

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

**Modifizierung von Hectorit-Schichtsilicaten mit
Ruthenium-, Nickel- und Kupfer- Komplexen
durch Intercalations- und Funktionalisierungsreaktionen**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Annette Meister

Chimiste diplômée de la

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

pour l'obtention du grade

de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie

de l'Université de

Neuchâtel

Mai 1994

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Modifizierung von Hectorit-Schichtsilicaten
mit Ruthenium-, Nickel- und Kupfer-Komplexen
durch Intercalations- und Funktionalisierungs-
reaktionen.....

de Madame Annette Meister.....

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

Le Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs G. Süss-Fink, B. Kübler,
W. Caseri (Zurich) et K.-H. Bergk (Halle-
Wittenberg).....

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 26 août 1994.....

Le doyen



H.-H. Nägeli

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Süss-Fink in der Zeit von Oktober 1990 bis März 1994 im Laboratoire de chimie des organométalliques et de catalyse homogène de l'Université de Neuchâtel durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Süss-Fink

danke ich herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit und seine freundliche persönliche Betreuung.

Den Herren Prof. Dr. K.-H. Bergk, Prof. Dr. B. Kübler und Dr. W. Caseri danke ich für die freundliche Übernahme der Korreferate und ihr stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Dr. M. Porsch bin ich für die anregenden Diskussionen dankbar.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Rumley und Herrn Dr. T. Adatte für die Anfertigung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Frau R. Wagner und Herrn Dr. P. Grabner von der Universität Halle-Wittenberg danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung der Thermo-Derivatogramme und bei der Messung spezifischer Oberflächen.

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bin ich Herrn Dr. R. Wessicken von der ETH Zürich zu Dank verpflichtet.

Ein Dank gebührt auch Frau N. Takano, Frau S. Meyer, Herrn P.-Y. Musard, Frau M. Fernandez, Herrn A. Neffati und Herrn F. Stauffer für ihre experimentelle Mitarbeit.

Dem Département de l'instruction publique de la République et Canton de Neuchâtel danke ich für meine Anstellung als Assistentin. Desweiteren bin ich dem Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Mitfinanzierung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Unseren Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
bpy	Bipyridyl
bppep	2,6-Bis[1-phenyl-1-(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin
cod	Cyclooctadien
dien	Diethylentriamin
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
en	Ethylendiamin
m	medium
n	normal
nbd	Norbonadien
n_c	Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette
phen	1,10-Phenanthrolin
P-P ⁺	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$
R	Alkylgruppe
s	strong
sh	shoulder
Tab.	Tabelle
tert	tertiär
tetren	Tetraethylenpentamin
vs	very strong
vw	very weak
w	weak

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
Allgemeiner Teil	3
1. Hectorit - Ein Tonmineral der Smectit-Gruppe	3
1.1 Natürliche Bildung und Synthese von Hectorit	3
1.2 Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Hectorit	4
2. Modifizierungsreaktionen an Smectiten und katalytische Anwendung der Produkte	7
2.1 Kationenaustauschreaktionen	8
2.2 Intercalation von Komplexen und Clustern der Übergangsmetalle	10
2.3 Modifizierung mit Polyoxykationen	13
2.4 Funktionalisierungsreaktionen zur Fixierung von Übergangsmetall-spezies	14
<hr/>	
3. Charakterisierung von Na⁺(aq)- und Ca²⁺(aq)-haltigen Hectoriten	19
3.1 Elementaranalytische Befunde	20
3.2 Bestimmung von Schichtladung, Ladungsverteilung und Kationenaustauschkapazität	21
3.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchung	26
3.4 Quellung in Ethylenglycol und Glycerin	28
3.5 Thermo-Derivatographie und statisches Tempern	28
3.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	30

3.7	Infrarotspektroskopische Untersuchung	31
3.8	Säurebeständigkeit	31
4.	Modifizierung von Na ⁺ (aq)- und Ca ²⁺ (aq)-haltigen Hectoriten	32
4.1	Intercalationsreaktionen an Na ⁺ (aq)-haltigem Hectorit	32
4.1.1	Einlagerung der Aren-Ruthenium-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OOCCH}_3)(\mu_2\text{-OH})]^+$	32
4.1.2	Intercalation der sterisch anspruchsvollen, planar-quadratischen Kupfer- und Nickelkomplexe $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]\text{Cl}$	35
4.2	Funktionalisierungsreaktionen an Na ⁺ (aq)- und Ca ²⁺ (aq)-haltigen Hectoriten	42
4.2.1	Modifizierung von Na ⁺ (aq)- und Ca ²⁺ (aq)-haltigen Hectoriten mit Diphenylphosphinofunktionen	42
4.2.1.1	Modifizierung mit Diphenylchlorphosphin	43
4.2.1.2	Modifizierung mit Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan	44
4.2.2	Fixierung von Nickelchlorid an phosphinmodifizierten Hectoriten	44
4.2.3	Charakterisierung der phosphin- und nickelhaltigen Hectorite	46
4.2.4	Synthese und Charakterisierung von mit Bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilan)nickel(II)chlorid modifiziertem Na ⁺ (aq)-haltigen Hectorit	48
5.	Katalytische Anwendungen von modifizierten Hectoriten	49
5.1	Formselektive katalytische Hydrierung von Aromaten mit rutheniumhaltigen Hectoriten	49
5.2	Katalytische Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff mit nickelhaltigen Hectoriten	56

Experimenteller Teil

1.	Allgemeines	58
1.1	Arbeitstechnik	58
1.2	Ausgangsmaterialien	58
2.	Physikalisch-chemische Messungen	60
2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	60
2.2	Infrarotspektroskopie	60
2.3	Ultraviolettpektroskopie	60
2.4	Kernresonanzpektroskopie	60
2.5	Gaschromatographie	61
2.6	Elementaranalysen	61
2.7	Stickstoff-Tiefemperaturadsorption	62
2.8	Thermo-Derivatographie	62
3.	Arbeitsvorschriften zur Charakterisierung von Na⁺(aq)- und Ca²⁺(aq)-haltigen Hectoriten	63
3.1	Bestimmung von Schichtladung, Ladungsverteilung und Kationenaustauschkapazität	63
3.2	Quellung in Ethylenglycol und Glycerin	63
3.3	Statisches Tempern	63
3.4	Säurebeständigkeit	63
4.	Synthesvorschriften	64
4.1	Synthese von Hectorit	64

4.2	Synthese von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten	64
4.3	Synthese von mit Aren-Ruthenium-Komplexen modifizierten Hectoriten	65
4.4	Synthese von mit Kupfer- und Nickelkomplexen modifizierten Hectoriten	65
4.5	Umsetzung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten mit Diphenylphosphinofunktionen	66
4.5.1	Umsetzung mit Diphenylchlorphosphin	66
4.5.2	Umsetzung mit Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan	66
4.6	Fixierung von Nickelchlorid an phosphinmodifizierten Hectoriten	66
4.7	Synthese von mit Bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilan)nickel(II)-chlorid modifiziertem $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit	67
5.	Arbeitsvorschriften zu Katalysen	67
5.1	Formselektive katalytische Hydrierung von Aromaten	67
5.2	Katalytische Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff	67
	Zusammenfassung	69
	Summary	77
	Résumé	85
	Literaturverzeichnis	93
	Anhang	
	1. Röntgen-Pulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte	
	2. Thermogramme ausgewählter Produkte	
	3. Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme von Ru(0)-haltigem Hectorit	

Einleitung

Modifizierte Tonminerale mit stabilen zweidimensionalen Porensystemen spielen seit der Entdeckung ihres formselektiven Einflusses auf Sorptions- und Katalyseprozesse eine wichtige Rolle in der chemischen Industrie¹. Ausgestattet mit einer großen inneren Oberfläche, großem Porenvolumen und katalytisch aktiven Zentren, reihen sie sich in die Gruppe poröser Adsorbentien ein, zu der auch Aktivkohlen², Kieselgele³, poröse Gläser⁴ und zeolithische Molekularsiebe⁵ gehören.

Eine entscheidende Voraussetzung zur Umwandlung der zweidimensionalen Tonmineralschichten in dreidimensionale Strukturen ist die Fähigkeit der Tonminerale zum Ionenaustausch und zur Intercalation⁶. Dadurch wird es möglich, Metallkationen⁷, Metallchelate⁸, Übergangsmetallkomplexe⁹, Übergangsmetallcluster¹⁰ und Polyoxokationen¹¹ zwischen den Tonmineralschichten zu fixieren. Mit ihnen können Tonminerale als Katalysatorträger den jeweiligen Erfordernissen der zu katalysierenden Reaktion angepaßt werden. Diese Möglichkeit der maßgeschneiderten Katalysatorsynthese für formselektive Katalyseprozesse zeichnet Tonminerale gegenüber anderen porösen Adsorbentien aus. Als Trägermaterialien fanden zunächst natürlich vorkommende Tonminerale Verwendung. Mit zunehmender Anwendungsbreite kommen heute hauptsächlich synthetische Tonminerale, z.B. Montunorillonit, Beidellit und Hectorit, zum Einsatz¹². Sie genügen höheren Anforderungen nach Verfügbarkeit und Reinheit.

Die Eigenschaften der Tonminerale werden vor allem durch die während der Genesis herrschenden Bedingungen bestimmt. Das erklärt die in der Literatur sehr zahlreichen und uneinheitlichen Angaben über Eigenschaften und Einlagerungsverbindungen von natürlichen und synthetischen Tonmineralen. Aus diesem Problem heraus ergab sich für uns zunächst die Aufgabe einer umfangreichen Charakterisierung des für weitere Untersuchungen ausgewählten Tonminerals Hectorit.

Ziel dieser Arbeit war es, synthetischen Hectorit durch Intercalations- und Funktionalisierungsreaktionen mit Übergangsmetallkomplexen des Rutheniums, Nickels, und Kupfers zu modifizieren. Im Anschluß daran sollten die ruthenium- und nickelhaltigen Hectorite auf ihre Eignung als heterogene Katalysatoren in katalytischen Reaktionen getestet werden. Im Mittelpunkt stand dabei die Untersuchung des formselektiven Einflusses rutheniumhaltiger Hectorite auf die katalytische Hydrierung von Aromaten.

Allgemeiner Teil

1. Hectorit - Ein Tonmineral der Smectit-Gruppe

1.1 Natürliche Bildung und Synthese von Hectorit

Das Tonmineral Hectorit wurde in der Literatur erstmals 1936 von FOSHAG und WOODFORD¹³ erwähnt. Seinen Namen erhielt es 1941 von STRESE und HOFMANN¹⁴, die es nach dem Fundort Hector, San Bernardino Country, in der kalifornischen Mojave-Wüste benannten. Seit Anfang der dreißiger Jahre wird das Tonmineral dort im Umfang von mehreren hundert Tonnen pro Jahr abgebaut. Hectorit entsteht aus vulkanischem Gestein in einem begrenzten Gebiet alkalischer Seen unter dem Einfluß heißer Quellen. Nach AMES et al.¹⁵ wandelt sich der zunächst gebildete Clinoptilolit (ein natürlicher Zeolith) in Gegenwart von Lithium und Fluorid aus dem Quellwasser und dem im See vorhandenen Magnesium in Hectorit um.

Da die industrielle Nutzung von Hectorit in den letzten Jahrzehnten beträchtlich anstieg, die natürlichen Vorkommen jedoch begrenzt und verunreinigt sind, wurde 1962 von NEUMANN¹⁶ das erste industriell brauchbare Syntheseverfahren entwickelt. Heute sind die folgenden drei Syntheseprozesse¹⁷ bekannt: die hydrothermale Synthese, die Hochtemperatursynthese und ein kombiniertes Syntheseverfahren.

Bei der hydrothermalen Synthese¹⁸ unterscheidet man zwischen der Methode der Gelsynthese und der gemeinsamen Fällung (Co-Fällung). Während bei der gemeinsamen Fällung zunächst ein Magnesiumsilicat-Gel entsteht, das weiter zu Hectorit kristallisiert, werden bei der Gelsynthese $Mg(OH)_2$ und SiO_2 getrennt gefällt, anschließend vereinigt und kristallisiert. Die Hochtemperatursynthese von Hectorit¹⁹ erfolgt durch Kristallisation aus einer Schmelze bei 1450 °C. Die Kombination von Hochtemperatur- und hydrothermale Prozeß wurde von ORLEMANN beschrieben²⁰. Dabei entsteht

durch Calcinieren einer Mischung aus Talkpulver und Lithiumcarbonat zunächst Mesotalk, der anschließend in Wasserglas gelöst, mit Natronlauge ausgefällt und hydrothermal zu Hectorit umgesetzt wird.

Die Produkte dieser Synthesevarianten unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Kommerziell ist Hectorit z.B. unter der Bezeichnung "BENTONIT CW" bei der Baroid Sales Division erhältlich.

1.2. Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Hectorit

Das Tonmineral Hectorit wird aufgrund seiner Blattstruktur in die Gruppe der Schichtsilicate eingeordnet. Dieser Gruppe gehören die Kaolinite, Illite, Smectite und Chlorite an, die in der Natur meist gemischt auftreten²¹. Ihre blattähnliche Morphologie entsteht durch Kondensation von Kieselsäure in zwei Raumrichtungen, wobei sich die ausbildenden SiO_4 -Tetraeder in Form hexagonaler Ringe anordnen. Durch Anlagerung einer $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ - oder $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$ -Schicht in oktaedrischer Koordination kommt es zur Bildung der Zweischichttonminerale vom 1:1-Typ. Wird eine weitere SiO_4 -Tetraederschicht ankondensiert, spricht man von Dreischichttonmineralen mit 2:1-Schichtanordnung und T-O-T-Schichtfolge (Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder). Die äußere Begrenzung der Schichtpakete bildet stets eine Schicht aus Sauerstoffatomen (Abb.1). Tonminerale vom 2:1-Typ werden als Smectite bezeichnet. Zu ihnen zählen die Schichtsilicate Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Volchoskoit, Hectorit, Saponit, Sauconit und Stevensit²².

