

Synthese von immobilisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen, deren Charakterisierung und Einsatz in der enantioselektiven Epoxidierung von 1,2-Dihydronaphthalin

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktor der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Eugen Möllmann
aus Sindi/Estland

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang F. Hölderich
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang Stahl

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek
online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse im Institut für Brennstoffchemie und physikalisch-chemische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen von August 1998 bis November 2001 durchgeführt.

Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang F. Hölderich danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für seine stete Diskussionsbereitschaft, für seine Anregungen sowie für die Bereitstellung ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang Stahl danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 380 gedankt.

Für die Durchführung von GC-Analysen gilt meine Dank Frau A. Melswich und Frau J. Queck. Bei Frau F. Röllicke und Herrn M. Girnus bedanke ich mich für die ICP-Analytik. Herrn K. Vaeßen danke ich für die Durchführung der XRD- und Adsorptionsmessungen und für seine Unterstützung bei deren Interpretation.

Für die reibungslose Organisation der Institutsangelegenheiten danke ich Frau H. Mohr, Herrn B. Ziesche, Frau R. Beiss, Frau I. Brandt, Frau D. Denkmann und Herrn H. G. Delmhorst. Weiterhin danke ich W. Weingarts und R. Thelen für die handwerkliche Unterstützung.

Allen Doktoranden und Diplomanden danke ich für das vorzügliche Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. H. Günther der Universität Siegen, dort im Speziellen Herrn Dipl.-Chem. C. Reimer, für die Meßzeit und die Durchführung der ^{129}Xe -NMR Messungen. Dr. Heike Hausmann danke ich für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft insbesondere bei der Durchführung der NMR-Messungen und Dipl.-Ing. Felix Kollmer für die richtigen Impulse zur richtigen Zeit. Für seine stete Diskussionsbereitschaft danke ich Dr. John Niederer.

Herrn Marco Gilliam danke ich für die tatkräftige und interessierte Mithilfe im Rahmen seiner Ausbildung sowie seiner Betreuerin Frau Elke Biener.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	Zeolithe	3
2.1.1	Aufbau und Struktur von Zeolithen	3
2.1.2	Synthese und post-synthetische Modifikation von Zeolithen	5
2.1.2.1	Ionentausch	6
2.1.2.2	Dealuminierung mit Mineralsäuren	7
2.1.2.3	Dealuminierung mit Wasserdampf (Steaming)	7
2.1.2.4	Dealuminierung mit SiCl_4	8
2.1.3	Industrielle Anwendung von Zeolithen	9
2.2	Einschlußverbindungen in Zeolithen	12
2.3	Asymmetrische Synthese	16
2.3.1	Grundlagen der Stereochemie	16
2.3.2	Wege zu optisch reinen Verbindungen	17
2.3.3	Homogene enantioselektive Epoxidierung	18
2.3.3.1	Zum Mechanismus der enantioselektiven Epoxidierung mit Übergangsmetall-Salen Komplexen	20
2.3.4	Heterogene enantioselektive Epoxidierungen	22
2.3.4.1	Heterogene enantioselektive Epoxidierungen funktionali- sierter Olefine	22
2.3.4.2	Heterogene enantioselektive Epoxidierungen unfunktiona- lisierter Olefine	22
2.4	Molecular Modelling	25
2.4.1	Quantenmechanische Simulationen	25
2.4.2	Simulation mit Kraftfeld Methoden	27
3	V Versuchsergebnisse und Diskussion	31
3.1	Darstellung der heterogenen Katalysatoren	31
3.1.1	Synthese des zeolithischen Trägermaterials	31
3.1.1.1	Durchführung und Ergebnisse der Dealuminierung mit SiCl_4	31
3.1.1.2	Durchführung und Ergebnisse der Hydrothermalbehandlung	34
3.1.2	Charakterisierung des zeolithischen Trägermaterials	39
3.1.2.1	Stickstoff-Adsorptionsmessungen	39

3.1.2.2	MAS-NMR Messungen zur Beschreibung der Dealuminierung	41
3.1.2.3	^{129}Xe -MAS-NMR Messungen zur Bestimmung der Porenradien	46
3.1.2.4	^1H -MAS-NMR Messungen zur Bestimmung der Porenradienverteilung	47
3.1.3	Immobilisierung von Salen Komplexen in zeolithischen Wirtsgittern	51
3.1.4	Charakterisierung der Katalysatoren	51
3.1.4.1	UV-Vis Spektroskopie	52
3.1.4.2	IR Spektroskopie	53
3.1.4.3	Elementaranalyse	54
3.2	Untersuchungen an unterschiedlichen Katalysesystemen	57
3.2.1	Epoxidierung mit opfernden Aldehyden	57
3.2.2	Epoxidierung mit H_2O_2	59
3.2.3	Epoxidierung mit Hypochloriten	61
3.2.3.1	Betrachtungen zur Deaktivierung immobilisierter Salen Komplexe	65
3.3	Zusammenfassung Katalysatorsynthese und Reaktionen	68
3.4	Molecular Modelling	71
3.4.1	Problemstellung	71
3.4.2	Entwicklung eines Modells	71
3.4.2.1	Chancen und Grenzen des Kraftfeldes <i>esff</i>	72
3.4.3	Moleküldynamische Simulation	72
3.4.4	Auswertung	73
3.4.4.1	Beschreibung der Molekülbewegung	74
3.4.4.2	Definition und Berechnung der beobachteten Koordinaten	75
3.4.5	Statistik der beobachteten Koordinaten	76
3.4.6	Vergleich der Molekülbewegungen innerhalb und außerhalb einer Zeolithmatrix	76
3.5	Zusammenfassung Molecular Modelling	81
4	Ausblick	83
4.1	Katalysatorsynthese und Katalyse	83
4.2	Computersimulationen	84
5	Experimenteller Teil	87
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	87
5.2	Analytik	87
5.2.1	Gaschromatographie	87
5.2.2	FT-IR Spektroskopie	88
5.2.3	MAS-NMR Spektroskopie	88
5.2.4	N_2 -Adsorptionsmessungen	89
5.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	89
5.3	Dealuminierung	89

5.3.1	Dealuminierung mit SiCl_4	89
5.3.2	Dealuminierung mit Wasserdampf	90
5.3.3	Dealuminierung mit Mineralsäure	90
5.4	Katalysatorsynthese	90
5.4.1	Darstellung von (R,R)-(N,N')-Bis(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl- salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin	90
5.4.2	Darstellung von (R,R)-(N,N')-Bis(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl- salicyliden)-1,2-cyclohexandiamio-mangan(III)chlorid	91
5.4.3	Darstellung der <i>ship in a bottle</i> Katalysatoren	91
5.5	Katalyseversuche	92
5.5.1	Epoxidierung mit opfernden Aldehyden	92
5.5.2	Epoxidierung mit H_2O_2	92
5.5.3	Epoxidierung mit Hypochloriten	92
5.6	Moleküldynamische Simulationen	94
5.6.1	Parameter der Simulation	94
5.6.2	Dateinamen	95
6	Literaturverzeichnis	97

KAPITEL 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Der Begriff *Katalyse* wurde von Jöns Jacob Berzelius geprägt und später von Wilhelm Ostwald und seinem Schüler Alwin Mittasch durch Messen von Reaktionsgeschwindigkeiten quantitativ untermauert. Diese Untersuchungen gipfelten schließlich im Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniak Synthese.

Heute wird der überwiegende Teil der großtechnischen Prozesse katalytisch durchgeführt. Man unterscheidet dabei zwischen homogener und heterogener Katalyse. Während bei der homogenen Katalyse Reaktanden und Katalysator in der gleichen Phase vorliegen, werden bei der heterogenen Katalyse gasförmige oder flüssige Reaktanden mit dem meist festen Katalysator in Kontakt gebracht.

Die Vorteile von heterogenen Katalysatoren gegenüber homogenen sind ihre höhere thermische Stabilität, die leichtere Regenerierbarkeit und die einfache Abtrennung aus der Reaktionsmischung [1].

Eine besondere Stellung unter den heterogenen Katalysatoren nehmen Zeolithe ein, die sich durch die Verknüpfung von Acidität und definierter Porenstruktur für die Synthese in der organischen Chemie bewährt haben [2–6]. Neben der Produktion von Bulkchemikalien für die petrochemische Industrie [7], finden Zeolithe zunehmend Anwendung zur Produktion von Feinchemikalien [4–6, 8, 9]. Die Produktion von Feinchemikalien besonders für die Pharma- und Agroindustrie zeichnet sich durch hohe Massenintensitäten bzw. E-Faktoren aus [10], d. h. pro Masseneinheit gewünschten Produktes fällt ein Vielfaches an Neben- und Koppelprodukten an [4]. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung bezüglich der Lebensqualität dieser und der nachfolgenden Generationen ist die Reduktion und Vermeidung solcher Neben- und Koppelprodukte wünschenswert [11]. Dafür ist die Verwendung von Zeolithen ein Ansatz.

Homogenen Katalysatoren für die organische Synthese bestehen meist aus Übergangsmetallorganyle, die in der Regel hoch selektiv sind. Daher werden solche Katalysatoren vornehmlich in der Produktion biologisch aktiver Verbindungen wie Arzneimittel, Vitamine, Geruchs- und Geschmacksstoffe sowie für Pestizide eingesetzt [12]. Die Nachteile solcher metallorganischer Komplexe sind in der Regel hohe Giftigkeit, leichte irreversible Deaktivierung und schwieriges Abtrennen von den Reaktanden. Aus diesem Grund werden Anstrengungen unternommen, metallorganische Katalysatoren in mehrphasigen Systemen einzusetzen [13–15]. Neben der Möglichkeit der kovalenten Bindung von katalytisch wirkenden metallorganischen Komplexen an organische oder anorganische Trägermaterialien, werden auch die Heterogenisierung durch ionische Bindung des Komplexes

an das Trägermaterial und das Lösen der Komplexe in Flüssigkeiten, die sich nicht mit herkömmlichen organischen Lösemitteln mischen, diskutiert. Von besonderem Interesse sind dabei perfluorierte Lösemittel, ionische Flüssigkeiten und Wasser. Der Vorteil der ionischen Bindung sowie der Lösung in besonderen Lösemitteln gegenüber der kovalenten Bindung ist das Fehlen von sterischen Hinderungen durch das Einbinden in ein polymeres Gerüst.

Eine weitere Methode der Immobilisierung metallorganischer Komplexe ohne kovalente Bindung an ein Trägermaterial, ist die *ship in a bottle* Methode [16]. Der metallorganische Komplex wird dafür in Poren eines Trägermaterials synthetisiert, deren Verbindungen zum umgebenden Medium zu klein sind, als daß der Komplex hindurch diffundieren könnte. Die entscheidenden Nachteile dieses Verfahrens sind die Einschränkungen durch die Porengrößen zur Synthese des metallorganischen Komplexes sowie zur Diffusion der Reaktanden [17]. Durch Kombination verschiedener Dealuminierungsmethoden ist es für Zeolithe vom Faujasit-Typ gelungen, selektiv die Poren zur Aufnahme des metallorganischen Komplexes zu vergrößern, während das umliegende mikroporöse Grundgerüst unbeschädigt blieb [18]. Dadurch wurde es möglich, auch voluminöse metallorganische Komplexe nach dem *ship in a bottle* Prinzip zu heterogenisieren [19, 20].

Ziel dieser Arbeit war das Einsetzen von heterogenisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen für die enantioselektive Epoxidierung von prochiralen unfunktionalisierten Olefinen. Besonderes Augenmerk lag dabei auf Komplexen, die zu groß sind, um sie in Superkäfigen kommerzieller X- und Y-Zeolithe zu synthetisieren.

Weiterhin sollte der Einfluß des Zeolithen auf die Struktur immobilisierter Übergangsmetall-Salen Komplexe untersucht werden. Insbesondere sollte durch Computersimulationen festgestellt werden, ob der Zeolith besondere Konformationen des Komplexes favorisiert bzw. stabilisiert.

KAPITEL 2

Allgemeiner Teil

2.1 Zeolithe

Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften nehmen Zeolithe eine besondere Stellung in Forschung und Industrie ein. Eine dieser Eigenschaften, die Bindung von Wasser bei tiefen und Desorption bei erhöhten Temperaturen, war namensgebend. Als 1756 AXEL FREDRICK CRONSTEDT [21] den Zeolithen Stilbit in einer Flamme erhitzte, beobachtete er wie das Mineral Wasser abgab und gab ihm den griechischen Namen ζεῖον λίθος ($\equiv$ kochender Stein).

Es sind etwa 40 verschiedene in der Natur vorkommende Zeolithe bekannt, von denen einige große abbaubare Lagerstätten bilden [22]. Zusammen mit den synthetisch hergestellten Zeolithen stellen diese eine Verbindungsklasse mit 135 bestätigten Strukturen dar [23, 24].

2.1.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen

Zeolithe zeichnen sich durch ein dreidimensionales, geordnetes Gitter aus, das durch spitzenverknüpfte TO_4 -Tetraeder aufgebaut ist. Als T-Atome kommen neben Si und Al auch beispielsweise B, Ga oder Ti zum Einsatz. Das Porensystem ist groß genug, um die ladungsausgleichenden Kationen, Wasser oder andere Moleküle zu beherbergen und stabil genug damit ein Stofftransport durch den Zeolithen stattfinden kann [25].

Eine allgemeine Formel für die Beschreibung der Stöchiometrie eines Zeolithen lautet

$$x_1 M_1^{n_1+}; x_2 M_2^{n_2+} \left[(y_1 T_1; y_2 T_2 \dots) O_{2(y_1+y_2+\dots)} \right]^{x-} z_1 A_1; z_2 A_2 \dots, \quad (2.1)$$

wobei der Ausdruck in eckigen Klammern das Gitter bildet, das abhängig von den Zentralatomen T_i eine negative Ladung x trägt. Zum Ausgleich dieser Ladung befinden sich in den Gitterzwischenräumen Kationen M_i , die von neutralen Molekülen A_i koordiniert sein können. Das weitaus häufigste Molekül ist dabei Wasser.

Die kleinsten Baueinheiten, die TO_4 -Tetraeder, lagern sich zu nächstgrößeren Baueinheiten zusammen, von denen neun in Abbildung 2.1 abgebildet sind. Diese sogenannten sekundären Baueinheiten bilden ihrerseits Polyeder, aus denen viele Zeolithe aufgebaut sind. In Abbildung 2.1 ist eine solche schematische Synthese eines Zeolithen dargestellt.

Abhängig von den sekundären Baueinheiten und den Polyedern, die den Zeolithen bilden, lassen sich unterschiedlich weite Porensysteme mit unterschiedlichen Porenöffnungen

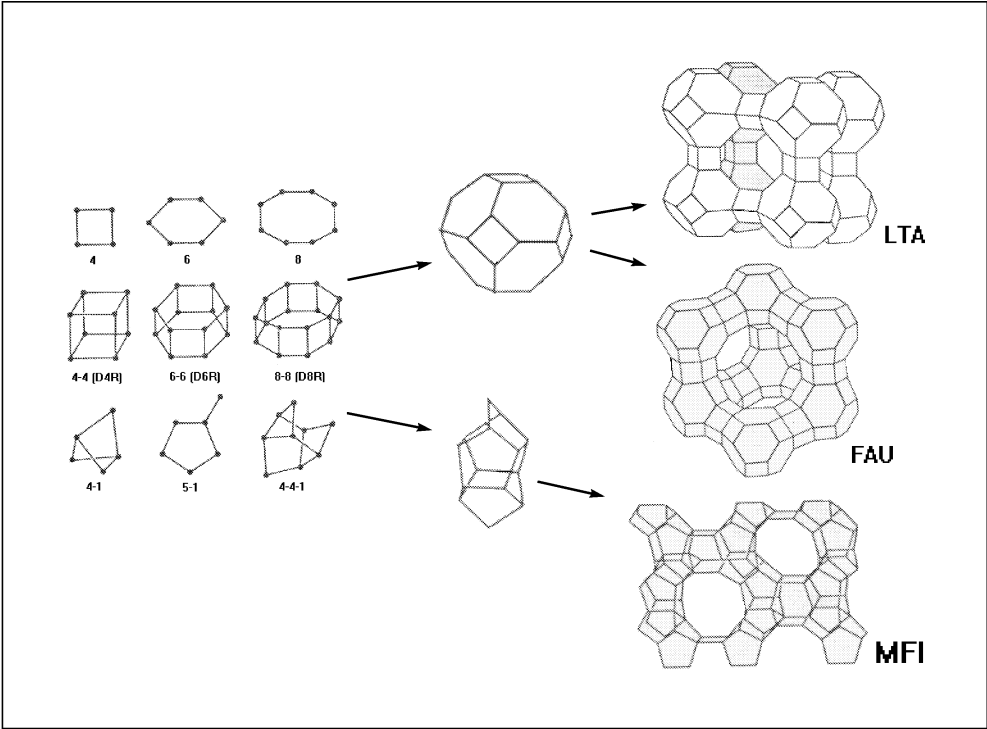


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau eines Zeolithen.

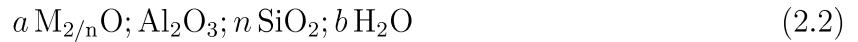
Tabelle 2.1 Einteilung von Zeolithen nach der Größe ihrer Porenöffnung

Zeolith	Ringsystem der Porenöffnung	Größe der Porenöffnung	Dimensionalität des Porensystems
Zeolith A	8-Ring	4.1 Å	3D
ZSM-5	10-Ring	5.4×5.6 und 5.1×5.5 Å	2D
Zeolith L	12-Ring	7.1 Å	1D
Mordenit	12-Ring	6.7×7 Å	2D
Faujasit	12-Ring	7.4 Å	3D
Zeolith X, Y	12-Ring	7.4 Å	3D
Beta	12-Ring	5.5×5.5 und 7.6×6.4 Å	3D

aufbauen. Die Porenöffnungen werden dabei nach Ringgrößen unterschieden, die die O-Atome bilden. Man unterscheidet dabei engporige Zeolithe mit Poren aus achtegliedrigen Ringen, mittelporige Zeolithe mit Poren aus zehngliedrigen Ringen und weite Porenöffnungen aus zwölfgliedrigen Ringen. In Tabelle 2.1 ist eine Auswahl von Zeolithstrukturen zusammen mit der Größe ihrer Porenöffnungen gegeben.

2.1.2 Synthese und post-synthetische Modifikation von Zeolithen

Die Darstellung der Zeolithe erfolgt im einfachsten Fall bei erhöhten Temperaturen unter hydrothermalen Bedingungen aus einer Mischung der allgemeinen Zusammensetzung



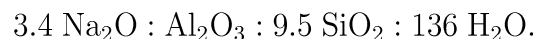
Zur Beschreibung des Synthesegels und des fertigen Zeolithen wurde der Quotient $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, genannt Modul, eingeführt. Zeolithe mit einem Modul von ≤ 10 werden aluminiumreich bezeichnet, solche mit einem Modul größer 20 siliciumreich.

Das System aus Gleichung 2.2 wurde eingehend von BARRER [26] und später MILTON *et al.* [27] untersucht. In diesem Zuge entstanden aluminiumreiche Zeolithe wie Zeolith A, X/Y, Offretit und Mordenit [28].

Aluminiumarme Zeolithe wurden zugänglich als die anorganischen Basen, welche als Templat für die Zeolithkristallisation dienen, durch organische ersetzt wurden. Durch Variation der sterischen Beanspruchung der organischen Base konnten unterschiedliche Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen hergestellt werden, was schließlich zur Entdeckung der Zeolithe Beta [29] und ZSM-5 [30] führte.

Trotz der wenigen Ausgangsmaterialien ist die Synthese von Zeolithen in der Regel nicht problemlos. Da die zeolithische Phase thermodynamisch metastabil ist, reicht eine kleine Variation der Syntheseparameter zur Ausbildung einer unerwünschten Struktur [25].

Die Darstellung der Zeolithe X bzw. Y unterscheidet sich lediglich in der Zusammensetzung der Synthesegele. Eine mögliche Herstellung verläuft frei von organischen Templaten ausgehend von einer Mixtur mit dem Mischungsverhältnis



Als Aluminiumquelle kommt Natriumaluminat und als Siliciumquelle kolloidal gelöstes SiO_2 zum Einsatz. Das Synthesegel läßt man bei 20°C für 24 h altern und erhitzt anschließend, ohne zu rühren für weitere 24 h auf 95°C.

Da die Synthese von Zeolithen im Allgemeinen nur in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung des Synthesegels erfolgreich ist, werden die Zeolithe nach Ihrer Darstellung weiteren Behandlungen unterzogen. Durch die Erhöhung des Moduls verkleinert sich die Ionentauschkapazität und die Zahl der Säurezentren. Siliciumreiche Zeolithe haben eine erhöhte thermische Stabilität sowie eine bessere Resistenz gegen Säuren. Zwar sinkt die Anzahl der Säurezentren, doch werden die einzelnen Säurezentren stärker bis zum Erreichen einer maximalen Säurestärke. Ebenso lassen sich durch den Einbau von Übergangsmetallionen die thermische Stabilität sowie die Säure-Base-Eigenschaften variieren.

Die am häufigsten angewandten Methoden zur post-synthetischen Modifikation von Zeolithen sind [31]

- Kalzinierung/Aktivierung
- Einbau von T-Atomen

- Ionentausch
- Dealuminierung
- Passivierung der Oberfläche
- Immobilisierung von Metallclustern

Im Folgenden werden der Ionentausch und die Dealuminierungsmethoden genauer behandelt, da diese mengenmäßig am Bedeutendsten sind und in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Für die übrigen Methoden sei auf die Literatur verwiesen.

2.1.2.1 Ionentausch

Beim Ionentausch wird der Zeolith mit einer Salzlösung in Kontakt gebracht. Das Salz kann sowohl in Wasser als auch in einem organischen Solvent gelöst sein. Die maximal mögliche Austauschmenge wird vom Al-Gehalt des Zeolithen bestimmt. Nach Gleichung 2.1 ergibt sich für jedes in das Gitter eingebaute Al-Atom eine negative Ladung, die durch Kationen ausgeglichen wird (vgl. Abbildung 2.2).

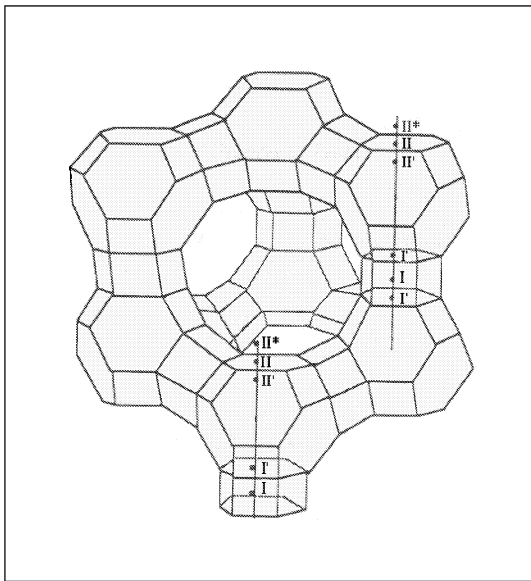


Abbildung 2.2 Kationenpositionen bei Faujasiten. Eingezeichnet sind die Indizes i der Positionen S_i .

nahe einem hexagonalen Prisma (S_I), in den Superkäfigen über den Zentren der Sechsringe (S_{II}) und spiegelbildlich dazu innerhalb der Sodalith-Käfige ($S_{II'}$). Röntgenstrukturanalysen haben bei aluminiumreichen X-Zeolithen gezeigt, daß die gestrichenen und ungestrichenen Positionen wechselseitig besetzt sind und die verbleibenden Kationen beweglich im Gitter verteilt sind [34–36].

Aufgrund der mit den Kationen mitgeführten Hydrathülle und der kleinen effektiven Porenöffnungen der Sodalith-Käfige von 2.5-2.6 Å, kommt es beim Ionentausch mit steigender Ladungsdichte am Kation zu unvollständigen Austauschen. Insbesondere beim Einbringen von Übergangsmetall-Ionen läßt sich dieses Phänomen beobachten [31].

Zwischen der Salzlösung und dem Zeolithen stellt sich ein Austauschgleichgewicht ein. Dieses wird im wesentlichen von der Ladungsdichte des Zeolithen, d. h. dem Al-Gehalt, und der Ladungsdichte um das Kation in der Salzlösung, und damit der Größe der Hydrathülle, bestimmt. Da die Ausbildung der Hydrathülle exotherm ist, stellt sich das Austauschgleichgewicht bei erhöhten Temperaturen schneller ein [32, 33]. Abhängig von der Lage des Gleichgewichts sind für eine „vollständige“ Substitution der Kationen im Zeolithen mehrere Ionentausche nötig.

In Zeolithen vom Faujasit Typ besetzen ladungsausgleichende Kationen mehrere unterschiedliche Positionen, die in Abbildung 2.2 skizziert sind. Die bevorzugten Positionen befinden sich innerhalb der hexagonalen Prismen in oktaedrischer Umgebung (S_I), im Sodalith-Käfig

2.1.2.2 Dealuminierung mit Mineralsäuren

Zeolithe mit verschiedenen Modulen reagieren unterschiedlich auf starke Säuren. Bis auf wenige Ausnahmen führt dies zu einem Zusammenbrechen der Struktur [37]. Eine dieser Ausnahmen ist Mordenit, dessen Struktur bei Säurebehandlung erhalten bleibt, während Al langsam aus dem Gitter gelöst wird [38].

Bei kleinen Modulen kommt es beim Behandeln mit Mineralsäuren entsprechend Abbildung 2.3 zum Lösen von Si-O-Al Bindungen. Die Anlagerung von Wasser an Al im letzten Schritt des Gleichgewichts ist der Beginn der hydrolytischen Spaltung des Gitters. Es entstehen dabei kationische Al-Hydroxid-Spezies. Gleiches vollzieht sich bei großen Modulen. In diesem Fall allerdings wird bei kleinen Säurekonzentrationen das Gitter vor weiterem Angriff geschützt, da die überschüssige Säure durch kationische Al-Hydroxidspezies teilweise neutralisiert wird. Das sich bildende Al^{3+} wird gegen verbleibendes H_3O^+ ausgetauscht. Einen solchen Austausch konnten erstmals BARRER und MAKKI [39] mit Salzsäure und dem Zeolithen Clinoptilolith durchführen.

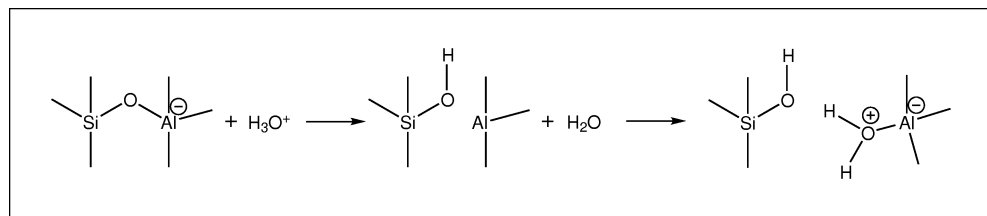


Abbildung 2.3 Säureangriff auf ein Zeolithgitter, aus [31].

2.1.2.3 Dealuminierung mit Wasserdampf (Steaming)

Ähnlich wie bei der Umsetzung mit Mineralsäuren kommt es bei der Hydrothermalbehandlung zu einem Herauslösen von Al aus dem Kristallgitter. Dabei ist es schon ausreichend den Zeolithen bei hohen Temperaturen dem am Zeolithen adsorbierten Wasserdampf auszusetzen. Bei nicht vollständig dealuminiertem Gitter bilden sich dann zusammen mit dem nicht-Gitter Al (EFAI) unterschiedliche kationische Spezies [40]. Die entstandene Fehlstelle im Gitter kann durch Einfügen einer Si-Spezies wieder geschlossen werden [41]. Die Si-Quelle kann dabei amorphes SiO_2 aus dem Zwischengitterbereich oder ein Si aus dem Gitter in der Nachbarschaft der erzeugten Fehlstelle sein. Der letzte Fall ist gleichbedeutend mit dem Verschieben der Fehlstelle beispielsweise an die Ränder des Zeolithkorns und einem damit verbundenen Ausheilen der Struktur. Abhängig von der Geschwindigkeit der Dealuminierung und dem Ausheilen mit Si entsteht ein sekundäres mikro- [42] bzw. mesoporöses [43] Porensystem, welches durch Ionentausch der kationische Al-Spezies oder Herauslösen des EFAI weiter vergrößert werden kann.

Auf diese Art der Dealuminierung entsteht ein deutlich kristallineres Material, das sich besonders durch erhöhte thermische Stabilität und Resistenz gegen Säuren auszeichnet. MC DANIEL und MAHER [44] haben auf dieses Weise durch mehrere aufeinanderfolgende Kalzinierungen und Ammonium-Ionentausche einen Y-Zeolithen in seine ultrastabile Form (USY) überführt.

Aufgrund der vielfältigen neuen Anwendungsmöglichkeiten insbesondere in der Synthese von organischen Zwischenstufen [4, 5], wurden insbesondere weit- und mittelporige

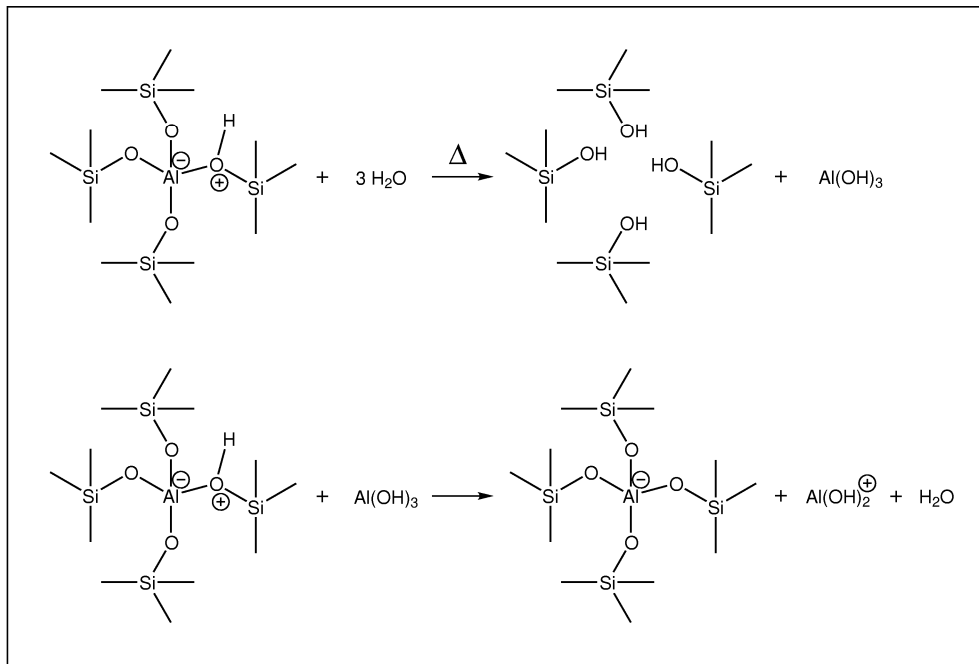


Abbildung 2.4 Dealuminierung mit Wasserdampf, aus [31].

Zeolithe zur Variation der Säureeigenschaften und Porosität dem Steaming unterzogen. Neben weiteren Arbeiten zur Dealuminierung von Zeolith Y [45], konnten auch aluminumarme und großporigen Zeolithe wie Mordenit [46], Offretit [47], und Beta [48] sowie mittelporige Zeolithe wie ZSM-5 [49] durch Steaming weiter dealuminiert werden.

2.1.2.4 Dealuminierung mit SiCl₄

Im Gegensatz zu den Hydrothermalbehandlungen, bei denen die Dealuminierung über Entfernen von Al und Wiedereinfügen von Si abläuft, kommt es bei der Behandlung mit SiCl₄ zu einer direkten Substitution des Gitter Al gegen Si. Dieses Verfahren wurde erstmals von BEYER *et al.* [50] an X- und Y-Zeolithen angewandt. Entscheidend dabei ist, daß der Zeolith bei milden Temperaturen (≈ 600 K) getrocknet wird, und die eigentliche Reaktion bei 520 K abläuft.

MARTENS *et al.* [51] haben den in Abbildung 2.5 skizzierten zweistufigen Mechanismus vorgeschlagen. Das sich niederschlagende NaAlCl₄ verstopft die Poren und verhindert so weitere Reaktion des SiCl₄ mit dem verbleibenden Gitter Al [50]. Beobachtet man die Temperatur im Zeolithbett, so erkennt man eine wandernde Reaktionsfront, in der die Temperatur bis zu 70 K ansteigt. Nach dem Entfernen des gebildeten NaAlCl₄ durch Waschen kann bei Wiedereinsetzen des Materials ein ähnlicher Temperaturverlauf festgestellt werden.

Neben der Reaktion von SiCl₄ mit Faujasiten, kam diese Dealuminierungsmethode auch bei anderen groß- und mittelporigen Zeolithen zum Einsatz [52]. In allen Fällen kommt es bei deutlich drastischeren Bedingungen zu geringeren Dealuminierungen. Bei mittelporigen Zeolithen wie ZSM-5 kommt es aufgrund des kleinen Porendurchmesser sehr rasch zum Verschluß der Poren, wodurch der Austausch auf die oberen Schichten des Kristalliten beschränkt bleibt [53].

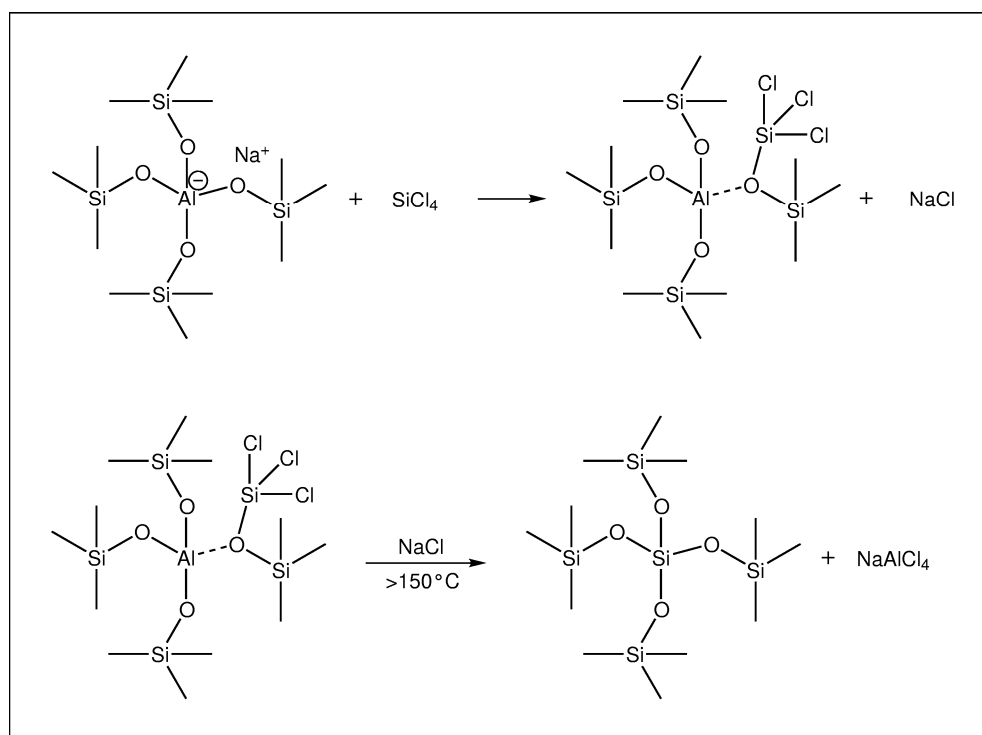


Abbildung 2.5 Dealuminierung mit SiCl_4 , aus [31].

2.1.3 Industrielle Anwendung von Zeolithen

Die erste beobachtete Eigenschaft von Zeolithen, die reversible Adsorption von kleinen Molekülen, führte auch zu deren ersten technischen Anwendungen. Die Reinigung von Erdgas durch Adsorption von Wasser, CO_2 und Schwefelverbindungen ermöglichte die problemlose Verflüssigung zur Lagerung und zum Transport [54]. Weitere Anwendungen für dynamische Adsorptionen an Zeolithen sind in Luftzerlegungsanlagen zur Befreiung der Ansaugluft von Kohlenwasserstoffen und die Trennung von iso und n-Paraffinen [22]. Im Unterschied zu den dynamischen Adsorptionsmethoden verbleibt das Adsorbat bei der statischen Adsorption auf dem Zeolithen. Anwendungen finden sich hier bei der kontrollierten Polymerisation zu Polyurethanen und in der Trocknung von Kühlflüssigkeiten in Kühlkreisläufen. Die mengenmäßig größte Verwendung finden Zeolithe in der Waschmittelindustrie als Ersatz für Natriumpolyphosphat zur selektiven Bindung der Ca-Ionen durch Zeolith A [54].

Weitere Impulse für den Einsatz von Zeolithen kamen aus der ölverarbeitenden Industrie, als das seit den 30er Jahren übliche thermische Cracken hochsiedender Erdölfraktionen durch das *FCC*-Verfahren (*Fluid Catalytic Cracking*) abgelöst wurde [55]. Bevorzugt werden heute mit Seltenen Erden dotierte Y-Zeolithe und Mischungen aus USY und Zeolithen der ZSM Familie verwandt [7]. Neben dem *FCC*-Verfahren ist das *Hydrocracking* der zweite große katalytische Prozeß zur Umwandlung hochsiedender Erdölfraktionen. Die Katalysatoren sind bifunktionell und bestehen aus fein verteiltem Edelmetall auf Y-Zeolithen.

Während die vollständige Umwandlung des eingesetzten Materials bei den beiden Vorangehenden Verfahren im Fordergrund steht, strebt man bei Dewaxing einen selektiven Umsatz bestimmter Moleküle der Reaktionsmischung an. Dabei kommen insbesondere

mittelporige Zeolithe wie ZSM-5 zum Einsatz [56].

Weitere bekannte Einsatzgebiete für ZSM-5 Zeolithe sind die MTO- und MTG-Verfahren der Mobil Oil [57]. Letzteres kann als Alternative zum Fischer-Tropsch Verfahren angesehen werden, bei dem aus Kohle Fahrbenzin gewonnen wird. Im Mobil-Badger Verfahren [58] wird aus Ethylen und Benzol durch Alkylierung Ethylbenzol hergestellt. Verglichen mit den herkömmlichen Alkylierungsreaktionen nach Friedel-Crafts haben die zeolithisch katalysierten Reaktionen höhere Selektivitäten zum monoalkylierten Produkt, produzieren geringere Mengen an Koppel- und Nebenprodukten und die Komponenten sind nicht korrosiv.

Ebenso lassen sich bei der Darstellung von ϵ -Caprolactam Einsparungen durch Wechsel zu Zeolithen als Katalysatoren machen. Cyclohexanon wird auf TS-1 Zeolithen zusammen mit Ammoniak und H_2O_2 zur Reaktion gebracht. Das entstehende Hydroxylamin wird auf siliciumreichen Pentasil-Zeolithen zum Lactam umgelagert [59, 60]. Im ersten Reaktionsschritt wird der Einsatz von Hydroxylamin vermieden und im zweiten Reaktionsschritt die Verwendung von rauchender Schwefelsäure umgangen. Zudem werden pro Tonne erzeugtem ϵ -Caprolactam bis zu 4.5 t Ammoniumsulfat eingespart. Ein Zwischenprodukt für die ϵ -Caprolactam Synthese, nämlich Cyclohexanol, wird im Asahi-Prozeß durch Addition von Wasser an Cyclohexen über saurem H-ZSM-5 hergestellt [61].

Die Mehrzahl der letztgenannten Prozesse hat gemeinsam, daß sie neben den aciden Eigenschaften der Zeolithe auch deren Porengeometrie ausnutzen. Insbesondere in der industriellen Produktion von Feinchemikalien und Zwischenstufen hat sich der formselektive Einfluß der Zeolithe bewährt [6]. Zu nennen sind hierbei Alkylierungs- und Transalkylierungsreaktionen sowie Isomerisierungen. So gelang es DOW Chemical, Cumol mit modifiziertem Mordenit in der Flüssigphase durch Alkylierung von Benzol mit Propen herzustellen und steht damit u.a. in Konkurrenz zum Mobil-Badger Cumol Verfahren (ZSM-5, MCM-22) [62], zu Enichem (β -Zeolith) und ABB Lummus Global (Y-Zeolith). Für weitere Beispiele sei auf den umfassenden Übersichtsartikel von TANABE und HÖLDERICH [6] verwiesen.

Beim Amoco-Prozeß wird innerhalb von Y- oder Beta-Zeolithen 1,5-Dimethylnaphthalin (DMN) zu 2,6-DMN umgelagert, was ein wertvolles Zwischenprodukt für die Darstellung von Hochleistungskunststoffen ist und wofür bis 2005 ein jährlicher Bedarf von 17.000 t prognostiziert wird [6]. Daneben erproben NKK und Chiyoda die Alkylierung von Naphthalin mit Propen mit Y- bzw. Beta-Zeolithen und anschließender Seitenkettenoxidation, um den Einsatz homogener korrosiver Lewissäuren für die Alkylierung zu vermeiden.

Durch den Nitto-Prozess werden Mono- und Dimethylamin aus Methanol und NH_3 in Mordeniten hergestellt. Aufgrund der Porengeometrie wird die Produktion von Trimethylamin weitestgehend vermieden [63]. Amine mit größeren Alkylgruppen sind über die direkte Aminierung von Olefinen mit Ammoniak über groß- und mittelporigen Zeolithen zugänglich [4]. So kann Isobuten mit Ammoniak über Y- und Pentasilzeolithen zu *tert.*-Butylamin, als einer der ersten zeolithkatalysierten Prozesse in der Zwischenproduktchemie, umgesetzt werden [64]. Eine Mehrfachalkylierung erfolgt nicht aufgrund des Einflusses der Porengeometrie auf den Übergangszustand [65].

Man unterscheidet drei unterschiedliche Einflüsse der Porenform der Zeolithe auf eine Reaktion [66–68].

1. Reaktandenselektivität tritt auf, wenn wenigsten zwei Edukte zusammen mit einem Zeolithen zur Reaktion gebracht werden. Aufgrund der Porengeometrie werden Edukte nach ihrer Größe und Form unterschieden. Klassische Beispiele hierfür sind Trennverfahren von n- und iso-Paraffinen und die Wasserenthärtung durch die selektive Bindung von Ca-Ionen durch Zeolith A.
2. Produktselektivität wird beobachtet bei unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Produkte. Insbesondere bei Isomerisierungsreaktionen führt dies zur Bildung eines bevorzugten Produktes. YOUNG *et al.* konnten dies beispielsweise bei der Isomerisierung unterschiedlicher Xylole in ZSM-Zeolithen beobachten [69].
3. Übergangszustandselektivität tritt ein, wenn der für die Reaktion entscheidende Übergangszustand ausreichend Raum findet, andere Übergangszustände dagegen nicht. Die Unterscheidung von Produktselektivität ist möglich, wenn Alkylierungsreaktionen bei hinreichend niedrigen Temperaturen ausgeführt werden, um Isomerisierungen der Produkte auszuschließen. Dieser Effekt wurde von LEE *et al.* bei der Alkylierung von Biphenylen in Mordeniten beschrieben [70].

Die formselektiven Eigenschaften der Zeolithe lassen sich durch Variation der Porengröße an die Molekülgeometrie anpassen. Gängige Methoden sind dafür Ionentausch gegen größere Kationen, das Einbringen von anorganischen Oxiden oder organischen Basen und die Deaktivierung der äußeren, unselektiven Oberfläche der Kristallite. Daneben kann durch Variation der Synthesebedingungen die Kristallitgröße verändert werden, wodurch sich die Verweilzeit der Reaktanden und Produkte im Zeolithinnern verändert [71].

2.2 Einschlußverbindungen in Zeolithen

Prinzipiell lassen sich die Einschlußverbindungen in rein anorganische und metallorganische unterteilen. Bei den anorganischen Verbindungen im Inneren der Zeolithe nehmen die Einschüsse von Metallclustern die bedeutendste Rolle ein. Die Darstellung erfolgt durch unterschiedliche Methoden [72]:

1. Durch Ionentausch und anschließende Reduktion mit Wasserstoff können Metallcluster in den verschiedenen Porensystemen und Hohlräumen der Zeolithe erzeugt werden. Abhängig von den gewählten Reduktionsbedingungen bilden sich Metallcluster unterschiedlicher Größe [73].
2. Über die Gasphase oder aus Lösungen können Metallcarbonyle in die Poren von Zeolithen eingebracht werden. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn die Erzeugung der Metallcluster unter Ausschluß von Wasserstoff erfolgen soll. Die Metallcarbonyle werden thermisch, durch Mikrowellenanregung oder photoinduziert zu den Metallen zersetzt [74].
3. Ebenso wie Metallcarbonyle werden metallorganische Komplexe wie Acetylacetonate in Zeolithe eingebracht. Die Darstellung der Metallcluster erfolgt analog zu den Carbonyl-Vorstufen. Diese Art der Synthese wird besonders bei der Herstellung bimetallischer Cluster angewandt [75].

Verwendung finden Einschlußverbindungen dieser Art vor allem in der ölverarbeitenden Industrie als Katalysatoren für das *FCC*- und *Hydrocracking*-Verfahren [7].

Zur Erzeugung metallorganischer Verbindungen in den Poren von Zeolithen, ist der Ionentausch mit dem gewünschten Metall in den meisten Fällen der erste Schritt [76]. Der Zeolith kann als eine vielzählige Koordinationssphäre für das Metallion betrachtet werden, deren schwache Basizität in Konkurrenz mit den im Anschluß eingebrachten Liganen steht. In der Literatur werden folgende Synthesewege diskutiert.

- Adsorption von metallorganischen Komplexen in dehydratisierten Zeolithen. Dabei kommt es zu schwachen Wechselwirkungen zwischen dem metallorganischen Komplex und Lewis-aciden Zentren des Trägermaterials. Insbesondere wurde dies bei Metallcarbonylen untersucht [77].
- Reaktion der ionengetauschten und dehydratisierten Zeolithe mit entsprechenden Liganden bei erhöhten Temperaturen unter inerter Atmosphäre. Aufgrund der Einschränkungen durch die Porenöffnungen der Zeolithe, kommen bei dieser Methode sehr flexible oder kleine Ligande (*flexible ligand* Methode) zum Einsatz. Durch die Komplexierung innerhalb des zeolithischen Porensystems werden die metallorganischen Verbindungen zu unflexibel bzw. zu groß, um durch die Porenöffnungen aus dem Inneren des Zeolithen zu diffundieren.
- Eine Variation des Aufbaus von Komplexen innerhalb zeolithischer Poren durch flexible Liganden ist die *template synthesis* Methode. Bei dieser werden Vorstufen der Liganden eingesetzt, die sich um das Metallion (Templat) zum metallorganischen Komplex zusammenfügen.

- Bei der *zeolite synthesis* Methode kristallisiert der Zeolith um den metallorganischen Komplex. Dies hat den Vorteil, daß der eingeschlossene Komplex gut definiert und im Kristallgitter kaum Poren durch Fragmente des Komplexes blockiert werden. Schwierig gestaltet es sich allerdings, Komplexes zu finden, die unter den Kristallisationsbedingungen der Zeolithe stabil sind bzw. entsprechend milde Synthesebedingungen für Zeolithe zu finden.

Das Prinzip der Immobilisierung metallorganischer Komplexe aufgrund von sterischen Faktoren wurde eingehend von MEYER *et al.* [78] beschrieben und von HERRON *et al.* [79] bei der Untersuchung von Nickel-Carbonylkomplexen *ship in a bottle* System getauft.

