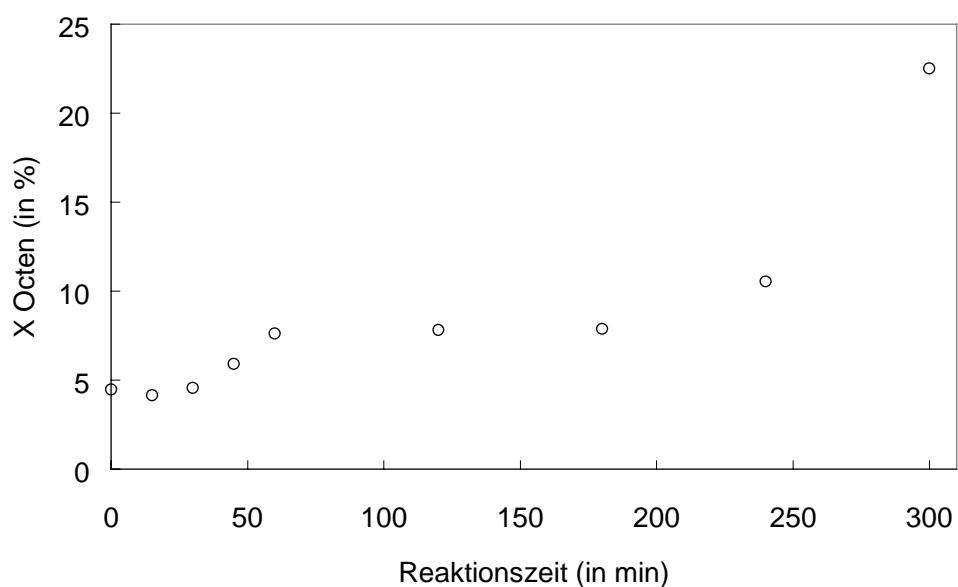


Abb. 4-17: 1-Okten-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Epoxidierung mit  $H_2O_2/H_2O$  (30 %ig) (○) an TS-1

Der Schwankungsbereich der Daten kann auf die problematische Probenahme zurückgeführt werden. 1-Okten sowie das Produkt 1-Oktenoxid löst sich in beiden Phasen mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten. Es kann davon ausgegangen werden, daß es nicht zu einer homogenen Probennahme gekommen ist. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine weitere Testreaktion mit 1-Okten durchgeführt. Dabei wurden nach 300 min mit einer Mikroliterpipette je drei Proben aus der oberen und der unteren Phase entnommen, und jede Probe wurde dreimal in den HP 5890 Series II GC eingespritzt. Die relativen Peakflächen wurden addiert und der Mittelwert gebildet. Anschließend erfolgte

die Auswertung wie beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-8 zusammengefaßt.

*Tabelle 4-8: Relative Peakflächenmittelwerte  $A_K$  der Komponente  $K$  und ihre Standardabweichungen  $\sigma_{n-1}$  der Probenahme bei der Epoxidierung von 1-Okten*

<b>Substanz</b>	<b><math>A_{K,Phase\ o}</math> [<math>\cdot 10^5</math>]</b>	<b><math>\sigma_{n-1,o}</math> [<math>\cdot 10^5</math>]</b>	<b><math>A_{K,Phase\ u}</math> [<math>\cdot 10^5</math>]</b>	<b><math>\sigma_{n-1,u}</math> [<math>\cdot 10^4</math>]</b>	<b><math>A_{K,addiert}</math> [<math>\cdot 10^5</math>]</b>		<b>[%]</b>
Benzol	5,9	0,9	0,6	6,0	6,5	X <sub>1</sub> -Okten	9,4
1-Okten	18,1	2,7	0,3	1,1	18,4	Y <sub>1</sub> -Oktenoxid	5,9
1-Oktenoxid	1,0	0,2	0,1	0,2	1,1	S <sub>1</sub> -Oktenoxid	62,1

Allerdings konnten die in der Literatur zitierten hohen Umsätze und Selektivitäten bezüglich des 1-Oktenoxids [33] nicht reproduziert werden. In der Literatur wird oft ein Überschuß an Lösungsmittel dazugegeben [55], so daß dort das Problem der Phasentrennung möglicherweise nicht auftritt (bzw. es wird nicht beschrieben).

### 4.2.3 Einfluß von Wasser nach Silanierung

Der höhere Umsatz von 1-Hexen am TS-1 mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung im Vergleich zu Ti-MCM-41 aus der direkten Synthese wird darauf zurückgeführt, daß der TS-1 eine höhere Hydrophobie aufweist als der Ti-MCM-41 [35]. Durch die hydrophobe Oberfläche wird Wasser aus der Pore verdrängt, und Wasserstoffperoxid kann am katalytischen Zentrum reagieren.