Die Hectoritstruktur leitet sich vom trioktaedrischen Talk $\{\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}_2$ ab. Der diadoche Ersatz von Mg^{2+} -Ionen in der Oktaederschicht durch Li^+ -Ionen führt zu einer negativen Überschußladung, die durch hydratisierte Kationen in den

Zwischenschichträumen kompensiert wird. Die idealisierte Summenformel von Hectorit²³ ergibt sich durch Austausch etwa jedes 10. Mg^{2+} -Ions gegen ein Li^+ -Ion zu:

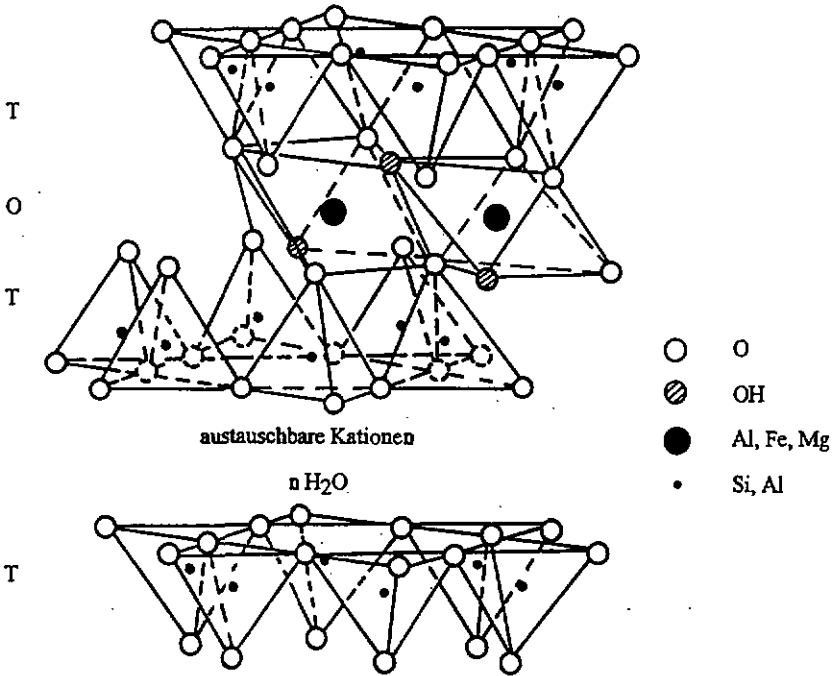
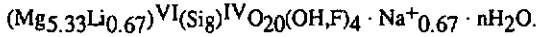


Abb. 1: Darstellung des Schichtaufbaus der smectischen Tonminerale nach GRIM²⁴

Da die Zwischenschichtkationen der Smectite nicht fest an das Silicatgitter gebunden sind, sondern gegen anorganische und organische Kationen ausgetauscht werden können,

verfügen die smectischen Tonminerale über ein Kationenaustauschvermögen, das sich entscheidend auf ihre Eigenschaften auswirkt. Die theoretische Kationenaustauschkapazität für Hectorit von 88 meq / 100 g wird je nach Synthesemethode, pH-Wert, Feststoffgehalt der Suspension, Kationencharakter und Elektrolytgehalt des Lösungsmittels unter- bzw. überschritten und variiert in der Literatur zwischen 70 und 120 meq / 100 g^{25,26}. Nach WEAVER und POLLARD resultieren für Smectite etwa 80% des Kationenaustauschvermögens aus Ladungen, die durch Substitution in der Silicatschicht entstehen, 20% der Ladungen bilden sich durch aufgebrochene Bindungen an den Ecken der Kristalle²⁷. So ist die Kationenaustauschkapazität immer ein experimenteller Wert, der u.a. von der Größe der Hectoritplättchen abhängt.

Eine weitere für Smectite charakteristische Eigenschaft ist ihre Quelfähigkeit in Wasser und anderen polaren Flüssigkeiten²⁸. Die Hydrathülle der Zwischenschichtkationen umgibt sich dabei mit weiteren Lösungsmittelmolekülen, so daß 2-4 Lösungsmittelschichten zwischen den Silicatschichten liegen. Die resultierende innerkristalline eindimensionale Quellung hängt im wesentlichen von der Größe der negativen Überschußladung des Silicates, der Art der Zwischenschichtkationen und dem Solvatationsmittel ab. Die Aufweitung mit Wasser kann im Falle von $\text{Li}^+(\text{aq})$ und $\text{Na}^+(\text{aq})$ als ladungskompensierenden Kationen bis zur Trennung in einzelne Schichtpakete führen. Dabei werden kolloidale Teilchengrößen erreicht, die die Grundlage für rheologische Eigenschaften der Smectite bilden. Wird zur Quellung von Smectiten Ethylenglycol oder Glycerin verwendet, so beobachtet man konstante Schichtaufweitungen von 17 bis 18 Å. Diese Quellung dient zugleich der Identifizierung von Mineralen der Smectitgruppe⁶.

Neben dem Kationenaustauschvermögen und der Fähigkeit zur Kolloidbildung in Wasser und organischen Lösungsmitteln sind es vor allem die Temperaturbeständigkeit und die große spezifische Oberfläche, die für die industrielle Verwendung des Hectorits von

Wichtigkeit sind. Hectorit eignet sich zur Herstellung von Adsorbentien^{29,30,31}, Katalysatoren^{32,33,34}, Kosmetika^{35,36,37}, pharmazeutischen Produkten^{38,39}, Farben^{40,41,42}, Wasch-^{43,44,45} und Reinigungsmitteln^{46,47,48}, Schmierflüssigkeiten^{49,50,51}, Polymeren^{52,53} und Papier^{54,55}.

2. Modifizierungsreaktionen an Smectiten und katalytische Anwendung der Produkte

Die Fähigkeit der Tonminerale, kationische Spezies einzulagern, führte 1955 durch BARRER und MacLEOD zur Entwicklung einer als "pillared clays" bezeichneten Gruppe modifizierter Schichtsilicate⁵⁶. Die Kationen wirken dabei als Pfeiler oder Stützen zwischen den gegenüberliegenden Silicatschichten und verbinden diese. Nach PINNAVAIA⁵⁷ ist die Bezeichnung pillared clays jedoch nur für jene Modifizierungsprodukte zutreffend, die ein innerkristallines Porenvolumen von mindestens der Größe eines Stickstoffmoleküls aufweisen. Die wichtigsten Einflußfaktoren bei der Synthese von pillared clays lassen sich in vier Punkten zusammenfassen:

1. Schwache elektrostatische Bindungskräfte zwischen Silicatschicht und Zwischenschichtkation ermöglichen einfache Ionenaustauschreaktionen, die zum Einbau großer Kationen mit uniformer Raumverteilung führen.
2. Gute Quelleigenschaften in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln erleichtern den Zugang zum Zwischenschichtraum und damit die Ionenaustauschreaktion.
3. Niedrige Schichtladungen des Silicates begünstigen die räumlich voneinander abgegrenzte Anordnung der pillars im Zwischenschichtraum und somit die Ausbildung eines Porensystems.
4. Große Porenöffnungen werden durch die ausgesprochen hohe Festigkeit der Silicatschichten stabilisiert.

Da seit den letzten fünf Jahren Arbeiten zur Modifizierung smectischer Tonminerale den größten Anteil der Publikationen auf dem Gebiet der Tonminerale ausmachen, beschränkt sich die folgende Literaturliste, der Übersichtlichkeit halber, auf Arbeiten zu den Schichtsilicaten Hectorit und Montmorillonit.

2.1 Kationenaustauschreaktionen

Der Kationenaustausch stellt die älteste und einfachste Möglichkeit zur Modifizierung von Schichtsilicaten dar. Die ladungskompensierenden Zwischenschichtkationen werden dabei durch Ionenaustausch in wässriger Lösung gegen Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallkationen ausgetauscht. POSNER und QUIRK beschreiben die Behandlung von Schichtsilicaten mit 1N NaCl- bzw. CaCl₂-Lösung⁵⁸. Dadurch gelingt es, Schichtsilicate mit uneinheitlichen Zwischenschichtkationen aus ihrer Syntheseform in die Na⁺(aq)- bzw. Ca²⁺(aq)-Form umzuwandeln (Abb. 2). Diese Kationenaustauschreaktion stellt häufig die erste Etappe zu einer weiteren Modifizierung von Schichtsilicaten dar.

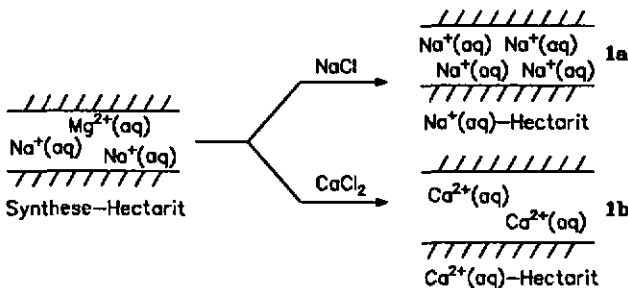


Abb. 2: Behandlung von Synthese-Hectorit mit NaCl- bzw. CaCl₂-Lösung

Durch Überleiten einer Suspension von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit über ein organisches Austauschharz, durch Elektrodialyse oder Behandeln mit Mineralsäuren erhält man Hectorit in der $\text{H}^+(\text{aq})$ -Form⁵⁹. Dabei erfolgt jedoch unter Herauslösen von Magnesium-Ionen aus der Oktaederschicht ein langsamer Abbau der Hectoritstruktur⁶⁰. Der Austausch von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Ionen in den Zwischenschichten von Montmorillonit gegen $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Fe}^{2+/3+}(\text{aq})$ -, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ - und $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ -Ionen wird von ADAMS et al. beschrieben⁶¹. Die ionenausgetauschten Produkte eignen sich als Katalysatoren zur Addition von Wasser an Hex-1-en, wobei es zur Bildung von Di(hex-2-yl)ether in 65 %iger Ausbeute kommt. LASZLO et al. berichten über die Synthese hochaktiver Katalysatoren für Friedel-Crafts-Acylierungen durch Kationenaustausch von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Montmorillonit mit $\text{Zr}^{3+}(\text{aq})$ -, $\text{Ti}^{4+}(\text{aq})$ -, $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ -, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ -, $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Ionen⁶². Desweiteren wird von PATEL und PATEL der Austausch von $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Montmorillonit mit $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -, $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ -, $\text{Ag}^+(\text{aq})$ -, $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Pt}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen beschrieben⁶³. Daß auch Hectorit mit Übergangsmetallkationen modifiziert werden kann, wiesen u.a. DAVISON und McWHINNIE durch Kationenaustausch mit $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen nach⁶⁴.

Durch Chemisorption organischer Moleküle ist eine weitere Modifizierung der kationenausgetauschten Schichtsilicate möglich. So beschreiben PINNAVAIA et al. die Adsorption von Anisol an $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorit, die zur Ausbildung des 4,4'-Dimethoxybiphenyl-Kupfer(II)-Komplexes in den Zwischenschichträumen des Schichtsilicates führt⁶⁵. Die Bildung von Komplexen in $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ag}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten mit Phenol gelingt nach FENN und MORTLAND ebenfalls durch Adsorption aus der Gasphase⁶⁶. Auch sterisch anspruchsvollere Moleküle, wie Ethylendiamin⁶⁷, Stearinsäure⁶⁸ und Cyclodextrine⁶⁹ lassen sich in $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit durch Komplexbildung fixieren.

Anstelle anorganischer Kationen können auch organische Kationen wie Ammonium-, Phosphonium- und Pyridinium- Kationen durch Ionenaustausch in die Zwischenschichten von Schichtsilicaten eingetauscht werden. WEISS und LAGALY wiesen nach, daß der Austausch mit Alkylammonium-Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge nach röntgenografischer Bestimmung des Basalabstandes zur Ermittlung der Schichtladung von Schichtsilicaten geeignet ist⁷⁰.

2.2 Intercalation von Komplexen und Clustern der Übergangsmetalle

Unter Intercalation versteht man die Einlagerung kationischer Komplexe und Cluster sowie neutraler Moleküle in die Zwischenschichträume von Tonmineralen, wobei Ionenaustausch und adsorptive Prozesse parallel ablaufen. Werden sowohl kationische als auch anionische Komplexbestandteile (Ionenpaare) eingelagert, bezeichnet man diesen Vorgang als Intersalation⁷¹. Dabei kann eine Aufnahme über die Kationenaustauschkapazität hinaus erfolgen.

Eine Auswahl an Intercalationsprodukten und deren katalytisches Potential wird in Tab. 1 für Hectorit und Montmorillonit vorgestellt. So eignet sich beispielsweise $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ -haltiger Hectorit als Dreiphasenkatalysator zur Umwandlung von Alkylbromiden zu den entsprechenden Alkylchloriden⁷².

Die Umwandlung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_n]^+$ in die katalytisch aktiven Spezies $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_n]^+$ und $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_n]$ wird von PINNAVALA et al. für Hectorit beschrieben⁸³. Durch die im Schichtsilicat vorhandenen Brönsted-Säure-Zentren verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen beiden Spezies auf die Seite des kationischen Dihydrid-Komplexes⁸⁴. Dadurch bilden sich bei der Hydrierung von Hex-1-en im Gegensatz zur entsprechenden homogenen Katalyse keine Isomerisierungsprodukte. Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls mit $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]^+$ und $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{P-P}^*)]$ -haltigen

Tab. 1: Modifizierung von Smectiten durch Intercalation von Komplexen und Clustern der Übergangsmetalle

Eingelagerte Spezies	Smectit	Literatur
$[M(\text{phen})_3]^{2+}$, M = Cu, Fe, Ni, Co, Ru	Na ⁺ (aq)-Hectorit	72,73,74,75,76
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Na ⁺ (aq)-Montmorillonit, 77 Na ⁺ (aq)-Hectorit	
$[M(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$, M = Ru, Cr	Na ⁺ (aq)-Montmorillonit, 78,79,80 Na ⁺ (aq)-Hectorit	
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	Hectorit	81
$[\text{M}(\text{tetren})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	Hectorit	82
$[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$, M = Cu, Ni		
$[\text{RhL}_n]^+$, L = PPh ₃ , n = 2,3	Na ⁺ (aq)-Hectorit	83,84
$[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]^+$	Na ⁺ (aq)-Hectorit	85,86
$[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{P-P}^+)]$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$	Na ⁺ (aq)-Hectorit	87,88

Eingelagerte Spezies	Smectit	Literatur
[H ₂ Os ₃ (CO) ₁₀ (P-P ⁺)], Os ₃ (CO) ₁₁ (P-P ⁺), H ₄ Ru ₄ (CO) ₈ (P-P ⁺) ₄ , Ru ₃ (CO) ₉ (P-P ⁺) ₃ , Ir ₄ (CO) ₉ (P-P ⁺) ₃	Na ⁺ (aq)-Hectorit	89
[M ₆ Cl ₁₂] ⁿ⁺ , M = Nb, Ta; n = 2,3	Na ⁺ (aq)-Montmorillonit	90

Hectoriten erzielt^{85,87}. Desweiteren eignet sich [Rh(nbd)(dppe)]⁺ in intercalierter Form als Katalysator zur selektiven 1,2-Addition von Wasserstoff an Buta-1,3-dien. Während unter homogenen Bedingungen das thermodynamisch stabilere But-2-en entsteht, bildet sich in heterogener Katalyse das aus synthetischer Sicht erstrebenswertere But-1-en⁸⁶.