Bei der *flexible ligand* Methode kommen typischerweise N-haltige Liganden wie beispielsweise Bipyridin- oder Salen Liganden zum Einsatz. Aufgrund der Zweizähnigkeit des Bipyridin Liganden konnten in Faujasiten Komplexe von V, Mn, Fe, Co und Ru mit einem bis drei Liganden hergestellt werden [80–82]. Diese eignen sich als Katalysatoren für die Oxidation von Alkanen und Alkenen und wurden erfolgreich in der Oxidation von Cyclohexen mit H_2O_2 zu Adipinsäure eingesetzt [83].

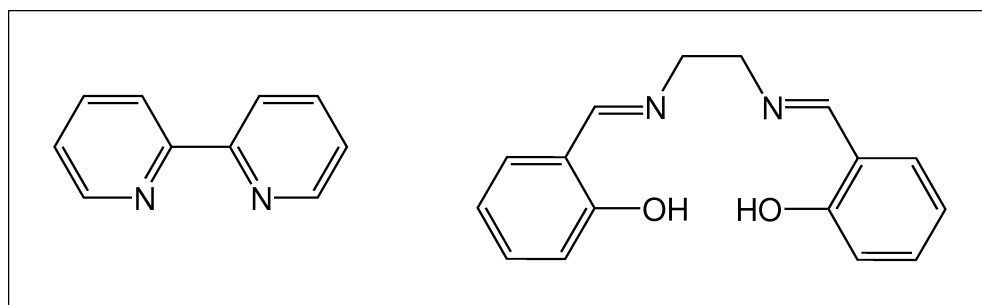


Abbildung 2.6 Typische Liganden für die *flexible ligand* Immobilisierungsmethode. Links: Bipyridin, Rechts: Bi-salicyliden Ethylendiamin.

Den ersten Salen Liganden, der nach der *flexible ligand* Methode in einem Zeolithen immobilisiert wurde, hat HERRON [84] beschrieben. Er konnte zeigen, daß der immobilisierte Komplex ähnliche Sauerstoff-Addukte bildet wie der homogene Komplex, allerdings deutlich beständiger gegen Dimerisierung, und damit Zerstörung, ist. In der Folge konnten weitere Übergangsmetall-Salen Komplexe von V [85], Mn [86–88], Fe, Co, Ni [88], Cu [87], Rh, Pd [89] und Ru synthetisiert werden [16, 90]. Während die Salen Komplexe des Ni, Pd, Rh und Ru in der katalytischen Hydrierung Verwendung fanden, kamen die übrigen Übergangsmetall-Salen Komplexe in der partiellen Oxidation von Alkanen und Alkenen zum Einsatz.

Daneben wurden für die Epoxidierung von Alkenen auch zyklische Amine innerhalb von Zeolithen als Liganden verwandt. DE VOS *et al.* konnten in der Epoxidierung von Styrol und Cyclohexen mit H_2O_2 Selektivitäten von bis zu 99% erreichen [91]. Eine Übersicht über die gängigsten N-haltigen Liganden für die *flexible ligand* Methode und ihre Anwendung in der Oxidationskatalyse geben KNOPS-GERRIT *et al.* [92].

BALKUS *et al.* [93, 94] machten deutlich, daß aufgrund der Synthesemethode, bei der vollständige Liganden von außen in das Innere des Kristalliten diffundieren müssen und dabei Kanäle verstopfen können, unterschiedlichste Komplexe und Komplexfragmente in den Poren auftreten können. Konkret konnten sie dies durch zyklische Voltametrie an immobilisierten Mn-, Fe-, Co- und Ru-Salen Komplexen zeigen.

Dieser Befund kann beim *template synthesis* Verfahren teilweise umgangen werden. Dabei wird der metallorganische Komplex innerhalb der Poren schrittweise aufgebaut. Die Fragmente des Komplexes diffundieren leichter durch das Kristallgitter und können besser zum Übergangsmetall vordringen, und überschüssige Fragmente lassen sich durch anschließende Extraktion leichter aus dem Gitter entfernen. Zudem ist es möglich, innerhalb der Zeolithe größere Komplexe als durch das *flexible ligand* Verfahren aufzubauen. Nachteilig ist, daß im Zusammenhang mit diesem Verfahren von schlechten Ausbeuten bei der Darstellung von homogenen Pd-Salen Komplexen berichtet wird [95].

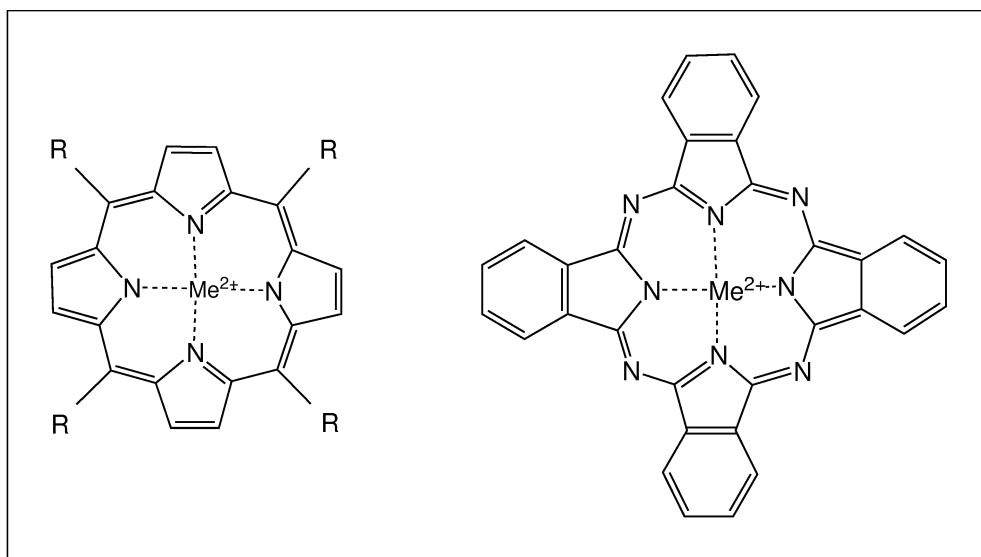


Abbildung 2.7 Typische Liganden für die *template synthesis* Immobilisierungsmethode. Links: Porphyrin, Rechts: Phthalocyanin.

Der Prototyp des *template synthesis* Verfahrens ist die Bildung von Phthalocyaninen innerhalb der Superkäfige von X- und Y-Zeolithen. Gleichzeitig wurde dies von ROMANOVSKI *et al.* [96,97] und MEYER *et al.* [78] durchgeführt, die einen ionengetauschten Y-Zeolithen mit einer Schmelze aus 1,2 Dicyanobenzol reagieren ließen. In Zeolithen immobilisierte Phthalocyanine wurden eingehend untersucht, da diese sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer Reaktivität Porphyrinen ähneln, welche das aktive Zentrum der Monooxygenase Cytochrom P-450 darstellen. Durch die Selektiven Eigenschaften des Zeolithgitters, werden in Zeolithen immobilisierte Phthalocyanine als Modelle der Monooxygenase angesehen [98].

Es wurden eine Fülle von Phthalocyaninen mit unterschiedlichsten Zentralionen immobilisiert. Einen Überblick gibt die Arbeit von BALKUS und GABRIELOV [16]. Zur Immobilisierung von Porphyrinen sind kaum Arbeiten bekannt. NAKAMURA *et al.* [99] haben Mn- und Fe-5,10,15,20-Tetramethyl-Porphyrine durch Erhitzen der methanolischen Lösungen der entsprechenden Pyrole und Acetaldehyde zusammen mit den ionengetauschten Y-Zeolithen herstellen können. LIU *et al.* [100] konnten eine Ru-Porphyrin Komplex kovalent an mesoporösem MCM-41 Material verankern.

In der Katalyse wurden die immobilisierten Phthalocyanine und Porphyrine für die partielle Oxidation von Alkanen und Alkenen eingesetzt. Als Oxidationsmittel kamen dabei *tert*-Butyl-Hydroperoxid [101,102], H_2O_2 [102] und Iodosylbenzol [103] sowie molekularer Sauerstoff [104] zum Einsatz.

Durch die Möglichkeit der Immobilisierung größerer metallorganischer Komplexe durch das *template synthesis* Verfahren wurden insbesondere chirale Liganden in Poren von Zeolithen aufgebaut. Naturgemäß wurden diese in enantioselektiven Reaktionen eingesetzt und sollen dort beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.3.4).

Trotz der extremen Synthesebedingungen bei der Zeolithdarstellung ist es Forschern gelungen, metallorganische Komplexe nach der *zeolite synthesis* Methode zu immobilisieren. Auch hier lag das Augenmerk wieder auf Phthalocyaninen: BALKUS *et al.* [105, 106] ist es gelungen, NaX-Zeolith in der Gegenwart von Phthalocyanin und Perfluorophthalocyanin zu synthetisieren. Daneben ist es Forschern um RATNASAMY gelungen, Mn- und Cu-Salen Komplexe durch das *zeolite synthesis* Verfahren innerhalb von X-Zeolithen zu verankern [107, 108].

2.3 Asymmetrische Synthese

Die Anfänge der asymmetrischen Synthese liegen in den Beobachtungen von JEAN-BAPTISTE BIOT, der 1815 die optische Aktivität von Glucose und anderen organischen Stoffen feststellte. In folgenden Untersuchungen prägte er den Begriff der spezifischen Drehung und erkannte die Abhängigkeit zwischen der Konzentration eines optisch aktiven Stoffes und dem Grad der Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes.

LOUIS PASTEUR führte die Besonderheit der Drehung polarisierten Lichtes auf eine Asymmetrie der Moleküle zurück. Er begründete dies durch die unterschiedlichen Drehrichtungen der Lösungen von handverlesenen Na-NH₄-Tartrat Kristallen. Die unterschiedlichen Kristalle verhielten sich wie Bild und Spiegelbild, waren aber nicht deckungsgleich. Diese Eigenschaft wird Chiralität genannt. Obwohl der Zusammenhang zwischen Chiralität und optischer Aktivität empirisch ist, gibt es trotzdem keine Ausnahme und ist somit notwendig und hinreichend zugleich [109].

2.3.1 Grundlagen der Stereochemie

Aufbauend auf den Arbeiten von KEKULE über die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs entwickelte sein Schüler VAN'T HOFF und unabhängig davon LE BEL die Idee der tetraedrischen Lage der vier Valenzen des Kohlenstoffs. Die Abfolge dieser vier Bindungen wird als Konfiguration bezeichnet. CAHN, INGOLD und PRELOG entwickelten ein Nomenklatursystem (CIP-Regeln), welches die Substituenten des Kohlenstoffs nach Prioritäten ordnet. Zeigt der Substituent mit der niedrigsten Priorität vom Betrachter weg, so gibt der Abzählsinn der übrigen Substituenten vom Höchsten zum Niedrigsten die Konfiguration des zentralen Kohlenstoffs [110].

Neben dem Kriterium der Chiralität für das Vorhandensein optischer Aktivität, gelten weitere Bedingungen. Substanzen, die optisch aktiv sind besitzen weder eine Spiegelebene noch eine Drehspiegelebene oder ein Inversionszentrum.

Für den Fall, daß sich zwei Moleküle wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht deckungsgleich sind, spricht man von Enantiomeren oder optischen Antipoden. Enantiomere unterscheiden sich lediglich in der Drehrichtung polarisierten Lichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit mit anderen chiralen Substanzen. Stereoisomere, die nicht Enantiomere sind, bezeichnet man als Diastereomere.

Chirale Substanzen lassen sich in folgende Kriterien einordnen

1. Kohlenstoffatome mit vier verschiedenen Substituenten werden als *asymmetrisch* bezeichnet. Enthält eine Molekül genau ein asymmetrisches Kohlenstoff, so ist dieses Molekül immer chiral. Bei N asymmetrischen Zentren sind 2^N Isomere möglich, von denen manche mit ihrem Spiegelbild identisch sein können. Eine solche *meso*-Verbindung stellt beispielsweise Cyclohexanoxid dar.
 2. Allgemein können Substanzen, die Atome mit vier unterschiedlichen Substituenten haben optisch aktiv sein. Dabei zählt ein freies Elektronenpaar auch als Substituent. Beispiele hierfür sind chirale Sulfoxide und Sulfone [111] sowie tertiäre Amine, deren pyramidale Inversion eingefroren werden kann [112].
 3. Bei *Atropisomeren* kommt es zur Behinderung der Rotation um eine Einfachbindung.
-

Binaphthyle zeigen diese Chiralität und wurden erfolgreich in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt. Einen Überblick der Anwendungen gibt REISER [113].

Biphenyle fallen in eine Kategorie von Verbindungen, die durch zwei senkrecht zueinander stehende Ebenen beschrieben werden können. Die Ringe des Biphenyls liegen jeweils in den Ebenen. Sind die Fragmente eines Moleküls in den Ebenen asymmetrisch kommt es ebenso zu optischer Aktivität. Beispiele hierfür sind ungeradzahlig kummulierte Doppelbindungen, im Speziellen Allene und Spiro-Verbindungen.

4. Bei der *helicalen Chiralität* werden die optischen Antipoden aufgrund einer schraubenförmigen Anordnung, ähnlich dem Links- und Rechtsgewinde von Schrauben, des Moleküls unterschieden. Bekanntestes Beispiel dieser Chiralität ist das Hexahelicen, bei dem eine Seite des Moleküls aus sterischen Gründen über der anderen Seite liegen muß.
5. In jüngerer Zeit werden in der asymmetrischen Synthese substituierte Metallocene mit großem Erfolg als Liganden eingesetzt [114]. Chiral sind solche Metallocene, falls ein Ring wenigstens zwei unterschiedliche Substituenten trägt.

2.3.2 Wege zu optisch reinen Verbindungen

Grundstock für die asymmetrische Synthese bildet die Gesamtheit aller natürlich vorkommenden bzw. im großen Maßstab herstellbaren chiralen Substanzen, der sogenannte *chirality pool*. In der Natur vorkommende chirale Substanzen wie beispielsweise Kohlenhydrate, Terpene oder Alkaloide lassen sich durch Extraktion gewinnen. Die Synthese von chiralen Substanzen für den *chirality pool* erfolgt entweder durch Fermentation oder durch Derivatisierung chiraler bzw. prochiraler Verbindungen.

Moleküle aus dem *chirality pool* können als Ausgangspunkt für die asymmetrische Synthese dienen, wobei die chirale Information in das Zielmolekül eingebaut wird. In diesem Fall spricht man von einem chiralen Synthone. Daneben besteht auch die Möglichkeit der Rückführung in den *chirality pool*, wenn das chirale Fragment dazu verwandt wird, die chirale Information auf das Zielmolekül zu übertragen. Man spricht hier von einem chiralen Auxiliar.

Geht man für die Darstellung optisch aktiver Substanzen von prochiralen Molekülen aus, so kann die Synthese unter symmetrischen oder asymmetrischen Bedingungen ablaufen. Bei der symmetrischen Synthese entsteht ein Racemat, d. h. die beiden Übergangszustände sind energetisch gleich und die beiden Enantiomere entstehen zu gleichen Teilen. Durch Einbringen einer chiralen Information in die Synthese bilden sich diastereomere Übergangszustände aus, die energetisch nicht mehr gleich sind, wodurch ein Enantiomer bevorzugt gebildet wird. In Tabelle 2.2 sind die Energiedifferenzen der Übergangszustände $\Delta\Delta G^\ddagger$ den zu erwartenden Enantiomerenüberschüssen gegenübergestellt.

Das Einbringen der chiralen Information kann über chirale Synthone aus dem *chirality pool* bzw. chirale Auxiliare in Form von metallorganischen Komplexen oder Enzymen erfolgen. Die Entwicklung und Anwendung chiraler Auxiliare ist die Aufgabe der asymmetrischen Katalyse.

Trotz der Fortschritte in der asymmetrischen Katalyse werden optisch reine Verbindungen industriell hauptsächlich durch Racematspaltung hergestellt. In wenigen Fällen

Tabelle 2.2 Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von $\Delta\Delta G^\ddagger$. Berechnet für $T=293\text{ K}$, aus [115]

$\Delta\Delta G^\ddagger/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	3.22	5.15	7.57	10.79
$ee/\%$	0	60	80	92	98

ist es dabei möglich, aus der Lösung des Racemats ein Enantiomer auszukristallisieren. Eingeleitet wird die Trennung durch Impfkristalle. Anwendung findet dieses Verfahren beispielsweise bei der Darstellung von α -methyl-DOPA.

In der Mehrzahl der Fälle kristallisieren aber aus einer racemischen Lösung racemische Kristalle aus. In diesem Fall ist es nötig, die unterschiedlichen Enantiomere durch Umsetzen mit enantiomerenreinen Verbindungen aus dem *chirality pool* in Diastereomere zu überführen. Diese lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Bevorzugt werden hierfür L(+)-Weinsäure oder basische Alkaloide eingesetzt. Große Anwendung findet dieses Verfahren bei der Racematspaltung von Phenylglycin.

Eine weitere Methode ist die kinetische Racematspaltung, bei der unter chiralen Reaktionsbedingungen ein Enantiomer schneller reagiert als das andere. Enzymatisch wurde dies erstmals von LOUIS PASTEUR durchgeführt als Mikroorganismen selektiv (R,R)-Weinsäure umsetzten und (S,S)-Weinsäure enantiomerenrein in der Reaktionslösung zurückblieb.

Gemeinsam haben die beschriebenen Racematspaltungen, daß ein Enantiomer nicht reagiert, d. h. die maximale Ausbeute bei 50 % liegt. Setzt man eine *meso*-Verbindung für die Racematspaltung ein, oder stehen die Enantiomere im Gleichgewicht mit einer *meso*-Verbindung, so erfolgt die Racematspaltung in einem Reaktionsschritt mit Ausbeuten bis 100 %. Dieses Prinzip ist als *meso*-Trick bekannt.

Eine ähnliche Möglichkeit ist die dynamische kinetische Racematspaltung. Zwar reagiert hier auch nur ein Enantiomer mit Hilfe eines chiralen Auxiliars zum gewünschten Produkt, allerdings ist der eigentlichen Reaktion ein schnelles Gleichgewicht vorangestellt, in dem das Edukt racemisiert.

2.3.3 Homogene enantioselektive Epoxidierung

Erste erfolgreiche Versuche zur enantioselektiven Epoxidierung von Olefinen wurden von HENBEST [116] publiziert. Die Enantioselektivitäten blieben allerdings unter 10 % bis KATSUKI und SHARPLESS [117] das nach ihnen benannte System zur Epoxidierung von Allylalkoholen einführten. Der Katalysator besteht aus Titan(IV) Alkoxiden, die mit Weinsäureestern aktiviert werden und TBHP als Sauerstoffdonor verwenden. Durch Einführen von aktivierten Molekularsieben konnten Aktivität und Selektivität gesteigert werden, so daß fast alle Epoxidierungen mit 5–10 mol% Katalysator mit Enantioselektivitäten > 90 % durchgeführt werden können. Einen Überblick über dieses Katalysesystem geben JOHNSON und SHARPLESS [116].

Durch Anwendung von Übergangsmetall-Salen Komplexen von JACOBSEN *et al.* [118]

für die enantioselektive Synthese wurde es möglich, unfunktionalisierte Olefine mit hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten zu epoxidieren [116]. NaOCl in alkalischer Lösung ist dafür der Sauerstoffdonor. Als besonders erfolgreich für die enantioselektive Epoxidierung erwies sich (R,R)-(-)-N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-Cyclohexandiamino Manganchlorid (im Folgenden Jacobsen-Komplex) [119–123]. Einen Überblick über die verwendeten Substrate und die erzielten Enantiomerenüberschüsse gibt Tabelle 2.3.

Tabelle 2.3 Ausgewählte Beispiele zu asymmetrischen Reaktionen mit chiralen Mn-Salen Komplexen, aus [124, 125]

Olefin	Ausbeute/%	ee/%
<i>Z</i> - α -Methylstyrol	84 ¹	92
1,2-Dihydronaphthalin	67	86
2,2-Dimethyl-2 <i>H</i> -Chromen	87	98
Inden ²	80	88
Zimtsäureethylester	67 ³	97
Propylenoxid	– ⁴	98+99

¹ Epoxidmischung cis:trans=11.5:1

² Zugabe von 3-Phenylpropyl Pyridin N-Oxid [126]

³ Epoxidmischung cis:trans=5:1

⁴ kinetische Racematspaltung mit Co-Salen Komplexen, $k_{\text{rel}} \approx 400$, $\text{tof} \approx 40 \text{ h}^{-1}$

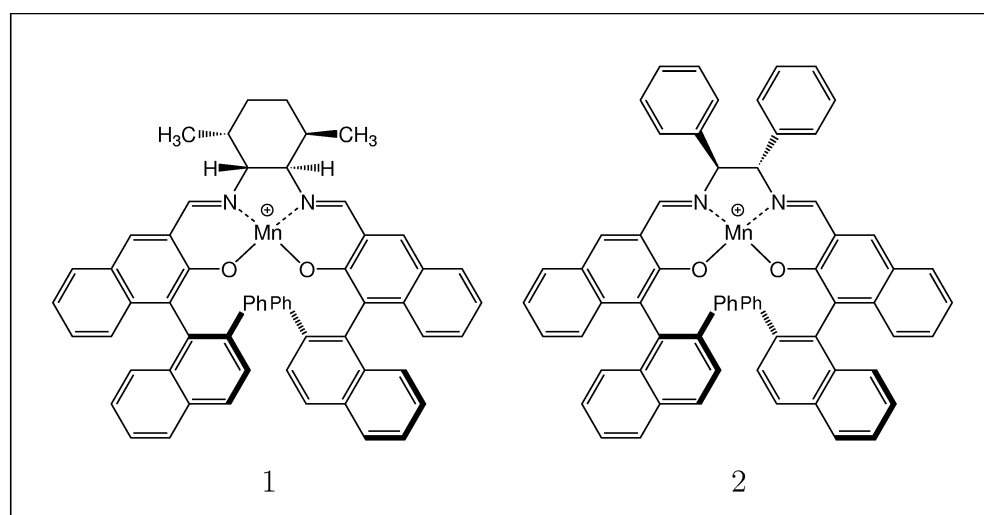


Abbildung 2.8 Von KATSUKI *et al.* für die enantioselektive Epoxidierung eingesetzte Komplexe.

Von KOMIYA *et al.* [127] wurde die Methode der opfernden Aldehyde mit molekularem Sauerstoff als Oxidans ausführlich beschrieben. Erstmals wurde dieses Verfahren für die Epoxidierung von Alkenen mit Ni(II)-1,3-Diketon Katalysatoren von MUKAIYAMA *et al.*

[128,129] eingesetzt. YAMADA *et al.* [130] beschrieben die asymmetrische Epoxidierung von DHN mit Mn(III)Cl-Salen Komplexen in Fluorbenzol bei Raumtemperatur und erreichten nach 24 h Ausbeuten von 78 % bei 63 % *ee*.

ABDI *et al.* [131] bedienten sich eines Ru-Propylen-Diamintetraessigsäure Komplexes, der nach Racematspaltung mit molekularem Sauerstoff und 2-Methylpropanal zur Epoxidierung von DHN eingesetzt wurde. Sie erreichten nach 24 h Reaktionszeit 46 % *ee* bei 80 % Umsatz. In der gleichen Arbeit verglichen sie das Aldehyd/Sauerstoff System mit Iodosylbenzol als Sauerstoffdonor. Sie konnten zeigen, das für ihren Katalysator das Iodosylbenzol bei kürzeren Reaktionszeiten von 12 h bessere Umsätze (85 %) und Enantioselektivitäten (59 %) liefert.

Mit H₂O₂ wurden unfunktionalisierte Olefine von PIETIKÄINEN [132, 133] asymmetrisch epoxidiert. Zusammen mit Ammoniumacetat bildete sich die entsprechende Persäure, die als Sauerstoffdonor diente. Bei der Epoxidierung von DHN konnten so Ausbeuten von 73 % bei 61 % *ee* gefunden werden.

Von KATSUKI [134] wurde ausführlich die Verwendung von Iodosylbenzol als Sauerstoffdonor diskutiert. Durch gezielte Variation des Liganden gelang es KATSUKI den in Abbildung 2.8 dargestellten Liganden 2 herzustellen. Dieser erreichte mit Iodosylbenzol als Sauerstoffdonor in Acetonitril bei der Epoxidierung von DHN Ausbeuten von 77 % bei 86 % *ee*. Als Promotor wurde N-Pyridinoxid eingesetzt. Im weiteren konnten mit Ligand 1 bei der Epoxidierung von DHN mit alkalischer NaOCl-Lösung und Methylenchlorid als Lösemittel sowie N-Pyridinoxid als Promotor Ausbeuten von 78 % und Enantiomerenüberschüsse von 97 % erreicht werden.

2.3.3.1 Zum Mechanismus der enantioselektiven Epoxidierung mit Übergangsmetall-Salen Komplexen

Für die enantioselektive Epoxidierung von unfunktionalisierten Olefinen mit Salen Komplexen werden unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Als JACOBSEN *et al.* Mn-Salen Komplexe für die enantioselektive Epoxidierung unfunktionalisierter Olefine vorstellten, gingen sie von einer planaren Geometrie der Mn-Oxo-Salen Spezies aus. Dadurch konnte der gefundene Enantiomerenüberschuß durch seitliche Annäherung des Olefins an das aktive Zentrum über Pfad A bzw. B erklärt werden [122]. Die Differenzierung erfolgt hierbei hauptsächlich durch die sterische Hinderung der Phenylgruppen des chiralen Rückgrats (Ligand 1). Die Forscher stützten sich dabei auf ähnliche Beobachtungen bei der Epoxidierung von Styrol an Übergangsmetall-Porphorinen.

Durch den Einsatz des aktiveren Cyclohexyl Rückgrats [119] war allerdings diese Theorie nicht mehr haltbar, sodaß JACOBSEN *et al.* für diese Klasse von Salen Liganden die Annäherung über den Cyclohexylrest vorschlugen (Pfad D). Die Sterodifferenzierung wäre dann eine Folge der Wechselwirkungen des Substrates mit den *tert*-Butylgruppen der Salicylidenreste sowie der Wasserstoffe an den chiralen Kohlenstoffen des Rückgrats.

ITO und KATSUKI [135] stellten heraus, daß sterische Wechselwirkungen nicht allein für die Enantioselektivitäten verantwortlich sein können. Nach den Beobachtungen bei der Epoxidierung von Z- β -Methylstyrol und Z-2-Cyclohexylpropen schlossen die Forscher auf zusätzliche elektronische Effekte, die die Aktivität des Katalysators bestimmen. Die Autoren postulierten eine Annäherung über die Metall-N-Verbindungsachse (Pfad E) und

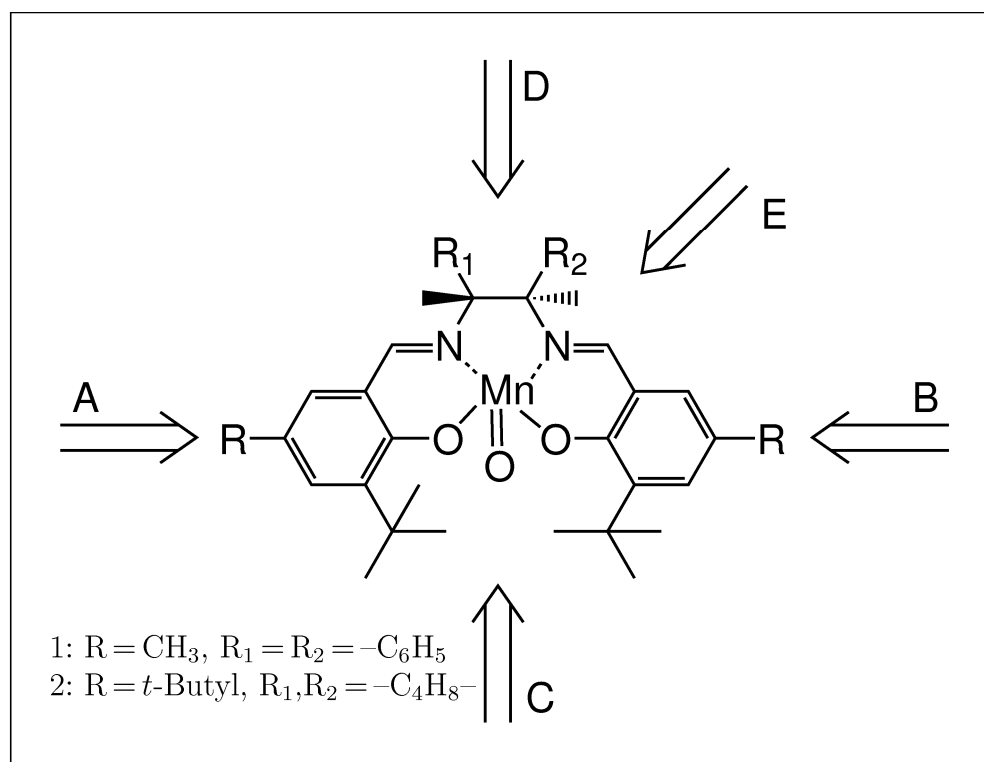


Abbildung 2.9 Mögliche Annäherungswege für unfunktionalisierte Olefine bei der enantioselektiven Epoxidierung mit Übergangsmetall-Salen-Komplexen.

sagten für sterisch und elektronisch anspruchsvolle Salicylidenreste hohe katalytische Aktivität voraus, was experimentell bestätigt werden konnte [136].

Der entscheidende Unterschied zwischen einem Porphorin- und einem Salen-Liganden bezüglich seiner Koordination eines Metallions ist, daß im Porphorin alle an der Koordination beteiligten Atome sp^2 -Hybride sind, während die an der Koordination beteiligten Sauerstoffe im Salen-Liganden sp^3 -Hybride sind. Dadurch kommt es zu einer Verdrehung des Salen-Liganden, was von HOUK *et al.* [137] bei genauer Untersuchung von Einkristallstrukturen unterschiedlicher Übergangsmetall-Salen-Komplexe bestätigt wurde. Die Salicylidenreste sind dabei scherenartig gespreizt und die Koordinationssphäre des Metalls verschiebt sich von quadratisch planar hin zu verzerrt tetradrisch. Darauf basierend wurde von der HOUK-Gruppe ein Mechanismus der Annäherung des Olefins an das aktive Zentrum von der nun offenen Seite des Salen-Liganden (Pfad C) vorgeschlagen. Dadurch wurde es möglich, die unterschiedlichen Mechanismen von JACOBSEN *et al.* in einem Annäherungsmechanismus zu vereinigen. Eine ähnliche Art der Stereokontrolle wurde von BOSNICH *et al.* [138] für die Hydrierung mittels Diphosphin-Liganden beschrieben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß neben den elektronischen Effekten des Salicyliden-Liganden und des Substrates besonders die sterischen Wechselwirkungen des Salicyliden-Liganden mit dem Substrat für die Stereokontrolle verantwortlich sind. Diese sterischen Wechselwirkungen resultieren aus der Verdrehung des Liganden und damit der scherenartigen Spreizung sowie der Auffaltung der Salicyliden-Liganden.

2.3.4 Heterogene enantioselektive Epoxidierungen

Entscheidend bei der Entwicklung heterogener Katalysatoren sind neben vergleichbarer katalytischer Aktivität zu den homogenen Katalysatoren auch die Verwendung preiswerter Oxidantien, die Wiederverwendbarkeit des Katalysators und sein Widerstand gegen das Ausbluten einer Katalysatorkomponente. Bei der Wahl der Katalysatoren ist die Art des Substrates ein wichtiges Kriterium, weshalb im Folgenden zwischen funktionalisierten und unfunktionalisierten Substraten unterschieden wird.

2.3.4.1 Heterogene enantioselektive Epoxidierungen funktionalisierter Olefine

Als Funktion bezeichnet man alle Atome in einem Molekül außer C und H. Die bekannteste Stoffklassen in diesem Zusammenhang sind Allylalkohole und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen. Die Herstellung entsprechender Katalysatoren erfolgt im Allgemeinen durch die Immobilisierung von homogenen Katalysatoren [13].

Zeolithe und Schichtsilikate fanden hierbei als Trägermaterialien Anwendung, so haben CORMA *et al.* [139] chirale Mo(IV)-Komplexe in modifizierten USY-Zeolithen durch *grafting* immobilisiert und diese für die enantioselektive Epoxidierung von Geraniol und Nerol eingesetzt. Nach mehrmaligem Einsetzen konnte allerdings ein Ausbluten des Katalysators festgestellt werden. CHOUDARY *et al.* stellten einen Titan haltigen Schichtsilikaten (Montmorillonit) her und setzten diesen zusammen mit chiralen Weinsäureestern und TBHP für die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen ein. Aktivität und Enantioselektivität waren mit dem homogenen Sharpless-System vergleichbar.

Die häufigsten Untersuchungen zur Immobilisierung befaßten sich mit chiralen Komplexen, die kovalent an Polymere gebunden sind. FARRALL *et al.* [140] gelang die Bindung von chiralen Weinsäureestern an Polystyrol und setzten diese mit Ti-isopropylat und TBHP für die enantioselektive Epoxidierung von Geraniol ein. Obwohl Enantiomerenüberschüsse bis 66 % erzielt werden konnten, kam es beim wiederholten Einsetzen zum vollständigen Verlust der Aktivität. Eine Variation dieser Immobilisierungsmethode ist die Synthese von polymeren Weinsäureestern und deren Einsatz für die Epoxidierung unter Sharpless-Bedingungen [141]. Das immobilisierten System zeigte für eine Reihe von unterschiedlichen Allylalkoholen Ausbeuten von 80 % mit Enantioselektivitäten bis zu 98 %.

Asymmetrische Epoxidierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Polyaminosäuren als Katalysatoren wurden von JULIÁ *et al.* und COLONNA *et al.* [142, 143] durchgeführt. In einem Dreiphasensystem aus alkalischer H_2O_2 -Lösung, organischem Lösemittel und unlöslichem Polyamid wurden Enantiomerenüberschüsse bei der Epoxidierung von Chalkon (1,3-Diphenyl-2-propen-1-on) von 86 % bei Ausbeuten von 70 % erreicht. Durch Fixieren der Polyaminosäure auf Polystyrolen konnte die Abtrennung des Katalysators erleichtert werden, unter gleichzeitiger Erhaltung der Aktivität und Selektivität [144].

2.3.4.2 Heterogene enantioselektive Epoxidierungen unfunktionalisierter Olefine

Frühzeitig wurde versucht, Übergangsmetall-Salen Komplexe durch Immobilisierung aus der Reaktionslösung zurückzugewinnen und durch räumliche Trennung vor der Deaktivie-

rung zu schützen. Erste Versuche waren das Einbinden des Komplexes in eine polymere Matrix. SALVADORI *et al.* [145] konnte durch Copolymerisierung von Mn(III)Cl-Salen-4 Komplexen (vgl. Abbildung 3.14, Seite 51) mit Vinylbenzylchlorid über die 5,5'-Positionen der Salicylidenreste den Komplex heterogenisieren. Bei der Epoxidierung von Styrol mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) und N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMO) als Promotor konnten Ausbeuten von 99 % Styroloxid mit 14 % *ee* erhalten werden.

DE *et al.* [146] gelang es, Übergangsmetall-Salen Komplexe mit Ethylenglycol und Dimethylacrylat zu polymerisieren. In der enantioselektiven Epoxidierung verschiedener Olefine mit Iodosylbenzol als Sauerstofflieferant konnten mit dem homogenem System vergleichbare Ausbeuten erreicht werden. Die Enantioselektivitäten allerdings lagen bei maximal 30 % verglichen mit 80 % im homogenen Fall. Donorliganden wie beispielsweise NMO hatten im Gegensatz zum homogenen System keinen Einfluß auf die Selektivität.

Durch eine Variation dieses Immobilisierungskonzeptes erreichten CANALI *et al.* [147] erstmals Ausbeuten und Enantioselektivitäten, die mit dem homogenen System vergleichbar waren. Die Immobilisierung wurde durch Bindung lediglich eines Salicylidenrestes des Salen Komplexes an Polyacrylate und Polystyrole erreicht. Dadurch wurden lokale sterische Beanspruchungen des Komplexes aufgrund des Einbaus in eine Polymerenkette minimiert. In der enantioselektiven Epoxidierung von 1-Phenylcyclohex-1-en mit MCPBA konnten Ausbeuten von 49 % bei 92 % *ee* erzielt werden. Einen grundsätzlich anderen Weg verfolgten FRUNZA *et al.* [148], die den Mn(III)-Salen-2 Komplex durch Ionentausch in mesoporösem MCM-41 fixierten. Bei der Epoxidierung von DHN mit wässriger NaOCl-Lösung (pH=11.3) konnten bezogen auf die eingesetzte Menge an aktivem metallorganischen Komplex gleiche Ausbeuten und Enantioselektivitäten (60 % *ee*) wie im homogenen Fall erreicht werden.

Durch die Verwendung von MCPBA als Sauerstoffdonor konnten KIM *et al.* auf die Verwendung einer stark alkalischen Lösung verzichten [149]. Bei der Epoxidierung von Styrol und α -Methylstyrol konnten die Forscher bei -80°C Enantiomerenüberschüsse bis 86 % bei Umsätzen von 75 % realisieren. In einer folgenden Arbeit beschrieben die Forscher die Immobilisierung durch *grafting* von unterschiedliche Übergangsmetall-Salen Komplexen auf MCM-41. Die Katalysatoren wurden ebenfalls für die Epoxidierung von Styrol und α -Methylstyrol mit MCPBA und NMO bei tiefen Temperaturen eingesetzt. Bei längeren Reaktionszeiten wurden verglichen mit dem homogenen Katalysator ähnliche Umsätze und Enantiomerenüberschüsse erzielt [150].

Mit Iodosylbenzol als Sauerstoffdonor haben PIAGGIO *et al.* [151, 152] nach der Immobilisierung des Jacobsen-Katalysators durch Ionentausch an MCM-41, eine leichte Verringerung des Enantiomerenüberschusses bei der Epoxidierung von *Z*- und *E*-Stilben von 78 % auf 70 % festgestellt.

Ein vergleichsweise neues Konzept zur Immobilisierung von Übergangsmetall-Salen Komplexen ist die Verwendung von perfluorierten Salen Komplexen, die in perfluorierten Lösemitteln gelöst werden. Aufgrund der geringen Mischbarkeit von herkömmlichen und perfluorierten Lösemitteln lassen sich diese einfach trennen [14]. So konnten POZZI *et al.* [153, 154] perfluorierte Mn(III)Cl-Salen Komplexe erfolgreich in der enantioselektiven Epoxidierung von DHN einsetzen. Die Abtrennung der perfluorierten Phase erfolgte ohne meßbaren Verlust an metallorganischem Komplex. Durch Variation der elektronegativen

fluorierten Alkylreste des Salen Liganden zur Vergrößerung des Abstandes vom aktiven Zentrum konnten Ausbeuten bis 98 % und Enantiomerenüberschüsse von 92 % erreicht werden.

Ebenso leicht lassen sich ionische Flüssigkeiten von herkömmlichen Lösemitteln trennen. SONG und ROH [155] konnten den Mn(III)Cl-Salen-2 Komplex in luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher ionischer Flüssigkeit lösen und erfolgreich für die enantioselektive Epoxidierung unterschiedlicher unfunktionalisierter Olefine einsetzen. Die ionische Phase konnte ohne weitere Aufarbeitung wieder eingesetzt werden, wobei nach mehrmaliger Verwendung Ausbeuten (86 %→53 %) und Enantioselektivitäten (96 %→88 %) zurückgingen.

Bei der Immobilisierung von metallorganischen Komplexen in Polydimethylsiloxan Membranen kommt es aufgrund des Einschlusses des Komplexes zur Fixierung [156]. Nachteilig dabei ist, daß durch Quellen der Membran im Verlauf der Katalyse der Komplex freigesetzt werden kann. JANSSEN *et al.* [157] konnten durch Einschließen eines Dimeren Mn-Salen Komplexes die Wiederverwendbarkeit verbessern und erreichten Aktivitäten sowie Enantioselektivitäten des homogenen Komplexes.

Beim Einschließen eines metallorganischen Komplexes in einer Zeolith-Matrix nach dem *ship in a bottle* Prinzip kommt es während des Katalyse nicht zum Quellen der Matrix, wodurch die Fixierung gewährleistet bleibt. OGUNWUMI und BEIN [158] ist die Heterogenisierung des Mn(III)Cl-Salen-1 Komplexes in Zeolith EMT gelungen. Der so hergestellte Katalysator wurde für die enantioselektive Epoxidierung von *Z*- α -Methylstyrol eingesetzt. Mit NaOCl als Sauerstofflieferant und Pyridin-N-oxid als Donorligand wurden dabei Umsätze von 47 % bei 58 % Epoxidselektivität und 88 % Enantioselektivität erreicht. Verglichen mit der homogenkatalysierten Reaktion waren Umsatz und Epoxidselektivität geringer, und auch die Wiederverwendbarkeit war nicht gegeben. Zwar konnten SABATER *et al.* [159] bei ihren Untersuchungen bessere Epoxidselektivitäten erzielen, konnten den Katalysator allerdings auch nicht wiederverwenden.

Durch Wechsel des Oxidanzes von wässriger NaOCl-Lösung zu opfernden Aldehyden und molekularem Sauerstoff konnten von SCHUSTER *et al.* [19] bei stereoselektiver Epoxidierung von (-)- α -Pinen und (+)-Limonen mit Übergangsmetall-Salen Komplexen bei vollständigem Umsatz Epoxidselektivitäten von 96 % und Diastereoselektivitäten von 91 % erreicht werden.

2.4 Molecular Modelling

Unter *Molecular Modelling* versteht man die Beschreibung von Systemen auf molekularer Ebene aufgrund eines festgelegten Modells. Obwohl kleine Modelle mit wenig Aufwand zu berechnen sind, hat erst die Entwicklung der elektronischen Datenverarbeitung zur Verbreitung des *Molecular Modelling* und leistungsfähiger Programme geführt. Damit wird es möglich, tieferen Einblick in Elementarreaktionen und Reaktionswege zu bekommen, sowie Vorhersagen von physikalischen und chemischen Eigenschaften zu treffen.

Die heterogene Katalyse ist traditionell eine experimentelle Wissenschaft, in der makroskopische Vorgänge beobachtet werden. Erst in neuerer Zeit geht man dazu über die beobachteten Größen in Elementarreaktionen aufzuteilen [160]. Da viele Teilreaktionen miteinander gekoppelt sind, ist es experimentell schwer möglich, diese voneinander zu trennen [161]. Hier bietet die Modellierung von Teilreaktionen einen Einblick in die am heterogenen Katalysator ablaufenden Prozesse, wodurch die Entwicklung von neuen leistungsfähigeren Katalysatoren beschleunigt wird.

Die Herausforderung, der das *Molecular Modelling* gegenüber steht, ist das Überwinden großer Zeit- und Ortsspannen. Während Elementarreaktionen wie beispielsweise Adsorption in sehr kurzer Zeit in einem Raum molekularer Dimension ablaufen, liegen makroskopisch beobachtbare Phänomene wie Diffusion im Bereich von Sekunden und beteiligte Moleküle legen dabei Strecken in der Größenordnung von Metern zurück. Durch die Kombination unterschiedlicher Berechnungsmethoden ist es möglich sowohl einige wenige Atome zu beschreiben, als auch das Verhalten eines Ensembles von Atomen und Molekülen in molaren Größenordnungen [160].

2.4.1 Quantenmechanische Simulationen

Bei den sogenannten *ab initio* Berechnungen geht man von wenigen physikalischen Konstanten und Annahmen aus, um die Energie von Atomen und Molekülen zu berechnen. Grundlage dieser Berechnungen sind die Arbeiten von DE BROGLIE [162], der jedem Teilchen mit einer von null verschiedenen Masse eine Wellenfunktion zuordnet. Für jede Wellenfunktion und damit jedes Teilchen gilt die zeitabhängige Schrödinger Gleichung.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right\} \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Wie man zeigen kann, beschreibt die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ stationäre Zustände, wodurch sich die zeitabhängige Schrödinger Gleichung zu einer zeitunabhängigen reduziert:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Bei bekannten Wellenfunktionen ψ liefert die Lösung der Schrödinger Gleichung Eigenwerte für die Energie E des betrachteten Teilchens.

Bei einem Molekül beschreibt eine Wellenfunktion das gesamte System. Eine exakte Lösung der Schrödinger Gleichung ist kaum mehr möglich. Der erste Schritt der Vereinfachung ist das Anwenden der Born-Oppenheimer Näherung. Dabei wird ausgenutzt, daß sich Elektronen deutlich schneller als Atomkerne bewegen. Die Lösung der vereinfachten Schrödinger Gleichung ergibt Energieeigenwerte, die von den Kernkoordinaten abhängig sind [163].

Die elektronische Wellenfunktion in einem Molekül mit N Elektronen wird als $N \times N$ Determinate dargestellt, wobei die Elemente dieser sogenannten Slater Determinate sich in zwei Teile aufgliedern: Der eine beschreibt die Wellenfunktion eines Elektrons im Molekül, der zweite Teil charakterisiert den Spin des Elektrons.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) & \cdots & \chi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Durch den LCAO ($\equiv$ Linear Combination of Atomic Orbitals) Ansatz kann jede Wellenfunktion, die ein Elektron in einem Molekül beschreibt (Molekülorbital), durch die Linearkombination von Wellenfunktionen von einzelnen Elektronen in Atomen (Atomorbitale) beschrieben werden.

$$\psi_i = \sum_{a=1}^K c_{Ki} \phi_a \quad (2.6)$$

SLATER [164] schlug für die Beschreibung der Atomorbitale eine vereinfachte Form der Atomorbitale des Wasserstoffs vor. Für die Berechnung der Energien der Elektronen des Moleküls hat sich allerdings bewährt, diese Slater-Typ Orbitale durch Linearkombinationen von Gauss-Funktionen zu ersetzen. Die Zahl der Summanden und deren Koeffizienten sowie Exponenten wird durch kleinste Fehlerquadrate Anpassung an die entsprechenden Slater-Typ Orbitale berechnet.

Entsprechend der Zahl der Summanden für die Anpassung der Gauss-Funktionen an die Slater-Typ Funktionen, werden die neu erhaltenen Atomorbitale zu Basissätzen zusammengefaßt. Diese Basissätze können neben den beschriebenen Atomorbitalen für einfache Berechnungen auch zusätzliche Funktionen enthalten, die diffusere Orbitale oder besondere Bindungsverhältnisse beschreiben sollen.

Eine deutliche Vereinfachung der *ab initio* Methode stellen die verschiedenen *semi-empirischen* Methoden dar. Das Prinzip bei diesen Methoden ist die Vernachlässigung der inneren Elektronen. Diese werden zusammen mit den Kernen als äußeres Potential behandelt, und lediglich die Außenelektronen eines Moleküls werden berechnet, da diese hauptsächlich an den Wechselwirkungen mit anderen Molekülen und Oberflächen beteiligt sind. Für eine genauere Beschreibung der unterschiedlichen Methoden sei auf die Literatur verwiesen [165].