Durch die Silanierung sollte die Oberfläche des Ti-MCM-41 hydrophober gemacht werden. In Reaktionen mit verschiedenen wasserhaltigen sowie wasserfreien Oxidationsmitteln wurde der Si-Ti-MCM-41 getestet. Die Cyclohexen-Umsätze in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abb. 4-18 dargestellt.

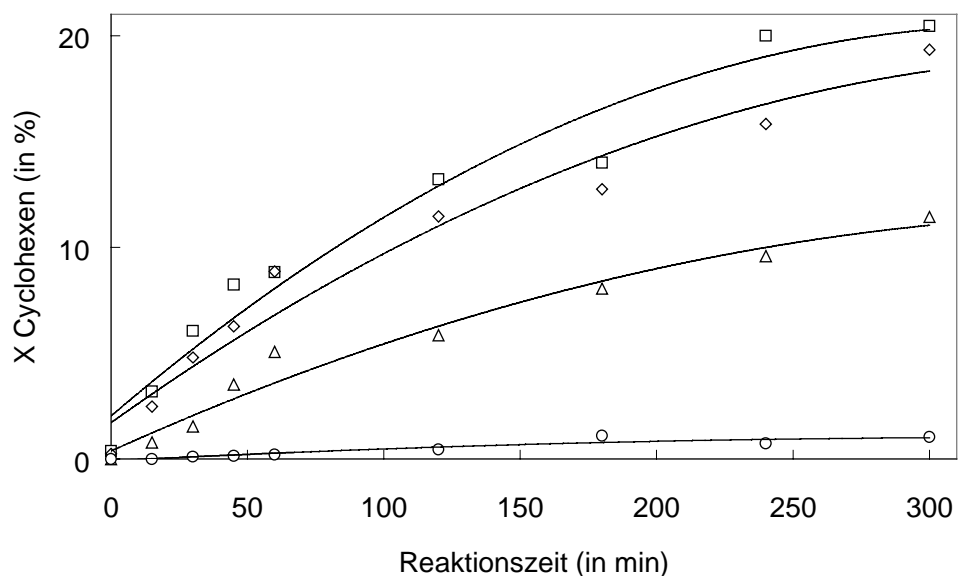


Abb. 4-18: Cyclohexen-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Epoxidierung mit verschiedenen Oxidationsmitteln an Si-Ti-MCM-41: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Harnstoffaddukt(○), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O (30 %ig) (Δ), TBHP/H<sub>2</sub>O (70 %ig) (◇) und TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (□)

Eine gute Aktivität zeigte der silanierte Katalysator bei der Umsetzung mit TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Der Umsatz ist mit 20,5% geringer als beim nicht silanierten Ti-MCM-41 ( $X_{\text{Cyclohexen}} = 29,5\%$ ). Zum einen liegt das sicherlich an der Anwesenheit von Titandioxidspezies, zum anderen besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Trimethylchlorsilan nicht nur mit den Silanolgruppen reagiert, sondern auch mit Hydroxylgruppen am Titan. Dadurch sind die Metallzentren für die Substrate unzugänglich, und dies äußert sich in einer geringeren Aktivität im Vergleich zum nicht silanierten Katalysator. Wird nun das *tert*-Butylhydroperoxid in wäßriger Form eingesetzt, wird nahezu der gleiche Umsatz wie am wasserfreien Oxidationsmittel erreicht. Geringe Wassermengen scheinen bei dieser Reaktion nicht zu stören.

Wird die Reaktion mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt, verringert sich der Umsatz im Vergleich zur Reaktion mit TBHP. Durch die hydrophobe Oberfläche wird scheinbar auch das polare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus dem Porengefüge herausgehalten. TBHP besitzt gegenüber dem Wasserstoffperoxid einen hydrophoben Rest (*tert*-Butylrest). Dadurch wird das Wasser aus den Poren verdrängt und das Oxidationsmittel kann reagieren. Einen sehr geringen Umsatz zeigte der Katalysator bei der Verwendung des Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukts. Der Feststoff wurde bei der Reaktion in Methanol gelöst.

Diese Reagenzien sind durchweg sehr hydrophil. Wahrscheinlich ist die Oberfläche für reines  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu hydrophob, so daß in den Poren keine Reaktion stattfindet. Der silanierte Si-Ti-MCM-41 zeigte in Gegenwart von Natriumpercarbonat keinen Umsatz. Einerseits liegt dies an den bisher genannten Gründen, andererseits kann das Oxidationsmittel offenbar nicht aus einer Suspension (in Methanol) heraus reagieren.