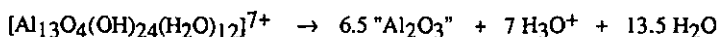
Bei den von GIANNELIS und PINNAVAIA⁸⁹ beschriebenen Intercalationsreaktionen handelt es sich um erste Beispiele zur Einlagerung von Übergangsmetallclustern in Schichtsilicate. Die intercalierten Cluster eignen sich in heterogener Katalyse zur Isomerisierung von Hex-1-en zu *cis*- und *trans*-Hex-2-en.

2.3 Modifizierung mit Polyoxokationen

Mit dem Einbau von Polyoxokationen in die Zwischenschichten smectischer Tonminerale wurde durch BRINDLEY *et al.* eine neue Klasse mikroporöser Feststoffkatalysatoren geschaffen⁹¹. Die als pillared clays im engeren Sinne bezeichneten modifizierten Schichtsilicate entstehen durch Austausch der ursprünglich zwischen den

Tonmineralschichten vorhandenen Kationen gegen größere, meist anorganische oligomere Metallkationen und anschließende thermische Behandlung. Sie zeichnen sich durch definierte Porenöffnungen (5 - 20 Å), große innere Oberflächen (200 - 500 m² / g) und eine hohe thermische Stabilität aus⁹². Je nach Art und Anzahl der eingebauten Kationen lassen sich formselektive Katalysatoren mit gewünschter Porengröße, ausreichender thermischer Stabilität und unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften herstellen⁹³.

Der Austausch von Na⁺(aq)- und Ca²⁺(aq)-Zwischenschichtkationen smectischer Tonminerale gegen komplexe Hydroxykationen (insbesondere des Aluminiums, z. B. [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺) findet in der Literatur breite Erwähnung. Durch anschließende thermische Behandlung wird das intercalierte Polykation in metalloxidartige Spezies umgewandelt:



Als Polykationen eignen sich unter anderem auch Verbindungen des Berylliums, Magnesiums, Titans, Zirkoniums, Vanadiums, Niobs, Tantals, Chroms, Molybdäns, Eisens, Nickels, Kupfers, Bors, Siliciums, Bismuts und Zinns^{94,95,96,97}.

Da diese Möglichkeit der Modifizierung in der vorliegenden Arbeit keine Verwendung findet, wird an dieser Stelle auf die sehr umfangreiche Primärliteratur verwiesen^{98,99,100,101}.

2.4 Funktionalisierungsreaktionen zur Fixierung von Übergangsmetallspezies

Die kovalente Verankerung katalytisch aktiver Übergangsmetallspezies an smectischen Tonmineralen stellt die jüngste Methode zur Modifizierung von Schichtsilicaten dar. Sie wurde 1985 erstmals von CHOUDARY et al. für Montmorillonit beschrieben¹⁰².

Voraussetzung für eine solche Fixierung katalytisch aktiver Spezies in den Zwischenschichten von Montmorillonit ist die Vorbehandlung des Schichtsilicates mit 0,1 N Salzsäure. Die SiO_4 - Tetraeder der Silicatschichten werden dabei unter dem Einfluß der Säure teilweise in den Zwischenschichtraum geklappt¹⁰³. Dadurch kommt es zur Bildung basaler Hydroxylgruppen, die in den Zwischenschichtraum gerichtet sind (Abb. 3).

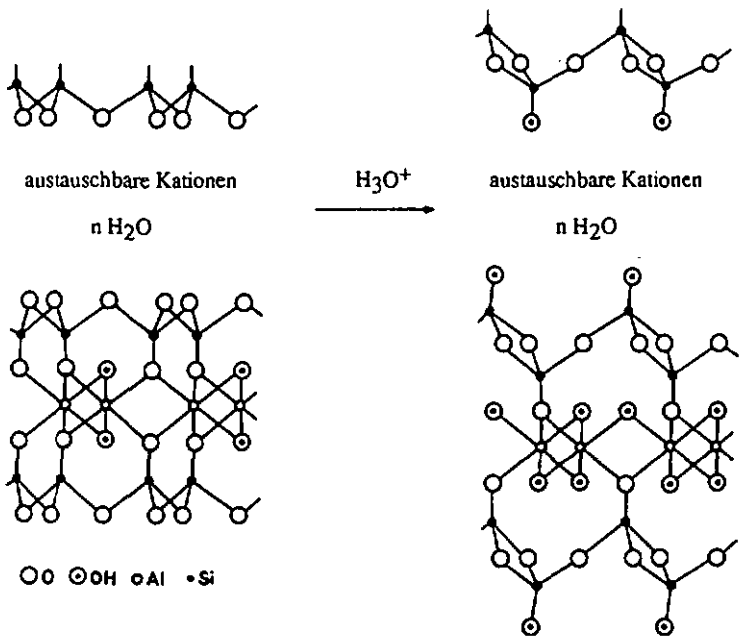


Abb. 3: Bildung basaler Hydroxylgruppen durch Säurebehandlung von Montmorillonit

Der vorbehandelte Montmorillonit wird danach z.B. mit Diphenylchlorphosphin umgesetzt. Die anschließende koordinative Verankerung von Übergangsmetallspezies wie PdCl_2 erfolgt über das freie Elektronenpaar am Phosphor (Abb. 4).

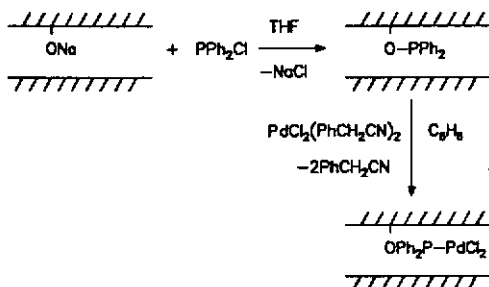


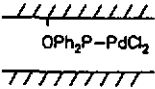
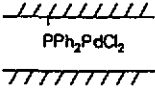
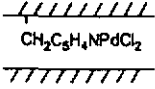
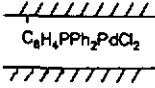
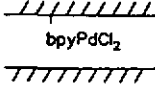
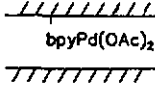
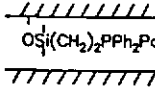
Abb. 4: Koordinative Verankerung von Palladium an PPh₂-modifiziertem Montmorillonit

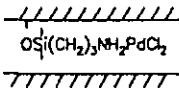
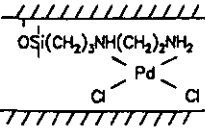
Zur Charakterisierung der funktionalisierten Montmorillonite eignen sich die Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie, Elementaranalyse, hochauflösende Festkörper-MAS-³¹P-NMR-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelten Schichtaufweitungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Modifizierte Montmorillonite weisen danach erwartungsgemäß höhere Basalabstände als dehydroxylierter Na⁺(aq)-haltiger Montmorillonit (9.4 Å) auf. Im Infrarotspektrum finden sich Aromaten- bzw. Alkylschwingungen der funktionalisierten Montmorillonite wieder. Desweiteren läßt sich die Pd-Cl-Valenzschwingung bei 350 cm⁻¹ nachweisen. Das P : Pd : Cl - Verhältnis im Katalysator **I** wurde durch chemische Analyse mit 1 : 1 : 2 bestimmt, was durch XPS-Untersuchungen bestätigt werden konnte. Die freie Koordinationsstelle am Palladium wird durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt. Mit Hilfe der hochauflösenden Festkörper-MAS-³¹P-NMR-Spektroskopie wurde das Vorhandensein von drei nichtäquivalenten Phosphoratomen festgestellt¹⁰⁴. Dieses Ergebnis kann als Bestätigung für die von EDELMAN und FAVEJEE postulierte Montmorillonitstruktur¹⁰⁵ mit Hydroxylgruppen

auf der äußeren Oberfläche, an den Ecken und Kanten und im Zwischenschichtraum aufgefaßt werden.

In Tab. 2 werden die von CHOUDARY beschriebenen funktionalisierten Montmorillonite und ihre katalytischen Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt. Die Hydrierung von Alkenen und Alkinen mit Hilfe der Katalysatoren I-VI erfolgt in THF bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck in quantitativer Ausbeute. Styren wird beispielsweise durch Katalysator II mit 6000 katalytischen Zyklen pro Stunde zu Ethylbenzen hydriert. Während Katalysator II zur Hydrierung mono- und disubstituierter Alkene und Alkine geeignet ist, katalysiert I nur Hydrierungen monosubstituierter Alkene und Alkine. Eine Erklärung dafür ist in der geringeren Schichtaufweitung von Katalysator I zu sehen. Disubstituierte Alkene und Alkine sind aufgrund ihres größeren räumlichen Anspruchs nicht in der Lage, zu den katalytisch aktiven Zentren in den Zwischenschichten des Silicates vorzudringen. Auch die gemeinsame Hydrierung von Methylacrylat und Cyclododecylacrylat mit Katalysator II zeigt eine bevorzugte Hydrierung des sterisch weniger anspruchsvollen Methylacrylates. Bemerkenswert ist die hochselektive Hydrierung von 1,4-disubstituierten 1,3-Butadienen in 1,2-Position mit Hilfe von Katalysator VI bei Raumtemperatur und unter einem Wasserstoffdruck von 1 atm. In unsymmetrischen Alkadienen wird bevorzugt die weniger gehinderte Doppelbindung hydriert, in symmetrischen eine *trans*-Doppelbindung schneller als eine *cis*-Doppelbindung. Die Oxidation von Olefinen wie Oct-1-en zu Octan-2-on erfolgt bei 80 °C in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und Katalysator IX in quantitativer Ausbeute. Gegenüber der entsprechenden homogenen Katalyse wird mit 4500 katalytischen Zyklen pro Stunde eine zehnfach höhere katalytische Aktivität beobachtet. Die Ursache dafür ist in der polarisierenden Wirkung der Brönsted-Säure-Zentren des Silicates auf die olefinische Doppelbindung zu sehen.

Tabelle 3: Funktionalisierte Montmorillonite und ihre katalytische Anwendung

Funktionalisierter Montmorillonit	Basalabstand d_{001} [Å]	katalysierte Reaktion	Literatur
 I $\text{OPh}_2\text{P}-\text{PdCl}_2$	15.3	selektive Hydrierung terminaler Alkene und Alkine	97, 106
 II $\text{PPh}_2\text{PdCl}_2$	18.0	Hydrierung terminaler und nicht- terminaler Alkene und Alkine	103, 107, 108
 III $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NPdCl}_2$	18.3	Hydrierung terminaler und nicht- terminaler Alkene und Alkine	103, 107, 108
 IV $\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{PdCl}_2$	17.8	Hydrierung terminaler und nicht- terminaler Alkene und Alkine	103, 107, 108
 V bpyPdCl_2	14.5	Hydrierung von Alkenen und Alkinen	109
 VI $\text{bpyPd}(\text{OAc})_2$	15.0	Synthese von N, N'-disubstituierten Harnstoffen aus primären Aminen	110
 VII $\text{OS}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{PdCl}_2$	16.3	Arylierung konjugierter Alkene	111

Funktionalisierter Montmorillonit	Basalabstand d_{001} [Å]	katalysierte Reaktion	Literatur
VIII 	20.1	selektive Hydrierung aromatischer Carbonylverb. und Nitrobenzene	112
IX 	20.9	Oxidation terminaler Olefine	113

Das einzige in der Literatur beschriebene Beispiel zur Modifizierung von Hectorit durch Funktionalisierungsreaktionen stammt von SHIMAZU et al.¹¹⁴. In einem ersten Schritt werden die Hydroxylgruppen von $\text{Li}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit mit Thionylchlorid in $-\text{OSi}-$ Gruppen bzw. mit Chloro(chloromethyl)dimethylsilan in $-\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen überführt. Diese lassen sich anschließend durch Umsetzung mit Natrium-2-aminoethanolat in Alkylaminogruppen umwandeln. Der Schichtabstand vergrößert sich dabei von 13.0 Å auf 15.2 bzw. 14.7 Å. Die kovalente Fixierung von $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ erfolgt danach durch Reaktion mit Palladiumacetat in Benzen. Eine weitere Vergrößerung des Schichtabstandes tritt nach der Komplexbildung nicht auf. Die Verschiebung der NH_2 -Deformationsschwingung im Infrarotspektrum deutet jedoch auf eine Koordination von Palladium hin. In Abb. 5 ist die von SHIMAZU vorgeschlagene Struktur des modifizierten Silicates dargestellt. Die katalytische Aktivität des mit Palladium modifizierten Hectorits wurde in Hydrierungsreaktionen getestet. Dabei konnte eine

bevorzugte Hydrierung konjugierter gegenüber nichtkonjugierten Dienen beobachtet werden. Größe und Form der Diene hatten dagegen keinen Einfluß auf die Selektivität der bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck durchgeführten heterogenen Katalyse.