Wie bereits angedeutet können abhängig vom Rechenaufwand und der gewünschten Genauigkeit unterschiedliche Methoden angewandt werden. Einen Überblick über die An-

wendung von quantenmechanischen Methoden in der heterogenen Katalyse liefern VAN SANTEN *et al.* [166, 167]. Gemeinsam haben diese Berechnungen, daß sie sich auf wenige Atome beschränken. Eine Vereinfachungsmöglichkeit besteht darin, mit lediglich wenigen Atomlagen um das aktive Zentrum zu rechnen. Mit Hilfe solcher Näherungen ist es DOOLING *et al.* [168] gelungen, Eigenschaften von Metallclustern mit bis zu 20 Goldatomen zu simulieren. SAUER *et al.* [169] ist es mit ähnlichen Vereinfachungen gelungen, einen Ausschnitt aus einem Zeolithgitter mit 163 Atomen zu analysieren. Wie BRÄNDLE *et al.* anhand der Ammoniak Adsorption an Chabazit zeigen konnten, liefern die Näherungsmethoden und die deutlich rechenaufwendigeren *ab initio* Methoden praktisch gleiche Ergebnisse [170].

Zum Vergleich von *ab initio* Berechnungen mit experimentellen Werten wurden periodische Randbedingungen in die Berechnungen eingeführt. Auf diese Weise konnten MORTENSEN *et al.* [171] durch Vergleich von Adsorptionsdaten von Stickstoff auf Eisen zum Einen die Gültigkeit der *ab initio* Methode zeigen und zum Anderen die unterschiedliche Affinität von Einkristalloberflächen für die Adsorption und Dissoziation von Stickstoff belegen. Mit den gleichen Methoden wurden bimetallische Katalysatoren, die auf Zeolithen immobilisiert sind, untersucht. Die experimentellen Werte für die Chemisorption von Wasserstoff an Edelmetalloberflächen konnten durch das Modell gut wiedergegeben werden [172].

Als weitere Vereinfachung der *ab initio* Methode haben FELDGUS und LANDIS [173] den Katalysezyklus eines Rh-Duphos Komplexes unter Einbeziehung von Kraftfeldparametern berechnet. Während mit der *ab initio* Methode das reaktive Zentrum simuliert wurde, sind die Kohlenwasserstoffreste des Liganden durch Kraftfeldmethoden beschrieben worden.

2.4.2 Simulation mit Kraftfeld Methoden

Wendet man quantenmechanische Modelle zur Lösung von großen Systemen an, stößt man schnell an die Grenzen der Leistungsfähigkeit von Rechnersystemen. Selbst durch Einführung semi-empirischer Methoden sind makroskopische Phänomene nur unter großem Aufwand berechenbar.

Kraftfeld Methoden, als vollständig empirische Modelle, beschränken sich auf die Beschreibung der Bewegung von Atomkernen. Da diese deutlich schwerer sind als Elektronen, treten quantenmechanische Effekte in den Hintergrund, und die Energiehyperfläche, auf der sich die Kerne bewegen, kann durch die Newtonsche Mechanik beschrieben werden [165].

Die Gesamtenergie eines Systems setzt sich zusammen aus den bindenden und den nichtbindenden Beiträgen. Moderne Kraftfelder berücksichtigen zudem noch Mischterme, die den Einfluß von nichtbindenden Kräften auf Bindungslängen und -winkel erklären. Die bindenden Wechselwirkungen entstehen aus den Bindungskräften von Einfach- und Mehrfachbindungen und den Winkeln zwischen diesen Bindungen. Die nichtbindenden Wechselwirkungen stammen von van der Waals-, elektrostatischen und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Bdg.}} + E_{\text{Winkel}} + E_{\text{Mix}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul.}} + E_{\text{H-Br.}} \quad (2.7)$$

Im einfachsten Fall lassen sich die bindenden Wechselwirkungen durch das Hook'sche Gesetz beschreiben [174]. In komplizierteren Kraftfeldern werden Terme höherer Potenz ergänzt oder gegen andere Potentiale wie beispielsweise das Morse Potential ausgetauscht [175]. Die nichtbindenden van der Waals Wechselwirkungen werden durch Lenard-Jones Potentiale eingeführt, deren Reichweite je nach Genauigkeit der Berechnung variiert wird. Gleiches gilt für die Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen durch Coulomb Potentiale.

Trotz Vernachlässigung der elektronischen Wechselwirkungen ist es möglich, mit Kraftfeld Methoden Gleichgewichtsstrukturen, Übergangszustände und Vibrationsfrequenzen zu berechnen sowie moleküldynamische Experimente durchzuführen. Aufgrund der Aufspaltung der Energiebeiträge nach Gleichung 2.7 bieten die Kraftfeld Methoden eine besonders einfache Möglichkeit der Analyse der einzelnen Energiebeiträge. Die Grenzen dieses Verfahrens liegen in der Beschreibung elektronischer Strukturen und elektronischer Übergänge.

Die ersten Anwendungen der Kraftfeld Methode in der Katalyse waren die Berechnung von Adsorptionswärmen und -isothermen [176,177]. Dabei beschränkte man sich häufig auf Adsorption eines Stoffes mit sphärischer Geometrie wie Methan oder Edelgase [178–180].

Methode der Wahl ist dafür das Monte Carlo (MC) Verfahren [181]. Dafür werden Moleküle statistisch im Zeolithen verteilt, gedreht oder entfernt und die berechnete Energie einer Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme der Molekülverteilung in die Ergebnismenge zugeordnet.

Durch Verbesserung der Modelle konnten BEZUS *et al.* [182] Isothermen für die Adsorption auf NaX Zeolith für kleine Moleküle mit permanentem Dipol- bzw. Quadrupolmoment wie CO₂ berechnen. Binäre Systeme wurden von KRISHNA *et al.* [183–185] untersucht. Sie konnten mit Modellen der irreversiblen Thermodynamik die Trennung von Isomeren durch Diffusion in Silicaliten beschreiben.

Herkömmliche MC-Verfahren stoßen bei der Simulation von ausgedehnten Kohlenwasserstoffen an ihre Grenzen, da bei der statistischen Verteilung der Moleküle im Zeolithgitter leicht Überlappung mit dem Gitter entstehen können. Durch Beschränkung der verfügbaren Insertionsräume konnten SNURR *et al.* [186] die Adsorption von Aromaten innerhalb von Silicaliten, verglichen mit herkömmlichen MC-Verfahren, mit höherer Effektivität durchführen, d. h. für die gleiche Anzahl von Verteilungen innerhalb der Ergebnismenge waren weniger Insertions/Eliminations-Schritte notwendig. Im gleichen Jahr stellten LI *et al.* [187] bei ähnlichen Untersuchungen den Einfluß der genauen Atomlagen des Zeolithgitters auf die Simulationsergebnisse heraus.

In neuerer Zeit gelang KLEMM *et al.* [188] die Simulation der Adsorptionsisotherme von Benzol und Phenol in ZSM-5 unter Berücksichtigung des Einflusses des ladungsausgleichenden Kations. Große aromatische Adsorbate wurden von MARTIN *et al.* [189] untersucht, um Aufklärung über die Verkokung bei der Oxidation von Aromaten zu erhalten.

HILL *et al.* [190] untersuchten die Adsorption von Wasser an Na-MAP Zeolithen. Durch intensives Screening von unterschiedlichen Kraftfeldern und Vergleich mit experimentellen Adsorptionsisothermen konnten die Autoren passende Kraftfelder für die Simulation bestimmen. Die gleichzeitige Simulation von polarem Methanol und unpolarem Cyclohexan auf Silicaliten gelang GUPTA *et al.* [191], die neben den Isothermen der binären Adsorbate

auch unterschiedliche Adsorptionsstellen nachweisen konnten.

Zugang zu Diffusionskoeffizienten erhält man durch moleküldynamische Simulationen [192]. Ebenso wie bei den Berechnungen von Isothermen standen auch hier zu Beginn kleine Moleküle im Blickpunkt, deren Dynamik in fixierten Kristallgittern untersucht wurde. Aus den mittleren Verschiebungsquadraten lassen sich nach bekannten Beziehungen Eigendiffusionskoeffizienten berechnen [160]. Wie die Autoren herausstellten, hängt die minimale Simulationszeit bei Gleichgewichts moleküldynamischen Experimenten vom erwarteten Diffusionskoeffizienten ab. Durch eine einfache Abschätzung kann gezeigt werden, daß bei Diffusionskoeffizienten von $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Benzol in Silicalit bei 300 K [193]) 10^{10} Simulationsschritte nötig sind. Zur Beschleunigung werden die Mehrzahl der Simulationen daher bei festgehaltenen Gittern durchgeführt.

LEHERTE *et al.* [194] bestimmte den Eigendiffusionskoeffizienten von Wasser in Ferrierit, wobei die Autoren bereits Ladungen des Zeolithen mitberücksichtigten. Erste Simulationen mit flexiblen Gittern wurde von DEMONTIS *et al.* [195] für die Diffusion von Methan in Silicalit durchgeführt. Diese Untersuchung wie die von SASTRE *et al.* zeigten, daß Einflüsse des Gitters erst dann zu erwarten sind, wenn die Moleküldimensionen denen der Zeolithporen ähneln.

HORSLEY *et al.* untersuchten die Diffusion von Alkyl-naphthalinen durch unterschiedliche Zeolithe und konnten Aktivierungsenergien bestimmen. Nach dem gleichen Verfahren haben PEREGO *et al.* [196] und DEKA *et al.* [197] die Diffusion von unterschiedlichen Alkylbenzolen in groß- und mittelporigen Zeolithen untersucht und mit experimentellen Ergebnissen aus der Alkylierung von Aromaten verglichen.

Die Quantifizierung der Wechselwirkungen zwischen ladungsausgleichenden Ionen des Zeolithen und polaren Molekülen gelang FAUX *et al.* [198–200] für die Simulation der Diffusion von Wasser durch Zeolith A.

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Simulationsdauer ist die von MAGINN *et al.* [201] angewandte Methode, bei der die Moleküle entlang eines Gradienten durch die Poren des Zeolithen wandern. Der sich ergebende Volumenstrom ist bei hinreichend kleinen Gradienten konstant und kann für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

KAPITEL 3

Versuchsergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung der heterogenen Katalysatoren

Grundlage für die Untersuchungen waren die Arbeiten von KAHLEN [17] und SCHUSTER [18–20]. Zum einen wurde dort gezeigt, daß es möglich ist, einen Übergangsmetall-Salen Komplex innerhalb einer Pore eines Zeolithen zu synthetisieren und zum anderen konnte das zeolithische Trägermaterial so modifiziert werden, daß voluminöse Salen Komplexe, wie beispielsweise der JACOBSEN-Komplex [120], in den erzeugten Mesoporen Platz finden. In beiden Fällen konnten die Katalysatoren erfolgreich in der heterogenen stereoselektiven Synthese eingesetzt werden.

3.1.1 Synthese des zeolithischen Trägermaterials

Die post-synthetische Modifikation von zeolithischen Trägermaterialien ist bereits untersucht worden [202,203]. Es stellte sich heraus, daß durch geschickte Kombination von Dealuminierungsmethoden aus einem mikroporösen zeolithischen Material ein mesoporöses Material erzeugt werden kann, dessen Mesoporen vollständig von Mikroporen umhüllt sind [18].

3.1.1.1 Durchführung und Ergebnisse der Dealuminierung mit SiCl_4

Der Grad der Dealuminierung wird durch FT-IR Spektroskopie bestimmt. Bei den IR aktiven Übergängen von X- und Y-Zeolithen im mittleren IR Bereich von $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ muß zwischen strukturabhängigen und strukturunabhängigen Banden unterschieden werden. Nach der Methode von FLANIGEN *et al.* [204] wird der Zeolith in seine primären tetraedrischen Baueinheiten unterteilt. Die inneren Schwingungen der TO_4 -Tetraeder sind weitgehend strukturunabhängig, während die Schwingungen der Verbindungen zwischen den Tetraedern deutlich von der Struktur und Zusammensetzung des Zeolithen abhängen. In Abbildung 3.1 ist ein Ausschnitt aus dem FT-IR Spektrum eines Y-Zeolithen dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt in Tabelle 3.1.

Uneinigkeit herrscht in der Literatur bezüglich der Strukturabhängigkeit der starken Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} , in Tabelle 3.1 als innere asymmetrische Streckschwingung bezeichnet. Sowohl FLANIGEN *et al.* [204] als auch KARGE *et al.* [205] sehen diese Bande als strukturinvariant. Im Gegensatz dazu konnten SOHN *et al.* [206] sowohl für die innere asymmetrische Streckschwingung als auch für die äußere symmetrische Streck-

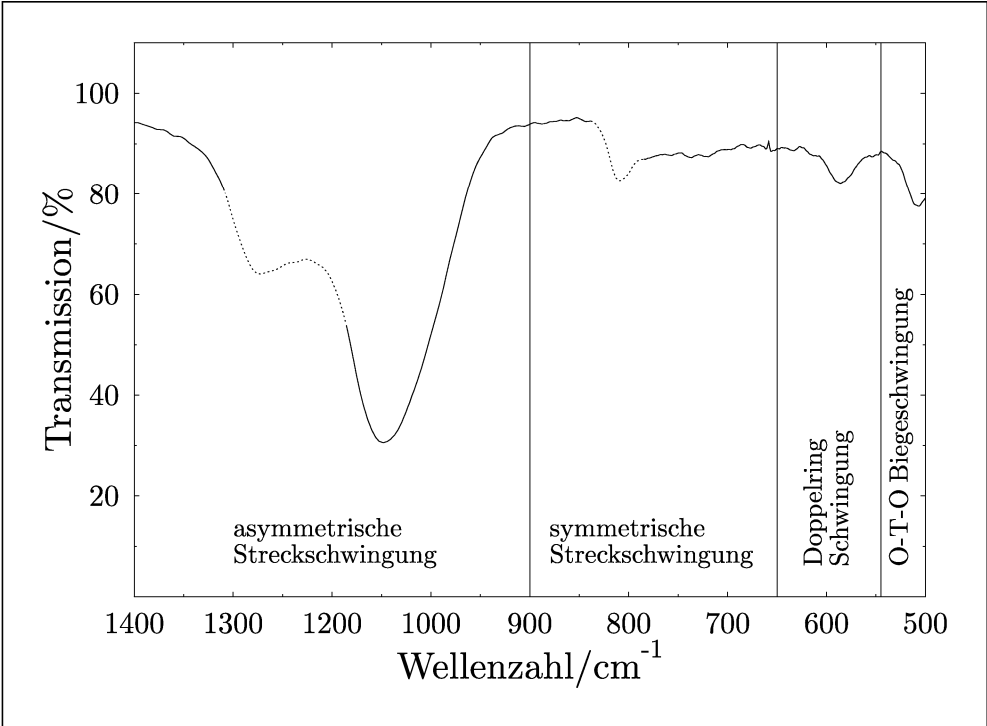


Abbildung 3.1 Ausschnitt aus dem IR Spektrum eines mit SiCl_4 behandelten Y-Zeolithen (EMICP 34). Die nach FLANIGEN *et al.* [204] strukturabhängigen Bereiche sind gepunktet.

Tabelle 3.1 Zuordnung der Gitterschwingungen eines Y-Zeolithen, aus [205]

innere Schwingung der Tetraeder	Wellenzahl/ cm^{-1}	äußere Schwingung der Verbindungen	Wellenzahl/ cm^{-1}
asymmetrische Streckschwingung	1250-950	Doppelring-Schwingung (D4R und D6R)	650-500
symmetrische Streckschwingung	720-650	Schwingung der Porenöffnung	420-300
O-T-O Biegeschwingung	500-420	symmetrische Streckschwingung	820-750
		asymmetrische Streckschwingung	1150-1050*

* Schulter an innerer asymmetrischer Streckschwingung

schwingung eine lineare Beziehung zwischen Bandenlage und Al-Gehalt pro Einheitszelle aufstellen. Aufgrund der Unsicherheit bezüglich der Strukturabhängigkeit der inneren asymmetrischen Streckschwingung wird für die Bestimmung des Si/Al-Verhältnisses im Verlauf der Dealuminierungsprozedur die äußere symmetrische Streckschwingung verwendet. SOHN *et al.* konnten durch Kalibration gegen ^{29}Si -MAS-NMR Spektren folgende lineare Beziehung zwischen Bandenlage und Al-Gehalt pro Einheitszelle finden:

$$N_{\text{Al}} = 1.007 \times (838.8 - \tilde{\nu}). \quad (3.1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Zahl der Al-Atome pro Einheitszelle auf ein Atom genau bestimmen. Das Si/Al-Verhältnis errechnet sich daraus nach

$$\frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{Al}}} = \frac{192 - N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}}} \quad (3.2)$$

In vorangegangenen Arbeiten [18] wurden bereits die Parameter für die Dealuminierung optimiert, so daß sich hier auf die Durchführung beschränkt werden konnte.

Ausgangspunkt für die Dealuminierungen sind kommerziell erhältliche X- und Y-Zeolithe in ihrer Na-Form. Der Zeolith wird als *deep bed* Schüttung in einem Quarzrohr vorgelegt. Das Quarzrohr wird horizontal in einen Rohrofen mit angeschlossenem Temperaturregler eingebaut. Nach Trocknung des Zeolithen wird dieser von einem bei Raumtemperatur mit SiCl_4 gesättigten Stickstoffstrom durchspült und im Anschluß an die Reaktion im reinen Stickstoffstrom von eventuell adsorbiertem SiCl_4 befreit.

Bei diesem ersten Dealuminierungsschritt kommt es zu einer isomorphen Substitution der Gitter-Al-Spezies durch Silicium [207]. Das freiwerdende Al schlägt sich in Form von NaAlCl_4 in den Poren des Zeolithen nieder und verstopft damit die Poren. Da kein weiteres SiCl_4 mehr zu den im Inneren des Zeolithkorns liegendem Gitter-Al-Atomen vordringen kann, terminiert sich die Reaktion selbst. BEYER *et al.* [50] haben herausgefunden, daß bei dieser Methode der Dealuminierung etwa 3 mmol SiCl_4 /g Zeolith aufgenommen werden.

Im Anschluß an die Dealuminierung wird der Zeolith durch dreimaligen Ionenaustausch mit 2 m NH_4Cl -Lösung in die NH_4 -Form überführt. Bei dem ersten Kontakt des Zeolithen nach der SiCl_4 Behandlung mit Wasser kommt es zur Hydrolyse des NaAlCl_4 Komplexes, wobei etwa 12 mmol HCl /g Zeolith frei werden. Bereits früh haben BARRER und MAKKI [39] gezeigt, daß durch starke Säuren tetraedrisch koordiniertes Aluminium aus dem Zeolithgitter extrahiert werden kann. Um ein unkontrolliertes Dealuminieren durch die entstehende Salzsäure bei der Hydrolyse der NaAlCl_4 Komplexe zu vermeiden, wird beim ersten Ionentausch zusätzlich NH_4 -Acetat als Puffer zugegeben. Die Konzentration wird dabei so gewählt, daß ein etwa zehnfacher Überschuß des Puffers gegenüber der entstehenden Salzsäure resultiert. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse des ersten Dealuminierungsschrittes zusammengefaßt.

Wie aus Tabelle 3.2 deutlich wird, wird durch die Behandlung mit gasförmigem SiCl_4 bei 250 °C unanhängig vom Ausgangsmaterial das Modul mehr als verdoppelt. Betrachtet man dies für die Y-Zeolithe, so stehen die Ergebnisse im Einklang mit vorherigen Arbeiten von SCHUSTER [203]. In der gleichen Arbeit konnten die hohen Dealuminierungsgrade des NaX-Zeolithen allerdings erst nach zweimaligem Einsetzen des Materials durch die SiCl_4 -Behandlung erreicht werden.

Neben den selbst behandelten NaX- und NaY-Zeolithen kommen für die folgenden Behandlungen mit Wasserdampf auch kommerziell erhältliche Y-Zeolithe, die bereits mit SiCl_4 behandelt wurden, zum Einsatz. Es handelt sich dabei um Material der Firma Degussa (HB 98/62), das im Folgenden DAY bezeichnet wird. Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich ist, ist der DAY-Zeolith bereits sehr stark dealuminiert.

Tabelle 3.2 Parameter und Ergebnisse der Behandlung von NaX (HV 96/03, Grace) und NaY (HV 97/02, Degussa) mit SiCl_4 und anschließendem dreimaligen Ionentausch

Versuchsnummer	Ausgangsmaterial	Einsatzmenge/g	Behandlungszeit/h ^{1,2}	äußere symm. Streckschw./cm ⁻¹	Gittermodul ³	Startmodul
EM 132/EMICP 31	HV 97/02	10	1	817.5	16	6
EM 133/EMICP 32	HV 97/02	10	1	818.5	17	6
EM 135/EMICP 35	HV 97/02	21	2	814.9	14	6
EM 136/EMICP 34	HV 97/02	10	1.25	819.9	17	6
EM 423/EMICP 52	HV 97/02	20	2	815.6	14	6
EM 448/EMICP 55	HV 97/02	21	2	814.9	14	6
EM 134/EMICP 33	HV 96/03	10	1	794.1	7	3

¹ Trocknung erfolgt bei 450 °C für 12 h.

² SiCl_4 -Behandlung bei 250 °C.

³ berechnet nach Gleichung 3.1.

Tabelle 3.3 Modul des DAY-Zeolithen (Degussa)

Versuchsnummer	Ausgangsmaterial	äußere symm. Streckschw./cm ⁻¹	Gittermodul
EM 464	HB 98/62	836.2	145

3.1.1.2 Durchführung und Ergebnisse der Hydrothermalbehandlung

Um in dem mikroporösen Material nach der SiCl_4 -Behandlung Mesoporen zu erzeugen, werden die Zeolithe Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt [43, 208, 209]. Das Steaming erfolgt in zwei Stufen, wobei bei der zweiten Stufe die Temperatur erhöht wird. Die relativ milden Bedingungen bei der ersten Hydrothermalbehandlung erlauben ein vorsichtiges Dealuminieren des Gitters, wobei gleichzeitig Silicium in tetraedrische Fehlstellen wandern kann. Neben einem Ausheilen des Gitters hat dies zur Folge, daß das Gitter nicht durch übermäßige Dealuminierung zusammenbricht [210]. Beim zweiten Steaming-Schritt ist das Gitter weitestgehend frei von Aluminium, sodaß weiteres Dealuminieren unter Erhalt der Kristallinität erfolgt.

Ebenso wie die Reaktion mit SiCl_4 , erfolgen auch die Hydrothermalbehandlungen in einer *deep bed* Schüttung. Ein Stickstoff-Strom von 3 l/h wird bei 80 °C mit Wasserdampf gesättigt und einmal bei 600 °C und beim zweiten Mal bei 850 °C durch die Schüttung geleitet. Zwischen den beiden Behandlungen wird der Zeolith ein weiteres Mal iongetauscht. Die Ergebnisse des ersten Steamings sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

Da die Parameter der Dealuminierungen in vorherigen Arbeiten optimiert wurden, ist das Fortschreiten der Dealuminierung lediglich stichprobenartig verfolgt worden. Vor-

Tabelle 3.4 Parameter und Ergebnisse der ersten Hydrothermalbehandlung

Versuchs- nummer	Steaming- dauer/h	äußere symm. Streckschw./cm ⁻¹	Gitter- modul	Start- modul
EM 133/EMICP 44	3	829.2	38	17
EM 134/EMICP 39	3	818.9	17	7
EM 423/EMICP 53	3	827.8	33	14
EM 448/EMICP 56	3.5	829.2	38	17

herige Messungen [203] konnten bestätigt werden. Auffällig ist der hohe Al-Gehalt des modifizierten X-Zeolithen (EM 134/EMICP 39), wodurch sich der leichte Strukturzusammenbruch im Verlauf der Hydrothermalbehandlung erklären läßt.

Nach der Dealuminierung bei 600 °C folgt die Hydrothermalbehandlung bei 850 °C. Das restliche Gitter-Aluminium wird dabei weitestgehend herausgelöst, wodurch es zu einem lokalen Zusammenbrechen der Struktur kommt. Das sich bildende extra Gitter-Aluminium (EFAI) bleibt in den entstehenden Mesoporen und stabilisiert dadurch die verbleibende Kristallstruktur [209]. Im Anschluß wird durch Säurewaschen bei pH = 2.7 und Raumtemperatur für 24 h das EFAI teilweise herausgelöst. Die Behandlung wird durch Kalzinierung des Trägermaterials bei 550 °C für 12 h abgeschlossen. In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse und Parameter zusammengefaßt.

Die Lagen der äußeren symmetrischen Streckschwingung der Endmaterialien stimmen gut mit vorherigen Untersuchungen überein [203]. Bemerkenswert ist allerdings, daß die Bestimmung des Gittermoduls entscheidend von der genauen Bestimmung der Bandenlage abhängt. Dies gilt umso mehr je geringer der Gitter-Aluminium gehalt ist, d. h. die Bandenlage sich 838.8 cm⁻¹ nähert und das berechnete Gitter Si/Al-Verhältnis asymptotisch gegen unendlich geht.

Im Gegensatz zu den Gitter Si/Al-Verhältnissen bleiben die Bulk Si/Al-Verhältnisse bei der Dealuminierung von X- bzw. Y-Zeolithen weitestgehend konstant. Es ist anscheinend weder durch die leicht saure Umgebung während dem Ionentausch zwischen den Behandlungen noch durch die abschließende Säurebehandlung möglich, den Gesamtaluminiumgehalt zu verkleinern. Ein etwas anderes Bild bietet sich bei der Dealuminierung des DAY-Zeolithen. Obwohl das Bulk-Si/Al-Verhältnis vor den Hydrothermalbehandlungen bereits recht hoch ist, kann dieses nach Abschluß der Behandlung um 50 % erhöht werden. Die Auswertung der Bandenlage der äußeren symmetrischen Streckschwingung liefert ein kleineres Gitter-Si/Al als die Bulkbestimmung. Dies legt die Vermutung nahe, daß neben dem im Gitter eingebauten Si noch eine weitere Si-Spezies vorhanden sein muß. Durch ²⁹Si-MAS-NMR Spektren kann dies allerdings nicht bestätigt werden (vgl. Kapitel 3.1.2.2). Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung liefert die Analyse der Gleichung 3.2. Für kleine N_{Al} verhält sich Gleichung 3.2 asymptotisch, d. h. bei kleinen Gitteraluminium-Gehalten führen minimale Unterschiede in der Bestimmung der Bandenlage zu extrem großen Unterschieden im Si/Al-Verhältnis. Dadurch läßt sich der Unterschied zwischen der Gitter- und Bulk-Si/Al-Bestimmung auf einen Fehler bei der

Tabelle 3.5 Parameter und Ergebnisse der zweiten Hydrothermalbehandlung. Falls nicht anders gekennzeichnet, wurden die Meßwerte nach der Säurebehandlung und der abschließenden Kalzinierung bestimmt.

Versuchsnummer		Steaming- dauer/h	äußere symm. Streckschw./cm ⁻¹	Gitter- modul	Start- modul
EM 132/	EM 132 SB	4.75	834.7	91	–
	EMICP 45 ¹	3	835.6	117	91
	EMICP 46 ²	3	835.6	117	117
EM 133/	EMICP 47 ³	3	834.7	91	38
	EM 133 SB		833.7	72	
EM 134/	EMICP 43 ³	3	816.1	15	17
	EM 134 SB		834.3	82	
EM 135/	EM 135 SB	3.5	836	134	–
EM 136/	EMICP 41 ³	3	835.5	114	–
	EM 136 SB		835.7	121	–
EM 423/	EMICP 54 ³	3	831.4	50	33
	EM 423 SB		835.3	107	33
EM 448/	EM 448 SB	3.5	835.6	117	38
EM 464/	EM 464 SB	1.5	836.6	171	–

¹ EM 132 SB als Ausgangsmaterial für erneutes Steaming

² EMICP 45 als Ausgangsmaterial für erneutes Steaming

³ unmittelbar nach Säurebehandlung

Tabelle 3.6 Gegenüberstellung von Gitter- und Bulk Si/Al-Verhältnissen im Verlauf der Dealuminierung bei drei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien

EM 423	Si/Al Gitter	Si/Al Bulk	EM 134	Si/Al Gitter	Si/Al Bulk	EM 464	Si/Al Gitter	Si/Al Bulk
HV 97/02	3		HV 96/03	2				
EMICP 52	7	3.4	EMICP 33	3	1.6	HB 98/62	72	88.4
EMICP 53	16	4.4	EMICP 39	9	1.6	–	–	–
EMICP 54	25	4.6	EMICP 43	7	–	–	–	–
EM 423 SB	53	4.3	EM 134 SB	41	1.3	EM 464 SB	86	123.7

Bestimmung der Bandenlage zurückführen.

Neben der Lage der äußeren symmetrischen Streckschwingung liefern die ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR Untersuchungen ein sehr deutliches Bild vom Grad der Dealuminierung und geben zudem noch Aufschluß über die Bindungsverhältnisse der beobachteten Kerne [211, 205]. Hier soll lediglich auf das Si/Al-Verhältnis eingegangen werden, die genaue Diskussion der Spektren erfolgt in Kapitel 3.1.2.2.

Die Intensitäten der Resonanzlinien im ²⁹Si-MAS-NMR Spektrum von Zeolithen sind

eine Funktion der Gitterzusammensetzung und können daher für die Berechnung des Si/Al-Verhältnisses herangezogen werden. Dabei gilt bei Einhaltung der Löwenstein Regel [212] folgende Beziehung [213]

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 \cdot n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}}, \quad (3.3)$$

wobei $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ die Intensität der Si($n\text{Al}$)-Linie ist, d. h. des NMR-Signals, das durch ein Si Kern erzeugt wurde, in dessen zweiter Koordinationssphäre sich n Al Kerne befinden. Nach KLINOWSKI [214] ist die Berechnung des Gittermoduls durch Gleichung 3.3 lediglich für Module kleiner 10 verlässlich. Die Module der stärker dealuminierten Proben sollten über das ^{27}Al -MAS-NMR Spektrum berechnet werden.

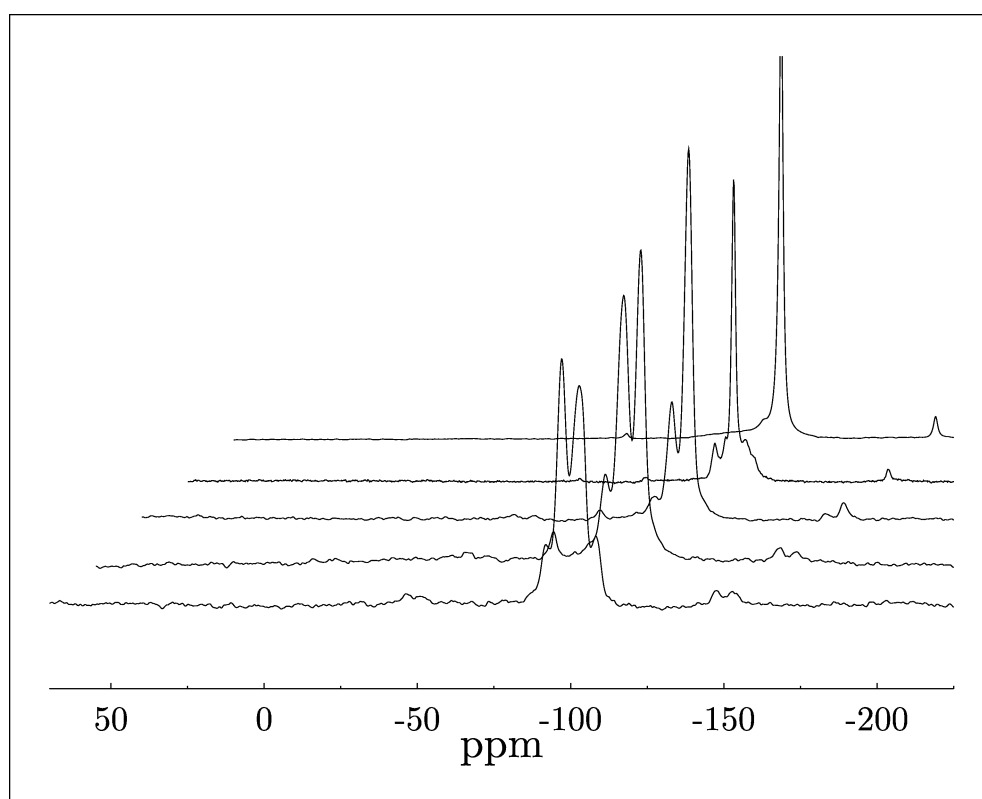


Abbildung 3.2 ^{29}Si -MAS-NMR Spektren im Verlauf der Dealuminierung HV 97/02 $\rightarrow$ EM 423 SB.

In Abbildung 3.2 sind die ^{29}Si -Spektren für die Dealuminierung eines Y-Zeolithen (HV 97/02 $\rightarrow$ EM 423 SB) dargestellt. Deutlich ist im Verlauf der Dealuminierung, die Abnahme der Intensitäten der Si-Signale bei tiefem Feld zu Gunsten der Si-Signale bei hohem Feld zu sehen. Mit anderen Worten die Zahl der Al-Kerne in der zweiten Koordinationssphäre um einen Si-Kern nimmt ab.

In Tabelle 3.7 sind die berechneten Si/Al-Verhältnisse aus den ^{29}Si -MAS-NMR Messungen mit denen aus den IR Messungen verglichen. Zwar ist auch bei den NMR-Messungen der Trend zu stärkerer Dealuminierung sichtbar, doch kommt es nicht zu einer quantitativen Übereinstimmung der Werte aus den beiden Meßverfahren. Während bei der IR Spektroskopie die Bestimmung der Bandenlage zur Unsicherheit der Meßwerte führt, ist

Tabelle 3.7 Si/Al-Verhältnis aus ^{29}Si -MAS-NMR Messungen und Auswertung nach Gleichung 3.3 im Vergleich zu Ergebnissen aus den IR Bestimmungen

	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	Si/Al _{NMR}	Si/Al _{IR}
HV 97/02	0.02748	0.0284	0.47558	0.52079	0.16681	3	3
EMICP 52	0.0529	0.0865	0.15582	0.53518	0.48429	4	7
EMICP 53	0.0000	0.03335	0.12009	0.20541	0.75412	8	16
EMICP 54	0.0000	0.0000	0.00000	0.11676	0.85858	33*	25
EM 423 SB	0.0000	0.0000	0.00000	0.09928	0.91416	41*	53

* vgl. Anmerkungen im Text zur Bestimmung von Si/Al-Verhältnissen aus ^{29}Si -MAS-NMR Messungen

bei der Auswertung der MAS-NMR Spektren die Entfaltung der stark überlappenden Linien für die Si(nAl)-Kerne und die anschließende Integration für den Fehler der Ergebnisse verantwortlich. Allerdings ist die Bestimmung des Si/Al-Verhältnisses aus ^{27}Al -MAS-NMR Spektren nicht unproblematisch, wie in Tabelle 3.8 zu sehen ist. Durch die Dealuminierung entstehen Al Spezies, die weder eindeutig tetraedrisch noch oktaedrisch koordiniert sind. Als Folge dieser verzerrten Koordination zusammen mit dem Quadrupolmoment des ^{27}Al , kommt es zu einer starken Resonanzlinien-Verbreiterung bis hin zu einer unmöglichen Detektion [215].

Tabelle 3.8 Gegenüberstellung von Gitter- und Bulk-Si/Al-Verhältnissen aus ^{27}Al -MAS-NMR und ICP Messungen im Verlauf der Dealuminierung

	Si/Al _{IR}	Si/Al _{Al-NMR}	Si/Al _{Bulk}	Startmaterial
EMICP 52	7	4.3	3.4	HV 97/02 (Y)
EMICP 53	16	12.0	4.4	HV 97/02 (Y)
EMICP 54	25	14.5	4.6	HV 97/02 (Y)
EM 423 SB	53	7.1	4.3	HV 97/02 (Y)
EM 134 SB	41	2.7	1.3	HV 96/03 (X)
EM 464 SB	86	129.0	123.7	HB 98/62 (DAY)

Entsprechend zeigen alle aus den ^{27}Al -MAS-NMR Spektren berechneten Gitter-Si/Al-Verhältnisse, von Proben deren Dealuminierung bereits fortgeschritten ist, deutliche Abweichungen von den IR spektroskopisch bestimmten Verhältnissen (vgl. Tabelle 3.8). Insbesondere ist dies für die behandelten X- (EM 134 SB) und Y-Zeolithe (EM 423 SB) der Fall. Im Gegensatz dazu zeigt das ^{27}Al -MAS-NMR Spektrum des dealuminierten DAY-Zeolithen (EM 464 SB, Abb. 3.10) für tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Al klare Übergänge. Es ergibt sich ein Si/Al-Verhältnis des Gitters, was nahe bei dem Bulk-Verhältnis liegt. Dies legt den Schluß nahe, daß das Material nur einen geringen Anteil an EFAl besitzt oder die EFAl Spezies stark verzerrt koordiniert sind.

3.1.2 Charakterisierung des zeolithischen Trägermaterials

3.1.2.1 Stickstoff-Adsorptionsmessungen

Um die Oberflächenbeschaffenheit und Struktur der modifizierten Zeolithe zu untersuchen, wurden Stickstoff-Adsorptionsisothermen bestimmt [216]. Daneben lassen sich durch Analyse der Isotherme auch die Oberfläche und die Porenradienverteilung des Zeolithen berechnen [217].

Die Isothermen der Startsubstanzen gleichen sich. Sie zeigen einen starken Anstieg bei niedrigen relativen Drücken (< 0.1) und ein Plateau bis zum Sättigungsdampfdruck des Stickstoffs bei der Meßtemperatur. Eine kleine Hysterese ist lediglich bei relativen Drücken über 0.9 zu sehen. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft die Isotherme eines Y-Zeolithen (HV 97/02) angegeben.

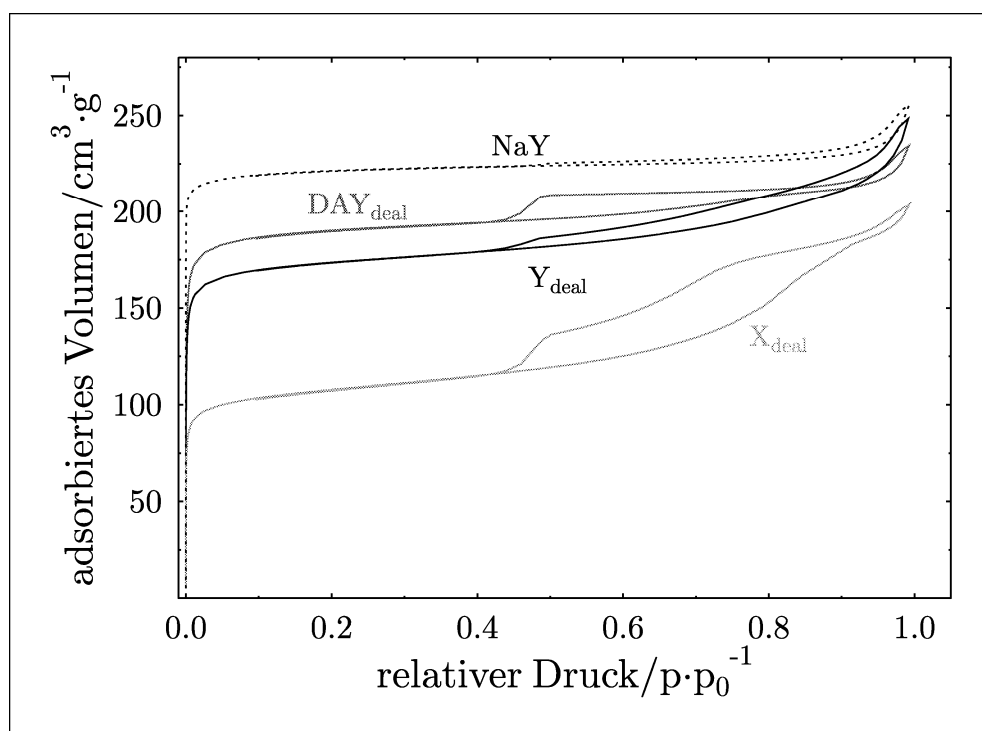


Abbildung 3.3 N₂-Adsorptionsisothermen eines dealuminierten X-Zeolithen (EM 134 SB), Y-Zeolithen (EM 448 SB) und DAY-Zeolithen (EM 464 SB). Zum Vergleich ist die Adsorptionsisotherme eines unbehandelten NaY-Zeolithen (HV 97/02) eingezeichnet.

Die Adsorptionsisothermen der dealuminierten Zeolithe EM 134 SB, EM 448 SB und EM 464 SB aus Abbildung 3.3 zeigen verglichen mit dem Ausgangsmaterial alle einen geringeren Anstieg bei kleinen relativen Drücken und eine deutlich ausgeprägte Hysterese, die sich bei relativen Drücken von 0.42 schließt. Der geringere Anstieg zu Beginn der Adsorption belegt das geringere Mikroporenvolumen der dealuminierten Zeolithe, das Schließen der Hysteresen bei $p/p_0 = 0.42$ ist charakteristisch für die Adsorption von Stickstoff bei seiner Siedetemperatur.

Entsprechend den Einteilungen der IUPAC [217] handelt es sich um Typ IV Isothermen. Die Einordnung der Hysteresen ist weniger eindeutig. Während der dealuminierte Y-Zeolith EM 448 SB eine Typ H4 Hysterese zeigt, ist beim dealuminierten DAY-Zeolithen EM 464 SB eher der Typ H2 zu sehen. Der dealuminierte X-Zeolith EM 134 SB repräsen-

tiert eine Mischung aus beiden Typen. Nach ROUQUEROL *et al.* [216] bestehen solche Materialien, die eine Typ H2 Hysterese liefern aus einem Netzwerk von dreidimensional verbundenen Poren unterschiedlicher Größe und Form, während Hysteresen vom Typ H4 von schlitzförmigen Poren herrühren.

Während die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode [218] und des Mikroporenvolumens nach der t-plot Methode [219] verlässliche Werte liefert, führt die Bestimmung der Porenradienverteilung nach der BJH-Methode [220] im Grenzbereich zwischen Meso- und Makroporen in der Regel zu erheblichen Abweichungen [221]. Zur Vervollständigung der Daten sind in Tabelle 3.9 die BET-Oberflächen zusammen mit den Mikro- und Mesoporenvolumina angegeben. Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Porenradienverteilung wird bei den MAS-NMR Untersuchungen des Trägermaterials beschrieben.

Tabelle 3.9 Ergebnisse der Analysen der N₂-Adsorptionsisothermen dreier ausgewählter Trägermaterialien

Versuchs- nummer	BET-Ober- fläche/m ² ·g ⁻¹	t-Plot Mikro- porenvolumen cm ³ ·g ⁻¹	BJH-Meso- porenvolumen cm ³ ·g ⁻¹
HV 97/02	705.4	0.32	0.06
EM 133 SB	607.6	0.25	0.16
EM 135 SB	559.3	0.23	0.15
EM 423 SB	589	0.23	0.16
EM 448 SB	556.9	0.23	0.14
HV 96/03	659.3	0.31	0.02
EM 134 SB	351	0.12	0.19
HV 93/21	662.4	0.29	0.08
EM 464 SB	609.6	0.26	0.09

Die Werte in Tabelle 3.9 bestätigen den phänomenologischen Befund der Adsorptionsisothermen. Durch die Dealuminierung des X-Zeolithen EM 134 SB werden Mikroporen am stärksten zugunsten von Mesoporen zerstört. Die Behandlung des DAY-Zeolithen EM 464 SB läßt das Material, aufgrund der bereits starken Dealuminierung des Ausgangsmaterials, weitgehend unverändert. Dazwischen liegt der dealuminierte Y-Zeolith EM 448 SB.

Zusammen mit den Ergebnissen der ICP-Analysen aus Tabelle 3.6 sowie der Si/Al-Bestimmungen aus Tabelle 3.8 läßt sich sagen, daß der Y-Zeolith EM 448 SB kaum von EFAl befreit werden kann. Es kommt zwar zum teilweisen Zusammenbruch der Struktur, allerdings bilden sich die erwünschten Hohlräume aufgrund des verbleibenden EFAl nur bedingt, und es resultiert eine für schlitzförmige Poren typische Hysterese der Adsorptionsisotherme.

Da der DAY-Zeolith EM 464 SB bereits schon stark dealuminiert war, bilden sich nur eine kleine Menge an Mesoporen unterschiedlicher Größe und Form, die aber der Vorstellung der Mesoporen, die durch schmale Öffnungen mit anderen Mesoporen und der

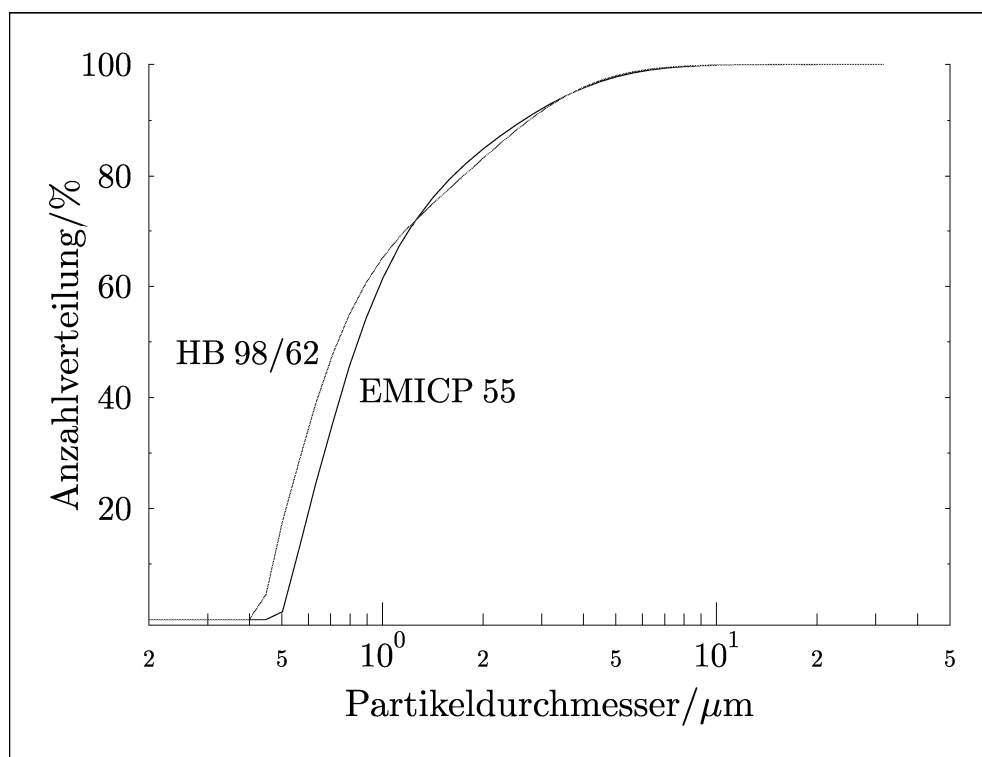


Abbildung 3.4 Summenkurven der Anzahlverteilungen der Partikeldurchmesser von dealuminierten Y-Zeolithen.

Oberfläche verbunden sind sehr nahe kommt. Von Beginn an sind zwar bei diesem Material nur geringe Mengen an EFAl vorhanden, aber diese Menge kann durch die Säurebehandlung weiter verringert werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte in den kleineren Partikeln des DAY-Zeolithen liegen (vgl. Abbildung 3.4), wodurch der Stofftransport vom Inneren des Partikels zur umgebenden Lösung beschleunigt wird. Zum Vergleich der Partikelgrößenverteilungen wurde eine Probe des Y-Zeolithen nach der Behandlung mit SiCl_4 (EMICP 55) vermessen. Der X-Zeolith erleidet den größten Strukturzusammenbruch. Es scheint als seien die gebildeten Poren groß genug, sodaß das verbleibende EFAl die Ausbildung einer Porenstruktur wie beim dealuminierten DAY-Zeolithen EM 464 SB lediglich wenig behindert.