Zur Anschaulichkeit sind in Abb. 4-19 die Cyclohexen-Umsätze und Epoxid-Selektivitäten nach 300 min Reaktionszeit zusammengefaßt.

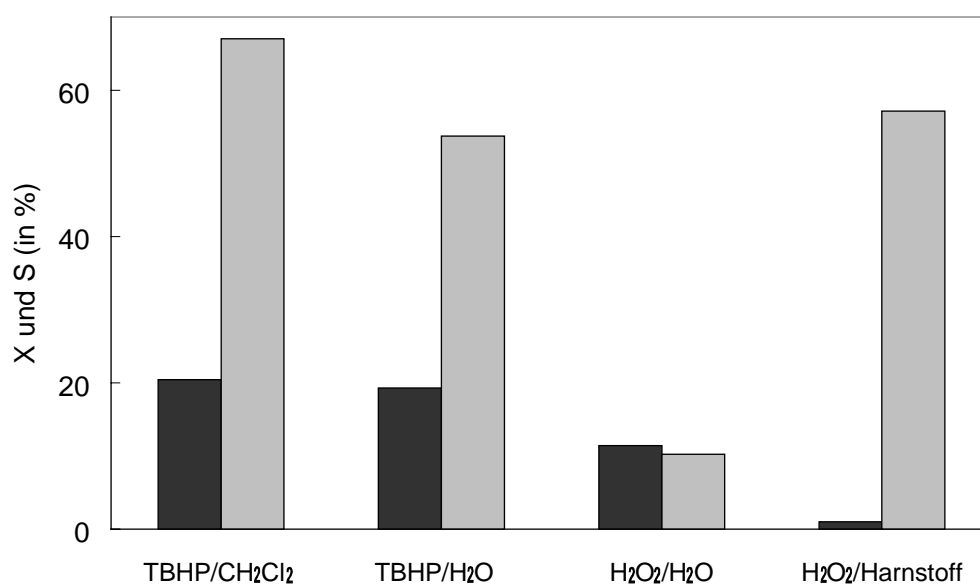


Abb. 4-19: Cyclohexen-Umsatz (■) und Selektivität (□) bezüglich des Cyclohexenoxids nach 300 min Reaktionszeit mit verschiedenen Oxidationsmitteln an Si-Ti-MCM-41

Die Selektivität ist bei der Verwendung von TBHP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  am größten. Sie sinkt zu den wäßrigen Oxidationsmitteln hin ab, bei denen es zur Hydrolyse des Oxiranringes kommen kann. Ebenfalls entstehen hier radikalinduzierte Nebenprodukte wie 1-Cyclohexen-2-ol (4), 1-Cyclohexen-2-on (3) sowie das *tert*-Butylcyclohex-2-enylperoxid (6) bei der Verwendung von TBHP.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte bestätigt werden, daß ein nach der Imprägnierungsmethode mit Titan modifizierter MCM-41 ein aktiver und selektiver Katalysator zur Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist. Es sollte nach alternativen, silanolgruppenhaltigen Trägermaterialien zum MCM-41 gesucht werden. Dazu wurden verschiedene Schichtsilikate nach der genannten Methode mit Titan modifiziert. Aufgrund der geringen Schichtabstände findet die Reaktion nur an der äußeren Oberfläche statt, was geringe Umsätze und Epoxidselektivitäten zur Folge hat. Dadurch scheiden diese Materialien als Alternative aus. Dagegen konnte gezeigt werden, daß am Ti-HMS vergleichbare Umsätze und Epoxidselektivitäten wie am Ti-MCM-41 erreicht werden. Der Ti-HMS wird analog zum MCM-41 über eine Templatsynthese hergestellt, in der der Einbau des Titans erfolgt.

Aus einem konventionell erhältlichen Material, dem Siliziumdioxid (Aldrich, *fumed*, 380 m<sup>2</sup>/g), kann durch die Imprägnierungsmethode ein aktiver und selektiver Katalysator für die Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt werden. An diesem Katalysator wurden vergleichbare Umsätze und Epoxidselektivitäten zum Ti-MCM-41 erreicht. Des weiteren bedarf es Untersuchungen zur Stabilität gegenüber Druck, Temperatur und anderen Reaktionsparametern.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit ist die Oxidation von Cyclohexen am Ölschiefer. In der Testreaktion konnten an ihm hohe Umsätze und hohe Selektivitäten bezüglich *tert*-Butylcyclohex-2-enylperoxid erreicht werden. In Anbetracht der Tatsache, daß thermisch behandelte Ölschiefer ein Abfallprodukt und somit ein günstiges Trägermaterial für heterogene Katalysatoren darstellt, sollte in Zukunft überlegt werden, ob durch Variation der Edukte ein für die chemische Industrie interessantes Peroxo-Produkt produziert werden kann.