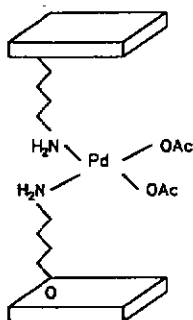


Abb. 5: Strukturvorschlag für Palladium-funktionalisierten Hectorit nach SHIMAZU et al.¹¹⁴

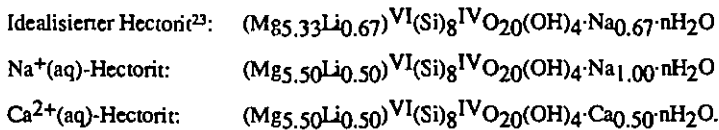
3. Charakterisierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Hectorit wurde im Gelsyntheseverfahren nach WOLDT hergestellt¹¹⁵. Durch anschließende Behandlung mit NaCl - und CaCl_2 -Lösung wurden die $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorite 1a und 1b erhalten, die über uniforme Zwischenschichtkationen verfügen (Abb. 2, S. 9). Beide Hectoritformen wurden umfassend charakterisiert, um notwendige Kenndaten für weitere Modifizierungsreaktionen zu erhalten. Desweiteren sollte ein Vergleich der von uns

verwendeten Hectorite mit den in der Literatur beschriebenen synthetischen Hectoriten vorgenommen werden.

3.1 Elementaranalytische Befunde

Ein Vergleich der berechneten Summenformeln von uns dargestellter Hectorite mit der idealisierten Summenformel von Hectorit zeigt geringe strukturelle Unterschiede:



Während der Magnesiumgehalt der in dieser Arbeit verwendeten Hectorite mit 5.50 mol / 8 mol Si den Idealwert überschreitet, liegt der Lithiumgehalt mit 0.5 mol / 8 mol Si entsprechend unterhalb des Idealwertes von 0.67 Li / 8 mol Si. Der Gehalt an ladungskompensierenden Zwischenschichtkationen liegt entsprechend des Lithiumwertes bei 0.5 mol / 8 mol Si. Die ermittelten Natrium- und Calciumwerte betragen 1.00 bzw. 0.50 mol / 8 mol Si. Sie stellen die Summe aus Zwischenschichtkationen und den durch aufgebrochene Bindungen an den Ecken und Kanten gebundenen Kationen dar. Eine prozentuale Zuordnung der beiden Kationenarten ist anhand elementaranalytischer Untersuchungen nicht möglich. Genaue Angaben über die Schichtladung und den daraus resultierenden Gehalt an Zwischenschichtkationen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

Ein Vergleich der prozentualen Zusammensetzung des von uns synthetisierten Hectorits mit zwei in der Literatur beschriebenen, synthetischen Hectoriten^{116,26} zeigt nur geringe Abweichungen auf (Tab. 4). So liegt der Lithiumgehalt geringfügig unterhalb, der

Natriumgehalt dagegen oberhalb der angegebenen Literaturdaten. Diese Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung lassen sich durch unterschiedliche Ansatz-, Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen erklären.

Tab. 4: Quantitative Zusammensetzung von synthetischen Hectoriten

Syntheseverfahren	Produktzusammensetzung (Masse %)			
	SiO ₂	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O
eigene Gelsynthese nach WOLDT ¹¹⁵	64.9	29.9	1.01	4.18
Gelsynthese nach GRAN- QUIST und POLLACK ¹¹⁶	64.3	30.88	1.46	3.29
Co-Fällung nach NEUMANN ²⁶	66.01	29.07	1.2	3.71

3.2 Bestimmung von Schichtladung, Ladungsverteilung und Kationenaustauschkapazität

Für eine umfassende Charakterisierung von Smectiten ist der Eintausch von Alkylammoniumionen unverzichtbar. Dieser gestattet die gleichzeitige Ermittlung von Schichtladung, Ladungsverteilung und Zwischenschicht-Kationenaustauschvermögen¹¹⁷. Die Alkylammoniumionen C_nH_{2n+1}NH₃⁺ (n = 6-18), die in wässrigen Lösungen mit dem Silicat in Kontakt gebracht werden, verdrängen die Zwischenschichtkationen

quantitativ¹¹⁶. Sowohl die interlamellare Kationendichte ξ , auch Schichtladung genannt, als auch die von der Alkylkettenlänge abhängige Anordnung der Alkylammoniumionen stellen die Basis zur Bestimmung der Schichtladung dar. Die stufenweise Zunahme des röntgenographisch ermittelten Schichtabstandes für alkylammoniumhaltigen Hectorit ist in Abhängigkeit von der Kettenlänge in Abb. 6 dargestellt. Bei einer Kettenlänge von $n_c = 6-12$ bildet sich die für kurz-kettige Alkylammoniumionen typische monomolekulare Anordnung mit einem Basalabstand von 13.6 Å aus. Längerkettige Alkylammoniumionen ($n_c = 16-18$) bewirken dagegen eine bimolekulare Schichtanordnung mit einem Basalabstand von 17.7 Å.

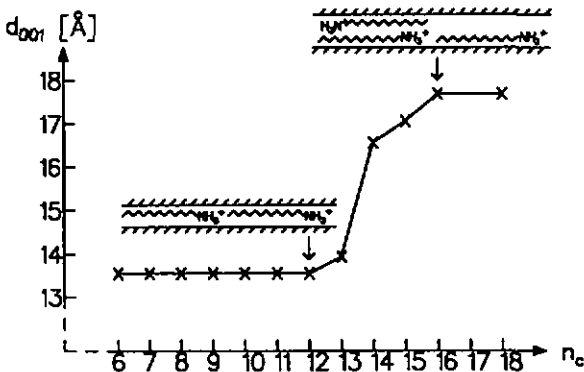


Abb. 6: Änderung des Schichtabstandes in alkylammoniumhaltigem Hectorit mit der Alkylkettenlänge

Am Übergang zwischen mono- und bimolekularer Anordnung ist die Fläche eines Alkylammoniumions A_c gleich der Äquivalenzfläche eines Zwischenschichtkations A_e , was die Berechnung der Schichtladung ermöglicht¹¹⁷.

$$A_c = A_e$$

$$\xi = \frac{5.25 \text{ \AA} \cdot 9.09 \text{ \AA} / 2}{1.27 \text{ \AA} \cdot 4.4 \text{ \AA} \cdot n_c + 14 \text{ \AA}^2}$$

$$x \cdot y \cdot n_c + z = a_0 \cdot b_0 / 2 \cdot \xi$$

a_0, b_0 = Gitterkonstanten der Elementarzelle von Hectorit

ξ = Schichtladung pro Si_4O_{10} -Einheit

x = C-C-Bindungsabstand

y = Kettenabstand

z = Flächenbedarf der Endgruppen CH_3 und NH_3^+

Die Schichtladung variiert normalerweise von Schicht zu Schicht oder innerhalb einzelner Schichten zwischen einem unteren und einem oberen Grenzwert. Wird der Übergangsbereich zwischen mono- und bimolekularer Anordnung genauer analysiert, kann die mittlere Schichtladung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit mit Hilfe der Ladungsverteilung präziser ermittelt werden¹⁸. Die Ladungsverteilung stellt dabei die Häufigkeit der Kationendichten $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j$ dar (Abb. 7). Sie wird mittels der von McEWAN et al. aufgestellten Peakmigrationskurven für Smectite berechnet¹⁹ (Abb. 8).

Die Kationendichten treten danach mit folgender Häufigkeit auf:

$\xi_1 = 0.275 \text{ meq} / \text{Si}_4\text{O}_{10}$	11 %
$\xi_2 = 0.259 \text{ meq} / \text{Si}_4\text{O}_{10}$	49 %
$\xi_3 = 0.244 \text{ meq} / \text{Si}_4\text{O}_{10}$	13 %
$\xi_4 = 0.231 \text{ meq} / \text{Si}_4\text{O}_{10}$	27 %.

Die mittlere Schichtladung läßt sich nun mit Hilfe der Beziehung

$$\bar{\xi} = j \sum v_j \frac{\xi_j + \xi_{j+1}}{2} / \sum v_j \quad \text{berechnen.}$$

Unter v_j versteht man dabei die Häufigkeit eines Schichtzwischenraumes mit einer Kationendichte zwischen ξ_j und ξ_{j+1} . Für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit ergibt sich somit eine mittlere Schichtladung von $0.257 \text{ meq} / \text{Si}_4\text{O}_{10}$.

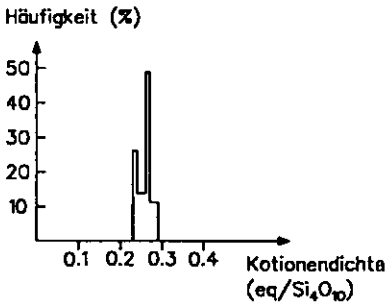


Abb. 7: Ladungsverteilung in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit

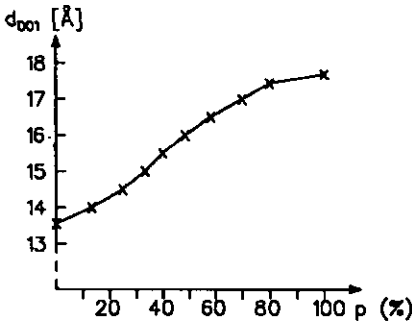


Abb. 8: Peakmigrationskurve zur Bestimmung der Ladungsverteilung von alkyllammoniumhaltigen Smectiten nach McEWAN et al.¹¹⁹

Mit Hilfe der mittleren Schichtladung ist es nun auch möglich, das Kationenaustauschvermögen der Zwischenschicht zu berechnen. Die Formeleinheit von Hectorit (ohne Zwischenschichtkation) hat entsprechend der Elementaranalyse eine Molmasse von 375 g / mol. Somit beträgt das Zwischenschicht-Kationenaustauschvermögen C_i 67 meq / 100 g. Die Berechnung erfolgt nach TRIBUTH und LAGALY¹¹⁷ gemäß der Gleichung:

$$C_i = \bar{\xi} \cdot \frac{1000}{M_H + \bar{\xi} \cdot M_K}$$

M_H = Molmasse von Hectorit

M_K = Molmasse von Na^+ .

Da sich die Gesamtmenge an Alkylammoniumionen aus den im Schichtzwischenraum *und* den an den Ecken und Kanten gebundenen Anteilen zusammensetzt, ist das gesamte Austauschvermögen C_g deutlich größer. Es wurde in unserem Falle mit Hilfe des Kohlenstoffgehaltes von 15.12 % für pentadecylammoniumhaltigen Hectorit zu 104 meq / 100 g bestimmt. Somit sind 65 % der Kationenaustauschkapazität den Zwischenschichtkationen und 35 % den an Ecken und Kanten gebundenen Kationen zuzuordnen.

Die von uns für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit bestimmte Kationenaustauschkapazität ordnet sich in die Reihe der in der Literatur angegebenen Werte^{120,26} zwischen 30 und 120 meq / 100 g ein. Die Ursache für die beträchtlichen Unterschiede der Kationenaustauschkapazitäten liegt zum einen in den Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen begründet. Zum anderen variieren die Austauschkapazitäten in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode (CaO₁₅-Test¹²¹, Methylenblau-Test¹²², Cu²⁺-Austausch²⁰, Mn²⁺-Austausch⁵⁹ und Ammoniumacetat-Methode¹⁴). Eine Unterscheidung zwischen der den Zwischenschichtkationen zuzuordnenden Kationenaustauschkapazität einerseits

und der den an den Ecken und Kanten gebundenen Kationen zuzuordnenden Kationenaustauschkapazität andererseits wird in der Literatur nur in Ausnahmefällen vorgenommen¹¹⁷. Das von WEAVER und POLLARD für Smectite beschriebene Verhältnis von 80 % / 20 % (Zwischenschichtkationen / Kationen an den Ecken und Kanten)²⁷ wird von dem von uns untersuchten Hectorit mit 65 % / 35 % deutlich unterschritten. Die Ursache dafür ist neben den oben genannten Faktoren in der von uns durchgeführten Neutralisation des Syntheseansatzes zu sehen. Desweiteren kann der gegenüber Literaturangaben hohe Feststoffanteil im Syntheseansatz einen Einfluß auf die Größe der Hectoritkristallite ausüben und somit das oben beschriebene Verhältnis verschieben.

3.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Das smectische Schichtsilicat Hectorit weist eine zweidimensionale Ordnung mit variierendem Schichtabstand auf. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergeben aus diesem Grund nur Kreuzgitterspektren mit (hk0)-Reflexen. Durch Überlagerung verschiedener Reflexe wird eine Verbreiterung der Peaks im Röntgen-Pulverdiffraktogramm beobachtet. So ergeben sich linienarme Spektren mit relativ unscharfen Peaks. Die (001)-Reflexe, welche zur Bestimmung des Basalabstandes dienen, hängen vom Quellungszustand der Smectite ab. Sie werden in guter Qualität nur an orientierten Proben erhalten. Die Berechnung des Basalabstandes erfolgt nach BRAGG¹²³ gemäß der Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$$

$$n = 1, 2,$$

$$d_{001} = \text{Basalabstand}$$

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA} \text{ (Wellenlänge der Cu } K_{\alpha}\text{-Strahlung)}$$

$$2\theta = \text{Einstrahlwinkel der Cu } K_{\alpha}\text{-Strahlung.}$$

In Abb. 9 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des von uns verwendeten $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorits dargestellt. In der Lage der wichtigsten Reflexe ist eine gute Übereinstimmung mit natürlichen^{14,124,125} und synthetischen^{116,126} Produkten der Literatur zu erkennen. Fremdphasenpeaks werden nicht beobachtet. Die Halbwertsbreite von 1° des (060)-Reflexes bei $2\theta = 61^\circ$ weist auf gut kristallisiertem Hectorit hin.