3.1.2.2 MAS-NMR Messungen zur Beschreibung der Dealuminierung

Durch die MAS-NMR Spektroskopie lassen sich Zeolithe unter anderem in folgenden Bereichen charakterisieren [205]

- Bestimmung der Umgebung der Si-Kerne
- Berechnung des Si/Al-Verhältnisses und daraus den Grad der Dealuminierung
- Ordnung der Si- und Al-Kerne im Gitter
- Unterscheidung zwischen Gitter- und Nichtgitter-Al
- Bildung von Hydroxylgruppen

Zu diesem Zweck wurden von den dealuminierten X-Zeolithen (HV 96/03 → EM 134 SB) und DAY-Zeolithen (HB 98/62 → EM 464 SB) die ^{27}Al - und ^{29}Si -Spektren aufgezeichnet.

Exemplarisch wurde die Dealuminierung für einen Y-Zeolithen (HV 97/02 → EM 423 SB) genauer verfolgt und nach jeder Behandlung die Spektren gemessen.

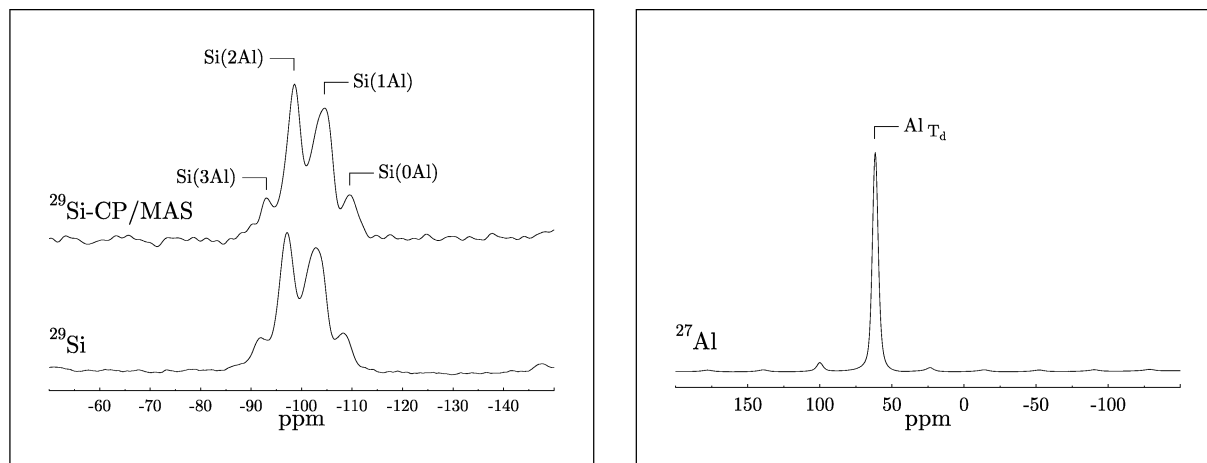


Abbildung 3.5 MAS-NMR Messungen von HV 97/02. Die chemischen Verschiebungen im ^{29}Si Spektrum sind -93, -98, -104 und -110 ppm. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al erscheint bei 62 ppm.

Die Ausgangssubstanz (HV 97/02) zeichnet sich durch vollständig in das Gitter eingebautes Al aus. Das ^{27}Al Spektrum zeigt ein schmales Signal für Al bei 60 ppm, was charakteristisch ist für tetraedrisch koordiniertes Al. Im ^{29}Si Spektrum sind vier klar unterscheidbare Linien erkennbar. Diese entsprechen Si Kernen mit drei Al, Si(3Al), bis keinem Al, Si(0Al), in der zweiten Koordinationssphäre. Das CP/MAS-Spektrum gleicht dem MAS Spektrum, woraus man ersieht, daß kaum Fehlstellen im Kristall vorhanden sind. Auffällig ist allerdings die Breite der Resonanzlinie bei ca -100 ppm. RAY *et al.* [222] haben bei der Dealuminierung von Faujasit einer Fehlstelle der Art $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ eine Resonanzfrequenz von -101 ppm zuordnen können. Im hochkristallinen Ausgangsmaterial treten solche Fehlstellen bevorzugt auf der äußeren Oberfläche des Kristalliten auf und sind zahlenmäßig so gering, daß sie selbst im CP Spektrum lediglich eine Linienverbreiterung und keine Intensitätserhöhung oder Signalaufspaltung hervorrufen.

Nach dem ersten Dealuminierungsschritt verstärkt sich das Signal für Si(0Al) und stellt bereits 37 % der Gesamtintensität der Gruppe um -100 ppm dar. Die Signale für Si(4Al) und Si(3Al) sind kaum mehr erkennbar und stellen 4 bzw. 6 % der Gesamtintensität dar. Zusätzlich erscheint ein Signal bei -80 ppm, dessen Ursprung bisher nicht geklärt ist.

Die Analyse des ^{29}Si -CP/MAS-Spektrums zeigt, daß die Si(1Al) und Si(2Al) Signale deutlich stärker gegenüber dem Si(0Al) Signal werden, was auf Protonen in der Nachbarschaft der Si Atome hindeutet. Ebenso tritt das im ^{29}Si -MAS-Spektrum kaum sichtbare Si(3Al) Signal im CP-Spektrum deutlicher hervor. Bemerkenswert ist die Breite des Signals bei -103 ppm sowie die kleine Schulter an der Hochfeldseite der Signalgruppe und seine deutliche Intensitätserhöhung im CP-Spektrum, was auf direkt an Si gebundene Hydroxylgruppen hindeutet. Im ^{27}Al Spektrum erscheint neben dem Signal bei 61 ppm noch ein zusätzliches breites Signal bei 5 ppm, welches auf unterschiedliche Spezies von oktaedrisch koordiniertem Al hindeutet.

Der Trend, der sich in den Spektren nach der SiCl_4 -Behandlung zeigte, verstärkt sich in dem Spektrum von EMICP 53 nach dem ersten Steamen. Die Si(0Al) Linie ist jetzt die

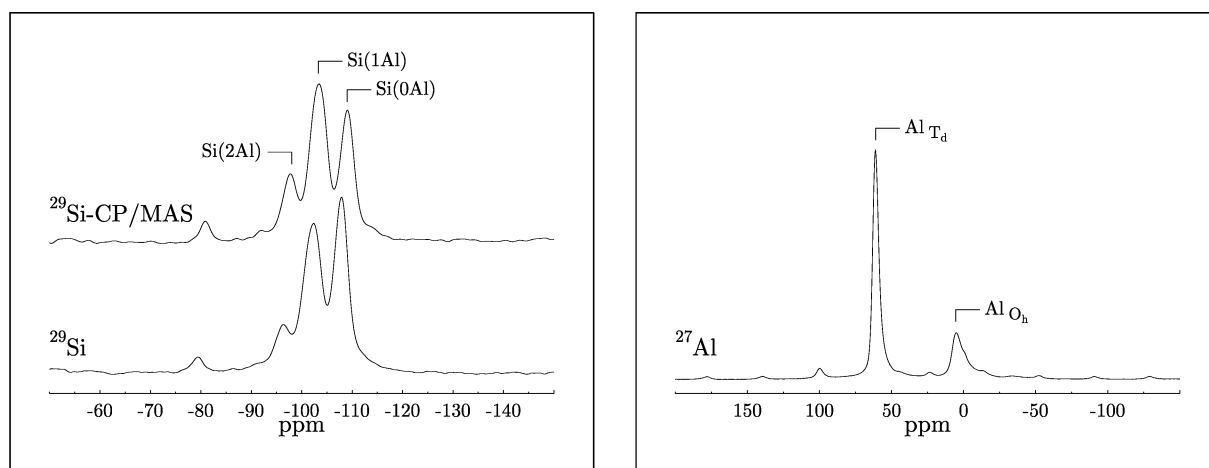


Abbildung 3.6 MAS-NMR Messungen von EMICP 52. Die chemischen Verschiebungen im ^{29}Si Spektrum sind -98, -103 und -109 ppm. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al erscheint bei 61 ppm. Bei 5 ppm erscheint ein breites Signal für unterschiedlich oktaedrisch koordiniertes Al.

stärkste zu Lasten der Si Atome, die durch mehrere AlO_4 -Tetraeder umgeben sind. Der Anteil der Signalintensität des Si(0Al) Signals von ca. 71 % ergibt sich unmittelbar aus den relativen Intensitäten der Si(0Al) und Si(1Al) Intensitäten des EMICP 52 Spektrums von 37 % und 41 %. Ebenso rücken die relativen Intensitäten der Signale von Si(3Al) (6.6 %) und Si(2Al) (11.9 %) im Spektrum von EMICP 52 auf zu den relativen Signalintensitäten von Si(2Al) (10.8 %) und Si(1Al) (18.5 %) im Spektrum von EMICP 53 (vgl. Tabelle 3.7).

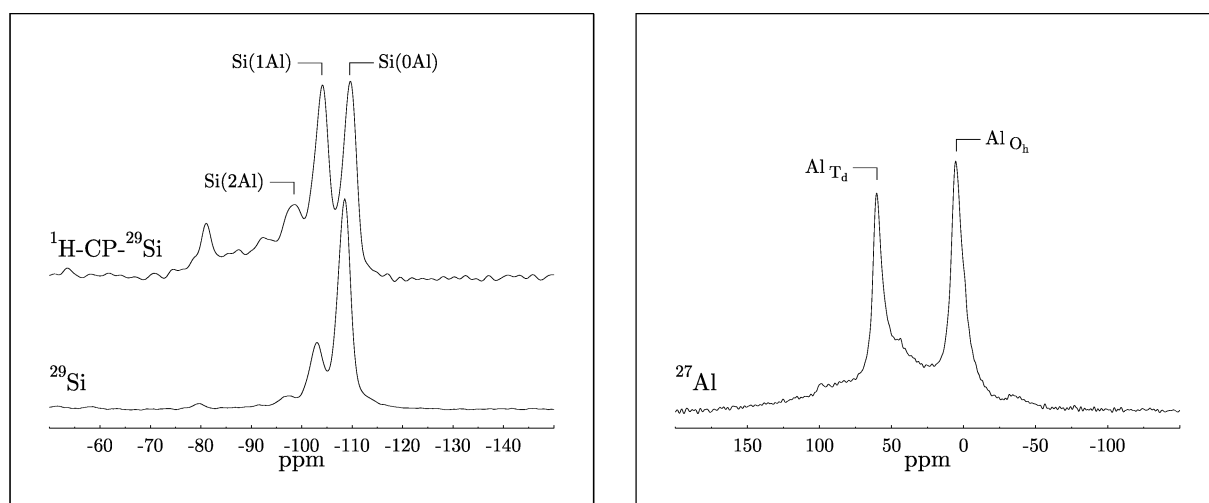


Abbildung 3.7 MAS-NMR Messungen von EMICP 53. Die chemischen Verschiebungen im ^{29}Si Spektrum sind -99, -104 und -109 ppm. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al erscheint bei 60 ppm. Bei 5 ppm erscheint das Signal für oktaedrisch koordiniertes Al.

Im ^{29}Si -MAS-Spektrum sinkt die relative Intensität des Signals bei -80 ppm, verstärkt sich allerdings wieder im CP-Spektrum. Ebenso steigen die relativen Intensitäten von Signalen im Bereich zwischen -80 und -100 ppm, die auf nicht genau definierte Si-Hydroxid-Verbindungen hindeuten. Analog zu den Ergebnissen von EMICP 52, ist auch im ^{27}Al Spektrum von EMICP 53 eine relative Intensitätszunahme beim Resonanzsignal des oktaedrisch koordinierten Al bei 5 ppm zu beobachten. Ebenso bildet sich zwischen 5 ppm und 60 ppm ein weiteres breites Signal aus, das auf verzerrt tetraedrisch bzw. fünffach koordiniertes Al hindeutet [223].

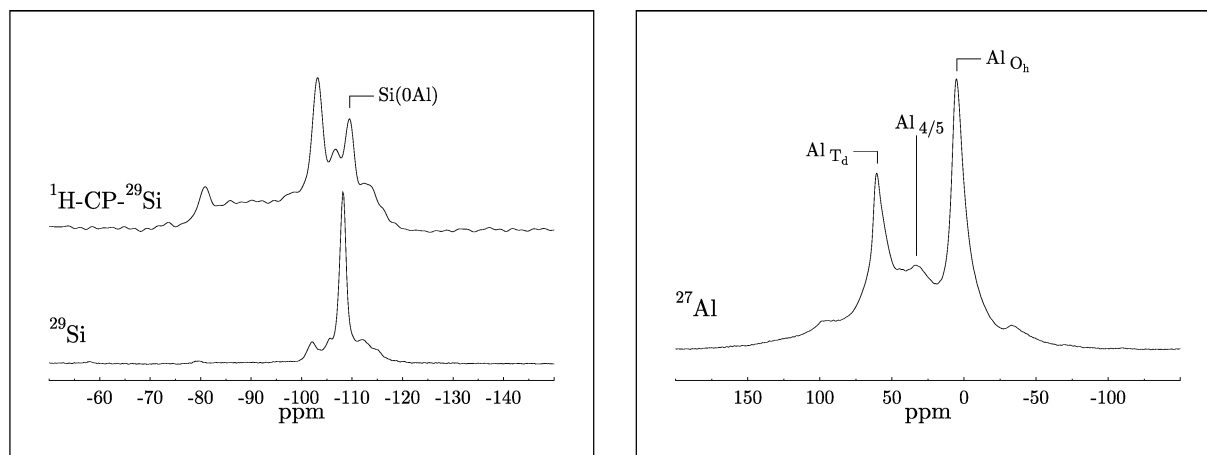


Abbildung 3.8 MAS-NMR Messungen von EMICP 54. Die chemische Verschiebung für Si(0Al) im ^{29}Si Spektrum ist -109 ppm. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al erscheint bei 60 ppm. Bei 5 ppm erscheint das Signal für oktaedrisch koordiniertes Al. Zusätzlich erscheint ein Resonanzsignal bei 33 ppm.

Nach dem zweiten Steamen (Abbildung 3.8) ist lediglich ein deutliches Signal für das Si(0Al) zu sehen. Das Signal für Si(1Al) ist nur als Schulter erkennbar. Dafür bilden sich mehrere schwache Signale im Bereich zwischen 100 und 110 ppm aus, die für Si-Hydroxid Gruppen sprechen. Das Signal bei -80 ppm ist erneut schwächer. Anders ist das Bild wieder im CP-Spektrum, das deutliche Intensitätsgewinne der schwachen Si(1Al) und SiOH Signale gegenüber dem Si(0Al) Signal zeigt. Im ^{27}Al Spektrum ist das Signal für oktaedrisch koordiniertes Al stärker als das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al. Das fünffach koordinierte Al ist in dem Spektrum von EMICP 54 nun klar erkennbar.

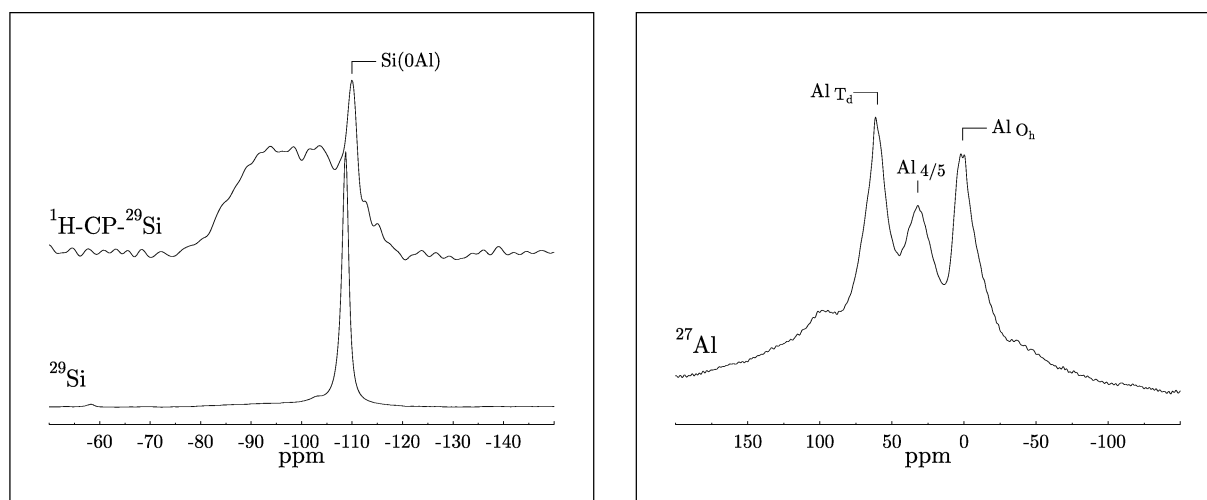


Abbildung 3.9 MAS-NMR Messungen von EM 423 SB. Die gemessene chemische Verschiebung für Si(0Al) im ^{29}Si Spektrum ist -110 ppm. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Al erscheint bei 60 ppm. Bei 1 ppm erscheint das Signal für oktaedrisch koordiniertes Al. Zusätzlich erscheint ein Resonanzsignal bei 32 ppm.

Die abschließende Säurebehandlung und Kalzinierung bereinigt das ^{29}Si Spektrum: Neben einem Signal für Si(0Al) ist lediglich eine kleine Schulter für Si(1Al) erkennbar (Abbildung 3.9). Anders allerdings im CP-Spektrum, wo mehrere unterschiedliche Si-Kerne sichtbar werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier auch um verschiedene SiOH

Spezies, allerdings durch das Kalzinieren deutlich weniger als in den vorherigen Spektren. Im ^{27}Al Spektrum zeigt sich ein ähnliches Bild wie im Spektrum von EMICP 54: Neben den Signalen von tetraedrisch koordiniertem Al (60 ppm) und oktaedrisch koordiniertem Al (1 ppm) tritt das Signal für fünffach koordiniertes Al (32 ppm) stärker hervor.

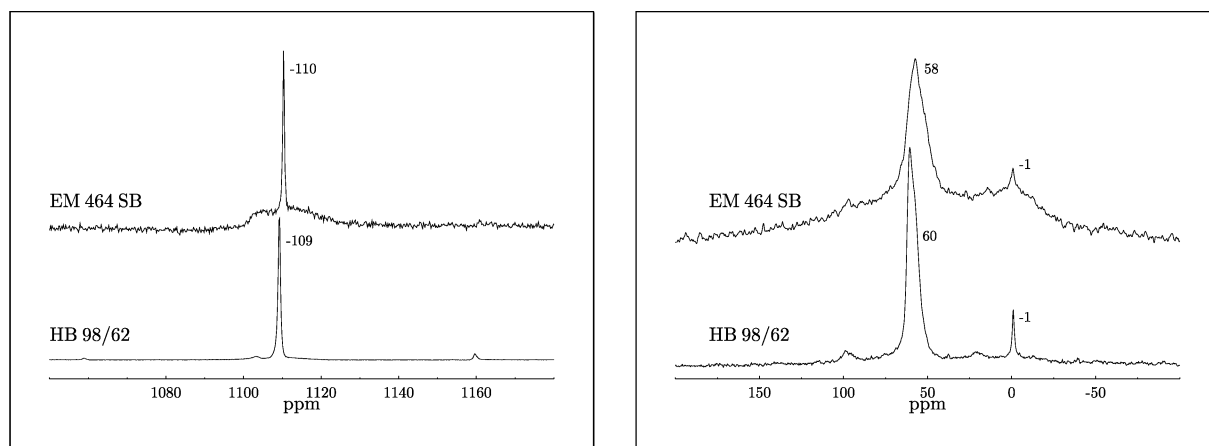


Abbildung 3.10 MAS-NMR Messungen von HB 98/62 und EM 464 SB. Links: ^{29}Si -MAS-NMR. Rechts: ^{27}Al -MAS-NMR. Die jeweils unteren Spektren sind die Ausgangsmaterialien. Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind in den Abbildungen vermerkt.

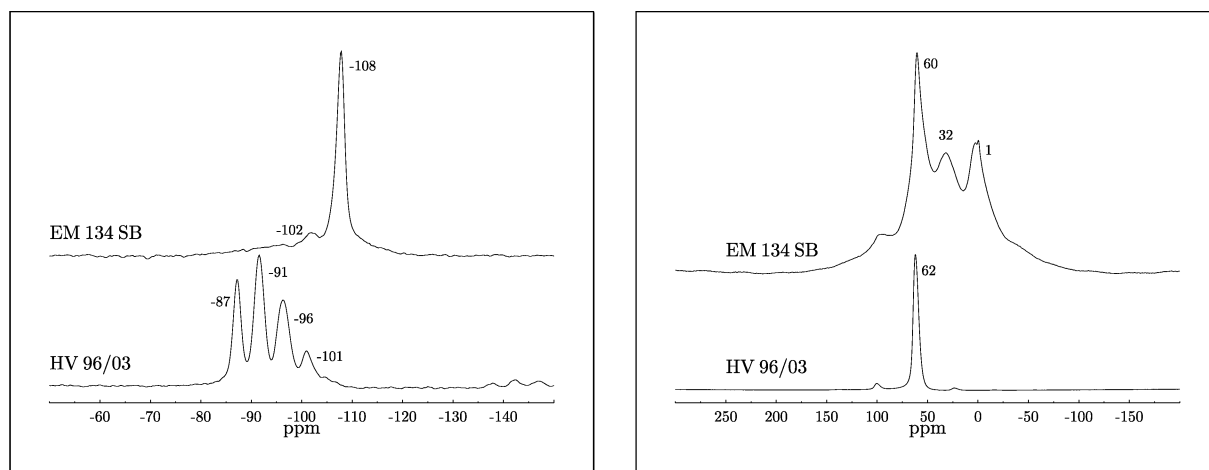


Abbildung 3.11 MAS-NMR Messungen von HV 96/03 und EM 134 SB. Links: ^{29}Si -MAS-NMR. Rechts: ^{27}Al -MAS-NMR. Die jeweils unteren Spektren sind die Ausgangsmaterialien. Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind in den Abbildungen vermerkt.

In den Abbildungen 3.10 und 3.11 sind die MAS-NMR Spektren der Ausgangssubstanzen HB 98/62 (DAY) und HV 96/03 (X) zusammen mit den vollständig behandelten Zeolithen, EM 464 SB und EM 134 SB, dargestellt. Der DAY-Zeolith zeigt das aus der IR Spektroskopie erwartete Bild: Er ist weitestgehend dealuminiert, im ^{29}Si Spektrum erscheint ein schmales Signal bei ca. -110 ppm für $\text{Si}(\text{OAl})$ zusammen mit einem kleinen Signal bei ca. -103 ppm. Im ^{27}Al Spektrum sind zwei Signale erkennbar, die typisch sind für tetraedrisch (ca. 60 ppm) und oktaedrisch (0 ppm) koordiniertes Al. Die hohe Ordnung des Kristallgitters dieses Materials wird an dem Fehlen eines dritten Signals bei ca. 30 ppm deutlich, welches auf verzerrt tetraedrisches bzw. fünffach koordiniertes Al hindeutet.

Nach der Dealuminierung kommt beim ^{29}Si Spektrum ein breites Signal am Fuß des $\text{Si}(\text{OAl})$ Signals hinzu. Dieses spricht für die Bildung von unterschiedlichen $\text{Si}(\text{OH})_x$ Spe-

zies. Der Übergang bei 103 ppm ist nicht mehr erkennbar. Im ^{27}Al Spektrum erscheint zusätzlich ein breites Signal, dessen genaue Lage nicht erkennbar ist. Zusammen mit dem deutlich verbreiterten Signal für tetraedrisch koordiniertes Al kann man auf unterschiedlich stark verzerrt tetraedrisch bzw. fünffach koordinierte Al Kerne schließen. Da alle ^{27}Al Spektren mit der gleichen Anzahl von Impulsen gemessen wurden, kann das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis nach der Behandlung als weiteren Beleg für die Dealuminierung gesehen werden.

Im ^{29}Si -Spektrum von HV 96/03 spiegelt sich der hohe Al-Gehalt des Ausgangsmaterials wieder. Das Signal für Si(4Al) ist deutlich ausgeprägt und mit etwa 22 % Gesamtintensität der Signalgruppe etwa zehnmal stärker als das gleiche Signal bei der Messung von HV 96/02. Im ^{27}Al -Spektrum erscheint lediglich ein schlankes Signal um 60 ppm, was für die gute Kristallinität des Zeolithen spricht. Zudem ist kein Signal für EFAl erkennbar.

Nach der Behandlung gleichen sich die Spektren des dealuminierten X und Y-Zeolithen. Im ^{29}Si Spektrum verschwinden die Signale für $\text{Si}(n\text{Al})_{n=1-4}$ weitgehend zu Gunsten von Si(0Al). Nach der Dealuminierung des X-Zeolithen bleibt noch ein kleines Signal für Si(1Al) erkennbar, was im Einklang mit den Ergebnissen der Gittermodulbestimmung durch IR Spektroskopie steht. Das ^{27}Al -Spektrum zeigt ebenso wie beim dealuminierten Y-Zeolithen drei deutliche Signale, die für oktaedrisch (ca. 60 ppm), tetraedrisch (ca. 0 ppm) und verzerrt tetraedrisch bzw. fünffach (ca. 30 ppm) koordiniertes Al sprechen.

3.1.2.3 ^{129}Xe -MAS-NMR Messungen zur Bestimmung der Porenradien

Aufgrund der erheblichen Fehler bei der Bestimmung von Porenradien und Porenradienverteilungen nach der BJH-Methode im Grenzbereich zwischen Meso- und Makroporen [221], wurden davon unabgängige Methoden für die Charakterisierung der modifizierten Zeolithe angewandt.

Für die Bestimmung der Porengeometrie hat sich die ^{129}Xe -NMR Spektroskopie bewährt [224]. Für den Einsatz des ^{129}Xe Isotops als NMR Sonde spricht die sphärische Geometrie des Atoms, die hohe Polarisierbarkeit, die einen großen chemischen Verschiebungsbereich mit sich bringt, die natürliche Häufigkeit von 26.4 % und seine Reaktionsträgheit.

Bei der Bestimmung der Porengrößen nutzt man aus, daß das Xe Atom aufgrund seiner hohen Polarisierbarkeit in unterschiedlichen physikalischen Umgebungen deutlich unterschiedliche Resonanzfrequenzen zeigt. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Verweilzeiten der Xe Atome in den unterschiedlichen Umgebungen lange genug sind, um sie auf der NMR-Zeitskala auflösen zu können. Man unterscheidet für den Fall der Adsorption von Xe in porösen Materialien drei unterschiedliche Gleichgewichte und damit Austauschprozesse [225]:

- freies Xe im Zwischenkornbereich adsorbiert auf äußerer Oberfläche der Partikel
- Xe innerhalb der Porenstruktur in Wechselwirkung mit der inneren Oberfläche des Zeolithen
- freies Xe diffundiert in die Porenstruktur und adsorbiert dort

Für den Fall des schnellen Austausches zwischen adsorbiertem und freiem Xenon haben TERSIKH *et al.* [226] ein Modell entwickelt, an das experimentelle Daten angepaßt

wurden. Es ergab sich folgender Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung des Xe-Signals bei Raumtemperatur δ_{RT} und dem Porendurchmesser D

$$\delta_{RT} = \frac{115}{1 + \frac{D}{131}} \quad (3.4)$$

Zur Bestätigung der schnellen Austauschprozesse wurden neben den Raumtemperatur ^{129}Xe -NMR Spektren auch Tieftemperaturspektren aufgenommen. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung 3.4, und ist in Tabelle 3.10 zusammengefaßt.

Tabelle 3.10 Ergebnisse der Analysen der ^{129}Xe -NMR Messungen ausgewählter mesoporöser Materialien

Versuchs- nummer	chemische Verschiebung/ppm	mittlerer Poren- durchmesser/Å
EM 135 SB	79.7	58
EM 136 SB	75.5	69
EM 41	95.5	27

Zum Vergleich wurde eine Probe eines MCM-41 Materials vermessen. Dieses wurde nach bekannten Verfahren [227] hergestellt und die Porengrößen mit unterschiedlichsten Methoden bestimmt sowie mit den Kettenlängen der eingesetzten Template korreliert [228], wodurch der Porendurchmesser von ca. 25 Å gesichert ist. Das Ergebnis aus der ^{129}Xe -NMR Messung des MCM-41-Materials stimmt gut mit dem erwarteten Porendurchmesser überein. Die mittleren Porendurchmesser der dealuminierten Trägermaterialien EM 135 SB und EM 136 SB liegen mit 58 bzw. 69 Å deutlich über dem Porendurchmesser der unbehandelten Y-Zeolithe von etwa 12 Å.

3.1.2.4 ^1H -MAS-NMR Messungen zur Bestimmung der Porenradienverteilung

Durch die Wechselwirkungen mit der Oberfläche gefrieren in Poren eingeschlossene Flüssigkeiten bei tieferen Temperaturen als freie Flüssigkeiten. Diese Gefrierpunkts erniedrigung steht durch die GIBBS-THOMPSON Beziehung in Zusammenhang mit dem entsprechenden Porenradius R_p [229]:

$$\Delta T = \frac{2\gamma T_0}{R_p \rho \Delta H} = \frac{K_f}{R_p} \quad (3.5)$$

Dabei treten die Oberflächenspannung γ , der Schmelzpunkt der freien Flüssigkeit T_0 , die Dichte ρ und die Schmelzenthalpie ΔH der Flüssigkeit zu einer Konstanten K_f zusammen.

Durch Sättigung eines Zeolithen mit Wasser und Messen der Intensität des Protonensignals als Funktion der Temperatur kann die Porenradienverteilung berechnet werden.

Dafür geht man davon aus, daß die Korrelationszeiten τ der ^1H -Kerne im Wasser einer Gauss-Verteilung um eine mittlere Korrelationszeit τ^* folgen [230]

$$P(\tau) = \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{Z^2}{B^2}\right] \quad \text{mit} \quad Z = \ln \frac{\tau}{\tau^*} \quad (3.6)$$

Die Konstante B ist ein Maß für die Breite der Verteilung. OVERLOOP *et al.* [231] stellten heraus, daß die Korrelationszeit temperaturabhängig ist, und beschrieben diese Abhängigkeit durch einen Arrhenius Ansatz

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta H}{RT}\right] = \tau_0 \exp[k \cdot X] \quad \text{mit} \quad k = \frac{\Delta H}{1000R} \quad \text{und} \quad X = \frac{1000}{T} \quad (3.7)$$

Unter der Annahme, daß unterhalb einer kritischen Korrelationszeit τ_c lediglich flüssiges Wasser relaxiert und darüber ausschließlich Eis, kann für die Intensität I des Signals, das von flüssigem Wasser innerhalb der Poren stammt, folgende Gleichung aufgestellt werden [232]:

$$I(\tau) = \int_0^{\tau_c} P(\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\ln \frac{\tau_c}{\tau^*}} \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{Z^2}{B^2}\right] dZ \quad (3.8)$$

Einsetzen von Gleichung 3.7 und Umformen liefert für die Temperaturabhängigkeit des Protonensignals von eingeschlossenem Wasser in beliebigen Intensitätseinheiten

$$I(T) = \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{X_c - X}{B'}\right] \quad \text{mit} \quad B' = \frac{B}{k} \quad (3.9)$$

I_0 ist dabei die Höhe des Übergangs in den verwendeten Einheiten.

Nach der Korrektur der Intensitäten nach dem CURIE Gesetz und der abgelesenen Temperatur nach RIDDEL *et al.* [233] können durch Anpassen der experimentellen Werte an Gleichung 3.9 Werte für die Parameter I_0 , X_c und B' erhalten werden. Sind aufgrund der Porenverteilung mehrere Übergänge beobachtbar, so kann der Gesamtverlauf der Intensität als Summe mehrerer Terme entsprechend Gleichung 3.9 dargestellt und angepaßt werden.

Die Messungen wurden an modifiziertem Y-Zeolith (EM 135 SB) vorgenommen. Da bei den vorliegenden Meßdaten die Übergänge deutlich sichtbar sind, wurden die Werte für I_0 getrennt bestimmt und während der Anpassung konstant gehalten. Die Intensitäten der ^1H -MAS-NMR Signale, welche von den mobilen Wassermolekülen stammen, als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 3.12 dargestellt, die Parameter des Fits finden sich in Tabelle 3.11.

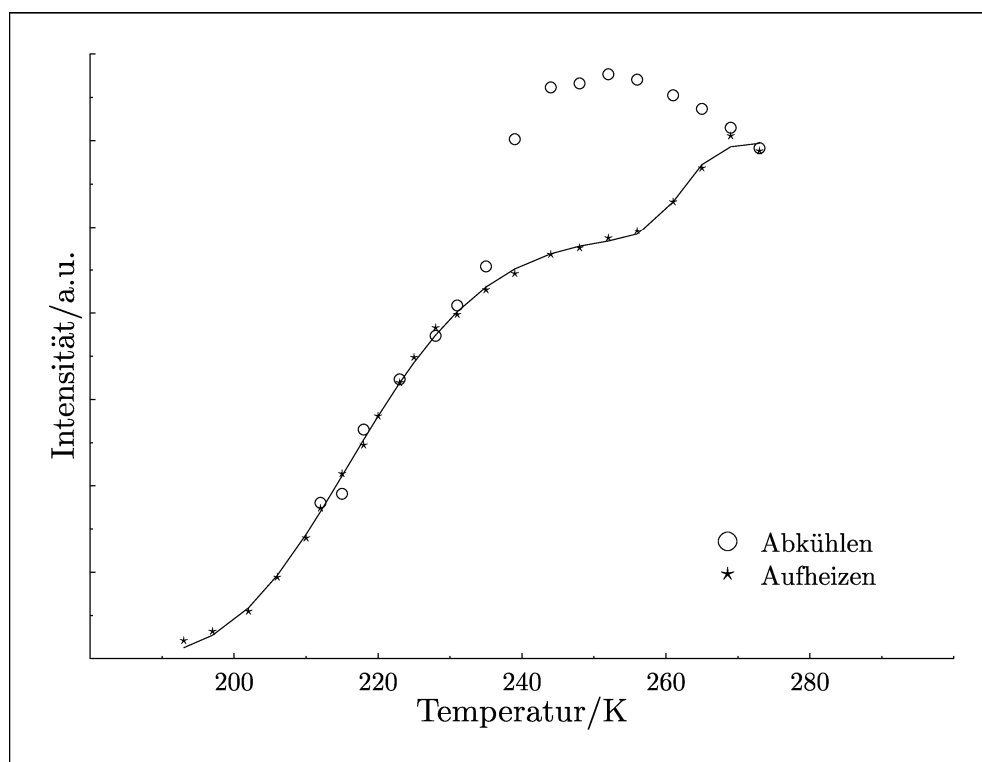


Abbildung 3.12 Signalintensität der mobilen Wasser Spezies von EM 135 SB als Funktion der Meßtemperatur. Als durchgezogene Linie ist die Anpassung nach Gleichung 3.9 eingezeichnet.

Tabelle 3.11 Ergebnisse der Anpassung der ^1H -MAS-NMR Spektren von EM 135 SB an Gleichung 3.9. Zusätzlich sind die Unsicherheiten der angepaßten Werte angegeben.

Übergang	I_0	X_c/T^{-1}	B'/T^{-1}
1	2459000	4.599 ± 0.006	0.42 ± 0.01
2	530000	3.81 ± 0.01	0.08 ± 0.03

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung dI/dR geht man von folgendem Ansatz aus:

$$\frac{dI}{dR} = \frac{dI}{dX} \cdot \frac{dX}{dR}$$

Der erste Faktor ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 3.9 durch Differentiation, der zweite Faktor folgt aus einer etwas modifizierten Gleichung 3.5

$$\Delta T = T_0 - \frac{1000}{X} = \frac{K_f}{R - t} \quad (3.10)$$

Hierbei wird berücksichtigt, daß eine 1-3 Moleküllagen dicke Schicht von Wasser an der Porenwand nicht gefriert und dadurch den effektiven Porenradius um $t=2\text{-}5\text{\AA}$ verrin-

gert [229]. Durch Auftragen von dI/dR gegen R folgt die in Abbildung 3.13 dargestellte Porenradienverteilung.

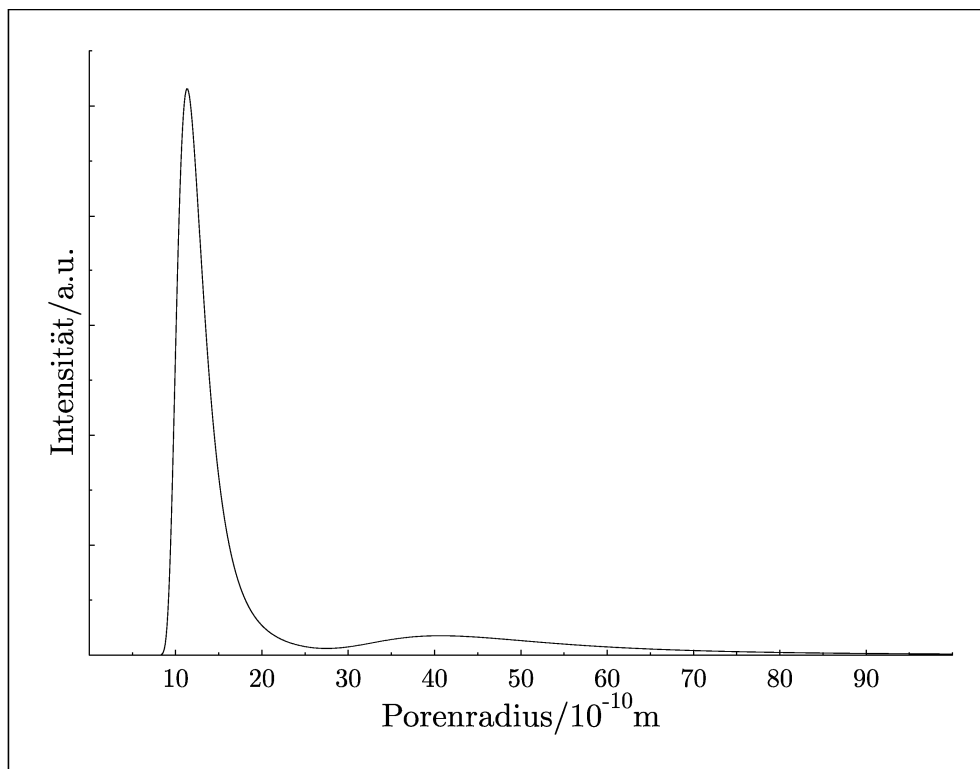


Abbildung 3.13 Porenradienverteilung von EM 135 SB aus ^1H -MAS-NMR Messungen

Die Porenradienverteilung ist bimodal: Die Maxima liegen bei ca. 11 Å und 40 Å. Dies steht in Einklang mit dem Syntheseprinzip, bei dem Mesoporen erzeugt werden sollten, die von Mikroporen umhüllt sind. Aus der sich über einen weiten Bereich von p/p_0 erstreckenden Hysterese bei den BET Messungen geht außerdem hervor, daß die gebildeten Mesoporen eine breite Größenverteilung aufweisen. Auch dies ist in der Porenradienverteilung aus Abbildung 3.13 erkennbar. Das Verhältnis der integralen Intensitäten der Verteilungen um die beiden Extrema beträgt etwa 4.5.

Erstaunlich ist allerdings, daß die Verteilungen bei etwa zweimal größeren Werten liegen als aus der Struktur eines Y-Zeolithen zu erwarten wäre. Für die Berechnung wurde auf Werte für K_f und t aus der Literatur zurückgegriffen [229]. Zwar sollten nach der GIBBS-THOMSON Gleichung diese Parameter charakteristisch für das Adsorbat sein, doch haben HANSEN *et al.* [234] und AKSNES *et al.* [235] bei ähnlichen Untersuchungen auf die Abhängigkeiten dieser Parameter vom Porenradius hingewiesen. Da die zu bestimmenden Porenradien sich über einen weiten Bereich erstrecken ist wahrscheinlich, daß veränderliche Werte für K_f und t zu besseren Ergebnissen führen. Weitere Untersuchungen an Materialien bekannter Porengeometrie sind hierfür nötig.

Eine vollständige Erklärung für die Hysterese beim Erstarren und Verflüssigen konnte bisher nicht gefunden werden. ANDERSEN *et al.* [236] diskutierten diesen Effekt und kommen zu dem Schluß, daß der Umfang der Hysterese einerseits eine Funktion des Volumens der Pore und der Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials ist und andererseits von der Fläche der Pore bestimmt wird.

3.1.3 Immobilisierung von Salen Komplexen in zeolithischen Wirtsgittern

In vorangehenden Arbeiten wurden unterschiedliche Übergangsmetall Salen Komplexe in modifizierten und unmodifizierten Faujasiten immobilisiert [237,203]. Diese wurden in der heterogenen stereoselektiven Oxidation unfunktionalisierter Olefine eingesetzt [19,20]. Das Immobilisierungsprinzip und die dort verwendeten Liganden werden weitergeführt und auf andere Substrate ausgedehnt.

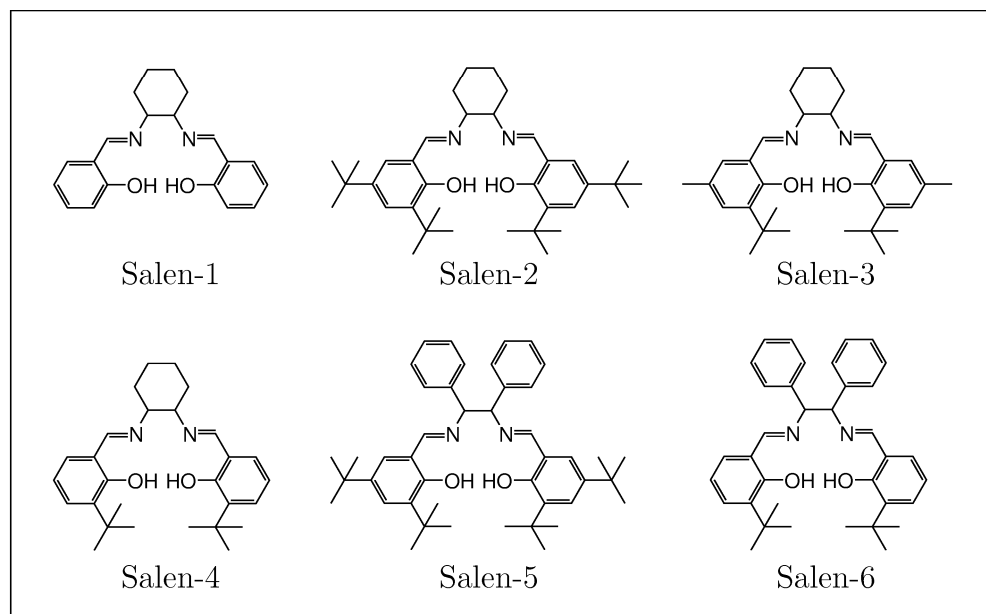


Abbildung 3.14 In der Immobilisierung und Katalyse eingesetzte Salen Liganden

Die Synthese erfolgt nach dem *template synthesis* Verfahren, welches in den Kapiteln 2.2 und 5 genauer beschrieben ist. Als Trägermaterial kommen modifizierte X, Y und DAY Zeolithe, wie sie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wurden, zum Einsatz. In vorangehenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Trägermaterial keinen Einfluß auf Aktivität und Selektivität bei der heterogenen enantioselektiven Katalyse zeigt [203]. Dieser Befund wurde bei den kürzlich gemachten Untersuchungen bestätigt, weshalb auf eine Unterscheidung der Trägermaterialien bei der Beschreibung der Katalyseversuche verzichtet wird.

3.1.4 Charakterisierung der Katalysatoren

Besonderes Augenmerk sollte hier auf Verfahren liegen, die bisher nicht zur Anwendung kamen. Bekannte Untersuchungen wurden vervollständigt und auch Katalysatoren nach Einsatz in der Katalyse untersucht.

Für die Charakterisierung wurden UV-Vis und IR Spektren aufgenommen. Die Zusammensetzung ausgewählter Katalysatoren wurde durch Elementaranalyse bestimmt. BET-, ICP- und DTG-Messungen an den Katalysatoren wurden an anderer Stelle diskutiert [203].

3.1.4.1 UV-Vis Spektroskopie

In Abbildung 3.15 ist ein typisches UV-Vis Spektrum eines immobilisierten Mn-Salen Komplexes zusammen mit dem Spektrum des Liganden und des homogenen Komplexes abgebildet. Das Spektrum des freien Liganden zeigt drei deutlich sichtbare Banden. Die Zuordnung der Übergänge findet sich in Tabelle 3.12.

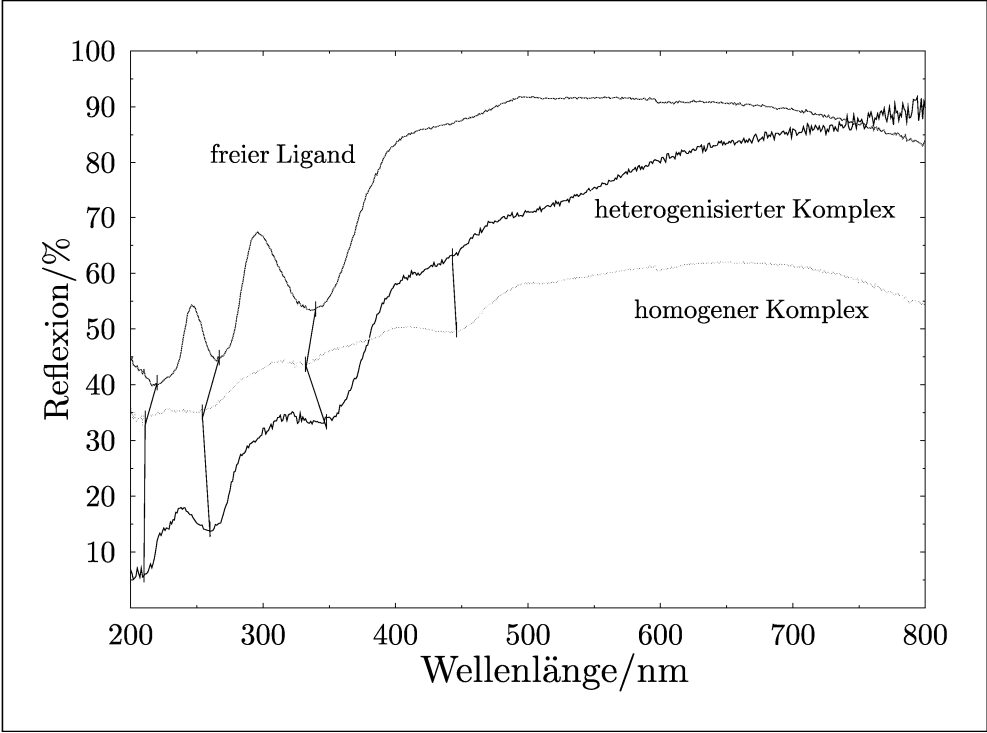


Abbildung 3.15 UV-Vis Spektren vom freien Salen-5 Liganden sowie dem homogenen (EM 551) und in modifiziertem DAY immobilisierten Mn-Salen-5 Komplex (CS 64).