Die Silanierung eines Ti-MCM-41 konnte erfolgreich durchgeführt werden. Der Katalysator zeigte in den Reaktionen mit TBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und TBHP/H<sub>2</sub>O keine Unterschiede. In den Reaktionen mit Wasserstoffperoxid führte die Silanierung nicht zum gewünschten Effekt, hier konnte nur eine geringe Aktivität beobachtet werden. Offenbar ist die silanierte Oberfläche zu hydrophob für das Wasserstoffperoxid. In Zukunft sollten Silanierungen mit

verschiedenen Reagenzien durchgeführt werden, um einen Bereich über verschieden stark hydrophobe Oberflächen abzudecken und zu untersuchen.

Für Katalysatoren, in denen laut UV/Vis-Ergebnissen bifunktional verknüpfte Titanspezies vorliegen, wurden in den XANES-Spektren hohe Vorkantenpeak-Intensitäten beobachtet. Ferner wurden an diesen Katalysatoren hohe Umsätze und hohe Epoxidselektivitäten in der Testreaktion erzielt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie, daß tetraedrisch koordiniertes Titan die Epoxidierung katalysiert. Als Ausnahme ist der Ti-SiO<sub>2</sub> (*fumed*) zu nennen, der trotz niedriger Vorkante in der XANES-Spektroskopie und Absorptionsbanden bei niedrigen Wellenzahlen in der UV/Vis-Spektroskopie in der Testreaktion ein gutes Ergebnis erzielte. Das oktaedrisch koordinierte Titan hat hier offensichtlich keinen Einfluß auf Umsatz und Produktselektivität.

Weiterhin wurden in der XANES-Spektroskopie erfolgreich *in situ* Messungen durchgeführt, die die Theorie der Wasseradsorption und -desorption am Metallzentrum bestätigen, da mit Erhöhung der Temperatur (Zunahme der Dehydratisierung) eine Erhöhung des Vorkantenpeaks beobachtet wurde.

## 6 Literatur

- 1 Hagen A., *Report*, Yale University, Department of Chem. Eng. (1996).
- 2 Voßkamp M., *Diplomarbeit*, C. v. O. Universität Oldenburg (1999).
- 3 Eugster H. P., *Science* **157** (1967) 1177-1180.
- 4 Sheppard R. A., Gude A. J., *Am. Miner.* **33** (1970) 358-366.
- 5 Bapst G., Delmotte L., Guth J. L., Kalt A., *Fortschritte der Mineralogie* **61(1)** (1983) 11-12.
- 6 Beneke K., Lagaly G., *Am. Miner.* **68** (1983) 818-826.
- 7 Fletcher R. A., Bibby D. M., *Clays and Clay Min.* **35(4)** (1987) 318-320.
- 8 Bergk K. H., Schwieger W., Porsch M., *Chem. Techn.* **39 (11)** (1987) 429-466.
- 9 Bergk K. H., Schwieger W., Porsch M., *Chem. Techn.* **39(12)** (1987) 508-514.
- 10 Lagaly G., Beneke K., *Am. Miner.* **60** (1975) 642-649.
- 11 Lagaly G., Beneke K., *Am. Miner.* **60** (1975) 650-658.
- 12 Yanagisawa T., Kuroda K., Kato C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 3743-3745.
- 13 Dailey J. S., Pinnavaia T. J., *Chem. Mater.* **4** (1992) 855-863.
- 14 Inagaki S., Fukushima Y., Okada A., Kurauchi T., Kuroda K., Kato C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680-682.