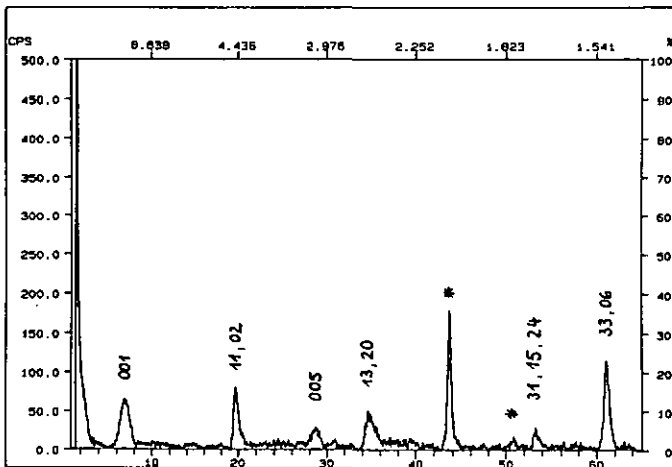


Abb. 9: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit mit Millerschen Indices (* = FeC aus dem Probenträger)

Der mit Hilfe des (001)-Reflexes ermittelte Basalabstand beträgt für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit $12,8 \text{ \AA}$. Für $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorit ergeben sich aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der hydratisierten Kationen in den Zwischenschichten deutliche Abweichungen. Die Aufbewahrung der Hectoritproben über gesättigter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($p / p_s = 0,55$) bewirkt für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit die Adsorption

einer einfachen Wasserschicht. Dagegen zeigt der Basalabstand von $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit die Adsorption einer Doppelschicht an.

	Basalabstand	~	Gitterkonstante	=	Dicke des H_2O -Adsorpts
$\text{Na}^+(\text{aq})$ -Hectorit:	12.8 Å	~	9.4 Å	=	3.3 Å (Einfachschicht)
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -Hectorit:	15.0 Å	~	9.4 Å	=	5.5 Å (Doppelschicht).

3.4 Quellung in Ethylenglycol und Glycerin

Zur Quellung von Smectiten sind außer Wasser auch andere polare Moleküle, z.B. Alkohole, geeignet. So verursachen Ethylenglycol und Glycerin (beide 10 %ig in Wasser) eine vom Zwischenschichtkation unabhängige Quellung, die zur Identifizierung von Smectiten genutzt wird. In Übereinstimmung mit den für Smectite angegebenen Literaturdaten⁶ vergrößert sich der Basalabstand nach Quellung in Ethylenglycol für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit von 12.8 Å auf 17.6 Å. In Glycerin wird ein Basalabstand von 18.0 Å beobachtet.

3.5 Thermo-Derivatographie und statisches Tempern

Mit Hilfe von Derivatogrammen lassen sich strukturelle Veränderungen an thermisch behandelten Smectiten nachweisen. Simultane Derivatographie- und Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen erleichtern dabei die Interpretation der auftretenden Effekte²⁷. Für die Charakterisierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit wurden von uns beide Untersuchungsmethoden getrennt angewandt. Abb. 10 zeigt das Derivatogramm von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit, der zuvor bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.55 Wasser adsorbiert hatte. Zwischen 70 und 340 °C ist ein endothermer Effekt in

der DTA-Kurve (Differenz-Thermo-Analyse) zu erkennen, der einem Massenverlust von 15 % entspricht. Wie auch bei den für natürliche und synthetische Hectorite bereits beschriebenen Derivatogrammen^{116,128} findet in diesem Temperaturintervall die reversible Abgabe des Hydratwassers statt. Der bei 670 °C auftretende endotherme Effekt zeigt den Zusammenbruch der Hectoritstruktur an. Ein damit verbundener Masseverlust erfolgt durch Kondensation von Strukturhydroxylgruppen. Mit 670 °C ordnet sich die Temperatur des Strukturzusammenbruches für Na⁺(aq)-haltigen Hectorit (0.5 mol Li / SigO₂₀) in die von WOLDT beobachtete Abhängigkeit des Matrixkollapses vom Lithiumgehalt der Proben ein¹¹⁵. Hectorite mit einem geringeren Lithiumgehalt besitzen danach eine höhere Temperaturbeständigkeit als der bis 640 °C stabile Hectorit der Idealformel (0.67 mol Li / SigO₂₀).

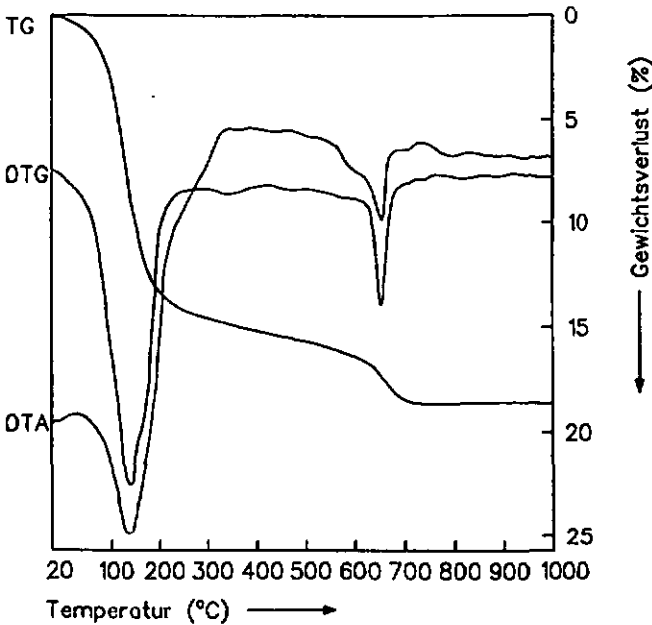


Abb. 10: Derivatogramm von Na⁺(aq)-haltigem Hectorit

Wird $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltiger Hectorit vier Stunden bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, ändert sich im Röntgen-Pulverdiffraktogramm die Lage des (001)-Reflexes. Der Basalabstand beträgt 9.4 \AA und entspricht damit der Gitterkonstante von Hectorit. Erfolgt die Temperaturbehandlung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, werden die beim Matrixzusammenbruch ($670\text{ }^\circ\text{C}$) sich ausbildenden Phasen von Enstatit (E) und Cristobalit (C) beobachtet (s. Anhang I. I-IV und McATEE¹²⁷). Cristobalit läßt sich außerdem infrarotspektroskopisch durch eine Adsorptionsbande bei 795 cm^{-1} (GREEN¹²⁸) nachweisen. Ab $800\text{ }^\circ\text{C}$ erscheinen Röntgenreflexe von Lithiumsilicaten (L), während die Cristobalit-Reflexe weniger intensiv ausgebildet sind. Bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sind die auftretenden Reflexe Cristobalit, Enstatit und Lithiumsilicat zuzuordnen¹²⁸.

3.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Untersuchungen zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen werden in der Literatur für natürliche und synthetische Hectorite beschrieben. So berichtet NEUMANN von natürlichen Hectoriten mit spezifischen Oberflächen zwischen 50 und $70\text{ m}^2/\text{g}$ ¹²⁹. Für synthetische Hectorite bestimmte NEUMANN mit 100 bis $500\text{ m}^2/\text{g}$ beträchtlich höhere Werte^{16,26,129}.

Der nach dem von WOLDT beschriebenen Verfahren dargestellte Hectorit weist im Gegensatz dazu mit einer spezifischen Oberfläche von $87\text{ m}^2/\text{g}$ eine für synthetische Hectorite niedrige Oberfläche auf. WOLDT selbst bestimmte mit $148\text{ m}^2/\text{g}$ einen deutlich höheren Wert¹⁴⁵. Die Ursachen für diese Unterschiede sind zum einen im hohen Feststoffanteil unseres Syntheseansatzes begründet, der die Größe der Hectoritkristallite beeinflusst. Zum anderen stellt die Empfindlichkeit der verschiedenen Bestimmungsapparaturen (Stickstoff-Tiefemperaturadsorption) eine nicht zu vernachlässigende Ungenauigkeit bei Vergleichen dar.

3.7 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Die Infrarotspektren der $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorite weisen in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Hectoriten im Bereich der antisymmetrischen Si-O-Valenzschwingung bei 1080 und 985 cm^{-1} eine für Hectorite charakteristische Doppelbande auf¹³⁰. Die symmetrische Si-O-Valenzschwingung gibt sich bei 645 cm^{-1} zu erkennen. Bei 540 cm^{-1} wird die Mg-O-Valenzschwingung beobachtet. Im Bereich der O-H-Valenzschwingung für Wasser tritt eine breite Doppelbande bei 3450 und 3630 cm^{-1} auf. Scharfe Valenzschwingungen der OH-Gruppe werden bei 3720 und 3695 cm^{-1} beobachtet.

3.8 Säurebeständigkeit

Die Säurebeständigkeit von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten gegenüber 0,1 N Salzsäure wurde anhand der röntgenographischen (s. Anhang 1. V-VIII) und infrarotspektroskopischen Daten der säurebehandelten Hectorite untersucht. Nach 15stündiger Behandlungsdauer weisen sowohl die Röntgen-Pulverdiffraktogramme als auch die Infrarotspektren keine Unterschiede zu den unbehandelten Hectoriten auf. Nach 35stündiger Säurebehandlung treten im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit keine Reflexe mehr auf, was auf die vollständige Zerstörung der Hectoritstruktur hindeutet¹¹⁵. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit sind dagegen noch schwache Hectorit-Reflexe nachweisbar. Die Infrarotspektren beider Produkte zeigen deutliche Bandenverbreiterungen im Bereich der antisymmetrischen Si-O-Valenzschwingung bei 1000 cm^{-1} an. Während die symmetrischen Si-O-Valenzschwingungen bei 645 cm^{-1} und die Mg-O-Valenzschwingungen bei 540 cm^{-1} erhalten bleiben, sind die scharfen Valenzschwingungen der OH-Gruppen nicht mehr nachweisbar.

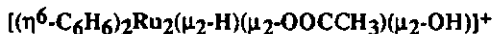
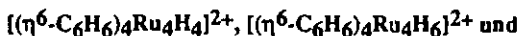
4. Modifizierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten

4.1 Intercalationsreaktionen an $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit

Wie wir bereits in Kapitel 2 sehen konnten, sind Schichtsilicate in der Lage, kationische Spezies durch Intercalationsreaktionen zwischen den Silicatschichten zu fixieren. Bei den eingelagerten Spezies handelt es sich um hydratisierte Kationen⁶², sterisch anspruchsvolle Komplexkationen⁶⁵ und Clusterkationen⁶⁹, die den modifizierten Schichtsilicaten eine zum Teil bemerkenswerte katalytische Aktivität verleihen. VAN OLPHEN wies darauf hin, daß Intercalationsreaktionen von Intersalationsvorgängen begleitet sein können⁷¹. Diese bewirken eine zusätzliche Einlagerung von Ionenpaaren und führen zu veränderten Eigenschaften der modifizierten Schichtsilicate.

Das Ziel unserer Untersuchungen bestand zum einen in der Einlagerung sterisch anspruchsvoller Komplexe durch Intercalation und Intersalation in das Schichtsilicat Hectorit und der Charakterisierung der modifizierten Hectorite hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächen und ihrer thermischen Stabilität. Zum anderen sollten durch Intercalationsreaktionen katalytisch aktive Spezies in den Zwischenschichten von Hectorit fixiert werden, um die Eignung der so modifizierten Hectorite als formselektive Katalysatoren nachweisen zu können.

4.1.1 Einlagerung der Aren-Ruthenium-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$,



Katalysatorsysteme auf der Basis von Ruthenium eignen sich in homogener und heterogener Form zur Hydrierung von Kohlenmonoxid^{131,132} und Kohlenwasserstoffen^{133,134} sowie zur Synthese von Ammoniak¹³⁵. Vergleicht man die Reaktivität der gestützten Übergangsmetalle, so kann am Beispiel der Hydrierung von Benzen

festgestellt werden, daß Ruthenium, Rhodium, Platin und Palladium in Abhängigkeit vom Trägermaterial um die höchste Aktivität konkurrieren^{136,137}. In der Literatur werden seit kurzem neue Rutheniumcluster beschrieben, die sich durch eine außergewöhnliche Stabilität in wässrigen Systemen auszeichnen^{138,139}. Diese Art von Rutheniumkomplexen erschien uns deshalb zur Einlagerung in Hectorit besonders geeignet.

Die Reaktion der Kationen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OOCCH}_3)(\mu_2\text{-OH})]^+$ (Abb. 11) mit $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit führt in wässriger bzw. acetonischer Lösung zu den modifizierten Hectoriten 2, 3, 4 und 5 (Abb. 12).

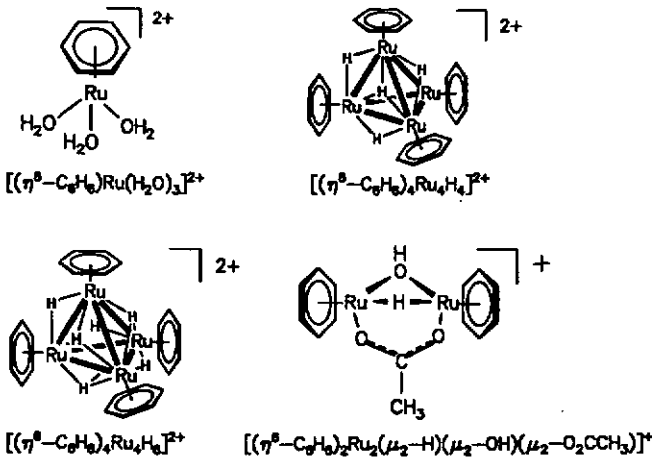


Abb. 11: Konstitution der Komplexkationen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3)]^+$

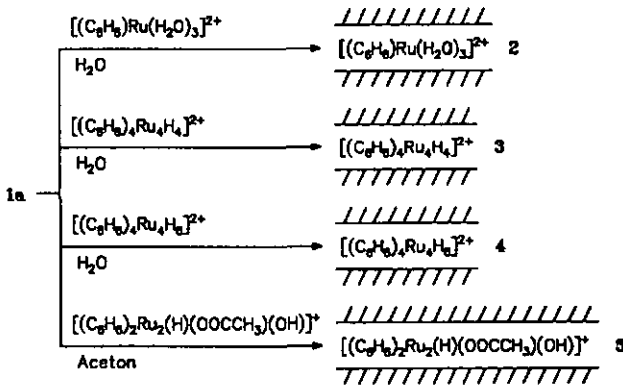


Abb. 12: Einlagerung von Aren-Ruthenium-Komplexen in $Na^+(aq)$ -haltigen Hectorit

Die Einlagerung ist mit einer vollständigen Entfärbung der wässrigen bzw. acetonischen Lösung sowie einer Verfärbung der $Na^+(aq)$ -haltigen Hectorite nach gelb (2), braun (3), tiefviolett (4) und ocker (5) verbunden.