Tabelle 3.12 Zuordnung der Übergänge im UV-Vis Spektrum des freien Liganden sowie der homogenen und immobilisierten Mn-Salen-5 Komplexe (CS 64 und EM 551)

Übergänge			
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi \rightarrow \pi^*)_{\text{verboten}}$
freier Ligand	220 nm	267 nm	340 nm
homogener Komplex	211 nm	254 nm	332 nm
immobilisierter K.	210 nm	260 nm	348 nm

Aufgrund der Komplexierung verschieben sich die Bandenmaxima des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs des konjugierten π -Systems aus Aromat und Imin Doppelbindung und des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs der Imingruppe zu kleineren Wellenlängen. Die Bandenlage verändert sich vergleichsweise geringfügig durch die Immobilisierung, d. h. die elektronische Konfiguration

des konjugierten π Systems bleibt erhalten und Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial wie beispielsweise starke Adsorption können ausgeschlossen werden [238]. Die Lage der im unsubstituierten Benzol verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande verändert sich deutlich nach der Komplexierung und der Immobilisierung. Diese Bande tritt durch die Desymmetrisierung der Phenylringe auf, welche durch die Substituenten sowie durch die Schwingungen der Phenylgruppen hervorgerufen wird. Da die Substituenten unverändert bleiben, liegt der Schluß nahe, daß Veränderungen in den Schwingungseigenschaften der Phenylringe für die Verschiebungen verantwortlich sind. Solche Veränderungen entstehen durch Komplexierung des Übergangsmetalls durch den Liganden, wodurch die Bewegung der beiden Salicyliden-Phenylringe stärker aneinander gekoppelt wird, und eine Veränderung der Schwingungsmoden resultiert. Desweiteren kann die Schwingung aller Phenylgruppen durch sterische Hinderung durch den umgebenden Zeolithen beeinflusst werden.

Nach der Komplexierung treten zusätzlich zu den beschriebenen Banden noch solche bei 450 und 520 nm auf. Diese werden d-d Übergängen des Metalls zugeordnet [148, 87].

3.1.4.2 IR Spektroskopie

Die Zuordnung typischer Banden des freien Liganden, des homogenen sowie des immobilisierten Komplexes finden sich in Tabelle 3.13. Die bemerkenswerteste Veränderung im Gang vom freien Liganden zum immobilisierten Komplex erfährt die Streckschwingung der Imin-Gruppe. Durch die Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der Komplexierung verliert die C-N-Bindung an Doppelbindungscharakter, und die Schwingungswellenzahl verschiebt sich zu kleineren Energien. Außerdem erscheinen nach der Komplexierung mehrere neue Übergänge im *Fingerprint* Bereich, die die Änderung der Schwingungsmoden des Moleküls belegen.

Tabelle 3.13 Zuordnung der Übergänge im IR Spektrum des freien Liganden sowie der homogenen und in modifiziertem DAY immobilisierte Mn-Salen-5 Komplex (EM 551 und CS 64)

	Ligand/ cm^{-1}	Mn-Salen-5 (EM 551)/ cm^{-1}	immobilisiert (CS 64)/ cm^{-1}
ν (C–H) _{Aromat}	3065, 3029(w)	3063,3029 (w)	3063,3034
ν (C–H) _{Aliphat}	2956,2909,2869 (s)	2957,2905,2968 (s)	2966, 2913, 2875
ν (C=N)	1627 (s)	1610 (s)	1600
ν (C=C) _{Aromat}	1468,1453,1440 (m)	1461,1454,1429 (m)	–
ν (C–O)	1251 (m)	1252 (m)	–
δ (C=C) _{Aromat}	696,699 (m)	699 (m)	–

Durch die Immobilisierung in den modifizierten Faujasiten wird der Großteil der Übergänge des metallorganischen Komplexes durch die Gitterschwingungsbanden des Zeolithen verdeckt. In Abbildung 3.16 ist das IR Spektrum des metallorganischen Komple-

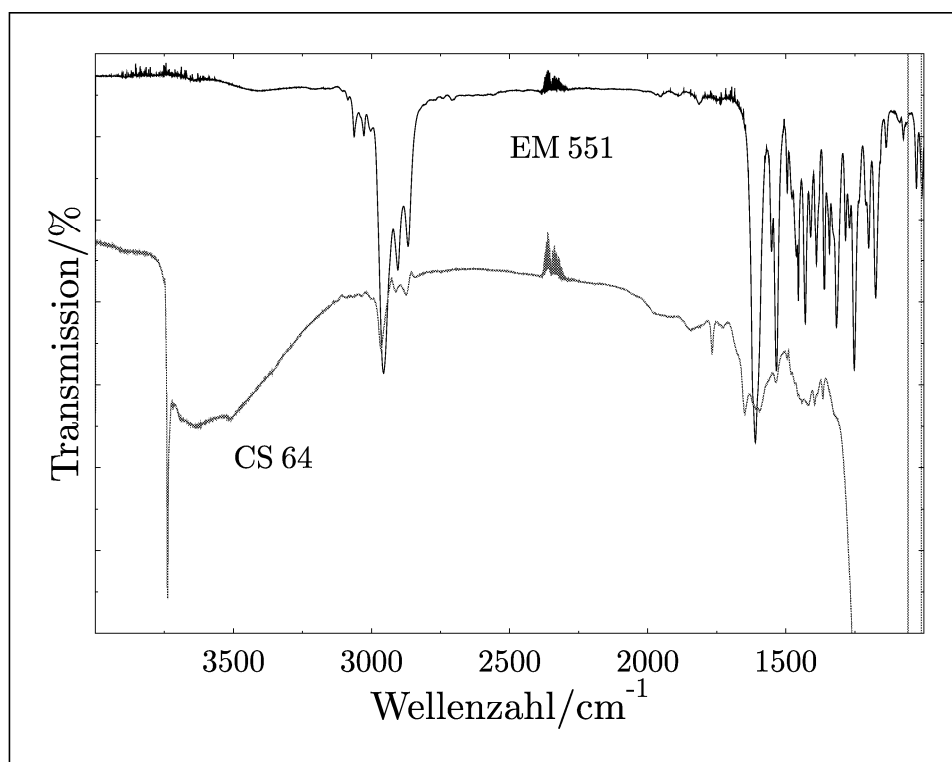


Abbildung 3.16 IR Spektren vom homogenen (EM 551) und immobilisierten Mn-Salen-5 Komplex (CS 64). Der homogene Komplex wurde als KBr-Pressling vermessen, der immobilisierte als SSW gegen das Trägermaterial (EM 464 SB).

xes dem des immobilisierten gegenübergestellt. Deutlich sind C-H-Streckschwingungen bei 3000 cm^{-1} erkennbar. Aromatische C=C-Streckschwingungen im Bereich von $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sind schwach sichtbar. Der Übergang bei ca. 1530 cm^{-1} und die starke Bande bei ca. 1600 cm^{-1} können durch Vergleich dem metallorganischen Komplex zugeordnet werden. Die schmale Linie bei 1650 cm^{-1} stammt wahrscheinlich von eingeschlossenem Liganden, der keine Metall komplexiert.

3.1.4.3 Elementaranalyse

Neben qualitativen Aussagen über die Bildung des metallorganischen Komplexes innerhalb der Mesoporen durch die IR und UV-Vis Spektroskopie, können durch die CHN-Elementaranalyse quantitative Aussagen über die Stöchiometrie der erzeugten Komplexe gemacht werden. Zu diesem Zweck wurden acht Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallen und Liganden untersucht. Insbesondere sollte dabei auch die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Synthesemethode geklärt werden. In Tabelle 3.14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Zum einen wird dabei die Stöchiometrie des Liganden durch das C/N-Verhältnis betrachtet, zum anderen die Zusammensetzung des metallorganischen Komplexes durch das N/Met.-Verhältnis. Zur Quantifizierung der Stöchiometrie der metallorganischen Komplexe werden zwei Größen eingeführt, die wie folgt festgelegt sind:

$$D_{NC} = \frac{(N/C)_{theo}}{(N/C)_{exp}} \quad \text{und} \quad D_{NMet} = \frac{(N/Met)_{theo}}{(N/Met)_{exp}} \quad (3.11)$$

Es ist wahrscheinlich, daß der Komplex umso besser definiert ist, je näher die molaren

Verhältnisse aus Gleichung 3.11 an eins sind.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der CHN-Analyse stellt man fest, daß sich mit steigendem Metallgehalt die Definition des metallorganischen Komplexes verschlechtert (vgl. CS 66 und CS 89). Bei gleicher Metallbeladung haben sterisch anspruchsvollere Liganden die schlechtere Definition. Insbesondere wird dies bei Vergleich der Ergebnisse von CS 64 und CS 66 deutlich, bei denen bereits beim D_{NMet} -Verhältnis die Größe des Diamins sichtbar wird: Das sterisch anspruchsvollere Diamin bei CS 64 erlaubt nicht die Koordination aller Metallionen.

Tabelle 3.14 Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse der heterogenen Katalysatoren. Die Größen D_i sind in Gleichung 3.11 definiert.

Versuchsnummer Summenformel	Metallgehalt /mmol/g	Gehalt/mmol/g		D_{NC}	D_{NMet}
		N	C		
CS 62	0.245	0.102	6.19	2.76	4.8
$C_{44}H_{54}N_2O_2Fe$		0.104	6.23	2.72	4.7
CS 64	0.144	0.0513	5.13	4.55	5.6
$C_{44}H_{54}N_2O_2Mn$		0.0709	5.13	3.29	4.1
CS 66	0.142	0.1397	4.89	3.5	2
$C_{20}H_{20}N_2O_2Mn$		0.1717	4.92	2.87	1.7
CS 89	0.0637	0.0822	0.768	0.94	1.55
$C_{20}H_{20}N_2O_2Mn$		0.0951	0.838	0.88	1.34
EM 447	0.953	2.62	15.6	0.43	0.73
$C_{28}H_{36}N_2O_2VO$		2.62	15.6	0.43	0.73
EM 444	0.146	0.382	4.28	0.8	0.76
$C_{28}H_{36}N_2O_2Cr$		0.417	4.27	0.73	0.7
EM 438	0.065	0.1521	7.58	3.56	0.85
$C_{28}H_{36}N_2O_2Mn$		0.154	7.6	3.53	0.84

Auch der Einfluß der Salicylaldehyd-Komponente auf die Definition des metallorganischen Komplexes wird bei Vergleich von CS 89 und EM 438 deutlich. Bei nahezu gleicher Beladung des Trägers mit Metall und gleicher Diamin-Komponente zeigt das D_{NC} -Verhältnis für den voluminöseren metallorganischen Komplex (EM 438) eine schlechtere Definition, was auf die unterschiedlich großen Salicylidenreste zurückführbar ist. Ein weiterer Unterschied zwischen diesen Proben ist das Trägermaterial. Während es sich bei CS 89 um einen modifizierten DAY-Zeolithen handelt, ist es bei EM 438 ein modifizierter Y-Zeolith. Aus der Diskussion der Adsorptionsisothermen in Abschnitt 3.1.2.1 zusammen mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Si/Al-Bestimmungen in Tabelle 3.6 scheint es, als verhindere das verbleibende EFAl die vollständige Umsetzung der Komponenten zu den metallorganischen Komplexen.

Auffällig bei EM 444 ist, daß bei der verglichen mit EM 438 hohen Beladung, der Komplex gut definiert ist. Es scheint als besetzten Cr^{3+} -Ionen nach dem Ionentausch

des Trägermaterials andere Positionen als Mn^{2+} -Ionen. Durch die hohe Ladungsdichte beim dreiwertigen Ion ist es möglich, daß Positionen mit möglichst großem Abstand vom anionischen Wirtsgitter bevorzugt besetzt werden. Innerhalb eines modifizierten Zeolithen ist dies in großen Mesoporen der Fall, die einen voluminösen metallorganischen Komplex aufnehmen können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß trotz der Mesoporosität des Trägermaterials, die Umsetzung der Komponenten zum metallorganischen Komplex nicht stöchiometrisch erfolgt. Es scheint, als behindere das verbleibende EFAl die stöchiometrische Umsetzung insbesondere der voluminösen Komplexe. Ist der Austauschgrad des Metalls zu hoch, so kommt es im Verlauf der Komplexsynthese innerhalb der Poren zu einer vermehrten Anlagerung des chiralen Diamins, was aus sterischen Gründen dann nicht mit der Salicyliden-Komponente im zweiten Syntheseschritt reagieren kann. Zudem könnte eine zu hohe Metallbeladung bei der Katalyse zu schlechteren Stereoselektivitäten führen. Mit steigender sterischer Beanspruchung der Komponenten des Liganden sinkt die Definition des sich bildenden Komplexes, d. h. aufgrund der breiten Porenradienverteilung kommt lediglich ein Teil der erzeugten Mesoporen für die Aufnahme eines vollständigen voluminösen metallorganischen Komplexes in Betracht. In den übrigen Poren bilden sich abhängig von deren Größe Diamin-Metall Komplexe oder einfach N-substituierte Diamin-Metall Komplexe, die konformativ zu starr sind, um das Gitter während der Extraktion durch die mikroporösen Öffnungen zu verlassen.

Quantitative Aussagen über die Stöchiometrie eines Komplexes lassen sich auch durch NMR-Untersuchungen treffen. Allerdings reicht in diesem Fall die Beladung der Zeolithe mit den metallorganischen Komplexen nicht aus, um auswertbare Signale zu erhalten. Zudem kommt es aufgrund des Paramagnetismus vieler Zentralionen zu einer starken Linienverbreiterung der beobachteten Signale und damit verbunden einer weiteren Verringerung der Signalhöhen.

3.2 Untersuchungen an unterschiedlichen Katalysesystemen

Für die Epoxidierung von unfunktionalisierten Alkenen mit Übergangsmetall-Salen Katalysatoren werden in der Literatur mehrere Oxidantien diskutiert, von denen drei genauer untersucht wurden. Im Vordergrund bei dieser Auswahl standen neben dem Einsatz in der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung bewährter Systeme, auch wirtschaftliche Aspekte und die Vermeidung von kostspieligen Koppelprodukten.

SCHUSTER [18–20] zeigte, daß insbesondere zyklische Systeme für die Epoxidierung mit Flaschenschiffkatalysatoren geeignet sind. Zusammen mit dem Erfolg des anti HIV-Medikamentes Crixivan [239] und der damit verbundenen technischen Einführung der enantioselektiven Epoxidierung von Inden mit Mn-Salen Komplexen [126] lag der Schluß nahe, daß Inden-Homologe 1,2-Dihydronaphthalin (DHN) für die enantioselektive Epoxidierung einzusetzen. Für dieses besteht auch großes Interesse von Seiten der Industrie [240]. Daneben hat es sich in der Literatur als Modells substanz bewährt, sodaß eine Fülle von Vergleichswerten zur Verfügung stehen.

Durch das aromatische System des DHN sollte allerdings die Adsorption an der Oberfläche des Trägermaterials gegenüber aliphatischen Substraten bevorzugt sein. Dadurch kann es in viel stärkerem Maße zu Ringöffnungs- bzw. Umlagerungsreaktionen durch die leicht acide Trägeroberfläche kommen.

3.2.1 Epoxidierung mit opfernden Aldehyden

SCHUSTER [18–20] gelang es, mit immobilisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen unfunktionalisierte Olefine wie (–)- α -Pinen und R-(+)-Limonen stereoselektiv zu epoxidieren. Sie bediente sich dabei der von KOMIYA *et al.* [127] ausführlich diskutierten Methode des opfernden Aldehyds. Erstmals wurde dieses Verfahren für die Epoxidierung von Alkenen mit Ni(II)-1,3-Diketon Katalysatoren von MUKAIYAMA *et al.* [129] eingesetzt.

Erste Untersuchungen befaßten sich mit der homogen katalysierten enantioselektiven Epoxidierung von DHN. YAMADA *et al.* [130] zeigten, daß Mn-Salen Komplexe zusammen mit Pivalaldehyd und Sauerstoff dafür besonders geeignet sind. Aus diesem Grund wurden nach ZHANG *et al.* [120] ein Mn(III)Cl-Salen-2 Komplex (EM 355) hergestellt und für die Epoxidierung von DHN verwandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.15 zusammengefaßt.

Analog den Ergebnissen von YAMADA *et al.* [130] erhöhte sich nach Zugabe der Base N-Methylimidazol sowohl die Selektivität zum Epoxid als auch der Enantiomerenüberschuß (ee). Eine Veränderung der Selektivität zum anderen Enantiomer konnte allerdings nicht festgestellt werden. Auffällig ist, daß erst bei einer hohen Konzentration des Katalysators der gewünschte Chiralitätstransfer erfolgt.

Die Untersuchungen mit immobilisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen sind in Tabelle 3.16 zusammengefaßt. Bei Verwendung des immobilisierten Mn-Salen-2 Katalysators (EM 403) konnte im Gegensatz zum homogenen Fall keine Enantioselektivität festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Poren in denen der metallorganische Komplex immobilisiert ist zu klein sind, um den Übergangszustand für die Epoxidierung aufzunehmen.

Tabelle 3.15 Ergebnisse der homogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN. Bed.: Mn(III)Cl-Salen-2 (EM 355), 5 ml Fluorbenzol, RT.

Versuchs- nummer	Menge Kata- lysator/mmol	DHN/ mmol	PA/ mmol	NMIA/ mmol	Zeit	U	S	ee
EM 358	0.031	1.15	3.5	–	21.5 h	11 %	70 %	–
EM 359	0.031	1.15	3.5	0.63	21.5 h	15 %	80 %	–
EM 365	0.031	6.12	11	–	18 h	12 %	68 %	–
EM 367	0.126	2.3	2.76	–	20 h	62 %	82 %	34 %
EM 378	0.126	1.15	1.84	1.89	20 h	68 %	96 %	40 %

DHN = 1,2-Dihydronaphthalin	U = Umsatz
PA = Pivalaldehyd	S = Selektivität
NMIA = N-Methylimidazol	

Allerdings zeigte die Verkleinerung der sterischen Beanspruchung der Salicyliden Reste (EM 373, EM 407 und EM 387 in Tabelle 3.16) ebenfalls keine Enantiomerenüberschüsse. Die besten Ergebnisse in dieser Reihe wurden analog zu den homogenen Epoxidierungen bei geringen Katalysatorbelastung und Mangan als Zentralatom erzielt (EM 407 und vgl. Abbildung 3.17).

Tabelle 3.16 Repräsentative Auswahl der Ergebnisse der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN. Bed.: 4 ml Fluorbenzol, 40°C, für Katalysatortypen vgl. Tabelle 5.2, Seite 93.

Versuchs- nummer	Katalysator	Typ	DHN/ mmol	PA/ mmol	NMIA/ mmol	Zeit	U	S	ee
EM 405	86 mg EM 403	Salen-2	0.77	0.92	1.26	91 h	19 %	96 %	–
EM 408	240 mg EM 403	Salen-2	0.38	5×0.37*	2.52	23 h	28 %	93 %	–
EM 373/b	80 mg CH 45/2	Salen-3	0.77	0.92	1.26	14 h	81 %	93 %	–
EM 407	304 mg CH 45/2	Salen-3	0.38	1.84	2.52	18 h	98 %	94 %	–
EM 387	82 mg CS 66	Salen-1	0.77	0.92	1.38	24 h	18 %	100 %	–

* portionsweise Zugabe (1 h)	U = Umsatz
DHN = 1,2-Dihydronaphthalin	S = Selektivität
PA = Pivalaldehyd	NMIA = N-Methylimidazol

Der Einfluß des chiralen Rückgrats des Salenkomplexes soll in Tabelle 3.17 verdeutlicht werden. Statt der Cyclohexyldiamin Komponente wie bei den Katalysatoren aus Tabelle 3.16, wurde hier 1,2-Diphenylethyldiamin verwandt. Es zeigt sich eine höhere Aktivität des immobilisierten Mn-Salen-5 Komplexes für die Epoxidierung von DHN. Verglichen mit den Ergebnissen aus Tabelle 3.16 zeigen die Versuche aus Tabelle 3.17 eine deutlich

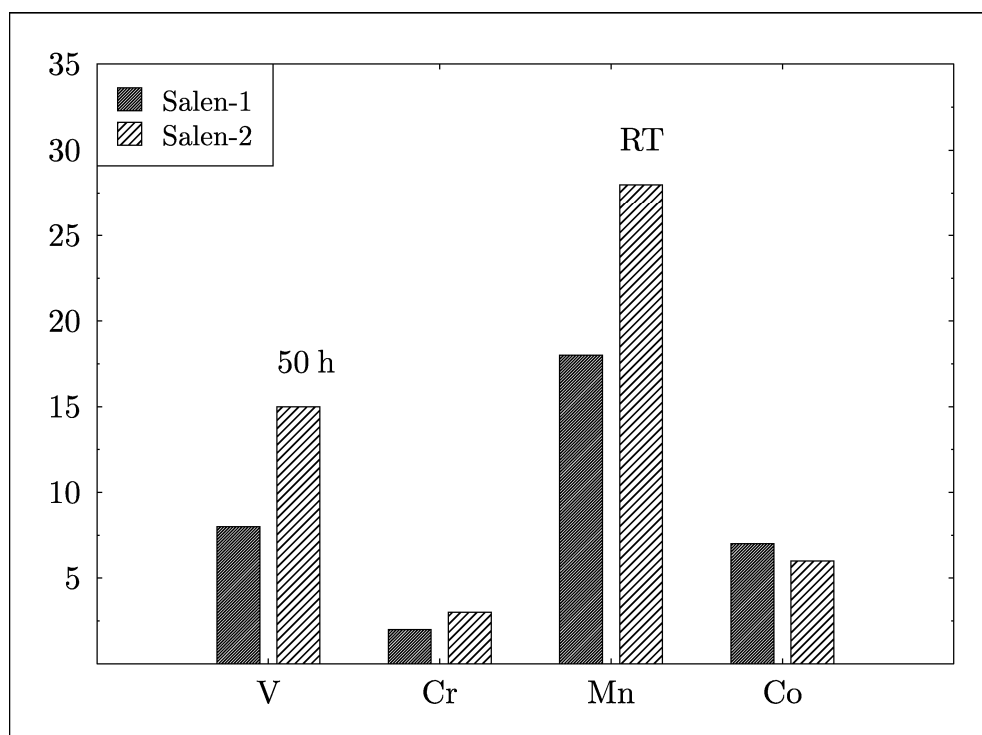


Abbildung 3.17 Katalyseergebnisse mit immobilisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen. Bed.: 0.1 ml DHN, 0.1 ml PA, 0.1 ml NMIA, 80-90 mg Katalysator, 1 bar O₂, 40°C, 4 ml Fluorbenzol, 24 h.

Tabelle 3.17 Repräsentative Auswahl der Ergebnisse der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN. Bed.: 1 ml Fluorbenzol, RT, für Katalysatortypen vgl. Tabelle 5.2, Seite 93.

Versuchsnummer	Katalysator	DHN	Aldehyd	Zeit	U	S	ee
EM 485	50 mg CS 76	0.23 mmol	0.46 mmol PA	3 h	99 %	93 %	–
EM 486	50 mg CS 76	0.23 mmol	0.89 mmol AA	3 h	15 %	80 %	–

DHN = 1,2-Dihydronaphthalin

PA = Pivalaldehyd, AA = Acetaldehyd

NMIA = N-Methylimidazol

U = Umsatz

S = Selektivität

kürzere Reaktionszeit allerdings wiederum keinen Enantiomerenüberschuß. Der Einsatz von sterisch weniger anspruchsvollen Acetaldehyds führt zu keiner Verbesserung. Bei allen Katalyseversuchen trat β -Tetralon als Umlagerungsprodukt des Epoxids als bevorzugtes Nebenprodukt auf.

3.2.2 Epoxidierung mit H₂O₂

PIETIKÄINEN zeigte, daß die asymmetrische Epoxidierung von DHN mit Mn-Salen Komplexen sowie H₂O₂ und NH₄-Acetat als Cooxidants möglich ist [133]. Basierend auf den

Ergebnissen aus Kapitel 3.2.1 beschränkte sich die Untersuchung auf Mn-Salen Komplexe. Es zeigte sich die Überlegenheit des Diphenylethylendiamin Rückgrats für die enantioselektive Epoxidierung von DHN gegenüber der Cyclohexyldiamin Variante (EM 411 und EM 413).

Verglichen mit der Methode der opfernden Aldehyde werden durch die Epoxidierung mit H_2O_2 deutlich höhere Enantioselektivitäten erreicht. Allerdings geht dies einher mit deutlich schlechteren Epoxidselektivitäten. Als Nebenprodukt wird hierbei hauptsächlich β -Tetralon gebildet.

Das Wiederverwenden des Katalysators ist nicht möglich (vgl. Versuche EM 427 und EM 428), wobei auch durch Reduktion der H_2O_2 Konzentration im Verlauf der Reaktion durch portionsweise Zugabe oder Verdünnen der Stammlösung des Wasserstoffperoxids keine höhere Lebensdauer erreicht werden konnte (vgl. EM 523).

Bezogen auf den Metallgehalt des Katalysators CS 76 (0.36 Gew%) entspricht der Umsatz von DHN zum Epoxid weniger als zehn Katalysezyklen. Zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse aus Tabelle 3.14 ist anzunehmen, daß deutlich weniger metallorganischer Komplex auf dem Träger immobilisiert ist als Metall. Damit sollte die Zahl der tatsächlichen Katalysezyklen höher liegen.

Tabelle 3.18 Auswahl der Ergebnisse der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN mit H_2O_2 . Bed.: 0°C -RT, 0.8-1.6 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1, Vol), für Katalysatortypen vgl. Tabelle 5.2, Seite 93.

Versuchsnummer	Katalysator	DHN/ mmol	$\text{NH}_4\text{Ac}/$ mmol	$\text{H}_2\text{O}_2^*/$ mmol	Zeit	U	S	ee
[133]	0.05 mmol Salen-7	1	0.4	3	1.25 h	Ausbeute	73 %	61 %
EM 411	95 mg CH 45/2	0.5	1.17	4×0.47	24 h	3 %	65 %	6 %
EM 413	103 mg CS 76	0.5	1.36	4×0.47	24 h	8 %	78 %	35 %
EM 425	55 mg CS 76	0.25	0.78	3×0.12	16.5 h	11 %	77 %	40 %
EM 426	60 mg CS 76	0.25	0.65	0.35	16.5 h	11 %	82 %	40 %
EM 427	CS 76 ¹	0.25	0.8	0.35	14 h	2 %	81 %	–
EM 428	CS 76 ²	0.25	0.79	0.35	14 h	2 %	65 %	–
EM 523	CS 64	0.25	0.78	$2 \times 0.23^\#$	7.5 h	4 %	48 %	–

DHN = 1,2-Dihydronaphthalin U = Umsatz S = Selektivität * 35 gew%ig, wässrig

[#] portionsweise Zugabe (1 h) einer 1:100 (Vol) mit Wasser verdünnten H_2O_2 -Lösung

Salen-7 = (S,S)-(N,N')-Bis(3-*tert.*-butyl-5-methylsalicyliden)-1,2-Diphenylethylendiamin

¹ rezyklisierter Katalysator aus EM 425 ² rezyklisierter Katalysator aus EM 426

Bei Selektivitäten von etwa 80 % entspräche die von PIETIKÄINEN erreichte Epoxid- ausbeute einem Umsatz von etwa 90 % und damit TON des Katalysators von 18. Dies liegt in dem Bereich, der für den heterogenisierten Katalysator abgeschätzt wurde. Allerdings liegen die Reaktionszeiten für den heterogenisierten Katalysator deutlich über denen des homogenen, was durch die Diffusionslimitierung bei der Reaktion erklärbar ist. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß sich der Salen Komplex im Inneren des Zeolithgerüsts befindet.

3.2.3 Epoxidierung mit Hypochloriten

Analog zu den in den vorherigen Abschnitten dargelegten Katalyseversuchen zeigten auch in diesem System die immobilisierten metallorganischen Komplexe mit Diphenylethylendiamin Rückgrat die besten Ergebnisse. In einer Folgereaktion bilden sich hierbei hauptsächlich die durch GC-MS identifizierten Ringöffnungsprodukt 1-Chlor-2-Hydroxy-Tetrahydronaphthalin bzw. 1-Hydroxy-2-Chlor-Tetrahydronaphthalin. Durch Betrachtung der Stabilität der Übergangszustände der säurekatalysierten Epoxidringöffnung sollte das 1-Chlor-2-Hydroxy-Isomer bevorzugt sein.

Tabelle 3.19 Auswahl der Ergebnisse der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN mit unterschiedlichen Mn-Salen Komplexen. Bed.: 0.9 ml einer 0.5 M NaOCl-Lösung (pH=11.5, gepuffert), 0.4 ml CH₂Cl₂, RT, für Katalysatortypen vgl. Tabelle 5.2, Seite 93.

Versuchs- nummer	Katalysator	Typ	DHN/ mmol	Zeit	U	S	S*	ee
EM 445	51 mg EM 438	Salen-4	0.25	3 h	20 %	20 %	86 %	15 %
EM 446	EM 438 aus EM 445	Salen-4	0.25	3 h	26 %	62 %	90 %	–
EM 458 (0°C)	45 mg EM 438	Salen-4	0.25	2.5 h	7 %	37 %	37 %	–
EM 489	50 mg CS 64	Salen-5	0.25	2 h	33 %	51 %	95 %	31 %
EM 490	CS 64 aus EM 489	Salen-5	0.25	2 h	20 %	34 %	95 %	-5 %
EM 434	51 mg CS 76	Salen-6	0.25	3 h	33 %	36 %	95 %	24 %
EM 435	CS 76 aus EM 434	Salen-6	0.25	5 h	28 %	28 %	94 %	-7 %

U = Umsatz S = Selektivität * Unter Einbeziehung der Ringöffnungsprodukte

Die höhere Aktivität und Selektivität des Diphenylethylendiamin Rückgrats gegenüber dem Cyclohexyldiamin Rückgrat wird aus den Ergebnissen in Tabelle 3.19 deutlich. Exemplarisch sind die Ergebnisse der immobilisierten Mn-Salen-4 (EM 438), Mn-Salen-5 (CS 64) und Mn-Salen-6 Komplexe (CS 76) dargestellt. Durch Herabsetzen der Temperatur verschlechterten sich sowohl Umsatz als auch Enantioselektivität. Beim Vergleich zwischen den Salen-5 und Salen-6 Liganden erwies sich der Salen-5 Ligand als geringfügig besser. In Abbildung 3.18 sind die Katalyseergebnisse für einige immobilisierte Übergangsmetall Salen-5 Komplexe dargestellt.

Gemeinsam ist diesen Versuche, daß sie alle schlechte Selektivitäten aufgrund der Ringöffnung und geringe Umsätze zeigen. ZHANG und JACOBSEN [120] zeigten, daß die Ringöffnung bei hohen pH-Werten zurückgedrängt wird. Es scheint als reiche der Puffer in der NaOCl-Lösung nicht aus, um den pH-Wert der Reaktionslösung konstant hoch zu halten. Bei der Epoxidierung von Styrol und Methylstyrol mit immobilisierten Salen Komplexen haben OGUNWUMI und BEIN [158] ähnliche Effekte beim Vergleich der homogenen und immobilisierten Katalysatoren beobachtet.

Durch Bestimmung des pH-Wertes der Suspension aus reinem Trägermaterial und der gepufferten NaOCl-Lösung konnte gezeigt werden, daß das Trägermaterial für eine

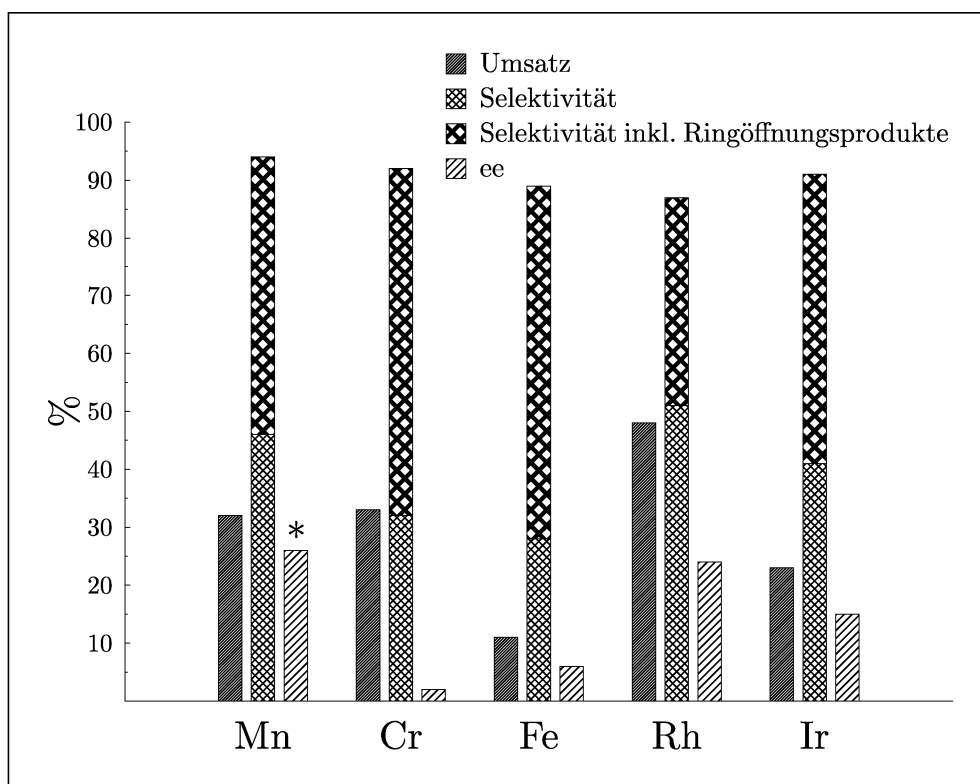


Abbildung 3.18 Katalyseergebnisse mit immobilisierten Übergangsmetall Salen-5 Komplexen. Bed.: 0.9 ml einer 0.5 M NaOCl-Lösung (pH=11.5, gepuffert), 32 μ l DHN, 0.4 ml CH_2Cl_2 , RT. Der mit * gekennzeichnete Enantiomerenüberschuß hatte verglichen mit den anderen ein entgegengesetztes Vorzeichen.

Absenkung des pH-Wertes um ein bis zwei Stufen und damit für die vermehrte Bildung der Ringöffnungsprodukte verantwortlich ist. Eine mögliche Erklärung ist, daß verbleibende Säuregruppen mit der Base der NaOCl-Lösung reagieren. Durch vorheriges Behandeln des Katalysators CS64 mit wässriger NaOH-Lösung bei pH=11 konnten tatsächlich bei der anschließenden Epoxidierung deutlich besseren Selektivitäten bei ähnlichen Umsätzen und Enantiomerenüberschüssen erzielt werden (EM 508: U=12 %, S=81 %, ee=37 %). Eine Rezyklisierung des Katalysators war allerdings nicht möglich.

Eine andere Erklärung für die schlechten Selektivitäten ist das Auflösen des Trägermaterials. Dabei kommt es zu einer irreversiblen Bindung der Hydroxid-Ionen. Der eingeschlossene Komplex wird freigesetzt und reagiert als homogener Katalysator, wobei auch Deaktivierung eintritt. Behandlung des reinen Trägermaterials (EM 464) mit bei pH=10 gepufferter NaOCl-Lösung und Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme vor und nach dem Versuch bestätigten diese Vermutung.

Versuche zur Unterdrückung der Auflösungserscheinungen des Trägermaterials durch Zurückdrängen der OH^- Ionen Konzentration zu Gunsten von Alkoholat schlugen fehl. Der kleinere pK_S -Wert von Methanol gegenüber Wasser genügte nicht, um die OH^- Ionen Konzentration nachhaltig zu verkleinern. Entsprechend löste eine Mischung aus drei Volumenteilen Methanol und einem Volumenteil Wasser das Trägermaterial ebenso auf.

Da NaOCl ausnahmslos in wässriger alkalischer Lösung vertrieben wird, wurden Versuche zur Substitution des Oxidanten durch $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ durchgeführt. Es mußte geklärt werden, ob $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ gelöst in Wasser gleiche Ergebnisse wie NaOCl liefert. Aufgrund

der Rückdissoziation des Hypochlorits zur Hypochlorigen Säure erhöht sich der pH-Wert nach Lösen von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ um zwei Einheiten auf $\text{pH} = 9$. Daß NaOCl in der enantioselektiven Epoxidierung von DHN in wässrigen Systemen durch $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ersetzbar ist, wurde gezeigt und ist in Tabelle 3.20 zusammengefaßt.

Tabelle 3.20 Substitution von NaOCl durch $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in der heterogenen enantioselektiven Epoxidierung von DHN. Bed.: 0.9 ml 0.25 M $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung ($\text{pH}=10.5$, gepuffert), 0.4 ml CH_2Cl_2 , für Katalysatortypen vgl. Tabelle 5.2, Seite 93.

Versuchsnummer	Katalysator	DHN/mmol	Zeit	U	S	S*	ee
EM 528	50 mg CH 65	0.25	1 h	5 %	23 %	19 %	-28 %
EM 516	50 mg CS 64	0.25	2 h	20 %	67 %	82 %	33 %
EM 529	50 mg CS 76	0.25	1 h	37 %	36 %	81 %	21 %

U = Umsatz S = Selektivität * Unter Einbeziehung des Ringöffnungsproduktes

Die Selektivität zum anderen Enantiomer in Versuch EM 528 gegenüber den Versuchen EM 516 und EM 529 wurde an dieser Stelle nicht weiter verfolgt, da der Erhalt der Kristallinität des Trägermaterials und damit die Wiederverwendbarkeit des Katalysators im Vordergrund stand. Das Spektrum der Nebenprodukte gleicht dem der Epoxidierung mit NaOCl .

In wässrigen Systemen kann stereounselektive Ringöffnung nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde die Epoxidierung in anderen Lösemitteln untersucht. Erste Katalyseversuche mit zwei Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ bezogen auf die DHN Einwaage und Aceton als Lösemittel zeigten nach vier Stunden Reaktionszeit vollständigen Umsatz des DHN bei ähnlichen Selektivitäten und Enantiomerenüberschüssen wie die Versuche mit dem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaOCl}$ -System (EM 530: $S=22/89\%$, $ee=36\%$).

In einer Folgereaktion wurden erneut die Ringöffnungsprodukte gebildet, aber in diesem Fall fast ausschließlich das bisher bereits bevorzugte Isomer 1-Chlor-2-Hydroxy-Tetrahydronaphthalin. Zusätzlich erscheinen zwei Nebenprodukte, deren genaue Charakterisierung aufgrund der geringen Mengen bisher nicht gelang.

In weiteren Reaktionen wurden die Einwaagen so gewählt, daß bei vollständigem Umsatz des Hypochlorits 50 % des DHN reagiert. Der Katalysator wurde zudem rezykliert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 3.19 zusammengefaßt. Der Umsatz für den frischen Katalysator betrug 16 % und für den rezyklierten 6 %. Die Selektivitäten inklusive der Ringöffnungsprodukte lagen in allen Fällen über 60 %. Nach dem ersten Einsetzen wurde der Katalysator mit Aceton gewaschen.

Die Umsätze für den frischen Katalysator deuten darauf hin, daß lediglich die Hälfte des eingesetzten Hypochlorits zur Reaktion kommt. Ebenso wie die Selektivitäten zum Epoxid steigen die *ees* im Verlauf der Reaktion an, was für eine Konditionierung des Katalysators vor der eigentlichen Reaktion spricht. Im rezyklierten Fall bleiben bei geringen Umsätzen die Selektivitäten zum Epoxid und die *ees* konstant. Bemerkenswert ist allerdings, daß das Vorzeichen des Enantiomerenüberschusses sich nach Rezyklisierung

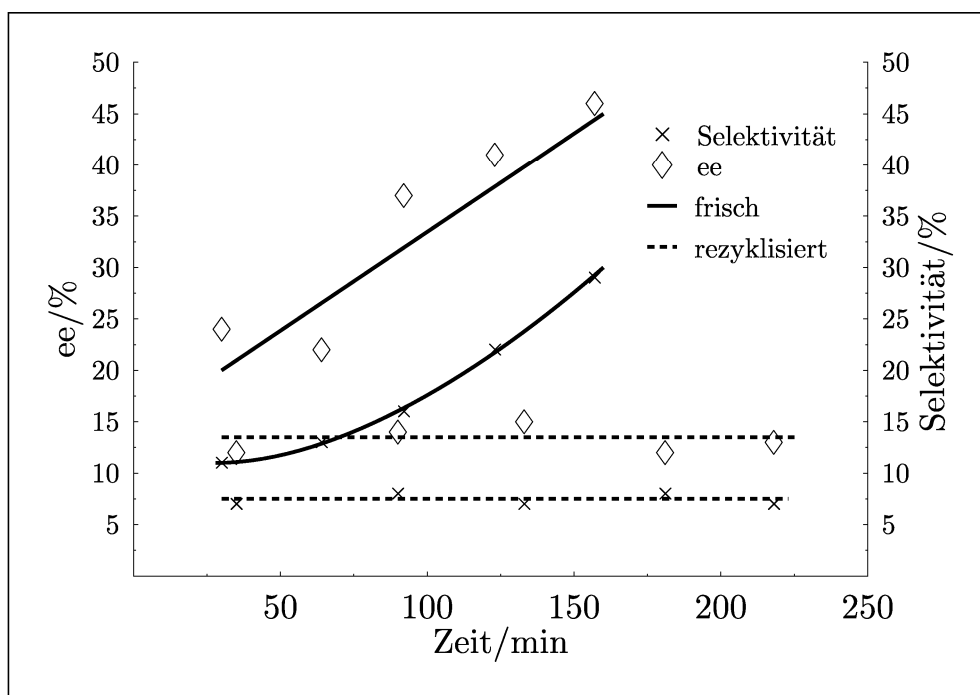


Abbildung 3.19 Epoxidierung von DHN mit CS 64 in Aceton. Die durchgezogene Linien beschreiben Enantiomerenüberschuß und Selektivität des frischen Katalysators, die gestrichelten Linien beschreiben den rezyklierten Katalysator. Bed.: 50 mg CS 64, 0.056 mmol $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 0.25 mmol DHN. Das Vorzeichen des ee in beiden Reihen ist unterschiedlich.

ändert. Eine Erklärung hierfür kann bisher nicht gegeben werden. Allerdings wurde festgestellt, daß Waschen des einmal eingesetzten Katalysators mit Aceton und Wasser in der folgenden Rezyklisierung bessere Umsätze und Enantioselektivitäten wie der frische Katalysator liefert (vgl. Tabelle 3.21).

Tabelle 3.21 Epoxidierung von DHN mit CS 64 und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton. Bed.: 50 mg CS 64, 0.056 mmol $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 0.25 mmol DHN, 1 h. Nach dem ersten Einsetzen wurde der Katalysator mit Aceton und Wasser gewaschen.

Versuchsnummer	Umsatz	Selektivität	Selektivität*	ee
EM 557	22 %	25 %	80 %	39 %
EM 558	16 %	8 %	81 %	25 %

* Unter Einbeziehung des Ringöffnungsproduktes

Wie sich herausstellte, war das deionisierte Waschwasser aufgrund eines Defektes in der Entsalzungsanlage leicht sauer ($\text{pH} \approx 6$). Damit ergibt sich eine mögliche Erklärung für die Katalysebefunde: Verbleibende Säuregruppen auf dem Trägermaterial tauschen das acide Proton gegen Ca^{2+} aus. Zum einen blockiert das große Kation stärker die Diffusionswege des Substrates, womit sich die kleinen Umsätze erklären, zum anderen kann es sich bei der Katalyse um einen bifunktionellen Mechanismus handeln, bei dem die Säuregruppen

unterstützend wirken.

Neben der Veränderung des Trägermaterials ist es auch möglich, daß durch das Waschen mit leicht saurem Wasser der metallorganische Komplex in seine ursprünglichen Zustand zurückgeführt wird. Klärung sollten Versuche mit maskierten Ca^{2+} -Ionen geben. Dafür wurde in Aceton äquimolare Mengen $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und EDTA zu einer Suspension verrührt und für die Katalyse eingesetzt. Es zeigt sich daß der frische Katalysator bei ähnlichen Umsätzen bessere Selektivitäten zum Epoxid und höhere Enantiomerenüberschüsse aufweist (EM 559). Nach Waschen des Katalysators mit Aceton und seiner Rezyklisierung wurden ähnliche Ergebnisse wie bei den Versuchen ohne EDTA beobachtet (EM 560, vgl. Tabelle 3.22).

Tabelle 3.22 Epoxidierung von DHN mit CS 64 und $\text{Ca}(\text{OCl})_2/\text{EDTA}$ in Aceton. Bed.: 50 mg CS 64, 0.056 mmol $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 0.056 mmol EDTA, 0.25 mmol DHN, 1 h. Nach dem ersten Einsetzen wurde der Katalysator mit Aceton gewaschen.

Versuchsnummer	Umsatz	Selektivität	Selektivität*	ee
EM 559	21 %	35 %	72 %	48 %
EM 560	3 %	13 %	52 %	-7 %

* Unter Einbeziehung des Ringöffnungsproduktes

3.2.3.1 Betrachtungen zur Deaktivierung immobilisierter Salen Komplexe

Zur Untersuchung, ob der Mn-Salen Komplex im Verlauf der Epoxidierung zerstört bzw. aus dem Kristall entfernt wird, wurde der Katalysator CS64 für zwei Stunden in einer Lösung von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton gerührt. Dabei wurde das gleiche Katalysator-Oxidant-Verhältnis wie bei den Katalyseversuchen eingestellt. Im Anschluß wurde der Katalysator zweimal mit Aceton gewaschen und wie in Kapitel 5 beschrieben für die Analysenmethoden vorbereitet.

Aus dem Röntgenbeugungsdiagrammen in Abbildung 3.20 wird deutlich, daß die Kristallstruktur des Trägermaterials erhalten bleibt. Allerdings kommt es zu einem etwa 30 %igen Verlust der Signalhöhen, und es erscheint zusätzlich ein Reflex, der in Abbildung 3.20 mit einem Stern gekennzeichnet ist. Durch Vergleich mit Beugungsmuster-Bibliotheken konnte dieser zusätzliche Reflex $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ zugeordnet werden. Der Verlust an Signalthöhe kann durch Einlagerung von Substanzen, die im FT-IR Spektrum (Abbildung 3.21) sichtbar werden, erklärt werden.

Verglichen mit dem unbehandelten Katalysator bildet sich durch die Behandlung eine starke Bande bei 1450 cm^{-1} aus. Die Absorption der Imin-Streckschwingung, scheint noch als Schulter erkennbar. Da die Probe für 18 h bei 120°C im Rotationspumpenvakuum getrocknet wurde, muß der verbleibende Stoff schwer flüchtig sein. Das IR Spektrum von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ wurde bisher nicht untersucht.