- 15 Inagaki S., Fukushima Y., Okada A., Kurauchi T., Kuroda K., Kato C.,  
*Proc. 9th Int. Zeolite Conf., Montreal 1992* (1993) 305-311.
- 16 Mercier L., Facey A. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2111-2112.
- 17 Kresge C.T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature* **359** (1992) 710-712.
- 18 Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C.T., Roth W. J., Leonowicz M. E., McCullen S. B., Hellering S. D., Beck J. S., Schlenker J. L., Olson D. H., Sheppard E.W., *Chem. Mater.* **6(12)** (1994) 2317-2326.
- 19 Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E.W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834-10843.
- 20 Pastore H. O., Munsignatti M., Bittencourt D. R. S., Rippel M. M., *Micro porous Mater.* **32(1-2)** (1999) 211-228.
- 21 Hitz S., *Dissertation*, ETH Zürich (1997).
- 22 Monnier A., Schuth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F., *Science* **261** (1993) 1299-1303.
- 23 Vartuli J. C., Kresge C. T., Leonowicz M. E., Chu A. S., McCullen S. B., Johnson I. D., Sheppard E. W., *Chem. Mater.* **6** (1994) 2070-2077.
- 24 Ágnes F., Imre K., Niwa S., Toba M., Kiyozumi Y., Mizukami F., *Appl. Catal. A* **176(2)** (1999) 153-158.
- 25 Wu C.-G., Bein T., *Chem. Commun.* (1996) 925-926.

- 26 Kawi S., Lai M.W., *Chem. Commun.* (1998) 1407-1408.
- 27 Corma A., Navarro M. T., Pérez Pariente J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147-148.
- 28 Corma A., Navarro M. T., Pérez Pariente J., Sánchez F., „Zeolithes and Related Microporous Materials: State of the Art 1994“, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 69-75.
- 29 Alba M. D., Becerro A. I., Klinowski J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92(5)** (1996) 849-854.
- 30 Prakash A. M., Sung-Suh H. M., Kevan L., *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 857-864.
- 31 Maschmeyer T., Rey F., Sanker G., Thomas J. M., *Nature* **378** (1995) 159-162.
- 32 Corma A., Cambler M. A., Esteve P., Martínez A., Pérez-Pariente J., *J. Catal.* **145** (1994) 151-158.
- 33 van der Waal J. C., Rigutto M. S, van Bekkum H., *Appl. Catal. A: General* **167(2)** (1998) 331-341.
- 34 Khouw C. B., Dartt C. B., Labinger J. A., Davis M. E., *J. Catal.* **149** (1994) 195-205.
- 35 Lin Z., Crumbaugh G. M., Davis R. J., *J. Catal.* **159** (1996) 83-89.
- 36 Tatsumi T., Koyano K. A., Igarashi N., *Chem. Commun.*, (1998), 325-326.
- 37 Zhao X. S., Lu G. Q., Whittaker A. K., Millar G. J., Zhu H. Y., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6525-6531.

- 38 Oldroyd R. D., Sanker G., Thomas J. M., Özkaya D., *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1849-1855.
- 39 Kumar S. B., Miraijkar S. P., Pais G. C. G., Kumar P., Kumar R., *J. Catal.* **156** (1995) 163-166.
- 40 Hulea V., Dumitriu E., Patcas F., Ropot R., Graffin P., Moreau P., *Appl. Catal. A: General* **170** (1998) 169-175.
- 41 Corma A., Esteve P., Martínez A., *J. Catal.* **161** (1996) 11-19.
- 42 Sheldon R. A., *J. Mol. Catal.*, **7** (1980) 107-126.
- 43 Oldroyd R. D., Thomas J.M., Maschmeyer T., Mc Faul P. A., Snelgrove W., Ingold U., Wayner D. D. M., *Angew. Chem.* **108(23/24)** (1996) 2966-2969.
- 44 van der Waal J. K., *Dissertation*, TU Delft (1998).
- 45 Fusi A., Ugo R., Zanderighi G. M., *J. Catal.* **34** (1974) 175-190.
- 46 Arata K., Akutagawa S., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **48(4)** (1975) 1097-1101.
- 47 Pfeleiderer B., Albert K., Bayer E., **506**, *J. Chrom.* (1990) 343-355.
- 48 Gao Y., Hanson M.R., Klunder M.J., Ko Y. S., Masamune H., Sharpless B.K., *J. Am. Chem. Soc.* **109(19)** (1987) 5765-5780.
- 49 Rößner F., *Dissertation*, Karl-Marx-Universität Leipzig (1983) 15-27.
- 50 Hedinger H. I., „Methoden der Analyse in der Chemie, Infrarotspektroskopie“, *Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a. Main* **11** (1971) 147-158.

- 
- 51 Klaas J., Schulz-Eklof G., Jaeger N. I., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1305-1311.
- 52 Blasco T., Cambor M. A., Corma A., Pérez-Pariente J., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 11806-11813.
- 53 Warpehoski M. A., Chabaud B., Sharpless K. B., *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2897-2900.
- 54 „CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0“ *Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag* (1995).
- 55 Krijnen S., Sánchez P., Jakobs B. T. F., van Hooff J. H. C., *Microporous and Mesoporous Materials* **31** (1999) 163-173.