Die Infrarotspektren der rutheniumhaltigen Hectorite 2, 3, 4 und 5 weisen die für Hectorite charakteristischen Absorptionen im Bereich der $\nu(OH)$ -, $\nu(SiO)$ - und $\nu(MgO)$ -Valenzschwingungen auf (Tab. 5). Die aromatischen Liganden der eingelagerten Komplexe geben sich durch die im Vergleich zu den freien Komplexen nach höheren Wellenzahlen verschobenen $\nu(CH)$ - und $\nu(CC_{ar})$ -Valenzschwingungen zu erkennen. Eine Aufweitung der Hectorit-Zwischenschichtabstände durch Einlagerung der Aren-Ruthenium-Komplexe ist röntgenographisch nachweisbar. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Komplexkationen in den Zwischenschichten führt dabei zu deutlichen Unterschieden in den Basalabständen (2: 15,0 Å, 3 und 4: 18,5 Å, 5: 15,5 Å) (s. Anhang 1. IX).

Tab. 5: Infrarot- und Röntgendaten der rutheniumhaltigen Hectorite

Verbindung	2	3	4	5
IR-Spektrum [cm ⁻¹]				
v(OH)	3695w	3695w	3695w	3695w
v(SiO)	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs
	990vs	990vs	990vs	990vs
	645m	645m	645m	645m
v(MgO)	540sh	540sh	540sh	540sh
v(CH)	3105m	3085m	3085m	3100m
v(CC _{ar})	1437m	1438m	1438m	1436m
v(OCO)	-	-	-	1543m
Röntgendaten [Å]				
Basalabstand d ₀₀₁	15.0	18.5	18.5	15.5

4.1.2 Intercalation der sterisch anspruchsvollen, planar-quadratischen Kupfer- und Nickelkomplexe [Cu(bppep)(H₂O)](ClO₄)₂ und [Ni(bppep)(Cl)]Cl

Intercalationsreaktionen sterisch anspruchsvoller Komplexkationen an Hectorit wurden bisher hauptsächlich mit *oktaedrischen* Komplexen beobachtet⁷²⁻⁸¹. Um das Verhalten von sterisch anspruchsvollen *planar-quadratischen* Komplexen bei der Einlagerung in Hectorit zu untersuchen, haben wir die Komplexe [Cu(bppep)(H₂O)](ClO₄)₂ und [Ni(bppep)(Cl)]Cl ausgewählt. Sie schienen uns aufgrund ihrer durch den dreizähligen Liganden fixierten ebenen Struktur besonders für Intercalationsreaktionen geeignet.

Die Einlagerung der planar-quadratischen Metallkomplexe $[\text{Cu}(\text{bpeep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{bpeep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (Abb. 13) in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Zum einen ist es möglich, $[\text{Cu}(\text{bpeep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{bpeep})(\text{Cl})]^+$ durch Kationenaustausch gegen die im Zwischenschichtraum von Hectorit vorhandenen $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Ionen auszutauschen (Abb. 14). Zum anderen kann $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltiger Hectorit durch Behandlung mit $\text{Cu}(\text{II})$ - bzw. $\text{Ni}(\text{II})$ -Salzlösung in die $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - bzw. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -Form übergeführt, und bpeep anschließend am Metall fixiert werden (Abb. 15). Beide Synthesen bringen eine Farbänderung von Hectorit mit sich, violett im Falle von $[\text{Cu}(\text{bpeep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und rot für $[\text{Ni}(\text{bpeep})(\text{Cl})]\text{Cl}$.

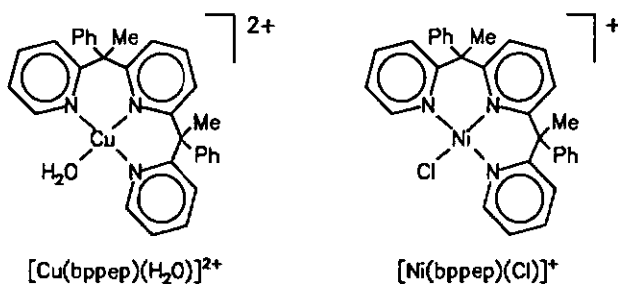


Abb. 13: Konstitution der planar-quadratischen Komplexkationen $[\text{Cu}(\text{bpeep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{bpeep})(\text{Cl})]^+$

Die erste Synthesvariante wurde für den $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplex durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme näher untersucht (Abb. 16). $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexlösungen unterschiedlicher Konzentration werden dazu nach 48stündiger Umsetzung mit $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit spektrophotometrisch am Absorptionsmaximum von 575 nm untersucht. Die Menge des am Hectorit fixierten Komplexes wird durch Differenzbildung aus Ausgangs- und Endkonzentration berechnet. Im Gebiet zwischen 0 und 105 meq

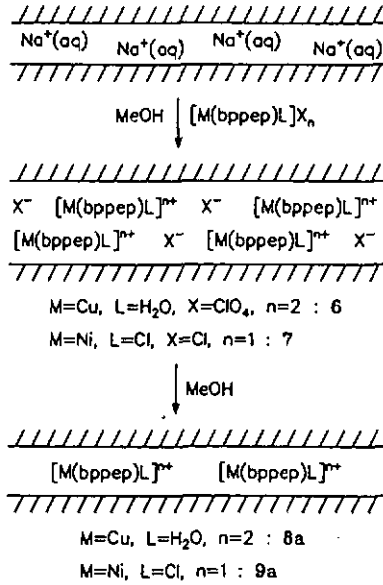


Abb. 14: Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ mit $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit

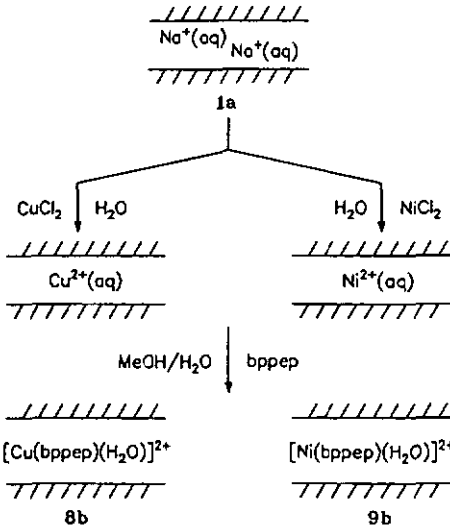


Abb. 15: Synthese von $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten sowie anschließende Fixierung von bpep am Metall

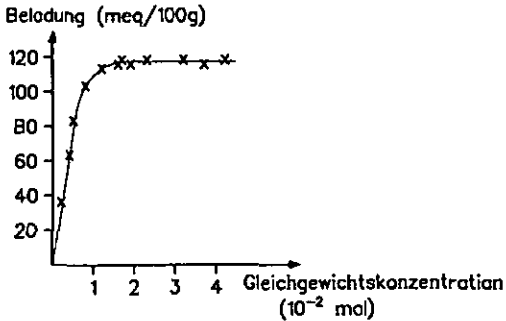


Abb. 16: Adsorptionsisotherme (25 °C) der Einlagerung von $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit in methanolischer Lösung

gebundenen Komplexes pro 100 g Hectorit ist der Anstieg geradlinig, was auf eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung zugunsten von $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -haltigem Hectorit zurückzuführen ist. Wird die CEC von 104 meq / 100 g für Hectorit überschritten, werden Ionenpaare in den Zwischenschichtraum eingelagert. Das resultierende Produkt 6 enthält deshalb neben eingetauschem $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ zusätzlich intersaliertes Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Dabei beträgt die maximale Beladung 118 meq / 100 g. Der intersalierte Komplex kann durch Waschen mit Methanol entfernt werden. Nach dem Waschvorgang beträgt die im Hectorit 8a verbleibende Komplexmenge 105 meq / 100 g, was dem durch Kationenaustausch fixierten Anteil entspricht. Möglicherweise kommt es während der Intercalationsreaktion zum Austausch des am Cu(II)-Komplex gebundenen H_2O -Liganden gegen Methanol. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des gewaschenen Produktes 8a weist einen Basalabstand von 17.0 Å auf. Dieser Abstand deutet auf die Ausbildung von Monoschichten der flach eingelagerten, planar-quadratischen Komplexkationen hin. Demgegenüber zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme getrockneter Proben mit 105 - 118 meq / 100 g Bela-

dung einen Basalabstand von 17.7 Å. Diese Vergrößerung des Basalabstandes wird durch zusätzlich intersalitierten Komplex bewirkt (s. Anhang 1. X).

Die Fixierung von $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ in Hectorit konnte spektrophotometrisch nicht verfolgt werden. Der Wechsel zwischen high- und low-spin-Komplex in Lösung machte eine Untersuchung am Absorptionsmaximum von 445 nm unmöglich. Dagegen deutet der durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelte Basalabstand mit 17.7 Å für 7 und 17.0 Å für 9a auf eine dem Cu(II)-Komplex analoge Art der Einlagerung hin (s. Anhang 1. XI). Die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tab. 6) zeigen, daß die eingelagerten Mengen an Ni(II)-Komplex in ungewaschenem (7) und gewaschenem Hectorit (9a) im Vergleich zu den eingelagerten Cu(II)-Komplex-Mengen deutlich kleiner sind.

Die zweite Synthesvariante, bei der es erst im Zwischenschichtraum von Hectorit zur Komplexbildung kommt, führt zu ausschließlich mit Komplexkationen modifizierten Produkten (8b und 9b). Eine gleichzeitige Intersalation kann nicht stattfinden. In Übereinstimmung mit den gewaschenen Produkten 8a und 9a der ersten Synthesvariante beträgt der Basalabstand der Produkte 8b und 9b 17.0 Å. Die Ergebnisse der Elementaranalyse lassen auf eine Beladung von 104 meq / 100 g (8b) und 51 meq / 100 g (9b) schließen (Tab. 6).

Hectorit 9b weist im Gegensatz zum rötlich gefärbten Hectorit 9a eine orange-gelbe Farbe auf, was vermutlich auf die Bildung des $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Komplexes zurückzuführen ist. Das stimmt mit der allgemeinen Beobachtung überein, daß Wasser im Vergleich zu einem Chloroliganden bei einer Fixierung am Nickel die Absorption kurzwelligeren Lichtes bewirkt, wodurch sich die zu beobachteten Komplementärfarben von rot nach orange-gelb verschieben (hypsochromer Effekt).

Die spezifischen Oberflächen der modifizierten Hectonite beider Synthesvarianten sind in Tab.6 gegenübergestellt. Der mit 118 meq $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Komplex pro 100 g

Tab. 6: Beladung, Röntgendaten, elementaranalytische Befunde und spezifische Oberflächen der mit Cu(II)- und Ni(II)-Komplexen modifizierten Hectorite

Verbindung	6	7	8a	9a	8b	9b
Beladung [meq / 100 g]	118	32	105	26	104	51
Basalabstand d_{001} [Å]	17.7	17.7	17.0	17.0	17.0	17.0
Chemische Analyse [mmol / 100 g]						
Metall:	59.0	32.0	52.5	26.2	52.1	32.3
Ligand:	58.8	31.9	52.4	25.9	51.8	32.5
Anion:	13.0	38.3	—	32.2	—	—
Spezifische Oberfläche [m ² / g]	52	41	121	117	138	132

beladene Hectorit (6) besitzt mit 52 m² / g eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche als Na⁺(aq)-haltiger Hectorit (87 m² / g). Die Ursache dafür ist in der Intersalation von Metallkomplex in das durch Kationenaustausch entstandene Porensystem zu sehen. Nach dem Auswaschen des intersalierten Komplexes steigt die spezifische Oberfläche auf 121 m² / g (8a) an. Sie liegt damit deutlich oberhalb des Wertes für Na⁺(aq)-haltigen Hectorit und deutet auf das Vorhandensein eines Porensystems hin. Der nach der zweiten Synthesevariante erhaltene Hectorit 8b stellt ein mit 8a weitgehend identisches Material dar.

Ein Vergleich der Infrarotspektren zwischen den modifizierten Hectoriten und dem freien Ligand bpep zeigt, daß die charakteristischen Absorptionsbanden des Liganden durch die Fixierung am Metall nach höheren Wellenzahlen verschoben werden (Tab. 7). Auch gegenüber den reinen Komplexen sind die Absorptionsbanden der modifizierten Hectorite in gleicher Richtung verschoben.

Tab. 7: Infrarot-Absorptionsbanden [cm^{-1}] von bpep, den freien Cu(II)- und Ni(II)-Komplexen, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten sowie den komplex-modifizierten Hectoriten 6 bis 9

	bpep	Cu(II)- und Ni(II)-Komplexe	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -Hectorite	6 - 9
$\nu(\text{OH})$	—	3390m	3695w	3695w
$\nu(\text{CC}_{\text{ar}}, \text{CN}_{\text{ar}})$	1584vs	1603s	—	1605m
	1568vs	1577s		1580w
$\delta(\text{CH})$	1471s	1475s	—	1477m
	1440vs	1458s		1460m
	1427vs	1447s		1448m
$\nu(\text{SiO})$	—	—	1080vs	1080vs
			990vs	990vs
$\delta(\text{CH})$	754vs	763vs	—	763m
$\nu(\text{MgO})$	—	—	540sh	540sh

Um die thermische Stabilität der modifizierten Hectorite 8b und 9b zu testen, wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Während die $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorite bis ~ 180 °C einen 13 %igen Masseverlust zeigen, der auf

den Verlust von Zwischenschicht- und koordiniertem Wasser zurückzuführen ist, sowie einen zweiten Masseverlust erst zwischen 650 und 725 °C, der durch strukturelle Veränderungen am Silicat (z.B. durch aufbrechende Hydroxylgruppen) hervorgerufen wird, weisen die Hectorite 8b und 9b einen zusätzlichen Masseverlust beginnend bei 320 °C auf, welcher auf die Zerstörung des eingelagerten Komplexes sowie eine Oxydation des Liganden hindeutet. Der geringe Gehalt an Zwischenschichtwasser ist vermutlich auf dessen Ersatz gegen organischen Liganden zurückzuführen. Gegenüber den reinen Komplexen, die sich ab 220 °C zersetzen, sind die eingelagerten Komplexkationen thermisch deutlich stabiler, was auf eine Schutzwirkung des Silicates hindeutet (s. Anhang 2).