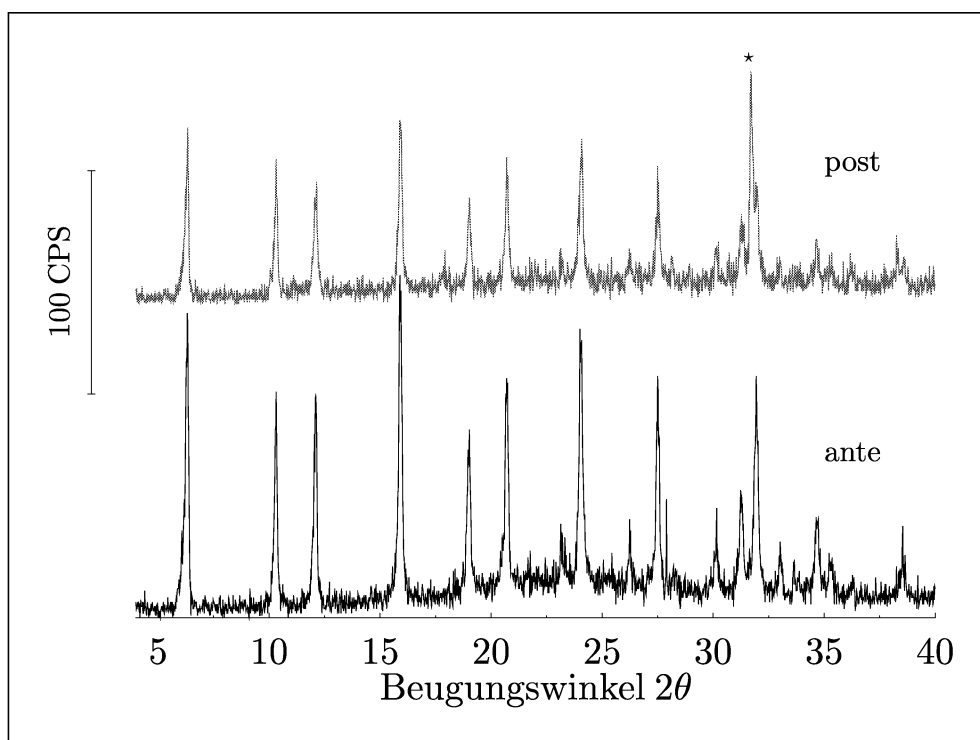


Abbildung 3.20 Röntgenbeugungsdiagramm von CS64 vor und nach Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton. Das obere Diagramm ist das Beugungsmuster des behandelten Katalysators.

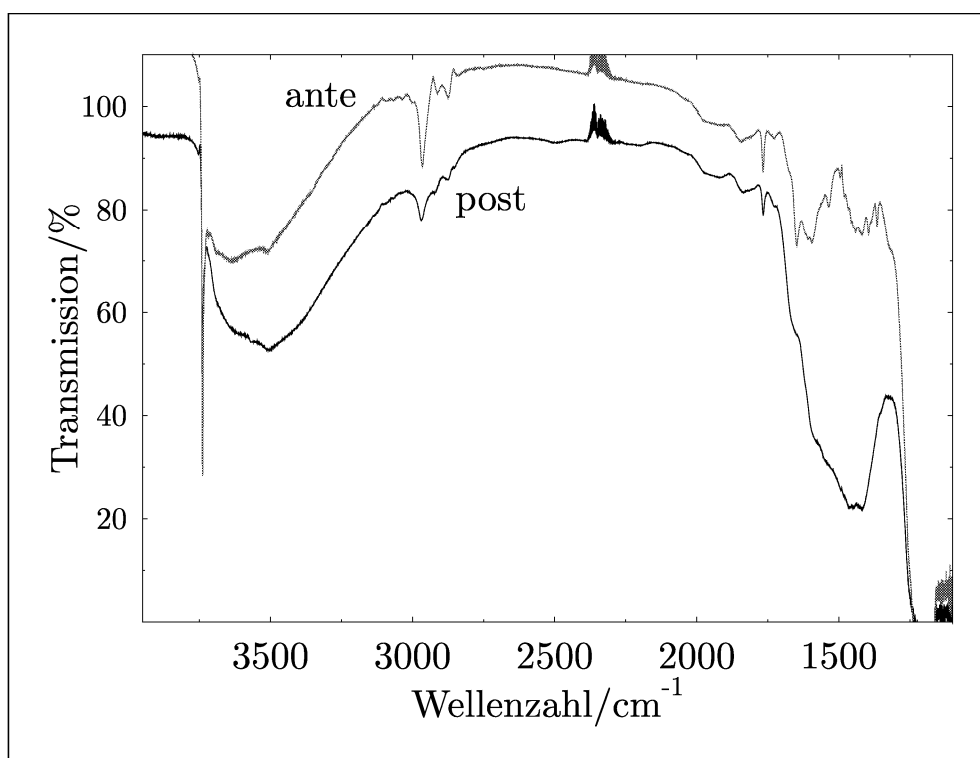


Abbildung 3.21 FT-IR Spektren von CS64 vor und nach Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton. Das obere Spektrum ist das des unbehandelten Katalysators.

Im UV-Vis Spektrum in Abbildung 3.22 wird eine deutliche Veränderung sichtbar. Die Intensitäten der verschiedenen Übergänge nehmen stark ab. Zwar sinkt auch die Gesamt-

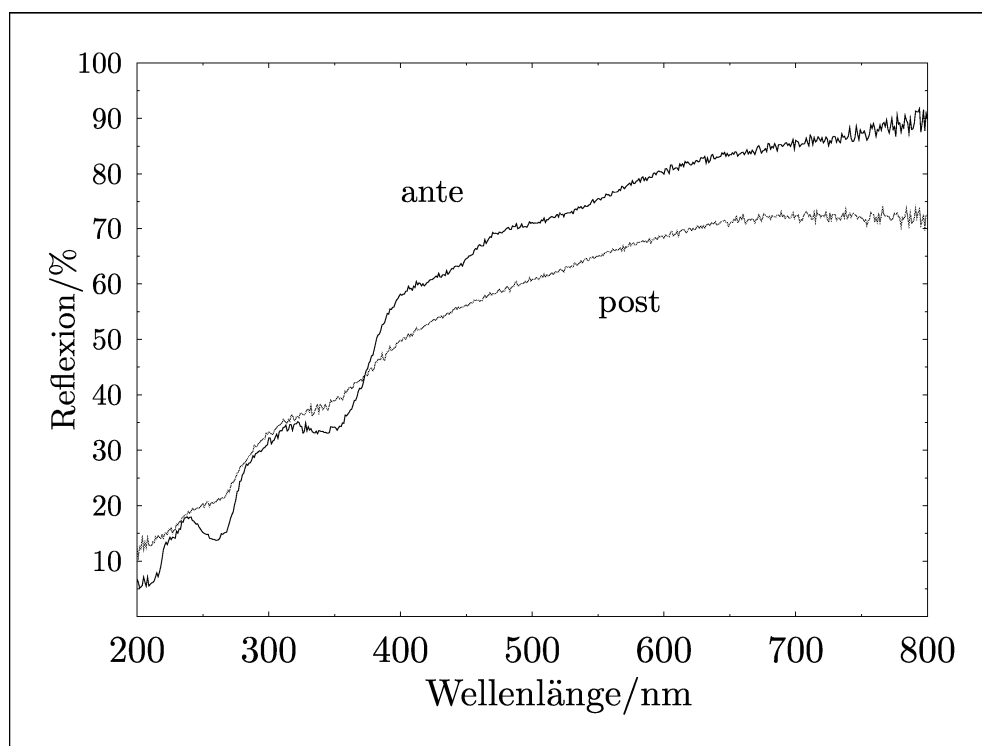


Abbildung 3.22 UV-Vis Spektren von CS64 vor und nach Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton.

treffexion, was allerdings nicht für die Verkleinerung der Bandenintensität verantwortlich ist. Inwieweit die auf dem Katalysator verbleibenden Substanzen für die Intensitätsabschwächung verantwortlich sind, konnte bisher nicht festgestellt werden, ebensowenig ob es sich bei diesem Phänomen um ein langsames Herauslösen des Katalysators handelt.

3.3 Zusammenfassung der Katalysatorsynthese und katalytischen Reaktionen

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Übergangsmetall-Salen Komplexe in mesoporösen Materialien immobilisiert. Die mesoporösen Materialien wurden ausgehend von kommerziellen X-, Y- und DAY-Zeolithen durch Kombination verschiedener Dealuminierungsmethoden derart modifiziert, daß die erzeugten Mesoporen von einer Schicht aus Mikroporen umhüllt sind. Dafür werden die Zeolithe X und Y in einem ersten Schritt mit SiCl_4 behandelt und dann zweimal gesteamt. Das EFAl wird dann durch Säurewaschen entfernt und die Struktur durch abschließendes Kalzinieren stabilisiert. Der DAY-Zeolith wird sofort der Steamingprozedur unterzogen.

Das Trägermaterial wurde ausführlich charakterisiert. An mehreren Stellen der Dealuminierungsschritte wurden Proben eingehend durch ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR Methoden untersucht. Es zeigte sich, daß im Verlauf der Dealuminierung eine Vielzahl unterschiedlicher SiOH Spezies gebildet werden, die durch das abschließende Kalzinieren zum Großteil wieder kondensieren. Das durch die Steamingschritte erzeugte EFAl konnte nur beim DAY-Zeolithen meßbar entfernt werden. Dieser Befund steht im Einklang mit den gemessenen N_2 -Adsorptionsisothermen und den dabei auftretenden Hysteresen zwischen Adsorptions- und Desorptionsast. Vergleich der Hysteresen der unterschiedlichen Materialien nach den Dealuminierungsschritten deutet darauf hin, daß es sich beim modifizierten DAY-Zeolithen um ein dreidimensionales Netzwerk aus Mesoporen handelt, die durch mikroporöse Öffnungen miteinander verbunden sind. Bei den X- und Y-Zeolithen wird das Ausbilden der Porenstruktur in dieser Deutlichkeit durch das verbleibende EFAl verhindert.

Zur Quantifizierung der Porendurchmesser wurden zwei unabhängige Verfahren angewandt. Durch Messen der chemischen Verschiebung von adsorbiertem ^{129}Xe wurde der mittlere Porendurchmesser dealuminierter Y-Zeolithe bestimmt. Diese ergaben sich für zwei unterschiedliche Materialien zu 58 Å und 69 Å. Diese unterschiedlichen Werte für gleiche Ausgangsmaterialien lassen sich mit unterschiedlichen Verteilungen des EFAl erklären. Das zweite Verfahren ist die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von adsorbiertem Wasser durch ^1H -MAS-NMR Untersuchungen. Aus der Signalintensität des verbleibenden flüssigen Wassers als Funktion der Meßtemperatur wurde die Porenradialverteilung berechnet. Es ergab sich eine bimodale Verteilung, die durch das mikroporöse Grundgerüst des Zeolithen und der mesoporösen Sekundärstruktur erklärt werden kann.

Die so erzeugten Zeolithe wurden als Trägermaterialien für chirale Übergangsmetall-Salen Komplexe verwandt. Durch das *template synthesis* Verfahren wurden unterschiedliche Komplexe innerhalb der Mesoporen synthetisiert, analysiert und diese für die enantioselektive Epoxidierung von DHN (1,2-Dihydronaphthalin) eingesetzt. Im Verlauf der Katalyse bestätigte sich, daß die unterschiedlichen Trägermaterialien keinen Einfluß auf Aktivität und Selektivität des eingeschlossenen Katalysators haben.

Die Elementaranalysen der Katalysatoren ergaben, daß sich die metallorganischen Komplexe nicht definiert bilden. Zum einen werden nur ein Bruchteil der Metallionen durch das eingebrachte Diamin koordiniert und zum anderen erfolgt die anschließende Imin-Kondensation mit der eingebrachten Aldehyd-Komponente nicht mit jeder Amin-

Funktion. Dies kann durch die Besetzung unterschiedlicher Ionenaustauschplätze durch die Übergangsmetallionen und dem damit verbundenen Raumangebot um die Metallionen erklärt werden.

Vergleichende UV-Vis Untersuchungen des Liganden, des homogenen Komplexes und des immobilisierten Komplexes deuten darauf hin, daß durch die Immobilisierung das elektronische System des Liganden nicht meßbar gestört wird. Dies läßt den Schluß zu, daß der Komplex keine starke Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial eingeht. Da er dann allerdings durch die Extraktion im Verlauf der Komplexsynthese hätte entfernt werden müssen, folgt, daß der Übergangsmetall-Salen Komplex innerhalb der Mesoporen als *ship in a bottle* Komplex eingeschlossen sein muß.

Die FT-IR Spektren belegen die Bildung des Übergangsmetall-Salen Komplexes. Daneben bildet sich anscheinend noch unkomplexierter Ligand, der unter den milden Bedingungen der Extraktion nicht flexibel genug ist, um durch die Mikroporen zu diffundieren.

Die Katalyseexperimente zeigten, daß opfernde Aldehyde in Verbindung mit molekularem Sauerstoff keine geeigneten Oxidantien für die enantioselektive Epoxidierung von DHN mit den eingesetzten Katalysatoren sind. Die Epoxidierung erfolgte zwar mit hohen Umsätzen und Selektivitäten zum Epoxid, die Übertragung der chiralen Information erfolgte allerdings nicht. Das beste Ergebnis wurde mit CS 76 (Mn-Salen-6 in modifiziertem DAY) nach 3 h Reaktionszeit erzielt. Dabei wurde das racemische Epoxid bei 40°C mit einer Ausbeute von 92 % synthetisiert.

Die enantioselektive Epoxidierung mit H₂O₂ als Sauerstoffdonor in Kombination mit Ammoniumacetat ergab mittlere Enantiomerenüberschüsse. Der Katalysator ist nach wenigen Katalysezyklen entsprechend dem homogenen Fall zerstört. Durch die geringe Beladung des Trägermaterials mit metallorganischem Komplex lassen sich daher nur sehr geringe Umsätze realisieren. Das beste Ergebnis wurde erneut mit dem Katalysator CS 76 erreicht. Nach 16.5 h bei Raumtemperatur wurde eine Ausbeute von 9 % und ein Enantiomerenüberschuß von 40 % gemessen.

Die Ergebnisse der Epoxidierung mit alkalischer NaOCl-Lösung als Sauerstofflieferant zusammen mit dem Katalysator CS 76 waren deutlich besser. Es zeigte sich allerdings, daß sich durch die alkalische Umgebung das Trägermaterial auflöst und der Komplex dadurch freigesetzt wird. Als Nebeneffekt steigt dadurch der pH-Wert und es werden vermehrt Epoxid-Ringöffnungsprodukte gebildet. Bei Epoxidausbeuten von 14 % konnten in diesem System nach 2 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur 33 % *ee* realisiert werden. Eine Rezyklisierung des Katalysators war nicht möglich.

Durch Wechsel zu Aceton als Lösemittel und Ca(OCl)₂ als Oxidans wurde bei gleicher Aktivität und Selektivität wie im vorangehenden Fall eine Rezyklisierung möglich. Nach der Reaktion wird der Katalysator mit Aceton und Wasser gewaschen und getrocknet. Beim erneuten Einsetzen des Katalysators sinken bei vergleichbaren Umsätzen Selektivitäten und Enantiomerenüberschüsse. Es wurde festgestellt, daß das Waschen mit schwach saurem Wasser notwendig ist. Dies legte die Vermutung nahe, daß während der Katalyse Ca²⁺-Ionen gegen verbleibende acide Protonen des Trägermaterials austauschen. Durch das Waschen sollten die Ca²⁺-Ionen wieder zurückgetauscht werden. Der Ionenaustausch sollte durch Maskieren der Ca²⁺-Ionen durch EDTA verhindert werden und damit bessere Ergebnisse bereits beim ersten Einsetzen des Katalysators erzielt werden.

Tatsächlich ergab sich bei Umsätzen von 21 % und Epoxidselektivitäten von 35 % eine Enantiomerenüberschuß von 48 %. Nach Waschen allein mit Aceton war eine Rezyklisierung allerdings nicht möglich. Da die Löslichkeiten von EDTA und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Aceton unvollständig sind und lediglich grob abgeschätzt wurden, besteht die Möglichkeit, daß Ca^{2+} -Ionen nur teilweise maskiert werden konnten. Diese teilweise Maskierung scheint allerdings schon auszureichen, um Selektivität und *ee* zu steigern. Die unmaskierten Ca^{2+} -Ionen gehen den beschriebenen Weg und müssen für die Regenerierung des Katalysators mit leicht saurem Wasser vom Trägermaterial entfernt werden.

3.4 Molecular Modelling

3.4.1 Problemstellung

Arbeiten von KAHLEN [17, 237] zeigen, daß es möglich ist den Co-(R,R')-(N,N')-bis (salicyliden)-1,2-cyclohexan diamin-Komplex (im Folgenden Co-Salen Komplex) innerhalb des Superkäfigs eines Y-Zeolithen zu synthetisieren. Der eingeschlossene Komplex wurde für die Transhydrierung von Acetophenon eingesetzt und zeigte den gleichen Enantiomerenüberschuß (*ee*) wie der homogene Komplex. Zudem wurde beobachtet, daß der heterogene Katalysator seinen besten *ee* bei höheren Temperaturen (25°C) als der freie Komplex (-10°C) erreichte. Es wird angenommen, daß der Zeolith diesen Effekt hervorruft, insofern daß für die Katalyse eine bestimmte Konformation des Co-Salen Komplexes nötig ist, die durch den Zeolithen bei höheren Temperaturen stabilisiert wird.

Ziel ist es, den Einfluß des Zeolithen auf den eingeschlossenen Komplex zu untersuchen. Aus der Problemstellung wird deutlich, daß die Dynamik des Co-Salen Komplexes bei unterschiedlichen Temperaturen innerhalb sowie außerhalb des Zeolithen beobachtet werden muß, um daraus Rückschlüsse auf mögliche bevorzugte Konformationen zu ziehen.

3.4.2 Entwicklung eines Modells

Aus moleküldynamischen Berechnungen erhält man beliebig viele Konformationen eines Moleküls, aus denen sich statistische Verteilungen von Beobachtungsgrößen errechnen lassen. Aus diesen Verteilungen kann man auf die wahrscheinlichsten Werte der Beobachtungsgröße zurückschließen.

Bei moleküldynamischen Experimenten mit anschließender statistischer Auswertung ist die Zahl der Dynamikschritte entscheidend. Bei zuwenigen kann keine verlässliche Statistik aufgestellt werden, bei zuvielen Dynamikschritten ist die Rechenzeit der limitierende Faktor. Weiterhin ist zu ermitteln, ob das Einbeziehen des Zeolithen in die Dynamik nötig ist. Grundsätzlich entspräche dies eher der Realität, allerdings auf Kosten von längerer Rechenzeit. Der Einfluß des festgehaltenen und des flexiblen Gitters auf den Diffusionskoeffizienten kleiner Moleküle wird von SASTRE *et al.* [241] ausführlich diskutiert. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt mittels der Einsteinschen Beziehung

$$\langle X^2(t) \rangle = 6 \times D \times t \quad (3.12)$$

wobei

$$\begin{aligned} \langle X^2(t) \rangle &: \text{mittleres Verschiebungsquadrat des Molekülschwerpunktes,} \\ D &: \text{Diffusionskoeffizient und} \\ t &: \text{Zeit} \end{aligned}$$

bedeuten. Grundvoraussetzung für diese Art der Berechnung der Diffusionskoeffizienten ist, daß die Bewegung der Moleküle zufällig erfolgt, d. h. das Molekül nicht entlang eines Potentialgefälles eine bevorzugte Bewegungsrichtung aufweist (*random walk*). Um dies

auszuschließen eignet sich die doppelt logarithmische Auftragung der Gleichung 3.12, die für den Fall der statistischen Bewegung in einer Geraden mit der Steigung eins resultiert. Leider haben SASTRE *et al.* dieses Kriterium für die Gleichgewichtseinstellung und die anschließende Diffusionsmessung nicht angegeben. Es hat allerdings den Anschein, als würde sich die Zahl der Dynamikschritte bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei flexiblem Gitter verringern.

Da der Zeolith idealerweise eine unendlich periodische Matrix darstellt, wird er sich verglichen mit dem eingeschlossenen Co-Salen Komplex wenig bewegen, womit die Vereinfachung der festgehaltenen Atomkoordinaten des Zeolithgitters zu rechtfertigen ist. Das Erreichen des sogenannten *random walk*-Zustandes wird durch doppelt logarithmische Auftragung von Gleichung 3.12 überprüft.

Neben der Anzahl der Dynamikschritte und deren Einfluß auf die Qualität des Ergebnisses ist die Wahl des Kraftfeldes und sein Einfluß auf die Qualität jedes Dynamikschrittes von entscheidender Bedeutung. Zur Beschreibung von metallorganischen Komplexen steht das Kraftfeld *esff* (extensible systematic forcefield) zur Verfügung [242].

3.4.2.1 Chancen und Grenzen des Kraftfeldes *esff*

Das Kraftfeld *esff* ist über weite Bereiche des Periodensystems anwendbar. Die Parametrisierung erfolgt im Gegensatz zu den klassischen Kraftfeldern und denen der zweiten Generation nicht anhand von *ab initio* oder experimentellen Daten, sondern stützt sich auf Atomparameter und empirische Regeln zur Bestimmung von Kraftfeldparametern. Aus diesem Grund sind die Kraftfeldparameter der Atome weniger stark von deren Umgebung abhängig. Diese Parametrisierung ist ausreichend, um die Konformation metallorganischer Moleküle zu simulieren.

Da die Parametrisierung nicht gegen experimentelle Daten erfolgt, ist die Berechnung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungsenergien lediglich als Abschätzung zu sehen. Zudem erlaubt *esff* nicht die Simulation von unendlich periodischen Strukturen. Wird ein endliches Wirtsgitter mit in die Simulation einbezogen, so kommt es im Verlauf der Simulation an den Rändern des Gitters zu starken Verzerrungen, die das Kraftfeld des Zeolithen verfälschen. Für die Simulation werden daher die Atomkoordinaten der Zeolithmatrix festgehalten und die Parameter der bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungen des metallorganischen Komplexes so gewählt, daß die Wechselwirkungen vor Erreichen der Ränder des Gitters verschwinden.

3.4.3 Moleküldynamische Simulation

Die Simulation erfolgt in drei Stufen. Zu Beginn wird eine einheitliche Startstruktur erzeugt. Sie besteht aus einem spärlichen Ausschnitt aus dem Gitter eines Y-Zeolithen [35] mit einem Durchmesser von ca. 50 Å. Zur Vereinfachung wurden alle Al-Atome gegen Si-Atome substituiert. Im Zentrum des Gitters befindet sich ein Superkäfig, in den der Co-Salen Komplex platziert wird. Die Konformation des Komplexes für die Startstruktur ergibt sich aus einer *simulated annealing* Prozedur [243], bei dem mit dem Co-Salen Komplex innerhalb des Zeolithen eine moleküldynamische Simulation bei 1000°C für 50 ps durchgeführt wird. Direkt im Anschluss wird das Molekül schrittweise abgekühlt. Die

Schrittweite beträgt 100°C, die Verweildauer bei den entsprechenden Temperaturen 4 ps. Bei 200°C wurde die Abkühlphase beendet und die Struktur des Moleküls mit der niedrigsten Gesamtenergie ermittelt. Durch dieses Verfahren soll das Molekül aus möglichen lokalen Minima im Superkäfig in ein globales auf den Superkäfig beschränktes Minimum verschoben werden.

Die so erhaltene Startstruktur ist in der nächsten Stufe Ausgangspunkt für die 250 ps dauernde Gleichgewichtseinstellung bei der Simulationstemperatur. In Vorversuchen wurde ermittelt, daß ab einer Simulationsdauer von etwa 200 ps das Molekül in den sogenannten *random walk* übergeht, die Gleichgewichtseinstellung somit abgeschlossen ist. In Abbildung 3.23 ist die Überprüfung des Einstein-Kriteriums (Gleichung 3.12) graphisch dargestellt. Das mittlere Verschiebungsquadrat wurde für den Schwerpunkt des Co-Salen Komplexes berechnet, und die moleküldynamische Simulation mit festgehaltener Zeolithstruktur bei 290 K durchgeführt.

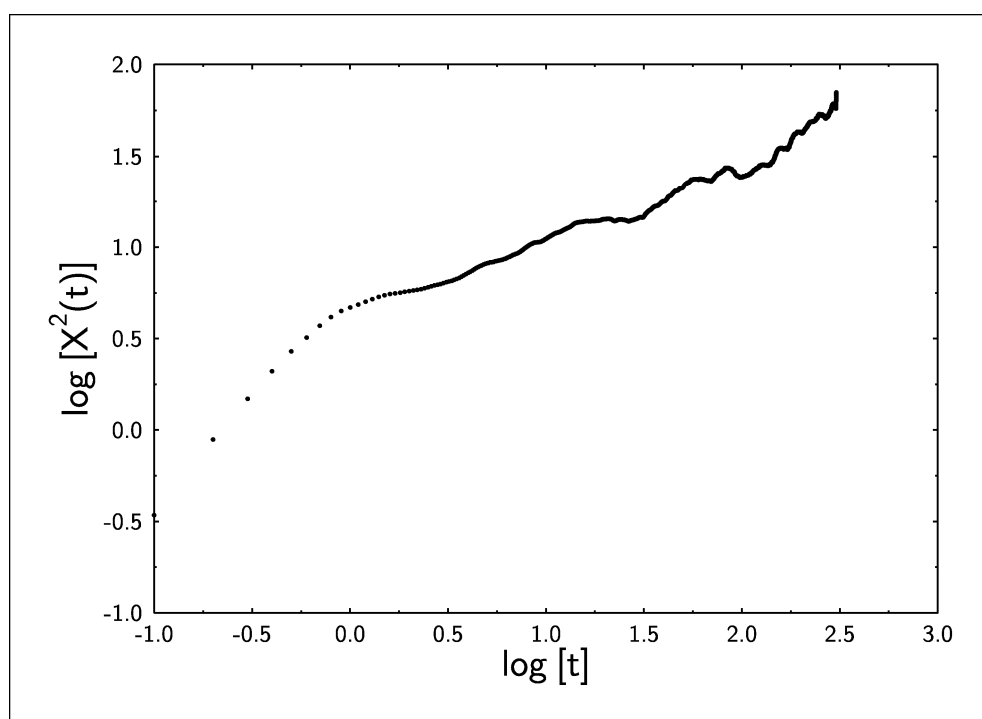


Abbildung 3.23 Doppelt logarithmische Auftragung der Einstein-Beziehung (Gleichung 3.12) zur Überprüfung des *random walk*-Kriteriums.

Nach der Gleichgewichtseinstellung erfolgt in der dritten Stufe die eigentliche moleküldynamische Simulation. Es werden die Atomkoordinaten des Wirtsgitters und des Komplexes nach jedem Simulationsschritt ($\equiv 1$ fs) registriert. Die Dynamik wird für 5 ps durchgeführt. Anschließend werden die Koordinaten des metallorganischen Komplexes mit einem Programm extrahiert und die Dynamiksimulation an der gleichen Stelle wieder gestartet. Insgesamt werden auf diese Weise für eine Simulationstemperatur 100 000 Strukturen des metallorganischen Komplexes errechnet.

3.4.4 Auswertung

Für die Auswertung der Daten werden in Abbildung 3.24 die verwendeten Bezeichnungen veranschaulicht.

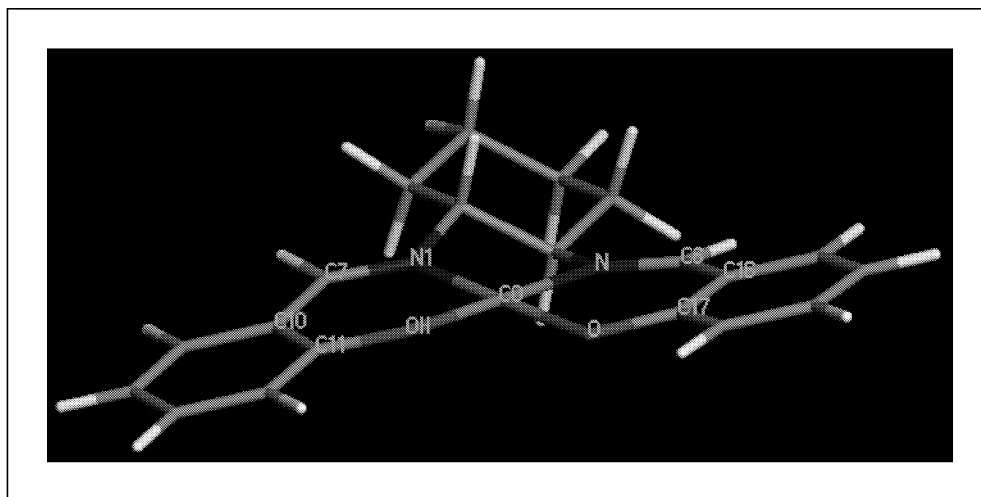


Abbildung 3.24 Minimierte Struktur des Co-Salen Komplexes. Zusätzlich sind die Bezeichnungen der für die Berechnungen relevanten Atome eingezeichnet.

3.4.4.1 Beschreibung der Molekülbewegung

Die moleküldynamische Simulation wurde ohne Beschränkungen der Geometrie des metallorganischen Komplexes durchgeführt. Für die Beschreibung der Bewegungen ist es zweckmäßig, ein molekülfestes Bezugssystem zu definieren. Dieses wird durch eine Ebene durch die zwei Stickstoff-Atome (N1 und N) und das Metall-Atom (CO) (siehe Abbildung 3.24) festgelegt.

Aufgrund der in der Literatur diskutierten Mechanismen der Epoxidierung und der Annäherung des Substrates an das aktive Zentrum [124,137,244], läßt sich die Bewegung des Komplexes im Verlauf der Simulation in drei entscheidende Kategorien unterteilen:

Bewegung des Cyclohexyl-Restes

Die Atome des Cyclohexyl-Restes schwingen um die Bezugsebene N1-CO-N, wobei die Amplitude ansteigen sollte, je weiter das betrachtete Atom vom Metall-Atom entfernt ist. Diese Schwingung ist wichtig für die Annäherung des Substrates über das chirale Rückgrat des metallorganischen Komplexes an das aktive Zentrum.

Bewegung der Phenyl-Gruppen

Mit großer Amplitude überstreichen die Phenyl-Gruppen einen weiten Bereich über und unter der Bezugsebene (OH-CO-O) um den Salen Komplex (Flutterwinkel). Die Bewegung der beiden Phenyl-Gruppen erfolgt unabhängig voneinander und ist der bestimmende Faktor bei einer Annäherung des Substrates an das aktive Zentrum über die Salicyliden-Reste des Komplexes.

Verdrehung der Phenyl-Gruppen

Ebenso wie bei der Bewegung der Phenylgruppen erfolgt auch die Verdrehung der Phenylgruppen um die C16, C6 und C7, C10 Kern-Verbindungsachse unabhängig voneinander. Die Startstruktur der Simulation zeigt einen Diederwinkel $\neq 0^\circ$. Bei 3,3' und 5,5'

unsubstituierten Salen Komplexen ist der Diederwinkel der entscheidender Faktor, für die Annäherung von der offenen Seite des Salen Komplexes (vgl. Abbildung 2.9 Pfad C).

3.4.4.2 Definition und Berechnung der beobachteten Koordinaten

Bei der Auswertung der Molekülbewegung wird vorausgesetzt, daß die sogenannten *out of plane*-Schwingungen der Phenylringe klein sind gegenüber den übrigen betrachteten Schwingungen. Damit wird es möglich, die Verdrehung der Phenylgruppen durch die Diederwinkel zwischen den Atomen C11, C10, C7 und N1 sowie C17, C16, C6 und N zu beschreiben (vgl. Abbildung 3.24).

Die Berechnung des Diederwinkels δ erfolgt indirekt über die Bestimmung des Winkels zwischen den Flächennormalen $\vec{n}_1$ und $\vec{n}_2$ (Abbildung 3.25). Diese Normalenvektoren beschreiben die Ebenen, die durch die Atomkoordinaten der Atome N, C6 und C16 sowie C6, C16 und C17 aufgespannt werden.

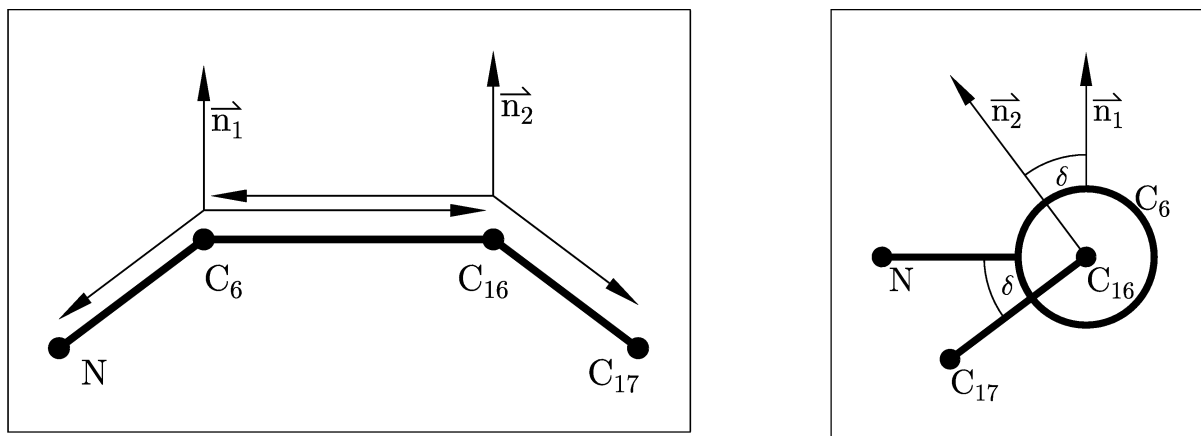


Abbildung 3.25 Vektoren zur Bestimmung der Diederwinkel zwischen den Atomen C17, C16, C6 und N. Der nicht dargestellte Fall für den Diederwinkel zwischen den Atomen C11, C10, C7 und N1 ergibt sich analog.

Die Berechnung der Winkel zwischen den Normalenvektoren erfolgt nach bekannten Verfahren [245]. Da sich der Diederwinkel ausgehend von der Startlage über die coplanare Anordnung der Substituenten N und C17 bzw. N1 und C11 hinaus verändern kann, muß für diese Unterscheidung der Diederwinkel mit einem Vorzeichen versehen werden. Für die Festlegung des Vorzeichens nutzt man aus, daß die Normalenvektoren $\vec{n}_1$ und $\vec{n}_2$ in parallelen Ebenen liegen. Damit ist das Kreuzprodukt der Normalenvektoren entweder parallel oder antiparallel zu dem entsprechenden Kreuzprodukt einer Referenzstruktur. Bei parallelen Kreuzprodukten haben die Diederwinkel der untersuchten Struktur und Referenzstruktur die gleichen Vorzeichen, bei antiparallelen Kreuzprodukten unterschiedliche Vorzeichen. Als Referenzstruktur dient der minimierte metallorganische Komplex (Abbildung 3.24). Da aufgrund der C_2 -Symmetrie die Torsion auf beiden Seiten in die gleiche Richtung erfolgt, sollten die wahrscheinlichsten Diederwinkel bei den entsprechenden Simulationstemperaturen gleiche Vorzeichen haben.

Die Beschreibung der Bewegung der Phenylgruppen erfolgt durch den in Abbildung 3.26 skizzierten Winkel ϕ . Ebenso wie bei der Beschreibung des Diederwinkels muß auch hier das Vorzeichen des Winkels beachtet werden. Zur Berechnung der zu analysierenden

Koordinate ϕ mit dem zugehörigen Vorzeichen, wird der Winkel ϕ' zwischen der Flächennormalen $\vec{n}_3$ und der Kern-Kern-Verbindungsachse zwischen dem Sauerstoffatom und dem angrenzenden Kohlenstoffatom des Phenylrings berechnet. Aus der Skizze in Abbildung 3.26 wird die Umrechnung $\phi = 90 - \phi'$ ersichtlich, und das Vorzeichen von ϕ ergibt sich damit unmittelbar. Ebenfalls aus Gründen der C_2 -Symmetrie sollten die beiden wahrscheinlichsten Winkel des metallorganischen Komplexes, welche die Bewegung der zwei Salicyliden-Reste beschreiben, entgegengesetzte Vorzeichen haben.

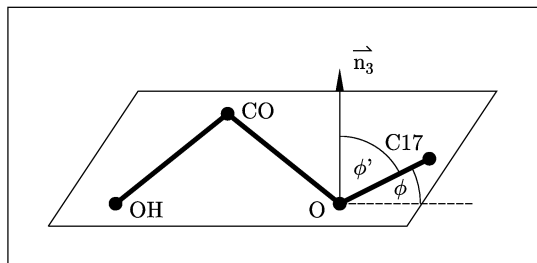


Abbildung 3.26 Schematische Darstellung der analysierten Koordinate ϕ zur Beschreibung der Bewegung der Salicylidengruppen.

Für die Beobachtung der Schwingungen des Cyclohexylrestes werden die Abstände der sechs Kohlenstoffatome von der Ebene durch N, CO und N1 berechnet. Die Ebene wird für jeden Dynamikschritt neu bestimmt. Die Abstände zusammen mit den Vorzeichen ergeben sich aus den Atomkoordinaten nach bekannten Zusammenhängen. Das Vorzeichen der Abstände gibt an, ob sich das Atom oberhalb oder unterhalb der Ebene N-CO-N1 befindet.

3.4.5 Statistik der beobachteten Koordinaten

Für die Statistik werden die Wahrscheinlichkeiten, daß die berechneten Winkel x innerhalb eines Intervalls $x + \Delta x$ liegen, gegen die Winkel x aufgetragen. An die simulierten Werte wird eine Funktion der Form

$$F(x) = \sum_i C_i \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}} \cdot e^{-\alpha_i \cdot (x - a_i)^2} \quad (3.13)$$

angepaßt. Es handelt sich dabei um die Summe aus mehreren Gauss-Funktionen. Der Parameter C wird ungleich eins, wenn für die Beschreibung der Verteilung $i > 1$ erforderlich wird. Die angepaßte Funktion hat bei den Winkeln von a_i Grad die größte Wahrscheinlichkeit, nämlich $F(a_i) = C_i \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}}$, und eine Breite auf halber Höhe (FWHH) von $2\sqrt{\frac{\ln 2}{\alpha_i}}$ Grad.

In den Abbildungen 3.27 und 3.28 sind beispielhaft simulierte Verteilungen zusammen mit den entsprechenden angepaßten Funktionen dargestellt.

Im Falle von zwei oder mehr benötigten Gauss-Funktionen zur Anpassung einer simulierten Verteilung wurde darauf geachtet, daß die Halbwertsbreiten (FWHH) der angepaßten Funktionen ähnlich groß sind. Falls sich dies nicht durch Freigabe aller Parameter unweigerlich durch die Fitprozedur ergab, wurde die Halbwertsbreite der Nebenmaxima für die Anpassung konstant gehalten.

3.4.6 Vergleich der Molekülbewegungen innerhalb und außerhalb einer Zeolithmatrix

Betrachtet man die wahrscheinlichsten Flatter- und Diederwinkel, die sich aus der moleküldynamischen Simulation ergeben (Tabelle 3.23), bestätigt sich die C_2 -Symmetrie des freien Co-Salen Komplexes.

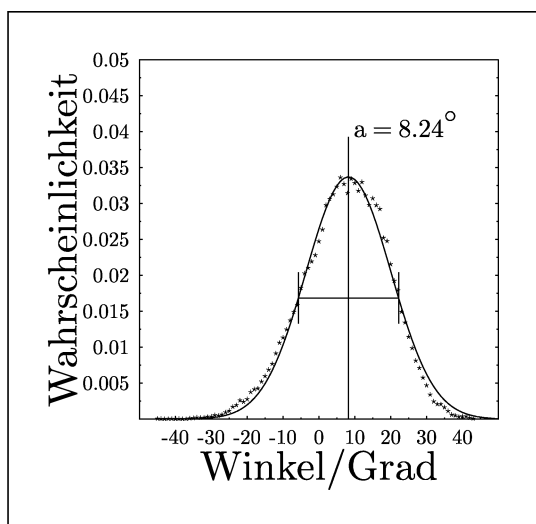


Abbildung 3.27 Simulierte Verteilung des Diederwinkels des eingeschlossenen Komplexes bei 300 K zwischen den Atomen C11, C10, C7 und N1. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dar. Die eingezeichnete Halbwertsbreite beträgt 27° .

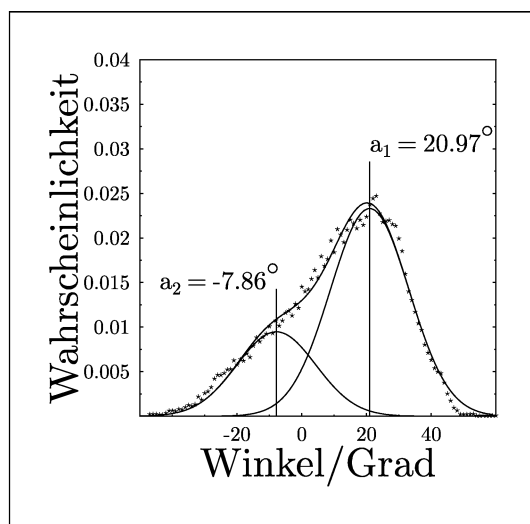


Abbildung 3.28 Simulierte Verteilung des Flutterwinkels des eingeschlossenen Komplexes zwischen C11 und der Bezugsfläche OH, CO, O. Die durchgezogene Linie stellt die Summe der Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dar.

Tabelle 3.23 Wahrscheinlichste Dieder- und Flutterwinkel des Co-Salen Komplexes innerhalb sowie außerhalb der Zeolithmatrix bei unterschiedlichen Simulationstemperaturen. In Klammern ist der Fehler der letzten beiden Stellen angegeben.

T/K	homogener Komplex				heterogener Komplex			
	Flutterwinkel $\phi/^\circ$		Diederwinkel $\delta/^\circ$		Flutterwinkel $\phi/^\circ$		Diederwinkel $\delta/^\circ$	
	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts
240	24.45(14)	-25.97(15)	11.19(16)	11.00(26)	–	–	–	–
250	27.83(17)	-28.08(15)	13.23(13)	12.93(12)	–	–	–	–
260	28.35(16)	-29.20(17)	13.22(14)	13.60(14)	22.24(24)	-14.35(44)	9.51(17)	3.79(16)
270	24.48(17)	-26.68(19)	12.45(13)	12.43(13)	20.86(25)	-17.36(28)	8.95(13)	3.704(67)
280	24.48(26)	-25.33(24)	12.88(14)	12.24(24)	29.21(38)	-15.99(33)	14.96(20)	9.38(30)
290	25.12(15)	-25.94(14)	12.07(15)	12.31(16)	16.40(47)	-21.54(43)	-4.99(12)	7.79(16)
300	25.08(23)	-25.22(21)	11.75(25)	12.42(23)	20.97(27)	-17.89(42)	8.24(12)	4.82(16)
310	22.97(40)	-29.70(98)	11.04(21)	11.30(34)	21.31(48)	-16.75(30)	8.338(74)	2.95(13)

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die Verteilung des Co-Salen Komplexes im Zeolithen eine deutlich Abweichung von der C_2 -Symmetrie. Zur Verdeutlichung dieser Abweichung wird im Folgenden die Summe der wahrscheinlichsten Flutterwinkel, bzw die Differenz der wahrscheinlichsten Diederwinkel gegen die Simulationstemperatur aufgetragen. Je näher die Summe/Differenz bei null ist, desto C_2 -symmetrischer ist der Co-Salen Komplex.

Durch Betrachtung der wahrscheinlichsten Winkel für die auf-und-ab Bewegung der Phenylgruppen sowie deren Verdrehung wird deutlich, daß der immobilisierte Komplex stärker von der C_2 -Symmetrie abweicht als der homogene Komplex. Bis auf die Ergebnisse der Simulation bei 290 K zeigt diese Abweichung allerdings immer in die gleiche Richtung.

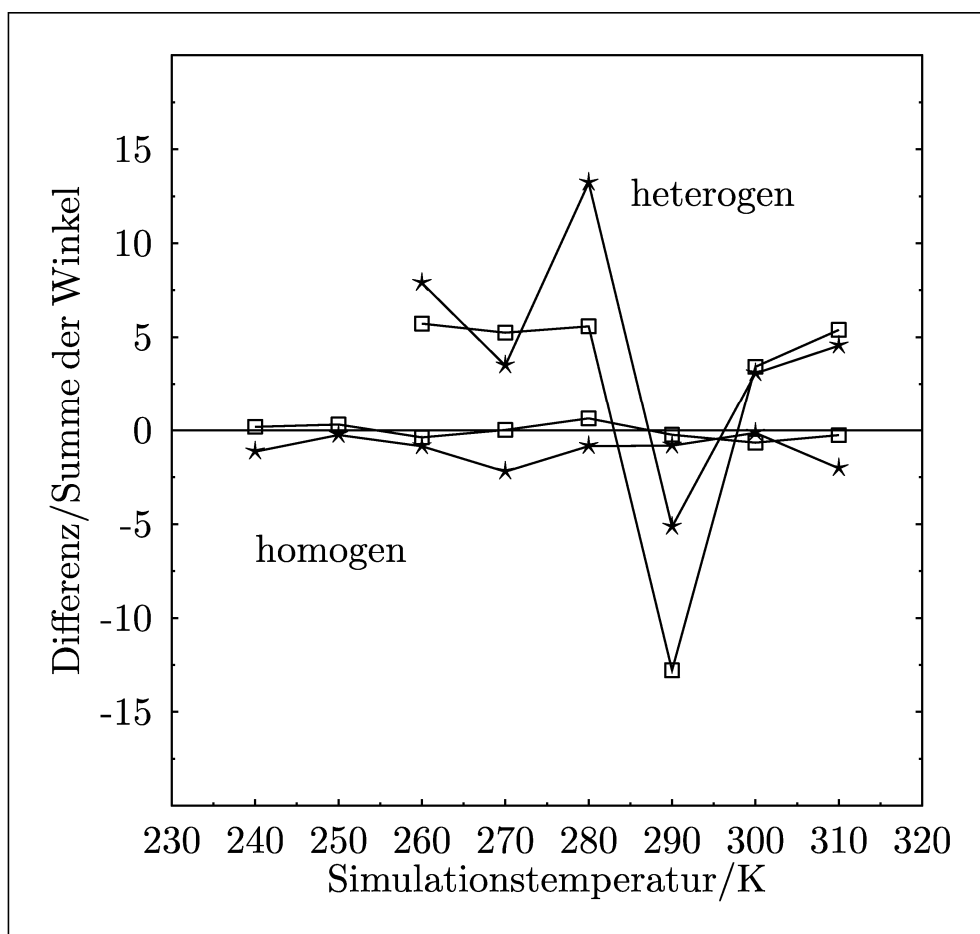


Abbildung 3.29 Gegenüberstellung der Differenz der Diederwinkel (□) bzw. der Summe der Flatterwinkel (★).

Durch geometrische Überlegungen ist ersichtlich, daß durch die einseitige Abweichung der Flatterwinkel ϕ und damit verbunden der Diederwinkel δ eine Seite des metallorganischen Komplexes stärker durch die Salicyliden-Reste abgeschirmt wird als die andere. Dieser Effekt scheint weitestgehend unabhängig von der Temperatur zu sein. Eine Erklärung für die Ergebnisse der Simulation bei 290 K konnte bisher nicht gefunden werden.

Desweiteren wurde untersucht, wie wahrscheinlich es ist, einen Winkel in einem gegebenen Intervall um den wahrscheinlichsten Winkel anzutreffen. Damit lassen sich Rückschlüsse auf die Stabilität einer Struktur innerhalb oder außerhalb des Zeolithen ziehen. In Abbildung 3.30 sind diese Wahrscheinlichkeiten für die Flatter- und Diederwinkel bei den entsprechenden Simulationstemperaturen aufgetragen.

Als Intervallgröße wurde $\pm 5^\circ$ gewählt, und die Wahrscheinlichkeiten wurden durch Integration der angepaßten Funktion 3.13 berechnet. Erkennbar ist, daß die überwiegende Zahl der Wahrscheinlichkeiten für den heterogenen Fall über denen des homogenen Falls liegt. Damit ist klar, daß eine bei gegebener Simulationstemperatur eingenommene Struktur im Zeolithen verglichen mit dem homogenen Fall kleinere Veränderungen durch Schwingungsbewegungen erfährt. Die größeren Unterschiede zwischen den Wahrscheinlichkeiten der linken und der rechten Seite des immobilisierten metallorganischen Komplexes verglichen mit dem homogenen Fall sind auf Wechselwirkungen mit dem Gitter zurückzuführen und sind für die Diederbewegung mit kleiner Amplitude geringer als

für die Flutterbewegung mit großer Amplitude.