4.2 Funktionalisierungsreaktionen an $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen

Hectoriten

4.2.1 Modifizierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten mit Diphenylphosphinofunktionen

Phosphinhaltige Nickelkomplexe spielen in der homogenen Katalyse eine bedeutende Rolle¹⁴⁰. Durch Ligandenvariation wurde eine Reihe von Katalysatorsystemen auf Nickelbasis entwickelt, die großtechnische Anwendung bei der Dimerisierung und Oligomerisierung von Monoolefinen und der Hydrocyanierung von Butadien gefunden haben¹⁴¹. Versuche zur Trägerfixierung solcher Katalysatoren auf Aluminiumoxid führten allerdings zu einer deutlichen Verringerung der katalytischen Aktivität und Selektivität¹⁴².

In den letzten Jahren gelang es SCHOONHEYDT et al., Trimethylphosphin und Dimethylphenylphosphin durch Gasphasenadsorption in Ni^{2+} -beladene Zeolithe und Ni^{2+} -haltigen Hectorit einzulagern¹⁴³. Eine weitere Möglichkeit zur Fixierung von Nickelkomplexen stellt die Modifizierung von Kieselgel mit Diphenylphosphino-

ethyltriethoxysilan dar¹⁴⁴. Auf der Suche nach neuen Katalysatorsystemen wurden zunehmend Schichtsilicate als Trägermaterialien eingesetzt^{10,93,107}. Ihre freien Hydroxylgruppen können mit phosphino- und aminotragenden Funktionen modifiziert werden, an denen sich katalytisch aktive Metallkomplexe fixieren lassen^{107,112}. Das Schichtsilicat Hectorit wurde von SHIMAZU et al. erstmals mit aminotragenden Funktionen modifiziert¹¹⁴. Die von uns durchgeführte Fixierung von Phosphino-funktionen an Hectorit war bisher unbekannt.

4.2.1.1 Modifizierung mit Diphenylchlorphosphin

Die Phosphinierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit (1a) und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit (1b) erfolgt durch Umsetzung der dehydratisierten Hectorite mit Diphenylchlorphosphin in Tetrahydrofuran. Dabei werden in beiden Hectoriten die freien Si-OM-Gruppen ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}$) in Si-OPPh₂-Funktionen übergeführt, was zur Bildung der phosphorhaltigen Hectorite 10a und 10b führt (Abb. 17). Entsprechend der Synthesebedingungen kann davon ausgegangen werden, daß die freien Hydroxylgruppen (Si-OH) an den Ecken und Kanten der Hectoritblättchen nach der vorhergehenden Behandlung mit NaCl- bzw. CaCl₂-Lösung zum Teil in der Si-O-Na- bzw. (SiO)₂Ca-Form vorliegen.

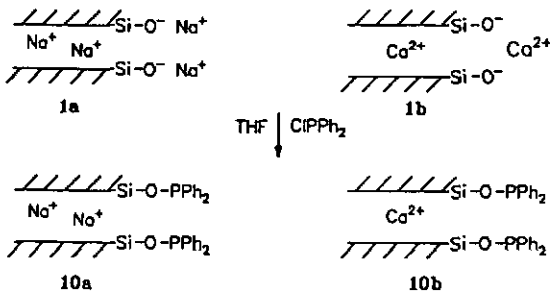


Abb. 17: Modifizierung von Na^+ - und Ca^{2+} -haltigen Hectoriten mit Diphenylchlorphosphin

4.2.1.2 Modifizierung mit 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan

Bei der Umsetzung der dehydratisierten $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorite 1a und 1b mit 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan in Toluol werden die freien Si-OH-Gruppen an den Ecken und Kanten der Hectoritplättchen in Si-O-Si-(CH₂)₂PPh₂-Funktionen übergeführt, wodurch sich die phosphinmodifizierten Hectorite 11a und 11b bilden (Abb. 18). Im Gegensatz zur Modifizierung mit Diphenylchlorphosphin reagieren diesmal die Si-O-Na- und (SiO)₂Ca-Gruppen nicht.

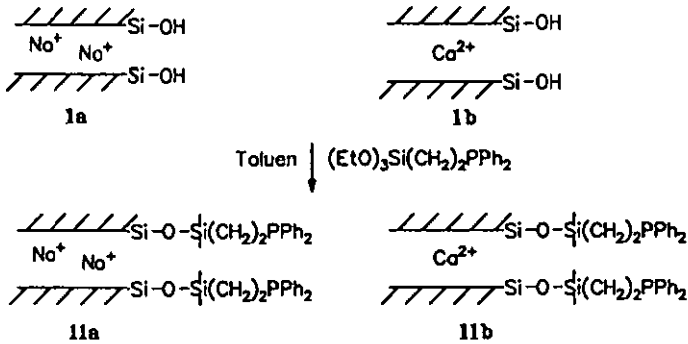


Abb. 18: Modifizierung von Na⁺- und Ca²⁺-haltigen Hectoriten mit 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan

4.2.2 Fixierung von Nickelchlorid an phosphinmodifizierten Hectoriten

Die koordinative Verankerung von Nickelchlorid an den Phosphoratomen der funktionalisierten Hectorite 10a, 10b, 11a, und 11b gelingt mit Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid. Dabei entstehen die nickelhaltigen hellgrünen Hectorite 12a, 12b, 13a und 13b (Abb. 19 und 20). Interessanterweise ist zur Fixierung von NiCl₂ der

$(PPh_3)_2NiCl_2$ -Komplex als Vehikel notwendig, welcher in Acetonlösung angeboten wird. Eine wässrige $NiCl_2$ -Lösung reagiert nicht.

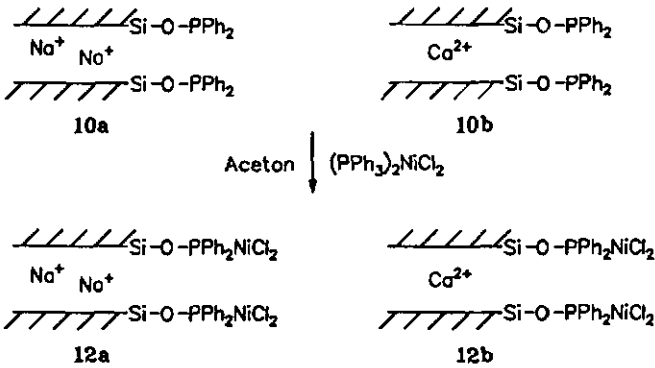


Abb. 19: Fixierung von Nickelchlorid an den phosphinmodifizierten Hectoriten

10a und 10b

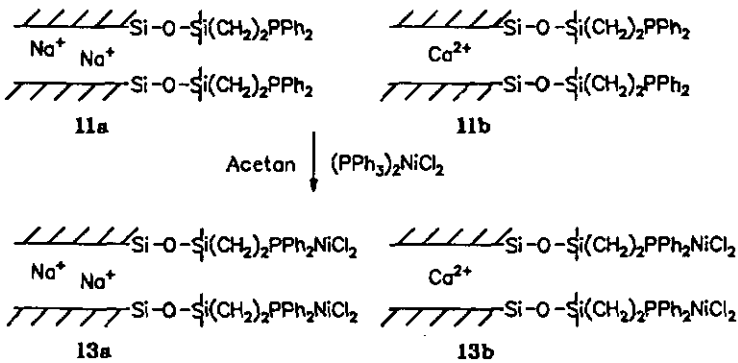


Abb. 20: Fixierung von Nickelchlorid an den phosphinmodifizierten Hectoriten

11a und 11b

4.2.3 Charakterisierung der phosphin- und nickelhaltigen Hectorite

Die Infrarotspektren aller phosphin- und nickelhaltigen Produkte (10a, 10b, 11a, 11b, 12a, 12b, 13a und 13b) weisen die für Hectorite charakteristischen Absorptionen im Bereich der $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{SiO})$ - und $\nu(\text{MgO})$ -Valenzschwingungen auf (Tab. 8). Desweiteren gibt sich die PPh_2 -Gruppierung durch die aromatischen Valenzschwingungen der Phenylgruppe bei 1440 und 1485 cm^{-1} zu erkennen. In den Produkten 10a und 10b läßt sich die Nickel-Phosphor-Bindung durch eine Absorption bei 211 cm^{-1} nachweisen. Die CH_2 -Gruppierungen der Hectorite 11a, 11b, 13a und 13b geben sich bei 2980 und 2925 cm^{-1} zu erkennen. Die CH_2 -Valenzschwingung bei 2865 cm^{-1} verschiebt sich durch die Fixierung von Nickelchlorid nach 2855 cm^{-1} .

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen für $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -halögen Hectorit aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der hydratisierten Kationen in den Zwischenschichten deutliche Unterschiede (1a: 12.8 \AA , 1b: 15.0 \AA). Bei der Modifizierung der Si-OH- und Si-OM-Gruppen ($M = \text{Na}, \text{Ca}$) nimmt der Basalabstand zu, was nun auf die gegenseitige Abstoßung der räumlich anspruchsvollen Diphenylphosphingruppen zurückzuführen ist (Tab. 9). Die phosphinierten Hectorite 10a und 10b weisen demzufolge den gleichen Basalabstand (15.2 \AA) auf. Durch die Koordination von NiCl_2 an die PPh_2 -Gruppierung steigt der Basalabstand weiter auf 15.8 \AA an, die Na^+ - und Ca^{2+} -Formen 12a und 12b unterscheiden sich aber ebensowenig wie 10a und 10b. Bei der Modifizierung der Si-OH-Gruppen durch Si-O-Si-(CH_2) $_2$ PPh_2 -Gruppen stellt sich der Basalabstand der Hectorite 11a und 11b auf 14.5 \AA ein, was auch in diesem Falle auf die gegenseitige Abstoßung der räumlich anspruchsvollen Diphenylphosphingruppen zurückzuführen ist. Durch Koordination von NiCl_2 an die PPh_2 -Gruppierung steigt der Basalabstand der Hectorite 13a und 13b weiter auf 15.2 \AA an (s. Anhang I. XII-XV).

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der funktionalisierten Hectorite 12a, 12b, 13a und 13b zeigen, daß an jedem eingeführten Phosphoratom eine NiCl_2 -Einheit koordiniert ist (Tab. 9). Die freie Koordinationsstelle wird durch ein Lösungsmittelmolekül (Aceton) besetzt. Die Bestimmung des Calciumgehaltes der Produkte 1b, 10b und 12b zeigt, daß bei der Phosphinierung nur 65 % der in $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit 1b enthaltenen Calciumionen erhalten bleiben. In Einklang damit finden wir bei den funktionalisierten Hectoriten 10a, 10b, 12a und 12b einen Phosphorgehalt, der 35 % des Calciumgehaltes von 1b entspricht. Dieses steht in guter Übereinstimmung mit dem für $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit ermittelten Kationenaustauschvermögen, nach dem 65 % der gesamten Kationenaustauschkapazität auf Zwischenschichtkationen zurückzuführen sind und 35 % auf Kationen, die an den Ecken und Kanten der Hectoritplättchen fixiert sind.

Bei der von CHOUDARY durchgeführten Phosphinierung von säurebehandeltem Montmorillonit soll es zur Ausbildung von in den Zwischenschichtraum gerichteten Hydroxylgruppen kommen¹⁰³. Dadurch gelingt es, bei Montmorillonit Phosphingruppen in den Zwischenschichträumen zu fixieren. Analog haben wir versucht, säurebehandelten Hectorit mit Diphenylchlorphosphin umzusetzen. Die elementaranalytische Untersuchung der Produkte zeigte aber, daß mit zunehmender Dauer der Säurebehandlung weniger Phosphin gebunden wird. Während nach 24stündiger Behandlung mit 0.1 N Salzsäure und anschließender Reaktion mit Diphenylchlorphosphin noch geringe Phosphormengen (0.023 mol P / mol Si) nachweisbar sind, reagiert Hectorit nach 72stündiger Säurebehandlung überhaupt nicht mehr mit ClPPh_2 . Die von MATHIEU-SICAUD et al.¹⁴⁵ beobachtete geringe Säurestabilität von Hectorit im Vergleich zu Montmorillonit kann somit bestätigt werden.

Tab. 8: Infrarotdaten der funktionalisierten Hectorite [cm^{-1}]

Verbindung	1a	1b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	13a	13b
v(OH)	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w	3695w
v(SiO)	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs
	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs	990vs
	645m	645m	645m	645m	645m	645m	645m	645m	645m	645m
v(MgO)	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh	540sh
v(C-C-ar)	—	—	1440w	1440w	1440w	1440w	1440w	1440w	1440w	1440w
	—	—	1485vw	1485vw	1485vw	1485vw	1485vw	1485vw	1485vw	1485vw
v(CH)	—	—	—	—	2980vw	2980vw	—	—	2980vw	2980vw
	—	—	—	—	2925vw	2925vw	—	—	2925vw	2925vw
	—	—	—	—	2865vw	2865vw	—	—	2865vw	2865vw
v(NIP)	—	—	—	—	—	—	211w	211w	—	—

Tab. 9: Röntgendaten und elementaranalytische Befunde der funktionalisierten Hectorite

Verbindung	1a	1b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	13a	13b
Röntgendaten [Å]										
Basalabstand d(001)	12.8	15.0	15.2	15.2	14.5	14.5	15.8	15.8	15.2	15.2
Atomverhältnis										
P : Ni : Cl	—	—	—	—	—	—	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2
Phosphorgehalt										
[mol P / mol Si]	—	—	0.039	0.039	0.05	0.045	0.039	0.039	0.045	0.026
Calciumgehalt										
[mol Ca / mol Si]	—	0.0554	—	0.036	—	0.0554	—	0.036	—	0.0554

4.2.4 Synthese und Charakterisierung von mit Bis(2-diphenylphosphinoethyl)-triethoxysilan)nickel(II)chlorid modifiziertem Na⁺(aq)-haltigen Hectorit

Die Umsetzung von dehydratisiertem Na⁺(aq)-haltigem Hectorit mit Bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilan)nickel(II)chlorid wird bei -40 °C durchgeführt. Die anschließende Temperaturbehandlung des getrockneten rötlichen Produktes bei 100 °C bewirkt die Kondensation der freien Si-OH-Gruppen am Hectorit mit den (EtO)₃Si-Gruppen des Komplexes, was zur Bildung des rötlich gefärbten Hectorits 14 führt (Abb. 21). Die Umsetzung bei höheren Temperaturen führt dagegen zur Zersetzung des Nickelkomplexes.