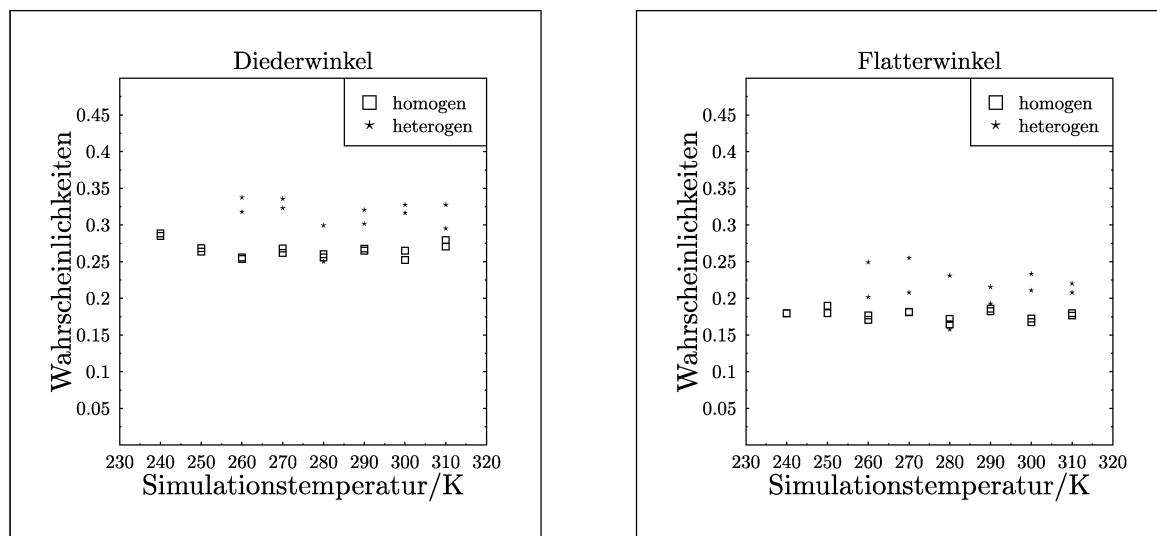


Abbildung 3.30 Darstellung der Wahrscheinlichkeiten einen Winkel in einem Intervall von $\pm 5^\circ$ um den wahrscheinlichsten Winkel (vgl. Tabelle 3.23) anzutreffen. Für den homogenen und heterogenen Fall sind jeweils die Wahrscheinlichkeiten für die linke und die rechte Seite des metallorganischen Komplexes dargestellt.

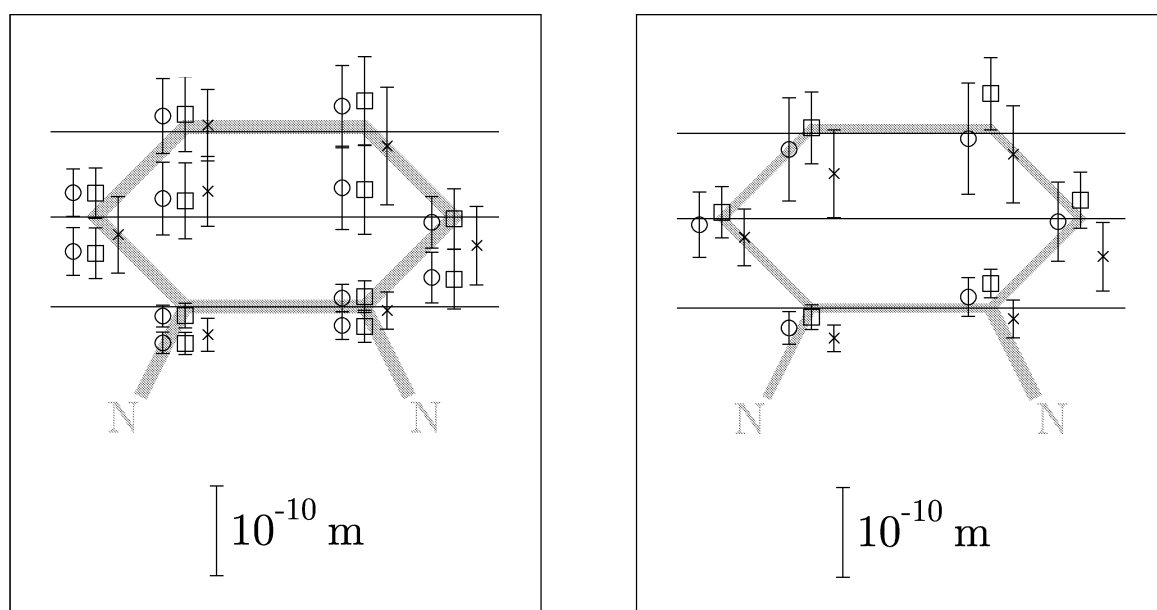


Abbildung 3.31 Wahrscheinlichste Abstände der Kohlenstoffatome von der Ebene N-CO-N1 als Funktion der Simulationstemperaturen 270 K (○), 290 K (□) und 310 K (×). Links sind die gefundenen Verteilungen für den homogenen Komplex dargestellt, rechts für den heterogenen Komplex. Zusätzlich sind die Halbwertsbreiten der Verteilungen eingezeichnet.

Durch Absenken der Simulationstemperatur sollten sich die Wahrscheinlichkeiten sowohl für die Flutterwinkel als auch für die Diederwinkel annähern. Andeutungsweise ist dies bei den Diederwinkeln erkennbar.

Bei der Analyse der Bewegung des chiralen Rückgrats ist kein eindeutiger Trend bei der Lage der wahrscheinlichsten Winkel erkennbar. Je weiter die Kohlenstoffe vom zentralen Metallion entfernt sind, desto größer wird die Halbwertsbreite der Schwingung über

und unter die N-CO-N1-Ebene. In Abbildung 3.31 sind zur besseren Übersichtlichkeit für drei Simulationstemperaturen die wahrscheinlichsten Abstände zusammen mit den Halbwertsbreiten der Verteilungen eingezeichnet. Bei niedrigen Simulationstemperaturen zeigen die Verteilungen im homogenen Fall zwei Maxima, die bei erhöhten Temperaturen zu einem Maximum verschmelzen. Die Halbwertsbreiten bleiben dabei etwa konstant. Im heterogenen Fall ist bei jeder Simulationstemperatur nur ein Maximum erkennbar. Die Halbwertsbreiten im homogenen und heterogenen Fall sind annähernd gleich. Aus dem miteingezeichneten Maßstab wird deutlich, daß im homogenen Fall und besonders im heterogenen Fall die Bewegung des Rückgrats klein ist insbesondere gegenüber den Bewegungen der Salicyliden-Reste.

3.5 Zusammenfassung Molecular Modelling

Bei der enantioselektiven Transhydrierung von Acetophenon mit immobilisiertem Co-Salen-1 Komplex wurde gefunden, daß zwischen vergleichbaren Ergebnissen des heterogenen mit dem homogenen System eine Temperaturdifferenz von 25°C lag. Dies wurde mit der Stabilisierung einer bestimmten Konformation des eingeschlossenen Komplexes durch den Zeolithen erklärt. Zur Untersuchung der Bewegung der Komplexe wurden moleküldynamische Berechnungen des Co-Salen-1 Komplexes innerhalb und außerhalb einer Zeolithmatrix bei Temperaturen von 240–310 K durchgeführt. Ziel war es herauszufinden, ob der experimentelle Befund durch Simulation der Komplexbewegung bestätigt werden kann, d.h. ob der Zeolith die Bewegung des eingeschlossenen Komplexes ein- bzw. beschränkt. Die Atompositionen der Zeolithmatrix blieben dabei unverändert. Bei jeder Simulationstemperatur wurde das System für 250 ps ins Gleichgewicht gebracht, bevor alle Atomkoordinaten in den folgenden 100 ps registriert wurden. Die Aufzeichnung erfolgte nach jedem Simulationsschritt, der 1 fs Simulationsdauer entsprach.

Aus den in der Literatur diskutierten Mechanismen für die Epoxidierung mit Übergangsmetall-Salen Komplexen wurden für die Analyse der Schwingungen des Komplexes drei Bewegungen ausgewählt: die Auffaltung der Salicylidenreste, wodurch die Phenylgruppen oberhalb und unterhalb der Bezugsebene O-CO-OH schwingen, die Verdrehung der Phenylgruppen und die Bewegung des Cyclohexylrestes. Zur Beschreibung dieser Bewegungen wurden molekülfeste Bezugssysteme definiert und die beobachteten Winkel und Abstände relativ zu den Bezugssystemen berechnet. Die Vorzeichen der Winkel wurden durch Vergleich mit einer im Vorfeld berechneten Struktur bestimmt.

An die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Winkeln in einem festgelegten Intervall von 1° wurden Gauss-Kurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Durch Betrachtung der wahrscheinlichsten Winkel für die Auffaltung der Salicylidenreste und der Diederbewegung wird ersichtlich, daß der eingeschlossene Komplex verglichen mit dem freien Komplex stärker verzerrt ist. Aufgrund dieser Verzerrung kann es zu einer stärkeren Abschirmung eines möglichen Annäherungspfades des Substrates an das aktive Zentrum kommen. Um mit dem einfachen Quadrantenmodell zu sprechen, ermöglicht die Verzerrung eine stärkere Blockade zweier Quadranten um das aktive Zentrum.

Desweiteren wurde die Wahrscheinlichkeit errechnet, die beobachteten Koordinaten innerhalb eines festen Intervalls ($\pm 5^\circ$) um die wahrscheinlichsten Winkel anzutreffen. Es zeigte sich, daß beim immobilisierten Komplex die Wahrscheinlichkeiten höher liegen als beim freien Komplex. Das bedeutet der eingeschlossene Komplex ist stärker auf eine bestimmte Konformation beschränkt als der freie. Dieser Effekt wird über den gesamten beobachteten Temperaturbereich sichtbar. Für den freien Komplex nähern sich diese Wahrscheinlichkeiten bei Absenken der Simulationstemperatur denen des eingeschlossenen Komplexes an. Dies ist ein Hinweis auf die Fähigkeit des Zeolithen, bestimmte Konformationen über einen weiten Temperaturbereich zu stabilisieren und unterstützt damit die Vermutung, die sich aus den Katalyseversuchen zur enantioselektiven Transhydrierung von Acetophenon ergab.

Die Amplitude der Schwingung des Cyclohexylrestes ist verglichen mit den Schwingungen der Salicylidenreste gering. Bei Annäherung des Substrates über diese Seite kann

es damit zu starken Wechselwirkungen mit dem Liganden kommen, wodurch sich eine effektive Differenzierung ergeben kann.

KAPITEL 4

Ausblick

4.1 Katalysatorsynthese und Katalyse

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Übergangsmetall-Salen Komplexe in mesoporösen Materialien immobilisiert. Die mesoporösen Materialien wurden ausgehend von kommerziellen X-, Y- und DAY-Zeolithen durch Kombination verschiedener Dealuminierungsmethoden derart modifiziert, daß die erzeugten Mesoporen von einer Schicht aus Mikroporen umhüllt sind.

Das Trägermaterial wurde ausführlich durch XRD, BET, FT-IR und MAS-NMR (^1H , ^{27}Al , ^{29}Si) Messungen charakterisiert.

Bei der Bestimmung der Porenradienverteilung zeigten sich zwei Maxima, die durch das mikroporöse Grundgerüst des Zeolithen und der mesoporösen Sekundärstruktur erklärt werden können. Allerdings stimmen die Lagen der Maxima nicht mit dem erwarteten Porendurchmesser der mikroporösen Struktur überein. Grund ist die Verwendung empirisch bestimmter Konstanten, die ihrerseits Funktionen der Porenradien sind. Auch ist der Einfluß der Zusammensetzung des Trägermaterials und der Einfluß ladungsausgleichender Kationen nicht genauer untersucht. Als weiterführende Experimente sollten daher in diesem Zusammenhang ^1H -MAS-NMR Messungen unterschiedlicher X-, Y- und DAY-Zeolithe durchgeführt werden. Aus bekannten Porenradienverteilung kann dann auf die Konstanten zurückgerechnet werden.

Die modifizierten Zeolithe wurden als Trägermaterialien für chirale Übergangsmetall-Salen Komplexe verwandt. Die Immobilisierung erfolgte durch das *template synthesis* Verfahren. Durch Elementaranalysen unterschiedlicher Katalysatoren zeigte sich, daß sich die metallorganischen Komplexe nicht definiert bilden.

Vergleichende UV-Vis Untersuchungen deuten darauf hin, daß durch die Immobilisierung das elektronische System des Liganden nicht meßbar gestört wird. Da er trotzdem nicht extrahiert werden kann folgt, daß der Übergangsmetall-Salen Komplex innerhalb der Mesoporen als *ship in a bottle* Komplex eingeschlossen sein muß.

Die Katalyseexperimente zeigten, daß opfernde Aldehyde in Verbindung mit molekularem Sauerstoff keine geeigneten Oxidantien für die enantioselektive Epoxidierung von

DHN sind. Zwar zeigte die enantioselektive Epoxidierung mit H_2O_2 als Sauerstoffdonor in Kombination mit Ammoniumacetat bessere Enantiomerenüberschüsse, der Katalysator allerdings ist nach wenigen Katalysezyklen zerstört. Gänzlich ungeeignet erwies sich die Epoxidierung mit alkalischer NaOCl -Lösung, da diese das Trägermaterial in kurzer Zeit auflöst, den metallorganischen Komplex freisetzt und damit ein Wiedereinsetzen des Katalysators durch einfache Filtration unmöglich macht.

Unter Umgehung von Wasser als Lösemittel wurde, bei gleicher Aktivität und Selektivität und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ als Oxidans, eine Rezyklisierung des Katalysators möglich. Allerdings ist dafür das Waschen des Katalysators mit schwach saurem Wasser erforderlich. Dies legte die Vermutung nahe, daß während der Katalyse Ca^{2+} -Ionen gegen verbleibende acide Protonen des Trägermaterials austauschen. Teilweises Maskieren der Ca^{2+} -Ionen unterstrich diese Vermutung.

Ziel weiterführender Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse sollte es nun sein, die Reaktionen unter vollständiger Maskierung der Ca^{2+} -Ionen durchzuführen. Durch das Einführen von EDTA sollte für viele Lösemittel die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ vergrößert werden. Ein ausführliches Lösemittelscreening ist hierbei nötig. Von besonderem Interesse sollten hier kurzkettige Alkohole sein.

Bisher ungeklärt ist auch der Mechanismus der Regeneration des Katalysators. Zu klären ist, ob durch die Katalyse tatsächlich acide Protonen gegen Ca^{2+} -Ionen ausgetauscht werden und welchen Einfluß die verbleibende Acidität des Trägermaterials auf die Katalyse hat. Ungeklärt ist auch, ob es einen optimalen pH-Wert für das Waschwasser gibt, wodurch die Aktivität und Selektivität beim wiederholten Einsetzen des Katalysators gesteigert werden kann.

Da es sich bei der Epoxidation mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ um eine Variation des JACOBSEN-Systems handelt, sollten die von JACOBSEN eingesetzten Substrate verwendbar sein. Die Einschränkung durch die mikroporöse Struktur der Diffusionswege zu den aktiven Zentren bleibt. Als mögliche Substrate kommen dadurch α -Methylstyrol, 2*H*-Chromen, Indan, Zimtsäureester und Octen in Frage.

4.2 Computersimulationen

Ausgehend von den in der Literatur diskutierten Mechanismen wurden Koordinaten für die Beschreibung der Bewegung des eingeschlossenen Komplexes definiert. In ausgiebigen moleküldynamische Berechnungen wurde gezeigt, daß es der Zeolith ermöglicht, Bewegungen des eingeschlossenen Komplexes auf eine einmal eingenommene Struktur zu beschränken. Für den freien Komplex deutete sich eine analoge Beschränkung erst bei Absenken der Simulationstemperatur an.

Als weiterführende Aufgaben sollten die Simulationen bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, daß die Wahrscheinlichkeiten für das Antreffen der beobachteten Koordinaten in einem festen Intervall um den wahrscheinlichen Wert für

den freien und immobilisierten Komplex identisch werden.

Auch wurden Simulationen mit einem eingeschlossenen Co-Salen-1 Komplex durchgeführt. In folgenden Untersuchungen sollte dieser gegen andere Übergangsmetall-Salen Komplexe ausgetauscht werden. Auch sollte die Dynamik der Oxo-Spezies, als eigentliches aktives Zentrum, untersucht werden. Insbesondere dafür können dann quantenmechanische oder semi empirische Methoden zum Einsatz kommen.

KAPITEL 5

Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die eingesetzten Lösemittel wurden falls nötig nach den gängigen Methoden von Wasser-
spuren befreit und unter Schutzgas aufbewahrt.

Im Verlauf der Synthese der Katalysatoren wurden einige Schritte unter Argon At-
mosphäre durchgeführt. Dabei wurden bekannte Schlenktechniken angewandt und Argon
der Qualität 4.6 der Firma Westfalen Gas ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die
Gaschromatographie kam Helium in der Qualität 5.0 von Messer ohne weitere Aufreini-
gung zum Einsatz.

5.2 Analytik

5.2.1 Gaschromatographie

Die gaschromatographische Analyse der Katalyseexperimente erfolgte nach Filtration zur
Abtrennung suspendierter Katalysatorkomponenten. Bei homogenen Katalyseversuchen
wurden die flüchtigen Bestandteile vom schwerflüchtigen metallorganischen Komplex durch
Destillation abgetrennt.

Enantiomerentrennung von 1,2-Epoxy-Tetrahydronaphthalin

Gerät	: Siemens RGC 202
Säule	: Varian Chrompack Chirasil-Dex CB 25 m×0.25 mm
Temperaturprogramm	: 110 °C(10 min iso)-160 °C(10 min iso)-190 °C, 10 °C/min
Verdampfertemperatur	: 250 °C
Detektortemperatur	: 250 °C
Trägergas	: Helium
Trägergasvordruck	: 1 bar
Einspritzmenge	: 0.1-0.3 µl
Detektor	: FID

5.2.2 FT-IR Spektroskopie

FT-IR Spektren wurden im Bereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit dem Spektrometer 460 Protégé der Firma Nicolet aufgenommen. Zur Präparation der KBr Presslinge wurden ca. 300 mg KBr mit 1-2 mg Substanz verrieben. Von dieser Mischung wurden ca. 20 mg zu einem Plättchen verpreßt. Aus den Einkanalspektren der Substanzen wurden die Transmissionspektren durch Division durch das Spektrum eines reinen KBr Plättchens berechnet. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Zur Darstellung der selbsttragenden Plättchen (SSW) wurden ca. 5 mg Reinsubstanz bei niedrigen Drücken gepreßt. Als Hintergrundspektrum diente hier das Spektrum der leeren Meßzelle bei einer einheitlichen Meßtemperatur von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vor jeder Messung wurden die SSW für ca. 18 h bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10^{-2} mbar entwässert. Die Bearbeitung aller Spektren erfolgte mit dem Programm Omnic 3.1a.

5.2.3 MAS-NMR Spektroskopie

^{129}Xe -MAS-NMR Messungen wurden auf einem Bruker Analytische Messtechnik GmbH AMX 400 Spektrometer vorgenommen. Die Resonanzfrequenz beträgt 110.68 MHz . Die Spektren wurden mit einem $10\text{ mm } ^1\text{H}$ -BB-Probenkopf gemessen. Typischerweise wurden 2000–4000 FID (*free induction decay*) Signale für ein Spektrum addiert. Zwischen den Signalaufzeichnungen wurde eine Relaxationszeit von 5 s eingehalten. Die chemischen Verschiebungen wurden auf einen externen Standard, Xe adsorbiert auf NaY, bezogen.

Die Proben wurden in einem an das Vakuum angeschlossenen 10 mm NMR Rohr vorbereitet. Der Zeolith wurde bis zu einer Höhe von etwa 7 cm eingefüllt und bei 573 K für 6 h im Vakuum aktiviert. Bei Raumtemperatur wurden die Proben mit Xe-Gas beaufschlagt bis sich ein Gleichgewichtsdruck von ca. 2000 mbar einstellte.

Die übrigen Festkörper-NMR Experimente wurden an einem DSX500-Spektrometer ebenfalls der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH durchgeführt. Die magnetische Flußdichte im homogenen Bereich des Kryomagneten betrug 11.744 Tesla . Die Basisfrequenzen der untersuchten Nuklide ergeben sich im einzelnen zu: ^{27}Al 130.41 MHz und ^{29}Si 99.43 MHz .

Alle Festkörper-MAS-NMR Experimente wurden mit einem 7 mm CP/MAS-Doppelresonanzprobenkopf der Firma Bruker durchgeführt, dessen Heterokernspule von $50\text{--}161\text{ MHz}$ durchgestimmt werden kann.

Für eine Messung wurden ca. 200 mg Substanz in einen 7 mm Zirkondioxidrotor überführt und mit einer Kel-F-Treiberkappe verschlossen.

Zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen in Kreuzpolarisationsexperimenten wurden Standardverbindungen eingesetzt. Für die Aufnahme von CP/MAS-NMR Spektren wurden Standardwerte für die Länge des Kontaktpulses verwendet [246].

Die ^{29}Si -NMR Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0\text{ ppm}$) als externen Standard kalibriert. Bei den ^{27}Al -NMR Spektren wurde $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\delta = 0\text{ ppm}$) als externe Referenz verwendet.

Die Einstellung der Rotationsfrequenz erfolgte mit einer MAS-Remote-Control-Einheit vom Typ H 2620 mit einer Stabilität von $\pm 2\text{ Hz}$. Die Messdatenerfassung und Auswertung erfolgte mit dem Programm XWINNMR 2.5 der Firma Bruker.

5.2.4 N₂-Adsorptionsmessungen

Die Adsorptionsuntersuchungen wurden mit einem ASAP 2010 von Micromeritics nach der statischen Methode durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben bei 250-300 °C für 12 h bei 10⁻³ Torr entgast. Die Kalibration der Volumina erfolgte gegen Helium. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von -196 °C.

5.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Vor den Messungen wurden die Proben fein verrieben. Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgt mit einem Siemens Diffractometer D5000. Die Geräteeinstellungen waren wie folgt:

Gerät	: Siemens D5000
Röntgenröhre	: Kupfer, Normalfokus
Heizstrom	: 40 mA
Beschleunigungsspannung	: 40 kV
Monochromator	: Sekundärmonochromator
Blenden	: variabler Blendensatz, V20
Filter	: Nickel
Wellenlängen	: CuK _{α1} = 1.5406 Å
	: CuK _{α2} = 1.5444 Å
	: CuK _{α1,2} = 1.5419 Å
Winkelgeschwindigkeit	: 1.2 °/min
Winkelbereich	: 1–60°

5.3 Dealuminierung

Für die Dealuminierungen kamen NaX-, NaY- und DAY-Zeolithe zum Einsatz. Sämtliche Modifikationen wurden in horizontal liegenden Quarzglasrohren mit einem Innendurchmesser von ca. 30 mm und einer Länge von etwa 1 m durchgeführt.

5.3.1 Dealuminierung mit SiCl₄

Für diesen Schritt werden 10–20 g NaX- oder NaY-Zeolith als *deep bed* Schüttung in ein Quarzglasrohr eingebracht. Der Zeolith wird mit einer Aufheizrate von 5°/min auf 450°C aufgeheizt und im Stickstoffstrom von 3 l/h für 12 h getrocknet. Im Anschluß erfolgt die Abkühlung auf 250°C. Bei dieser Temperatur erfolgt die SiCl₄-Behandlung. Dafür wird ein bei Raumtemperatur mit SiCl₄ gesättigter Stickstoffstrom von 3 l/h durch das Zeolithbett geleitet. Nach Beenden der Reaktion läßt man den Zeolithen auf Raumtemperatur abkühlen und spült dabei mit reinem Stickstoff. Diese Behandlung wird durch drei Ionentausche bei 80°C für 24 h abgeschlossen. Der erste Ionentausch wird mit einer 10 M Ammoniumacetat/2 M Ammoniumchlorid-Lösung (10 ml/g Zeolith) durchgeführt, die verbleibenden Ionentausche lediglich mit 2 M Ammoniumchlorid-Lösung.

5.3.2 Dealuminierung mit Wasserdampf

Die Dealuminierung mit Wasserdampf wird in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Steamingschritt wird der mit SiCl_4 behandelte und ionengetauschte Zeolith auf 600°C mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt und ein Stickstoffstrom, der bei 80°C mit Wasserdampf gesättigt wurde, mit 3 l/h durch das Zeolithbett geleitet. Nach dieser Prozedur folgt ein erneuter Ionentausch mit 2 M Ammoniumchlorid-Lösung.

Der zweite Steamingschritt erfolgt analog dem ersten bei einer Temperatur von 850°C . Die Heizrate beträgt in diesem Fall $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.3.3 Dealuminierung mit Mineralsäure

Im Anschluß an die beiden Hydrothermalbehandlungen folgt das Entfernen des EFAL durch Rühren der behandelten Zeolithe in einer HCl-Lösung von pH 2.7. Dies wird bei Raumtemperatur für 24 h durchgeführt.

Danach wird der Zeolith gewaschen, getrocknet und bei 550°C für 12 h kalziniert und so für die Immobilisierung der metallorganischen Komplexe eingesetzt.

5.4 Katalysatorsynthese

Hierbei kamen in der Mehrzahl käuflich erhältliche Komponenten zum Einsatz. Einen Überblick gibt Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1 Eingesetzte Komponenten für die Katalysatorsynthese. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht vorgenommen.

Substanz	Lieferant	Reinheit
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(+)-1,2-Diphenylethylendiamin	Aldrich	97 % (99 % <i>ee</i>)
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-Salicylaldehyd	Aldrich	99 %
3- <i>tert</i> -butyl-Salicylaldehyd	Aldrich	96 %

Die Racematspaltung von *cis/trans*-1,2-Diaminocyclohexan wurde an einer anderen Stelle durchgeführt und dort beschrieben [203].

5.4.1 Darstellung von (R,R)-(N,N')-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin

Die Darstellung der Salen Liganden Salen-1 bis Salen-4 soll exemplarisch für Salen-2 genau besprochen werden. Die übrigen Salen Liganden werden analog hergestellt.

In einem 250 ml Zweihals Rundkolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührstab, werden nach LARROW *et al.* [121] 2.91 g (0.011 mol) (R,R)-1,2-Diaminocyclohexan-mono-(+)-tartrat und 3.18 g (0.023 mol) K_2CO_3 in 15 ml destilliertem

Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 60 ml Ethanol wird die trübe Lösung zum Sieden erhitzt und 5.39 (0.023 mol) 3,5-di-*tert.*-butyl-salicylaldehyd gelöst in 30 ml Ethanol langsam unter starkem Rühren zugetropft, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die Suspension wird für weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt, um dann 15 ml destilliertes Wasser hinzuzugeben und die Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf 0°C abzukühlen. Bei dieser Temperatur wird eine weitere Stunde gerührt und anschließend abfiltriert und der Filterkuchen mit kaltem Ethanol gewaschen. Der Filterkuchen wird in Methylenchlorid gelöst, mit Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernen des Lösemittels liefert den Liganden als gelbes Pulver.

Infrarot-Banden des synthetisierten Salen-Liganden:

ν (C–H) _{Aromat}	3029 (w)	$\left\ \begin{array}{ll} \nu$ (C=C) _{Aromat} & 1436 (m) \\ \nu (C–O) & 1266 (m) \\ δ (C=C) _{Aromat} & 750 (m) \end{array} \right.
ν (C–H) _{Aliphat}	2938,2860 (s)	
ν (C=N)	1629 (s)	

5.4.2 Darstellung von (R,R)-(N,N')-Bis(3,5-di-*tert.*-butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiamio-mangan(III)chlorid

Exemplarisch soll hier die Darstellung des homogenen Katalysators des Salen-2 Liganden beschrieben werden. Die Durchführung ist für die übrigen Salen Liganden identisch.

In einem 250 ml Zweihals Rundkolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetührstab, werden nach LARROW *et al.* [121] 3.31 g (0.0135 mol) Mangan(II)acetat-tetrahydrat in 30 ml Ethanol gelöst und zum Rückfluß erhitzt. 2.49 g (0.00455 mol) (R,R)-(N,N')-Bis(3,5-di-*tert.*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin, gelöst in 20 ml Toluol, werden langsam unter Rühren zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung nach dunkelbraun verfärbt. Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß, wird der Tropftrichter gegen ein Gaseinleitungsrohr ausgetauscht und für 1 h Luft durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluß werden 20 ml gesättigter Kochsalz-Lösung zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dunkelbraune organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösemittels wird der braune Feststoff aus einem Methylenchlorid/Heptan-Gemisch (1:2) umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

In vorherigen Untersuchungen [203] konnte die Enantiomerenreinheit des so erhaltenen Komplexes durch Bestimmung des Drehwertes bestätigt werden, weshalb hier darauf verzichtet wurde.

Infrarot-Banden des synthetisierten Mn-Salen Komplexes:

ν (C–H) _{Aromat}	3063,3029 (w)	$\left\ \begin{array}{ll} \nu$ (C=C) _{Aromat} & 1461,1454,1429 (m) \\ \nu (C–O) & 1252 (m) \\ δ (C=C) _{Aromat} & 699 (m) \end{array} \right.
ν (C–H) _{Aliphat}	2957,2905,2968 (s)	
ν (C=N)	1610 (s)	

5.4.3 Darstellung der *ship in a bottle* Katalysatoren

Das Trägermaterial wird mit einer wässrigen Metallsalzlösung des gewünschten Übergangsmetallkations bei 80°C für 24 h ionengetauscht. Dabei wird die Konzentration der Metallsalzlösung so gewählt, daß bei einem vollständigen Austausch eine Beladung des Trägermaterials von 5 Gew% resultierte.

Der ionengetauschte Zeolith wird in einem Schlenkrohr mit 1°/min auf 200°C erhitzt und im Rotationspumpenvakuum für 12 h getrocknet, und anschließend unter Schutzgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Synthese des metallorganischen Komplexes innerhalb der Mesoporen erfolgt nach dem *template synthesis* Verfahren. Dazu wird zu dem ionengetauschten und getrockneten Zeolithen das enantiomerenreine Diamin im Verhältnis 2:1 bezogen auf den Metallgehalt des Zeolithen gegeben und in Methylenchlorid für 24 h gerührt. Im Anschluß fügt man zwei Äquivalente der Salicylaldehyd-Komponente hinzu und rührt für weitere 24 h. Nach entfernen des Lösemittels im Vakuum, erhitzt man den verbleibenden Feststoff im Vakuum auf 140°C mit einer Rate von 1°/min und hält diese Temperatur und Vakuum für weitere 12 h. Die Präparation wird durch zwei Soxhletextraktionen für jeweils 24 h mit Methylenchlorid und Toluol abgeschlossen.

5.5 Katalyseversuche

Die für die Katalyse eingesetzten *ship in a bottle* Katalysatoren sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

5.5.1 Epoxidierung mit opfernden Aldehyden

In einem 50 ml Glasautoklaven werden 0.1 ml 1,2-Dihydronaphthalin (0.77 mmol) mit 0.1 ml Pivalinaldehyd (0.92 mmol) und 0.1 ml N-Methylimidazol (1.26 mmol) zusammen mit 80 mg des Katalysators in 4 ml Fluorbenzol vorgelegt. Nach Aufpressen von 1 bar Sauerstoff wird die Mischung bei 40°C für 24 h gerührt. Anschließend wird der heterogene Katalysator durch Filtration abgetrennt. Bei Versuchen mit homogenen Katalysatoren erfolgt die Abtrennung durch Destillation sonst durch Filtration.

5.5.2 Epoxidierung mit H₂O₂

In einen 5 ml Glaskolben werden 65 µl 1,2-Dihydronaphthalin (0.5 mmol) mit 80 mg Ammoniumacetat (1 mmol) in 0.8 ml Methanol/Methylenchlorid (1:1) vorgelegt. 40 µl H₂O₂ (1.2 mmol) wird entweder auf einmal oder in vier 10 µl Portionen (4×0.3 mmol) hinzugegeben. Die Zugaben erfolgen in 30–60 min Abständen. Die Reaktionsmischung wird nach 15 h analysiert. Dazu wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige zwei mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet.

5.5.3 Epoxidierung mit Hypochloriten

Für die Epoxidierung mit dem JACOBSEN-System werden in einen 5 ml Glaskolben 32 µl 1,2-Dihydronaphthalin (0.25 mmol) in 0.25 ml Methylenchlorid vorgelegt. Dazu kam 0.9 ml einer NaOCl-Lösung. Diese Lösung wurde wie folgt angesetzt: In 40 ml destilliertem Wasser werden 0.38 g Na₂HPO₄ gelöst und 32 g einer kommerziellen NaOCl-Lösung (ca. 13 Gew%) hinzugegeben. Die vereinigten Lösungen werden auf 100 ml aufgefüllt. Die resultierende Lösung ist ca. 0.5 M bezüglich NaOCl, und der resultierende pH-Wert beträgt 11.7.

Tabelle 5.2 Katalysatoren, die für die enantioselektive Epoxidierung von DHN erprobt wurden.

Name	Typ	Metallgehalt	Trägermaterial
CS 81	V-Salen-1	0.97	CSZ 133/DAY
CS 79	Cr-Salen-1	0.61	CSZ 110 SB/NaY
CS 89	Mn-Salen-1	0.35	CSZ 135/DAY
CS 66	Mn-Salen-1	0.78	CSZ 129/DAY
CS 83	Fe-Salen-1	0.11	CSZ 135/DAY
CS 77	Co-Salen-1	0.08	CSZ 135/DAY
CS 85	Rh-Salen-1	1.29	CSZ 110 SB/NaY
CS 87	Ir-Salen-1	n.b.	CSZ 128/DAY
CS 82	V-Salen-2	0.97	CSZ 133/DAY
CS 80	Cr-Salen-2	0.61	CSZ 110 SB/NaY
CS 65	Mn-Salen-2	0.79	CSZ 129/DAY
EM 403	Mn-Salen-2	2.02	USY
CS 84	Fe-Salen-2	0.11	CSZ 135/DAY
CS 88	Ir-Salen-2	n.b.	CSZ 128/DAY
CH45/2	Mn-Salen-3	0.55	CHZ 88 SB/NaY
EM 447	V-Salen-4	4.86	EM 423 SB/NaY
EM 444	Cr-Salen-4	0.76	EM 423 SB/NaY
EM 452	Mn-Salen-4	0.11	EM 423 SB/NaY
EM 438	Mn-Salen-4	0.36	EM 423 SB/NaY
EM 483	Mn-Salen-4	0.4	CSZ 135/DAY
EM 456	Mn-Salen-4	0.42	CHZ 116 SB/NaX
EM 443	Fe-Salen-4	2.22	EM 423 SB/NaY
EM 439	Co-Salen-4	0.11	EM 423 SB/NaY
CS 60	Cr-Salen-5	1.1	CHZ 118 SB/NaX
EM 545	Mn-Salen-5	n.b.	EM 464 SB/DAY
EM 514	Mn-Salen-5	0.14	EM 464 SB/DAY
EM 522/2	Mn-Salen-5	0.4	CSZ 135/DAY
EM 544	Mn-Salen-5	0.4	CSZ 135/DAY
CS 64	Mn-Salen-5	0.79	CSZ 129/DAY
CS 62	Fe-Salen-5	1.37	CHZ 118 SB/NaX
CS 70	Rh-Salen-5	0.43	CHZ 112 SB/NaY
CS 68	Ir-Salen-5	n.b.	CSZ 129/DAY
CS 76	Mn-Salen-6	0.36	CSZ 135/DAY

Die Katalysereaktion wird nach 1–3 h analysiert. Dafür wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet.

Für die Epoxidierung in Aceton mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ werden in einen 5 ml Glaskolben $32\ \mu\text{l}$ 1,2-Dihydronaphthalin (0.25 mmol) in 1 ml Aceton vorgelegt. Hinzu kommen 8 mg festes $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (0.056 mmol). Die Reaktionszeit beträgt 1–4 h. Die Abtrennung des heterogenen Katalysators erfolgt durch Filtration. Probennahmen vor Beenden der Reaktion erfolgen durch Entnahme und Filtration von 0.1 ml der Reaktionslösung.

5.6 Moleküldynamische Simulationen

Für die Simulationen wurde ein SGI Indigo² Impact 10000 Workstation mit einem IRIX 6.2 Betriebssystem benutzt. Die Software zur Optimierung war Discover 99.1 Build: 19990928 IRIX von Molecular Simulations (MSI Inc., jetzt ACCELRYs). Die graphische Bedienoberfläche war Insight II 4.0.0.P+.

5.6.1 Parameter der Simulation

Die Parameter der Simulation für den homogenen und heterogenen Fall sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Tabelle 5.3 Parameter der moleküldynamischen Simulationen. Die Parameter sind im Text genauer erläutert.

	homogener Komplex	immobilisierter Komplex
Kraftfeld	<i>esff</i>	<i>esff</i>
van der Waals	group based cutoff	cell multipole
Wechselwirkungen	cutoff $9.5\ \text{\AA}$	4. Ordnung
Coulomb	$\epsilon = 1$	$\epsilon = 1$
Wechselwirkungen		
Gesamtheit	NVT (Kanonisch)	
Integrator	<i>Verlet velocity</i> ($\Delta t = 1\ \text{fs}$)	
Temperaturbestimmung	Maxwell-Boltzmann-Verteilung	
Temperaturkontrolle	<i>temperature scaling</i> $\Delta T = 1\ \text{K}$	

Das Kraftfeld *esff* ist über weite Bereiche des Periodensystems anwendbar. Die Parametrisierung erfolgt im Gegensatz zu den klassischen Kraftfeldern und denen der zweiten Generation nicht anhand von *ab initio* oder experimentellen Daten, sondern stützt sich auf Atomparameter und empirische Regeln zur Bestimmung von Kraftfeldparametern. Diese Parametrisierung ist ausreichend, um die Struktur metallorganischer Moleküle zu simulieren. Da die Parametrisierung nicht gegen experimentelle Daten erfolgt, ist die Berechnung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungsenergien lediglich als Abschätzung zu sehen.

Die nichtbindenden Wechselwirkungen teilen sich auf in van-der-Waals und elektrostatische Wechselwirkungen. Diese werden nach bestimmten Abständen auf null reduziert. Damit dabei keine Dipole getrennt werden, und somit unrealistisch hohe Wechselwirkungsenergien resultieren, erfolgt die Reduktion beim homogenen Fall unter Berücksichtigung von sogenannten *charge groups*, die in sich neutral sind. Im heterogenen Fall werden die nichtbindenden Wechselwirkungen durch das *cell multipole* Verfahren beschrieben. Dafür wird das Molekül in Zellen unterteilt, deren Beiträge zu den nichtbindenden Wechselwirkungen in Reihen entwickelt werden. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden mit einem Coulomb-Potential beschrieben, die Dielektrizitätskonstante ϵ wird eins gesetzt.

Durch Simulation unter Bedingungen einer Kanonischen Gesamtheit (NVT) werden Störung der Bewegungstrajektorie durch sonst möglichen Druckausgleich vermieden. Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung erfolgt mit dem *Verlet velocity* Algorithmus, der aus einem zu einer bestimmten Zeit t gegebenem Ort, Geschwindigkeit und Beschleunigung die entsprechenden Parameter zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnet. Das Zeitintervalle betrug $\Delta t = 1$ fs.

Die erste Temperaturbestimmung der Simulation erfolgte durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten der Atome. Die Geschwindigkeiten wurden zufällig ermittelt. Die Temperaturkontrolle erfolgte im Folgenden durch das *temperature scaling* Verfahren, bei dem die Soll-Temperatur mit der Ist-Temperatur verglichen wird und die Geschwindigkeiten aller Atome mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden. Es wurde dabei ein Temperaturfenster von 1 K zugelassen. Dieses Verfahren ermöglicht eine schnell Einstellung der Simulationstemperatur, allerdings werden dabei keine Fluktuationen der Geschwindigkeiten der Atome innerhalb des Moleküls berücksichtigt.

5.6.2 Dateinamen

Die Ergebnisse der moleküldynamischen Simulationen wurden für jede Temperatur separat gesichert. Im heterogenen Fall gibt es für jede Simulationstemperatur 20 Sätze von Dateien, die fortlaufend nummeriert sind. Jeder Satz besteht aus drei Eingabedateien (Endungen *.mdf, *.car, *.inp) sowie den entsprechenden Ausgabedateien (*.cor, *.xdyn, *.out, *.arc). Im Anschluß an die Simulationen wurden die *.arc Dateien zu einer zusammengefaßt. Im homogenen Fall genügte ein Satz von Dateien pro Simulationstemperatur.

Die Dateien, in denen die Atomkoordinaten des metallorganischen Komplexes verzeichnet sind tragen den allgemeinen Namen **katxxx_1_20.arc** für den heterogenen Fall und **homxxx_1.arc** für den homogenen Fall. Dabei steht **xxx** für die Simulationstemperatur. Die berechneten Winkel und Abstände finden sich in Dateien mit dem Namen der allgemeine Form

[a][b]xxx[c].txt

mit

[a] h für den homogenen Fall, sonst fehlend

[b] d Diederschwingung, f Flatterschwingung

xxx Simulationstemperatur

[c] l links, r rechts

Beispiel d3001.txt: Diederwinkel des linken Salicylinderestes

bei einer Simulationstemperatur von 300 K im heterogenen Fall

Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, H. Knötzinger und J. Weitkamp, Hgg. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, (1997).
- [2] W. F. HÖLDERICH, M. HESSE UND F. NÄUMANN. Zeolite: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen. *Angew. Chem.* **100**, 232–251 (1988).
- [3] W. F. HÖLDERICH. Potential of Zeolites as Catalysts in Organic Synthesis. In *Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis*, R. K. Grasselli und A. W. Sleight, Hgg. Elsevier, Amsterdam (1991).
- [4] W. F. HÖLDERICH. New Reactions in Various Fields and Production of Specialty Chemicals. In *New Frontiers in Catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19–24 July, 1992, Budapest, Hungary*, L. Gucci, F. Solymosi und P. Tetenyi, Hgg. Elsevier, Amsterdam (1993).
- [5] W. F. HÖLDERICH. 23. Organic Reactions in Zeolites. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, G. Alberti und Th. Bein, Hgg. Pergamon (1996).
- [6] K. TANABE UND W. F. HÖLDERICH. Industrial Application of Solid Acid-Base Catalysts. *Appl. Catal. A: General* **181**, 399–434 (1999).
- [7] P. M. M. BLAUWHOFF, J. W. GOSSELINK, E. P. KIEFFER, S. T. SIE UND W. H. J. STORCK. 7. Zeolites as Catalysts in Industrial Processes. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp und L. Puppe, Hgg. Springer (1999).
- [8] P. B. VENUTO. Organic Catalysis over Zeolites: A Perspective on Reaction Paths within Micropores. *Microporous Materials* **2**, 297–411 (1994).
- [9] C. B. DARTT UND M. E. DAVIS. Application of Zeolites to Fine Chemical Synthesis. *Catalysis Today* **19**, 151–186 (1994).
- [10] A. D. CURZONS, D. J. C. CONSTABLE, D. N. MORTIMER UND V. L. CUNNINGHAM. So You Think Your Process is Green, how do You Know? – Using Principles of Sustainability to Determine What is Green – A Corporate Perspective. *Green Chemistry* **3**, 1–6 (2001).
- [11] WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT UND DEVELOPEMENT (VORSITZENDER G. H. BRUNDTLAND). *Our Common Future*. Oxford University Press, (1987).
- [12] R. A. SHELDON. *Chirotechnology*. Marcel Dekker, Inc., New York, (1993).
- [13] M. DUSI, T. MALLAT UND A. BAIKER. Epoxidation of Functionalised Olefins Over Solid Catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **42**, 213–278 (2000).
- [14] K. FODOR, S. G. A. KOLMSCHOT UND R. A. SHELDON. Heterogeneous Enantioselective Catalysis: State of the Art. *Enantiomer* **4**, 497–511 (1999).
- [15] T. BEIN. Asymmetric Catalysis on Solids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, 85–96 (1999).
- [16] K. J. BALKUS JR. UND A. G. GABRIELOV. Zeolite Encapsulated Metal Complexes. *J. Inclus. Phenom. Molec. Recog. Chem.* **21**, 159–184 (1995).

-
- [17] W. KAHLEN, H. H. WAGNER UND W. F. HÖLDERICH. Zeolite Effect in the Enantio-selective Transhydrogenation over a Co-Salen "Ship-in-the-Bottle" Complex. *Catal. Lett.* **54**, 85–89 (1998).
- [18] C. HEINRICHS UND W. F. HÖLDERICH. Novel Zeolitic Hosts for "Ship-in-a-Bottle" Catalysts. *Catal. Lett.* **58**, 75–80 (1999).
- [19] C. SCHUSTER UND W. F. HÖLDERICH. Modification of Faujasites to Generate Novel Hosts for "ship-in-a-bottle" Complexes. *Catalysis Today* **60**, 193–207 (2000).
- [20] C. SCHUSTER, E. MÖLLMANN, A. TOMPOS UND W. F. HÖLDERICH. Highly Stereoselective Epoxidation of (–)- α -Pinene over Chiral Transition Metal (Salen) Complexes Occluded in Zeolitic Hosts. *Catal. Lett.* **74**, 69–75 (2001).
- [21] A. F. CRONSTEDT. Übersetzung: Observations and Descriptions: On an Unknown Mineral-Species Called Zeolites. *Proc. Int. Zeolite Conf.* **17**, 120–123 (1756).
- [22] L. PUPPE. Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendung. *Chemie in unserer Zeit* **4**, 117–127 (1986).
- [23] W. M. MEIER UND D. H. OLSON. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworth-Heinemann, (1992).
- [24] INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. www.iza-structure.org.
- [25] J.-L. GUTH UND H. KESSLER. 1. Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp und L. Puppe, Hgg. Springer (1999).
- [26] R. M. BARRER. Synthesis and Reactions of Mordenite. *J. Chem. Soc.*, 2158–2163 (1948).
- [27] D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE UND R. M. MILTON. New Synthetic Crystalline Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2338–2339 (1956).
- [28] R. M. Barrer, Hg. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, (1982).
- [29] R. L. WADLINGER, G. T. KERR UND E. J. ROSINSKI. Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite, US 3,308,069. (7.03.1967). Mobile Oil.
- [30] R. J. ARGAUER UND G. R. LANDOLT. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same, US 3,702,886. (14.09.1972). Mobile Oil.
- [31] G. H. KÜHL. 3. Modification of Zeolites. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp und L. Puppe, Hgg. Springer (1999).
- [32] R. M. BARRER, J. A. DAVIES UND L. V. C. REES. Thermodynamics and Thermochemistry of Cation Exchange in Zeolite Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30(12)**, 3333–3349 (1968).
- [33] H. S. SHERRY. The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion-Exchange in Synthetic Faujasite. *J. Phys. Chem.* **70**, 1158–1168 (1966).
- [34] L. BROUSSARD UND D. P. SHOEMAKER. The Structure of Synthetic Molecular Sieves. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1041–1051 (1960).
-

-
- [35] D. H. OLSON. Reinvestigation of the Crystal Structure of the Zeolite Hydrated NaX. *J. Phys. Chem.* **74**, 2758–2764 (1970).
- [36] W. H. BAUR. On the Cation and Water Positions in Faujasite. *Amer. Mineralogist* **49**, 697–704 (1964).
- [37] D. W. BRECK. *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1974).
- [38] V. J. FRILETTE UND M. K. RUBIN. Sorption and Catalytic Properties of Natural Mordeite. *J. Catal.* **4**, 310–311 (1965).
- [39] R. M. BARRER UND M. B. MAKKI. Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite. *Can. J. Chem.* **42(6)**, 1481–1487 (1964).
- [40] G. T. KERR. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. VII. Thermal Decomposition Products of Ammonium Zeolite Y. *J. Catal.* **15**, 200–204 (1969).
- [41] P. JACOBS UND J. B. UYTTERHOEVEN. Infrared Study of Deep-Bed Calcined Ammonium-Exchanged Y Zeolites. *J. Catal.* **22**, 193–203 (1971).
- [42] A. ZUKAL, V. PATZELOVA UND U. LOHSE. Secondary Porous Structure of Dealuminated Y Zeolites. *Zeolites* **6(2)**, 133–136 (1986).
- [43] U. LOHSE, H. STACH, H. THAMM, W. SCHIRMER, H. A. ISIRIKJAN, N. I. REGENT UND M. M. DUBININ. Dealuminated Molecular Sieves of Y Type. Determination of Micro and Secondary Pore Volumes by Adsorption Measurements. *Z. anorg. allg. Chem.* **460**, 179–190 (1980).
- [44] C. V. MCDANIEL UND P. K. MAHER. *Molecular Sieves*. Soc. Chem. Ind., (1960).
- [45] M. GUINET, Q. L. WANG UND G. GIANNETTO. Dealumination of NH_4NaY Zeolites Through Hydrothermal Treatment: Kinetic Order with Respect to aluminum. *Catal. Lett.* **4**, 299–302 (1990).
- [46] N. Y. CHEN UND F. A. SMITH. Preparation of Dealuminized Mordeite. *Inorg. Chem.* **15**, 295–297 (1976).
- [47] A. P. CARVALHO, M. B. CARVALHO, F. R. RIBEIRO, C. FERNANDEZ, J. B. NAGY, E. G. DEROUANE UND M. GUINET. Dealumination of Zeolites. Part 4. Dealumination of Offretite through Hydrothermal Treatment. *Zeolites* **13**, 462–469 (1993).
- [48] P. A. PARIKH, N. SUBRAHMANYAM, Y. S. BHAT, UND A. B. HALGERI. Synthesis of Diisopropylbenzene over Dealuminated Zeolite Beta. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **88**, 85–92 (1994).
- [49] R. SZOSTAK. Modified Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 153–199 (1991).
- [50] H. K. BEYER, I. M. BELENYKAJA, F. HANGE, M. TIELEN, P. J. GROBET UND P. A. JACOBS. Preparation of High-silica Faujasites by Treatment with Silicon Tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81**, 2889–2901 (1985).
- [51] J. A. MARTENS, H. GEERTS, P. J. GROBET UND P. A. JACOBS. Dealumination of Zeolite Y with SiCl_4 : a Two-Step Reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1418–1419 (1990).
-

-
- [52] M. W. ANDERSON UND J. KLINOWSKI. Zeolites Treated with Silicon Tetrachloride Vapour. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **82**, 1449–1469 (1986).
- [53] J. R. ANDERSON, Y. F. CHANG UND A. E. HUGHES. Surface Deacidification of ZSM5 by Tetrachlorosilane treatment: Assessment of Surface Specificity by Methylen Blue Adsorption. *Catal. Lett.* **2**, 279–285 (1989).
- [54] E. M. FLANIGEN. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 13–34 (1991).
- [55] P. B. VENUTO UND JR. E. T. HABIB. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. Marcel Dekker, Inc., New York, (1979).
- [56] W. F. HÖLDERICH UND E. GALLEI. Industrial Use of Zeolitic Catalysts in Petrochemical Processes. *Chem. Ing. Tech.* **56(12)**, 908–915 (1984).
- [57] C. D. CHANG, J. C. W. KUO, W. H. LANG, S. M. JACOB, J. J. WISE UND A. J. SILVESTRI. Process Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17(3)**, 255–260 (1978).
- [58] P. E. KEOWN, C. C. MEYERS UND R. G. WETHEROLD. Vapor-Phase Alkylation in Presence of Crystalline Aluminosilicate Catalyst with Seperate Transalkylation., US 3,751,504. (07.08.1973). Mobil Oil Corp.
- [59] W. F. HÖLDERICH UND G. DAHLHOFF. The "Greening" of Nylon. *Chemical Innovation* **31(2)**, 29–40 (2001).
- [60] G. DAHLHOFF, J. P. M. NIEDERER UND W. F. HÖLDERICH. ϵ -Caprolactam: New By-Product free Synthesis Routes. *Chem. Rev.-Sci. Eng.* **43(4)**, 381–441 (2001).
- [61] M. TOJO UND Y. FUKUOKA. Process for Producing Cyclic Alcohol., US 4,661,639. (28.04.1987). Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [62] D. N. MAZZONE, D. O. MARLER, K. M. KEVILLE UND L. A. GREEN. Aromatics Alkylation., US 5,900,520. (04.05.1999). Mobil Oil Corp.
- [63] Y. ASHINA UND M. FUKATSU. Process for Producing Methylamines., US 4,485,261. (27.11.1984). Nitto Kagaku Kogyo Kabushiki.
- [64] W. F. HÖLDERICH UND G. HEITMANN. Synthesis of Intermediate and Fine Chemicals on Heterogeneous Catalysts with Respect to Environmental Protection. *Catalysis Today* **38(2)**, 227–233 (1997).
- [65] V. TAGLIEBER, W. F. HÖLDERICH, R. KUMMER, W. D. MROSS UND G. SALADIN. Preparation of tert.-Butylamine from Isobutene., US 4,929,758. (29.05.1990). BASF AG.
- [66] P. B. WEISZ, V. J. FRILETTE, R. W. MAATMAN UND E. B. MOWER. Catalysis by Crystalline Aluminosilicates: II. Molecular-Shape Selective Reactions. *J. Catal.* **1**, 307–312 (1962).
- [67] P. B. WEISZ. Molecular Shape Selective Catalysis. *Pure Appl. Chem.* **52(9)**, 2091–2103 (1980).
- [68] S. M. CSICSERY. Shape-Selective Catalysis in Zeolites. *Zeolites* **4(3)**, 202–213 (1984).
-

- [69] L. B. YOUNG, S. A. BUTTER UND W. W. KAEDING. Shape Selective Reactions With Zeolite Catalysts. III. Selectivity in Xylene Isomerization, Toluene-Methanol Alkylation, and Toluene Disproportionation over ZSM-5 Zeolite Catalysts. *J. Catal.* **76**(2), 418–432 (1982).
- [70] G. S. LEE, J. J. MAJ, S. C. ROCKE UND J. M. GARCES. Shape Selective alkylation of Polynuclear Aromatics with Mordenite-Type Catalysts: A High Yield Synthesis of 4,4'-Diisopropylbiphenyl. *Catal. Lett.* **2**(4), 243–247 (1989).
- [71] P. ESPEEL, R. PARTON, H. TOUFAR, J. MARTENS, W. F. HÖLDERICH UND P. JACOBS. 6. Zeolite Effects in Organic Catalysis. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp und L. Puppe, Hgg. Springer (1999).
- [72] G. SCHULZ-EKLOFF. 19. Metal Clusters in Zeolites. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, G. Alberti und Th. Bein, Hgg. Pergamon (1996).
- [73] P. GALLEZOT. The State and Catalytic Properties of Platinum and Palladium in Faujasite-Type Zeolites. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **20**, 121–153 (1979).
- [74] T. BEIN UND P. A. JACOBS. Interaction Between Zeolites and Cluster Compounds. Part 1. Adsorption of Iron Pentacarbonyl on Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79**, 1819–1838 (1983).
- [75] A. BORVORNWATTANANONT, K. MÖLLER UND T. BEIN. Transition Metal Germylene Complexes in Zeolite Cages: Anchoring and Stability. *J. Phys. Chem.* **96**, 6713–6724 (1992).
- [76] T. BEIN. 20. Inclusion Chemistry of Organometallics in Zeolites. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, G. Alberti und T. Bein, Hgg. Pergamon (1996).
- [77] T. BEIN, S. J. McLAIN, D. R. CORBIN, R. D. FARLEE, K. MÖLLER, G. D. STUCKY, G. WOOLERY UND D. SAYERS. Intrazeolite Chemistry of Nickel(0) Complexes and Ni(0,II) Clusters Studied by EXAFS, Solid-State NMR and FT-IR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1801–1810 (1988).
- [78] G. MEYER, D. WOHRLE, M. MOHL UND G. SCHULZ-EKLOFF. Synthesis of Faujasite Supported Phthalocyanines of Cobalt Nickel and Copper. *Zeolites* **4**, 30–34 (1984).
- [79] N. HERRON, G. D. STUCKY UND C. A. TOLMAN. The Reactivity of Tetracarbonylnickel Encapsulated in Zeolite X. A Case History of Intrazeolite Coordination Chemistry. *Inorg. Chim. Acta.* **100**, 135–140 (1985).
- [80] W. DE WILDE, G. PEETERS UND J. H. LUNSFORD. Synthesis and Spectroscopic Properties of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) in Zeolite Y. *J. Phys. Chem.* **84**, 2306–2310 (1980).
- [81] K. MIZUNO UND J. H. LUNSFORD. Electron Paramagnetic Resonance Study of Tris(2,2'-Bipyridine)Cobalt(II) Complexes in Zeolite Y: Evidence for a Spin Equilibrium. *Inorg. Chem.* **22**, 3484–3486 (1983).
- [82] W. DE WILDE UND J. H. LUNSFORD. An Electron Resonance Study of Mono-(2,2'-Bipyridin)Copper(II) Complexes Formed in Zeolite Y. *Inorg. Chim. Acta.* **34**, L229–L230 (1979).
-

- [83] P. P. KNOPS-GERRITS, F. THIBAUT-STARZYK UND P. A. JACOBS. Adipic Acid Synthesis via Oxidation of Cyclohexene over Zeolite Occluded Manganese Diimine Complexes. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994.*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. F. Hölderich, Hgg., Band 84, 1411–1418. Elsevier Science B.V. (1994).
- [84] N. HERRON. A Cobalt Oxygen Carrier in Zeolite Y. A Molecular "Ship in a Bottle". *Inorg. Chem.* **25**, 4714–4717 (1986).
- [85] A. KOZLOV, K. ASAKURA UND Y. IWASAWA. Synthesis and Characterization of Vanadium(IV) Complexes in NaY Zeolite Supercages. *Microporous and Mesoporous Materials* **21**, 571–579 (1998).
- [86] C. BOWERS UND P. K. DUTTA. Olefin Oxidation by Zeolite-Encapsulated Mn(Salen)⁺ Complexes under Ambient Conditions. *J. Catal.* **122**, 271–279 (1990).
- [87] CH. R. JACOB, S. P. VARKEY UND P. RATNASAMY. Selective Oxidation Over Copper and Manganese Salens Encapsulated in Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **22**, 465–474 (1998).
- [88] D. CHATTERJEE UND A. MITRA. Olefin Epoxidation Catalysed by Schiff-Base Complexes of Mn and Ni in Heterogenised-Homogeneous Systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **144**, 363–367 (1999).
- [89] S. ERNST, S. SAUERBECK UND X. XANG. Preparation and Catalytic Properties of Zeolite-Encapsulated Palladium-Salen-Complexes in the Hydrogenation of Selected Unsaturated Compounds. In *12th International Zeolite Conference*. Materials Research Society, (1999).
- [90] K. J. BALKUS JR., A. K. KHANMAMEDOVA, K. M. DIXON UND F. BEDIQUI. Oxidations Catalyzed by Zeolite Ship-in-a-Bottle Complexes. *Appl. Catal. A: General* **143**, 159–173 (1996).
- [91] D. E. DE VOS, J. MEINERSHAGEN UND T. BEIN. Zeolite-Confined Mn Complexes of Cyclic Amines: New Selective Catalysts for Hydrocarbon Oxidation. In *11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary. Studies in Surface Science and Catalysis.*, J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia und A. T. Bell, Hgg., Band 101, 1303–1312. Elsevier Science B.V. (1996).
- [92] P. P. KNOPS-GERRITS, D. E. DE VOS UND P. A. JACOBS. Oxidation Catalysis with Semi-Inorganic Zeolite-Based Mn Catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **117**, 57–70 (1997).
- [93] L. GAILLON, N. SAJOT, F. BEDIQUI, J. DEVYNCK UND K. J. BALKUS JR. Electrochemistry of Zeolite-Encapsulated Complexes. Part 3. Characterization of Iron and Manganese Salen Entrapped in Y Faujasite Type Zeolite. *J. Electroanal. Chem.* **345**, 157–167 (1993).
- [94] F. BEDIQUI, J. DEVYNCK UND K. J. BALKUS JR. Zeolite Encapsulated Metal-Schiff Base Complexes: Synthesis and electrochemical Characterization. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994.*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. F. Hölderich, Hgg., Band 84, 917–924. Elsevier Science B.V. (1994).
-

- [95] K. J. MILLER, J. H. BAAG UND M. M. ABU-OMAR. Synthesis, Characterization and Reactivity of Palladium(II) Salen and Oxazolin Complexes. *Inorg. Chem.* **38**, 4510–4514 (1999).
- [96] V. YU. ZAKHAROV UND B. V. ROMANOVSKY. Metal Complexes in Zeolites 3. Cyclohexane Dehydrogenation on Nickel Phthalocyanine. *Vest. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* **18**, 143–145 (1977).
- [97] B. V. ROMANOVSKY UND A. G. GABRIELOV. Zeolite-included Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Catalysis on Ox-Red Reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **74**, 293–303 (1992).
- [98] R. PARTON, D. DE VOS UND P. A. JACOBS. Enzyme Mimicking with Zeolites. In *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache und F. R. Ribeiro, Hgg., Band 352 of *NATO ASI Series C*, 555–578. Kluwer Academic Publisher (1992).
- [99] M. NAKAMURA, T. TATSUMI UND H. TOMINAGA. Synthesis and Catalytic Capability of Zeolite-Encapsulated iron and Manganese Tetramethylporphorine Complexes. *Bull. Chem. Soc. Japan* **63**, 3334–3336 (1990).
- [100] CH.-J. LIU, W.-Y. YU, S.-G. LI UND C.-M. CHE. Ruthenium meso-Tetrakis(2,6-dichlorophenyl)Porphyrin Complex Immobilized in Mesoporous MCM-41 as a Heterogeneous Catalyst for Selective Alkene Epoxidations. *J. Org. Chem.* **63**, 7364–7369 (1998).
- [101] F. THIBAUT-STARZYK, R. F. PARTON UND P. A. JACOBS. Oxidation of Cyclohexanone and Cyclohexane to Adipic Acid by Iron-Phthalocyanine on Zeolite Y. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994.*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. F. Hölderich, Hgg., Band 84, 1419–1424. Elsevier Science B.V. (1994).
- [102] E. ARMENGOL, A. CORMA, V. FORNÉS, H. GARCÍA UND J. PRIMO. Cu^{2+} -Phthalocyanine and Co^{2+} -Perfluorophthalocyanine Incorporated inside Y Faujasite and Mesoporous MCM-41 as heterogeneous Catalysts for the Oxidation of Cyclohexane. *Appl. Catal. A: General* **181**, 305–312 (1999).
- [103] N. HERRON. The Selective Partial Oxidation of Alkanes Using Zeolite Based Catalysts. Phthalocyanine (Pc) "Ship-in-Bottle" Species. *J. Coord. Chem.* **19**, 25–38 (1988).
- [104] R. RAJA UND P. RATNASAMY. Selective Oxidation with Copper Complexes Incorporated in Molecular Sieves.. In *11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary. Studies in Surface Science and Catalysis.*, J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia und A. T. Bell, Hgg., Band 101, 181–190. Elsevier Science B.V. (1996).
- [105] A. G. GABRIELOV, K. J. BALKUS JR., S. L. BELL, F. BEDIOUI UND J. DEVYNCK. Faujasite-Type Zeolites Modified with Iron Perfluorophthalocyanines: Synthesis and Characterization. *Microporous Materials* **2**, 119–126 (1994).
- [106] K. J. BALKUS JR. UND S. KOWALAK. Methods for the Preparation of Molecular Sieves, Including Zeolites, Using Metal Chelate Complexes, US 5,167,942. (1.12.1992). Board of Regents, University of Texas.
-

- [107] CH. R. JACOB, S. P. VARKEY UND P. RATNASAMY. Zeolite-Encapsulated Copper (X₂-Salen) Complexes. *Appl. Catal. A: General* **168**, 353–364 (1998).
- [108] S. P. VARKEY, CH. RATNASAMY UND P. RATNASAMY. Zeolite-Encapsulated Manganese(III)Salen Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **135**, 295–306 (1998).
- [109] J. MARCH. *Advanced Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1985).
- [110] R. S. CAHN, C. INGOLD UND V. PRELOG. Specification of Molecular Chirality. *Angew. Chem., Int. Engl. Edition* **5(4)**, 385–415 (1966).
- [111] C. BOLM UND F. BIENEWALD. Asymmetrische Sulfid-Oxidation mit Vanadium-Katalysatoren und H₂O₂. *Angew. Chem.* **107**, 2883–2885 (1995).
- [112] S. J. BROIS. Aziridines. XI. Nitrogen Inversion in N-Haloaziridines. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 506–508 (1968).
- [113] O. REISER. Binaphthyle. Universelle Liganden für die Katalyse. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **44**, 380–388 (1996).
- [114] A. TOGNI. Ferrocenyl Ligands for Asymmetric Catalysis: The Modular approach par Excellence. In *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting* (, San Francisco, CA, 26.–30. März 2000, 2000).
- [115] D. ENDERS UND R. W. HOFFMANN. Asymmetrische Synthese. *Chemie in unserer Zeit* **19(6)**, 177–189 (1985).
- [116] R. A. JOHNSON UND K. B. SHARPLESS. 4.1 Catalytic Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Hg. VCH (1993).
- [117] T. KATSUKI UND K. B. SHARPLESS. The First Practical Method for Asymmetric Epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5974–5976 (1980).
- [118] W. ZHANG, J. L. LOEBACH, S. R. WILSON UND E. N. JACOBSEN. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalised Olefins Catalyzed by Salen Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2801–2803 (1990).
- [119] E. N. JACOBSEN, W. ZHANG, A. R. MUCI, J. R. ECKER UND L. DENG. Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst Derived from 1,2-Diaminocyclohexane. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7063–7064 (1991).
- [120] W. ZHANG UND E. N. JACOBSEN. Asymmetric Olefin Epoxidation with Sodium Hypochlorite Catalyzed by Easily Prepared Chiral Mn(III) Salen Complexes. *J. Org. Chem.* **56**, 2296–2298 (1991).
- [121] J. F. LARROW, E. N. JACOBSEN, Y. GAO, Y. HONG, X. NIE UND CH. M. ZEPP. A Practical Method for the Large-Scale Preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexandiaminato(2-)]manganese(III) Chloride, a Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst. *J. Org. Chem.* **59**, 1939–1942 (1994).
- [122] B. D. BRANDES UND E. N. JACOBSEN. Highly Enantioselective, Catalytic Epoxidation of Trisubstituted Olefins. *J. Org. Chem.* **59**, 4378–4380 (1994).
-

- [123] M. PALUKI, G. J. MCCORMICK UND E. N. JACOBSEN. Low Temperature Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalised Olefins Catalyzed by (Salen)Mn(III) Complexes. *Tetrahedron Lett.* **36**, 5457–5460 (1995).
- [124] E. N. JACOBSEN. 4.2 Asymmetric Catalytic Epoxidation of Unfunctionalised Olefins. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Hg. VCH (1993).
- [125] H.-U. BLASER, F. SPINDLER UND M. STUDER. Enantioselective Catalysis in Fine Chemicals Production. In *Appl. Catal. A 221, Special Issue: Industrial Catalytic Processes*, W. F. Hölderich, Hg. Elsevier (2001).
- [126] C. H. SENANAYAKE, G. B. SMITH, K. M. RYAN, L. E. FREDENBURGH, J. LIU, F. E. ROBERTS, D. L. HUGHES, R. D. LARSEN, T. R. VERHOEVEN UND P. J. REIDER. The Role of 4-(3-Phenylpropyl)pyridine *N*-Oxide (P₃NO) in the Manganese-Salen-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Indene. *Tetrahedron Lett.* **37**, 3271–3274 (1996).
- [127] N. KOMIYA, T. NAOTA, Y. ODA UND S. I. MURAHASHI. Aerobic Oxidation of Alkanes and Alkenes in the Presence of Aldehydes by Copper Salts and Copper-Crown Ether. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **117**, 21–37 (1997).
- [128] T. YAMADA, T. NAGATA UND T. MUKAIYAMA. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalised Olefins with Molecular Oxygen and Aldehydes Catalyzed by Optically Active Manganese(III) Complexes. *Chem. Lett.* **11**, 2231–2234 (1992).
- [129] T. MUKAIYAMA UND T. YAMADA. Recent Advances in Aerobic Oxidation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 17–35 (1995).
- [130] T. YAMADA, K. IMAGAWA, T. NAGATA UND T. MUKAIYAMA. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalised Olefins with Molecular Oxygen and Aldehyde Catalyzed by Optically Active Manganese(III) Complexes. *Chem. Lett.* , 2231–2234 (1992).
- [131] S. H. R. ABDI, R. I. KURESHY, N. H. KHAN, M. M. BHADBHADE UND E. SURESH. Enantioselective Epoxidation Reactions of Non-Functionalised Prochiral Alkenes Using Optically Resolved [Brucine](*R*)-[Ru-(PDTA-H)Cl] and [Brucine](*S*)-[Ru(PDTA-H)Cl] Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **150**, 185–194 (1999).
- [132] P. PIETIKÄINEN. Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalised Alkenes with Ammonium and Phosphonium Monopersulfates Catalyzed by Chiral Mn(III)-Salen Complexes. *Tetrahedron* **56**, 417–424 (2000).
- [133] P. PIETIKÄINEN. Convenient Asymmetric (Salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation of Unfunctionalised Alkenes with Hydrogen Peroxide Using Carboxylate Salt Cocatalysts. *Tetrahedron* **54**, 4319–4326 (1998).
- [134] T. KATSUKI. Catalytic Asymmetric Oxidations Using Optically Active (Salen)Manganese(III) Complexes as Catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **140**, 189–214 (1995).
- [135] Y. N. ITO UND T. KATSUKI. What is the Origin of Highly Asymmetric Induction by a Chiral (Salen)manganese(III) Complex? Design of a Conformationally Fixed Complex and Its Application to Asymmetric Epoxidation of 2,2-Dimethylchromenes. *Tetrahedron Lett.* **39**, 4325–4328 (1998).
-

- [136] T. HAMADA, T. FUKUDA, H. IMANISHI UND T. KATSUKI. Mechanism of One Oxygen Atom Transfer from Oxo (Salen)manganese(V) Complex to Olefins. *Tetrahedron* **52**, 515–530 (1996).
- [137] K. N. HOUK, N. C. DEMELLO, K. CONDROSKI, J. FENNEN UND T. KASUGA. Origins of Stereoselectivity in Jacobsen Epoxidations. <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/echet96/papers/108/index.htm> (1996).
- [138] P. A. MACNEIL, N. K. ROBERTS UND B. BOSNICH. Asymmetric Synthesis. Asymmetric Catalytic Hydrogenation Using Chiral Chelating Six-Membered Ring Diphosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2273–2280 (1981).
- [139] A. CORMA, A. FUERTE, M. IGLESIAS UND F. SÁNCHEZ. Preparation of New Chiral Dioxomolybdenum Complexes Heterogenized on Modified USY-Zeolites. Efficient Catalysts for Selective Epoxidation of Allylic Alcohols. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **107**, 225–234 (1996).
- [140] M. J. FARRALL, M. ALEXIS UND M. TRECARTEN. Polymer-Bound Chiral Tartrate Esters for the Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols. I. *Nouv. J. Chim.* **7**, 449–451 (1983).
- [141] J. K. KARJALAINEN, O. E. O. HORMI UND D. C. SHERRINGTON. Highly Efficient Heterogeneous Polymer-Supported Sharpless Alkene Epoxidation Catalysts. *Tetrahedron: Asymmetry* **9**, 1563–1575 (1989).
- [142] S. JULIÁ, J. MASANA UND J. C. VEGA. unbekannt. *Angew. Chem., Int. Engl. Edition* **19**, 929–??? (1980).
- [143] S. COLONNA, H. MOLINARI, S. BANTI, S. JULIÁ, J. MASANA UND A. ALVAREZ. Synthetic Enzymes – 4. Highly Enantioselective Epoxidation by Means of Polyamino Acids in a Triphase System: Influence of Structural Variations Within the Catalysts. *Tetrahedron* **39**, 1635–1641 (1983).
- [144] S. ITSUNO, M. SAKAKURO UND K. ITO. Polymer-Supported Poly(Amino Acids) as New Asymmetric Epoxidation Catalyst of α,β -Unsaturated Ketones. *J. Org. Chem.* **55**, 6047–6049 (1990).
- [145] P. SALVADORI, F. MINUTOLO, D. PINI UND A. PETRI. Heterogeneous Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Polymer-Bound (Salen)-Manganese Complexes. *Tetrahedron: Asymmetry* **7**, 2293–2302 (1996).
- [146] B. B. DE, B. B. LOHRAY, S. SIVARAM UND P. K. DHAL. Polymeric Catalysts for Chemo- and Enantioselective Epoxidation of Olefins: New Crosslinked Chiral Transition Metal Complexing Polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35**, 1809–1818 (1997).
- [147] L. CANALI, E. COWAN, H. DELEUZE, C. GIBSON UND D. C. SHERRINGTON. Remarkable Matrix Effect in Polymer-Supported Jacobsen's Alkene Epoxidation Catalysts. *Chem. Commun.*, 2561–2562 (1998).
- [148] L. FRUNZA, H. KOSSICK, H. LANDMESSER, E. HÖFT UND R. FRICKE. Host/Guest Interactions in Nanoporous Materials. I. The Embedding of Chiral Salen Manganese(III) Complex into Mesoporous Silicates. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **123**, 179–187 (1997).
-

- [149] G.-J. KIM UND S.-H. KIM. Immobilization of New Mn(Salen) Complex Over MCM-41 and its Activity in Asymmetric Epoxidation of Styrene. *Catal. Lett.* **57**, 139–143 (1999).
- [150] G.-J. KIM UND J.-H. SHIN. The Catalytic Activity of New Chiral Salen Complexes Immobilized on MCM-41 by Multi-Step Grafting in the Asymmetric Epoxidation. *Tetrahedron Lett.* **40**, 6827–6830 (1999).
- [151] P. PIAGGIO, P. McMORN, C. LANGHAM, D. BETHELL, P. C. BULMAN-PAGE, F. E. HANCOCK UND G. J. HUTCHINGS. Asymmetric Epoxidation of Stilbene by Manganese(III) Chiral Salen Complex Immobilized in Al-MCM-41. *New J. Chem.* , 1167–1169 (1998).
- [152] P. PIAGGIO, C. LANGHAM, P. McMORN, D. BETHELL, P. C. BULMAN-PAGE, F. E. HANCOCK, C. SLY UND G. J. HUTCHINGS. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Stilbene Using a Chiral Salen Complex Immobilized in Mn-exchanged Al-MCM-41. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1**, 143–148 (2000).
- [153] G. POZZI, M. CAVAZZINI, F. CINATO, F. MONTANARI UND S. QUICI. Enantioselective Catalysis in Fluorinated Media. Synthesis and Properties of Chiral Perfluoroalkylated (Salen)Manganese Complexes. *European J. Org. Chem.* , 1947–1955 (1999).
- [154] M. CAVAZZINI, A. MANFREDI, F. MONTANARI, S. QUICI UND G. POZZI. Asymmetric epoxidation of Alkenes in Fluorinated Media, catalyzed by Second Generation Fluorous Chiral (Salen)Manganese Complexes. *European J. Org. Chem.* **24**, 4639–4649 (2001).
- [155] C. E. SONG UND E. J. ROH. Practical Method to Recycle a Chiral (Salen)Mn Epoxidation Catalyst by Using an Ionic Liquid. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 837–838 (2000).
- [156] R. F. PARTON, I. F. J. VANKELECOM, D. TAS, K. B. M. JANSSEN, P. P. KNOPSGERRITS UND P. A. JACOBS. Membrane Occluded Catalysts: A Higher Order Mimic with Improved Performance. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **113**, 283–292 (1996).
- [157] K. B. M. JANSSEN, I. LAQUIERE, W. DEHAEN, R. F. PARTON, I. F. J. VANKELECOM UND P. A. JACOBS. A Dimeric Form of Jacobsen’s Catalyst for Improved Retention in a Polydimethylsiloxane Membrane. *Tetrahedron: Asymmetry* **8**, 3481–3487 (1997).
- [158] S. B. OGUNWUMI UND TH. BEIN. Intrazeolite Assembly of a Chiral Manganese Salen Epoxidation Catalyst. *Chem. Commun.* , 901–902 (1997).
- [159] M. J. SABATER, A. CORMA, A. DOMENECH, V. FORNÉS UND H. GARCÍA. Chiral Salen Manganese Complex Encapsulated Within Zeolite Y: A Heterogeneous Enantioselective Catalyst for the Epoxidation of Alkenes. *Chem. Commun.* , 1285–1286 (1997).
- [160] P. DEMONTIS UND G. B. SUFFRITTI. Structure and Dynamics of Zeolites Investigated by Molecular Dynamics. *Chem. Rev.* **97**, 2845–2878 (1997).
- [161] L. RIEKERT. Katalyse und Diffusion in Zeolithkristallen – ein Rückblick. *Z. Physik. Chem.* **189**, 169–178 (1995).
- [162] L. DE BROGLIE. *Mater and Light*. Dover Publications, (1939).
- [163] A. S. Dawydow, Hg. *Quantenmechanik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, (1987).
-

- [164] J. C. SLATER. Atomic Shielding Constants. *Physical Review* **36**, 57–64 (1930).
- [165] A. R. Leach, Hg. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Pearson Education Ltd., Harlow, (1999).
- [166] R. A. VAN SANTEN UND M. NEUROCK. Concepts in Theoretical Heterogeneous Catalytic Reactivity. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **37**, 557–698 (1995).
- [167] L. J. BROADBELT UND R. Q. SNURR. Applications of Molecular Modeling in Heterogeneous Catalysis Research. *Appl. Catal. A: General* **200**, 23–46 (2000).
- [168] D. J. DOOLING UND L. J. BROADBELT. unbekannt. In *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis, Vol 109*, G. F. Froment und K. C. Waugh, Hgg. Elsevier (1997).
- [169] J. SAUER, U. EICHLER, U. MEIER, A. SCHAFER, M. VON ARNIM UND R. AHLRICHS. Absolute Acidities and Site Specific Properties of Zeolite Catalysts Modelled by Advanced Computational Chemistry Technology. *Chem. Phys. Lett.* **308**, 147–154 (1999).
- [170] M. BRÄNDLE, J. SAUER, R. DOVESI UND N. M. HARRISON. Comparison of a Combined Quantum Mechanics/Interatomic Potential Function Approach With its Periodic Quantum-Mechanical Limit: Proton Siting and Ammonia Adsorption in Zeolite Chabazite. *J. Chem. Phys.* **109**, 10379–10389 (1998).
- [171] J. J. MORTENSEN, L. B. HANSEN, B. HAMMER UND J. K. NØRSKOV. Nitrogen Adsorption and Dissociation on Fe(111). *J. Catal.* **182**, 479–488 (1999).
- [172] V. PALLASSANA, M. NEUROCK, L. B. HANSEN, B. HAMMER UND J. K. NØRSKOV. Theoretical Analysis of Hydrogen Chemisorption on Pd(111), Re(0001) and PdML/Re(0001), ReML/Pd(111) Pseudomorphic Overlayers. *Phys. Rev. B* **60**, 6146–6154 (1999).
- [173] S. FELDGUS UND C. R. LANDIS. Large-Scale Computational Modeling of [Rh(DuPHOS)]⁺-Catalyzed Hydrogenation of Prochiral Enamides: Reaction Pathways and the Origin of Enantioselectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12714–12727 (2000).
- [174] Ch. Gerthsen, H. O. Kneser und H. Vogel, Hgg. *Physik*. Springer, Berlin, (1982).
- [175] P. W. Atkins, Hg. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, (1983).
- [176] A. G. BEZUS, A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN UND P. Q. DU. Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites Using the Atom-Atom Approximation. Part 1. Adsorption of Methane by Zeolite Sodium-X. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **74**, 367–379 (1978).
- [177] A. V. KISELEV. Vapor Adsorption on Zeolites Considered as Crystalline Specific Adsorbents. *Advan. Chem. Ser. (Molecular Sieve Zeolites-II)* **102**, 37–68 (1971).
- [178] R. I. DERRAH UND D. M. RUTHVEN. Sorption of the Inert Gases (Argon, Krypton, and Xenon) in Type A Zeolites. *Can. J. Chem.* **53**, 996–1006 (1975).
- [179] G. B. WOODS UND J. S. ROWLINSON. Computer Simulations of Fluids in Zeolites X and Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **85**, 765–781 (1989).
- [180] R. F. CRACKNELL UND K. E. GUBBINS. Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion in VPI 5 and Other Aluminophosphates. *Langmuir* **9**, 824–830 (1989).
-

-
- [181] D. M. RAZMUS UND C. K. HALL. Prediction of Gas Adsorption in 5A Zeolites Using Monte Carlo Simulations. *Am.Inst. Chem. Eng. J.* **37(5)**, 769–779 (1991).
- [182] A. G. BEZUS, M. KOČIRÍK, A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN UND E. A. VASILYEVA. Potential Energy of Adsorption in Na-X Zeolite and Adsorption Thermodynamic Characteristics of Molecules with Quadrupole Moments. *Zeolites* **6**, 101–106 (1986).
- [183] R. KRISHNA. Multicomponent Surface Diffusion of Adsorbed Specis: A Description Based on the Generalized Maxwell-Stefan Equations. *Chemical Engineering Science* **45**, 1779–1791 (1990).
- [184] R. KRISHNA. Problems and Pitfalls in the Use of the Fick Formulation for Intraparticle Diffusion. *Chemical Engineering Science* **48**, 845–861 (1993).
- [185] R. KRISHNA, T. J. H. VLUGT UND B. SMIT. Influence of Isotherme Inflection on Diffusion in Silicalite. *Chemical Engineering Science* **54**, 1751–1757 (1999).
- [186] R. Q. SNURR, A. T. BELL UND D. N. THEODOROU. Prediction of Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in Silicalite from Grand Canonical Monte Carlo Simulations with Biased Insertions. *J. Phys. Chem.* **97**, 13742–13752 (1993).
- [187] J. LI UND O. TALU. Structural Effect on Molecular Simulations of Tight-pore Systems. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89(11)**, 1683–1687 (1993).
- [188] E. KLEMM, J. WANG UND G. EMIG. A comparative study of the sorption of benzene and phenol in silicalite, HALZSM-5 and NaALZSM-5 by computer simulation. *Microporous and Mesoporous Materials* **26**, 11–21 (1998).
- [189] D. MARTIN UND M. GUINET. A New Automated Molecular Modeling Method to Locate Coke and its Growth Inside Zeolite: Application to the Coke Formed during the Transformation of Toluene on H-MFI. *J. Catal.* **188**, 346–352 (1999).
- [190] J. R. HILL, A. R. MINIHAN, E. WIMMER UND C. J. ADAMS. Framework Dynamics Including Computer Simulations of the Water Adsorption Isotherm of Zeolite Na-MAP. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4255–4264 (2000).
- [191] A. GUPTA, L. A. CLARK UND R. Q. SNURR. Grand Canonical Monte Carlo Simulations of Nonrigid Molecules: Siting and Segregation in Silicalite Zeolite. *Langmuir* **16**, 3910–3919 (2000).
- [192] L. V. C. REES. Exciting New Advances in Diffusion of Sorbates in Zeolites and Microporous Materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994.*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. F. Hölderich, Hgg., Band 84, 1133–1150. Elsevier Science B.V. (1994).
- [193] J. KÄRGER UND D. M. RUTHVEN. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. John Wiley & Sons, INC., New York, (1992).
- [194] L. LEHERTE, G. C. LIE, K. N. SWAMY, E. CLEMENTI, E. G. DEROUANE UND J. M. ANDRÉ. Determination of the Self-Diffusion Coefficient of Water in Ferrierite by Molecular Dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **145(3)**, 237–241 (1988).
-

-
- [195] P. DEMONTIS, E. S. FOIS, G. B. SUFFRITTI UND S. QUARTIERI. Molecular Dynamics Studies on Zeolites. 4. Diffusion of Methane in Silicalite. *J. Phys. Chem.* **94**, 4329–4334 (1990).
- [196] C. PEREGO, S. AMARILLI, R. MILLINI, G. BELLUSSI, G. GIROTTI UND G. TERZONI. Experimental and Computational Study of Beta, ZSM-12, Y, Mordenite and ERB-1 in Cumene Synthesis. *Microporous Materials* **6**, 395–404 (1996).
- [197] R. CH. DEKA UND R. VETRIVEL. Adsorption Sites and Diffusion Mechanism of Alkylbenzenes in Large Pore Zeolite Catalysts as Predicted by Molecular Modeling Techniques. *J. Catal.* **174**, 88–97 (1998).
- [198] D. A. FAUX, W. SMITH UND T. R. FORESTER. Molecular Dynamics Studies of Hydrated and Dehydrated Na⁺-Zeolite-4A. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1762–1768 (1997).
- [199] D. A. FAUX. Molecular Dynamics Studies of Sodium Diffusion in Hydrated Na⁺-Zeolite-4A. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10658–10662 (1998).
- [200] D. A. FAUX. Molecular Dynamics Studies of Hydrated Zeolite 4A. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7803–7808 (1999).
- [201] E. J. MAGINN, A. T. BELL UND D. T. THEODOROU. Transport Diffusivity of Methan in Silicalite from Equilibrium and Nonequilibrium Simulations. *J. Phys. Chem.* **97**, 4173–4181 (1993).
- [202] P. BARTL. Post-synthetische Modifizierung von Zeolithen und deren Wirkung als Oxidationskatalysatoren. Doktorarbeit, RWTH-Aachen, (1996).
- [203] C. SCHUSTER. Stereoselektive Oxidation an Übergangsmetall-Salen-Komplexen immobilisiert in nanoporösen Materialien. Doktorarbeit, RWTH-Aachen, (1999).
- [204] E. M. FLANIGEN, H. KHATAMI UND H. A. SZYMANSKI. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. *Adv. Chem. Series* **101**, 201–229 (1971).
- [205] G. G. KARGE, M. HUNGER UND H. K. BEYER. 4. Characterization of Zeolites – Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp und L. Puppe, Hgg. Springer (1999).
- [206] J. R. SOHN, S. J. DECANIO, J. H. LUNSFORD UND D. J. O'DONNELL. Determination of Framework Aluminum Content in Dealuminated Y-Type Zeolites: A Comparison Based on Unit Cell Size and Wavenumber of I.R. Bands. *Zeolites* **6**, 225–227 (1986).
- [207] H. K. BEYER UND I. M. BELENYKAJA. A New Method for the Dealumination of Faujasite-Type Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5**, 203–210 (1980).
- [208] U. LOHSE UND M. MILDEBRATH. Dealuminated Y-Type Molecular Sieves. Porosity of Dealuminated Molecular Sieves. *Z. anorg. allg. Chem.* **476**, 126–135 (1981).
- [209] W. LUTZ, E. LÖFFLER UND B. ZIBROWIUS. Hydrothermal and Alkaline Stability of High-Silica Y Zeolites Generated by Combining Substitution and Steaming. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **97**, 327–334 (1995).
-

-
- [210] W. LUTZ. Stabilizing Effect of non-Framework Aluminium on the Structure of Dealuminated Y Zeolites Under Hydrothermal Conditions. *Cryst. Res. Technol.* **25**, 921–926 (1990).
- [211] C. DYBOWSKI. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *Anal. Chem.* **70**, 1R–5R (1998).
- [212] J. KLINOWSKI, C. A. FYFE UND G. C. GOBBI. High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Dealuminated Zeolite Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81**, 3003–3019 (1985).
- [213] G. Engelhardt und D. Michel, Hgg. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicalites and Zeolites*. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1987).
- [214] J. KLINOWSKI. NMR Study of Porous Material. In *Solid-State NMR Spectroscopy*, M. J. Duer, Hg. Blackwell Science Ltd. (2002).
- [215] G. ENGELHARDT. 9. Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites. In *Introduction to Zeolite Science and Practice. 2nd Edition*, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs und J. C. Jansen, Hgg. Elsevier (2001).
- [216] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL UND K. SING. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, (1999).
- [217] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUÉROL UND T. SIEMIENIEWSKA. Reporting Physisorption Data of Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **4**, 603–619 (1985).
- [218] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING UND E. TELLER. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
- [219] J. C. P. BROEKHOFF UND J. H. DE BOER. Studies on Pore Systems in Catalysis. IX. Calculation of Pore Distributions from the Adsorption Branch of Nitrogen Sorption Isotherms in the Case of Open Cylindrical Pores. B. Applications. *J. Catal.* **9**, 15–27 (1967).
- [220] E. P. BARRETT, L. G. JOYNER UND P. P. HALENDA. The Determination of Pore Volume in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
- [221] 13. *Deutsche Zeolith-Tagung, Erlangen.*, (07.03.–09.03.2001).
- [222] G. J. RAY, A. G. NERHEIM UND J. H. DONOHUE. Characterization of Defects in Dealuminated Faujasite. *Zeolites* **8**, 458–463 (1988).
- [223] N. BANSAL, D. R. CORBIN UND C. DYBOWSKI. ^{129}Xe , ^{29}Si and ^{27}Al NMR Studies of Dealuminated Y Zeolith. *Appl. Magn. Reson.* **8**, 337–347 (1995).
- [224] J. FRAISSARD UND T. ITO. Xenon-129-NMR Study of Adsorbed Xenon: A New Method for Studying Zeolites and Metal Zeolites. *Zeolites* **8**, 350–361 (1988).
- [225] S. OEPEN. NMR-spektroskopische Experimente an Kieselgeloberflächen. Doktorarbeit, Universität Siegen, (1996).
-

- [226] V. V. TERSIKH, I. L. MUDRAKOVSKII UND V. M. MASTIKHIN. ^{129}Xe Nuclear Magnetic Resonance studies on the Porous Structure of Silica Gels. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 4239–4243 (1993).
- [227] J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. McCULLEN, J. B. HIGGINS UND J. L. SCHLENKER. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
- [228] A. CORMA. Preparation and Catalytic Properties of new Mesoporous Materials. *Topics in Catalysis* **4**, 249–260 (1997).
- [229] R. SCHMIDT, E. W. HANSEN, M. STÖCKER, D. AKPORIAYE UND O. H. ELLESTAD. Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by means of ^1H NMR Spectroscopy, N_2 adsorption and HREM. A Preliminary Study. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4049–4056 (1995).
- [230] H. A. RESING. Apparent Phase-Transition Effect in the NMR Spin-Spin Relaxation Time Caused by a Distribution of Correlation Times. *J. Chem. Phys.* **43**(2), 669–678 (1965).
- [231] K. OVERLOOP UND L. VAN GERVEN. Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR. *Journal of Magnetic Resonance A* **101**, 179–187 (1993).
- [232] E. W. HANSEN, R. SCHMIDT, M. STÖCKER UND D. AKPORIAYE. Water-Saturated Mesoporous MCM-41 Systems by ^1H NMR Spin-Lattice Relaxation Times. *J. Phys. Chem.* **99**, 4148–4154 (1995).
- [233] F. G. RIDDELL, R. A. SPARK UND G. V. GUNTHER. Measurement of Temperature in ^{13}C CP/MAS NMR. *Magn. Res. Chem.* **34**, 824–828 (1996).
- [234] E. W. HANSEN, R. SCHMIDT UND M. STÖCKER. Pore Structure Characterization of Porous Silica by ^1H NMR Using Water, Benzene, and Cyclohexane as Probe Molecules. *J. Phys. Chem.* **100**, 11396–11401 (1996).
- [235] D. W. AKSNES, K. FØRLAND UND K. KIMTYS. Pore Size Distribution in Mesoporous Materials as Studied by ^1H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3203–3207 (2001).
- [236] H. E. ANDERSEN UND E. JOHNSON. Structure, Morphology and Melting Hystereses of Ion-Implanted Nanocrystals. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **106**, 480–491 (1995).
- [237] W. KAHLEN. Synthese von Metall-Salen Flaschenschiffkatalysatoren und deren Einsatz für Hydrierungen. Doktorarbeit, RWTH-Aachen, (1998).
- [238] H. FÖRSTER, I. KIRICSI, G. TASI UND I. HANNUS. Interaction of Aromatic Compounds with Zeolite HZSM-5 Studied by UV/VIS Spectroscopy. *J. Molec. Struct.* **296**, 61–67 (1993).
- [239] MERCK & CO. INC. *www.crixivan.com*.
- [240] A. KIENER. *mündliche Mitteilung*. Lonza Ltd., Visp, Schweiz, (1999).
- [241] G. SASTRE, C. R. A. CATLOW UND A. CORMA. Diffusion of Benzene and Propylene in MCM-22 Zeolite. A Molecular Dynamic Study. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5187–5196 (1999).
-

-
- [242] MSI Inc. *Forcefield-Based Simulations*, April (1997).
- [243] C. KIRKPATRICK, JR. C. D. GELATT UND M. P. VECCHI. Optimization by Simulated Annealing. *Science* **220**, 671–680 (1983).
- [244] C. T. DALTON, K. M. RYAN, V. M. WALL, C. BOUSQUET UND D. G. GILHEANY. Recent Progress Towards the Understanding of Metal-Salen Catalysed Asymmetric Alkene Epoxidation. *Topics in Catalysis* **5**, 75–91 (1998).
- [245] H. G. ZACHMANN. *Mathematik für Chemiker*. VCH, Weinheim, (1990).
- [246] A. SEBALD. NMR Basic Principles and Progress. In *NMR 31*, P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld und J. Seelig, Hgg. Springer, Berlin (1994).
-

Lebenslauf

Persönliche Daten

Eugen Möllmann
Geburtsdatum/-ort 04.08.1971 in Sindi/Estland
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand verheiratet
Adresse Schnurgasse 7
61169 Friedberg
eugen.moellmann@gmx.de

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschule Gießen/West
1980 - 1990 Herderschule Gießen, Abschluß: Abitur

Wehrdienst

1990 - 1991 Flugabfertiger, Westerland/Sylt und MFG 5 Kiel-Holtenau

Studienverlauf und Promotion

10/1991 - 03/1994 Grundstudium Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
03/1994 - 03/1998 Hauptstudium Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
10/1994 - 10/1995 Zweitstudium Physik

03/1997 - 02/1998 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie
unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred Winnewisser
Thema: FT-IR-Emissionspektroskopie des
Blausäureisotopomers D¹³CN.

04/1998 - 07/1998 wissenschaftlicher Angestellter
am Institut für Physikalische Chemie, JLU Gießen

08/1998 - 11/2001 Promotion am Lehrstuhl für Technische Chemie
und Heterogene Katalyse der RWTH-Aachen
unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfgang F. Hölderich

08/1998 - 09/1998 wissenschaftliche Hilfskraft
am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse,
RWTH-Aachen

10/1998 - 11/2001 wissenschaftlicher Angestellter
am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse

18.12.2002 mündliche Doktorprüfung