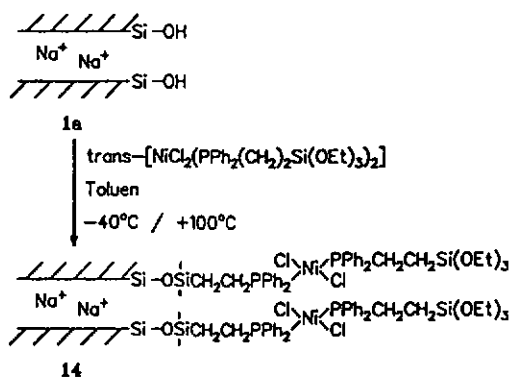


Abb. 21: Fixierung von trans-[NiCl₂(PPh₂(CH₂)₂Si(OEt)₃)₂] an Na⁺-Hectorit

Das Infrarotspektrum des modifizierten Hectorits 14 weist neben den für Hectorit charakteristischen Valenzschwingungen die für PPh₂-Gruppierungen typischen aromatischen Valenzschwingungen der Phenylgruppen bei 1485 und 1440 cm⁻¹ auf. Die CH₂-Gruppierungen geben sich bei 2850, 2950 und 2925 cm⁻¹ zu erkennen. Aus der Elementaranalyse von 14 ergibt sich, daß an jedem eingefügten Nickelatom zwei Phosphoratom und zwei Chloratom koordiniert sind. Die vorhergehende Dehydratisierung und die Fixierung des *planar-quadratischen* Komplexes ließen den Basalabstand auf 12,0 Å absinken (s. Anhang 1. XVI).

Der Einfluß einer unterschiedliche Koordination des Nickels in den hellgrünen Hectoriten 12a, 12b, 13a sowie 13b (tetraedrisch mit labilen Acetonliganden) und in dem rötlichen Hectorit 14 (planar-quadratisch mit vier stabilen Phosphor- und Chloroliganden) soll im weiteren Verlauf der Arbeit anhand der katalytischen Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff aufgezeigt werden.

5. Katalytische Anwendungen von modifizierten Hectoriten

5.1 Formselektive katalytische Hydrierung von Aromaten mit rutheniumhaltigen Hectoriten

Die Hydrierung von Olefinen und aromatischen Verbindungen wird als Gas- und Flüssigphasenreaktion unter niedrigen Wasserstoffdrücken mit metallischen Rutheniumkatalysatoren auf Siliciumdioxid, Zeolithen und Aktivkohle durchgeführt^{146,147,148}. Rutheniumhaltiger Hectorit findet in der Literatur erstmals durch SHIMAZU et al. bei der Hydrierung von Olefinen Erwähnung¹⁴⁹. Der Katalysator wird durch Reduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -haltigem Hectorit erhalten und weist bei der Gasphasenhydrierung von Olefinen formselektive Eigenschaften auf. Um die Anwendung dieses Katalysatortyps auf Flüssigphasenreaktionen zu erweitern, wurden von uns verschiedene rutheniumhaltige Hectorite synthetisiert und anhand der Flüssigphasenhydrierung von alkylsubstituierten Aromaten auf ihre formselektiven Eigenschaften getestet. Dabei waren sowohl die Wahl der Ruthenium-Katalysator-Vorstufe als auch der Einfluß des Lösungsmittels bei der Hydrierung von besonderem Interesse.

Die rutheniumhaltigen Hectorite 2 - 4 wurden zunächst bei 100 °C unter 50 atm Wasserstoffdruck in wässriger bzw. ethanolischer Lösung zu den schwarzen, rutheniummetallhaltigen Hectoriten 15, 16 und 17 (Ruthenium(0)-Hectorite) reduziert. Niedrigere Vorhydriertemperaturen sind für eine Reduzierung nicht ausreichend. Desweiteren ist eine mindestens 75 %ige Beladung (bezogen auf die CEC von

Reduzierung mit Wasserstoff im Röntgen-Pulverdiffraktogramm die für Rutheniumkristallite charakteristischen Reflexe. Der Basalabstand sinkt dabei in den reduzierten Hectoriten 16 und 17, entstanden aus 3 und 4, von 18.5 auf 15.0 Å. Die $\nu(\text{CC}_{\text{gr}})$ -Valenzschwingungen sind ebenfalls nicht mehr nachweisbar. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen (s. Anhang 3) war es möglich, die Größe der Rutheniumpartikel zu ermitteln. Sie beträgt für den ruthenium(0)-haltigen Hectorit 15 zwischen 90 und 180 Å. Die spezifische Oberfläche von 15 liegt mit $207 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit ($87 \text{ m}^2/\text{g}$) durch Einbau der Rutheniumkristallite relativ hoch. Das Häufigkeitsmaximum der Porengrößenverteilung von 15 beträgt 19.8 Å.

Die katalytische Aktivität der reduzierten Hectorite wurde anschließend in wässriger und ethanolischer Lösung anhand der Hydrierung substituierter und unsubstituierter Benzene zu den entsprechenden Cyclohexanen untersucht.



Die Hydrierung im Zweiphasensystem mit Wasser schien uns in Anbetracht der leichten Abtrennung der Reaktionsprodukte zunächst von besonderem Interesse zu sein. Sie wurde bei 50°C unter einem Wasserstoffdruck von 50 atm durchgeführt. Die Ausbeute an Cyclohexanen konnte anschließend gaschromatographisch bestimmt werden. Im Laufe der Untersuchungen erwiesen sich jedoch die relativ niedrige Hydrieraktivität und deren starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit als ungünstig. Die Ursache dafür ist in der zusätzlichen Phasengrenze Aromat / Wasser zu sehen. Nur bei hohen Rührgeschwindigkeiten ($700 \text{ U}/\text{min}$) kommt der Aromat in ausreichenden Kontakt mit dem sich in der wässrigen Phase befindenden Katalysator. Es ist zu vermuten, daß die relativ

geringe katalytische Aktivität vor allem auf die kurze Kontaktzeit zwischen Katalysator und Aromat zurückzuführen ist. Auch die unterschiedliche Löslichkeit von Benzen ($1.86 \text{ g / l}^{(51)}$), *n*-Butylbenzen ($0.05 \text{ g / l}^{(52)}$) und *tert*-Butylbenzen ($0.034 \text{ g / l}^{(52)}$) in Wasser behindert die Untersuchung eines möglichen formselektiven Einflusses des Katalysators. Trotz allem konnte eine Begünstigung der Hydrierung von *n*-Butylbenzen gegenüber *tert*-Butylbenzen festgestellt werden (Tab. 10).

Tab. 10: Katalytische Hydrierung im Zweiphasensystem Aromat / Wasser

(* = catalytic turnover rate [$\text{mol Produkt} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ru} \cdot \text{h}^{-1}$])

Aromat	R	CTR*
Benzen	H	1895
<i>n</i> -Butylbenzen	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	300
<i>tert</i> -Butylbenzen	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	89

Ein Ausweg aus den im Zweiphasensystem auftretenden Problemen bot sich durch Austausch des Lösungsmittels Wasser gegen Ethanol an. Zum einen waren in homogener Phase (Ethanol und Aromat) deutlich höhere Hydrieraktivitäten zu erwarten, und zum anderen sollte einem möglichen formselektiven Einfluß des Katalysators durch eine ausreichend lange Kontaktzeit zwischen Aromat und Katalysator nichts im Wege stehen. Die Katalysebedingungen von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und 50 atm Wasserstoff wurden beibehalten, nur mußte der Katalysator vor der Entnahme der zu analysierenden Proben abfiltriert werden. Wenn mehrere Katalysedurchgänge verfolgt werden sollten, wurde nach der Sedimentation des Katalysators im Autoklavenglas genau die Hälfte des Gemisches aus Ethanol, Aromat und hydriertem Produkt entnommen und ein 1:1-Gemisch aus Ethanol und Aromat nachgeladen. Anhand dieser Versuche konnten wir eine hohe Aktivität des

Katalysators in mehr als zehn Katalysedurchgängen nachweisen. Auch röntgenographisch erwies sich der Katalysator nach zehn Katalysedurchgängen als stabil.

Der formselektive Einfluß von Katalysator 15 wurde anhand der Hydrierung von Benzen, Toluol, *n*-Butylbenzen, Cumen und *tert*-Butylbenzen getestet. Während die Hydrierung von Benzen, Toluol und *n*-Butylbenzen mit 3000 - 4000 katalytischen Zyklen pro Stunde verläuft, liegen die CTR-Werte bei der Hydrierung von Cumen und *tert*-Butylbenzen mit 1450 bzw. 285 deutlich niedriger (Tab. 11).

Tab. 11: Katalytische Hydrierung von Aromaten in ethanolischer Lösung

Aromat	R	CTR
Benzen	H	4150
Toluol	CH ₃	3890
<i>n</i> -Butylbenzen	(CH ₂) ₃ CH ₃	2955
Cumen	CH(CH ₃) ₂	1450
<i>tert</i> -Butylbenzen	C(CH ₃) ₃	285

Dieser Effekt ist auf den zunehmenden sterischen Anspruch der Alkylketten in Cumen und *tert*-Butylbenzen zurückzuführen. Wahrscheinlich ist *tert*-Butylbenzen aufgrund seiner sperrigen (CH₃)₃C-Gruppe nicht in der Lage, in den Zwischenschichtraum von Hectorit einzudringen. Geringe Mengen werden vermutlich an Rutheniumkristalliten auf der Hectoritoberfläche hydriert. Bei der Hydrierung eines Gemisches aus *n*- und *tert*-Butylbenzen wurde die erwartete bevorzugte Hydrierung von *n*-Butylbenzen (CTR = 450) gegenüber *tert*-Butylbenzen (CTR = 90) beobachtet.

Der formselektive Einfluß von Katalysator 15 konnte durch einen Vergleich mit ruthenium(0)-haltigem Aluminiumoxid (Degussa-Typ H 207, R/D) untermauert werden. Bei vergleichbarer Hydrieraktivität wurde für diesen Katalysator ein Verhältnis der CTR-Werte (*n*-Butylbenzen : *tert*-Butylbenzen) von *fünf* ermittelt ($CTR_{n-B.} : CTR_{tert-B.} = 2200 : 422$), während dieses Verhältnis bei Katalysator 15 mit einem Wert von *zehn* deutlich größer ausfällt ($CTR_{n-B.} : CTR_{tert-B.} = 2955 : 285$). Dieser Befund zeigt, daß die unterschiedlichen Hydrieraktivitäten für substituierte Benzene entscheidend vom Katalysatorträger beeinflußt werden.

Die 100 %ige Beladung von Hectorit mit $[(C_6H_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ wirkt sich wie erwartet negativ auf die Hydrieraktivität des reduzierten Katalysators aus. Sowohl in wässriger als auch in ethanolischer Lösung wird bei der Hydrierung von Benzen mit 1088 bzw. 3470 katalytischen Zyklen gegenüber 1895 bzw. 4150 katalytischen Zyklen mit Katalysator 15 (75 %ige Beladung) eine deutlich geringere Aktivität beobachtet. Dies bestätigt unsere Vermutungen, daß hydratisierte Na^+ -Ionen für eine Quellschwäche des Katalysators und die damit verbundene Zugänglichkeit der aktiven Rutheniumzentren in den Zwischenschichträumen verantwortlich sind.

Bei Verwendung der ruthenium(0)haltigen Hectorite 16 und 17 wurde eine vergleichsweise niedrige Hydrieraktivität festgestellt. In ethanolischer Lösung konnten bei der Hydrierung von Benzen 460 bzw. 1663, in wässriger Lösung nur 210 bzw. 795 katalytische Zyklen pro Stunde beobachtet werden. Die Ursache für diesen Aktivitätsabfall liegt wahrscheinlich in der Größe der Rutheniumkristallite begründet. So wird in Hectorit 2 pro eingelagertem $[(C_6H_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ -Komplekxkation nur ein Rutheniumatom eingeführt. Bei den Hectoriten 3 und 4 sind es dagegen vier Rutheniumatome. Nach der Reduzierung zum Rutheniummetall ist die spezifische Oberfläche der Metallpartikel in den Hectoriten 16 und 17 möglicherweise kleiner als im Hectorit 15, der äußerst fein verteiltes Rutheniummetall enthält.

Alle reduzierten Hectorite wiesen auch nach zehn Katalysedurchgängen eine hohe Stabilität auf. Die Ablösung von Rutheniummetall vom Hectoritträger wurde nicht beobachtet. Versuche, die in einer wässrigen Lösung von " $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ " enthaltenen kationischen Spezies dauerhaft in Hectorit zu fixieren, führten dagegen nicht zum Erfolg. Zum einen war es röntgenographisch nicht möglich, metallisches Ruthenium nach der Reduzierung nachzuweisen, und zum anderen wurde während der Katalyse eine Ablösung schwarzer Partikel vom Hectoritträger festgestellt.

Ein Vergleich der Hydrieraktivitäten zwischen dem von uns synthetisierten rutheniummetallhaltigen Katalysator und in der Literatur beschriebenen heterogenen Katalysatoren soll am Beispiel der Hydrierung von Benzen erfolgen (Tab. 12).

Tab. 12: Literaturübersicht zur Hydrierung von Benzen mit heterogenen Katalysatoren

Katalysator	Lösungs- mittel	Temperatur [°C]	Druck [atm]	CTR	Literatur
Pt / TiO_2	—	170	1	2280	153
Rh / TiO_2	—	170	1	360	153
Rh / SrTiO_3	—	30	1	458	154
Rh / Erionit	—	80	7	1728	155
Ru / Zeolith	—	80	1	238	156
Ru	Wasser	200	50	4560	150
Rh(PPh_3) ₃ H / Montmorillonit	Benzen	70	20	2	157

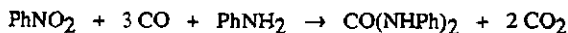
Als Trägermaterialien finden in der Literatur Titandioxid, Strontiumtitanat, Zeolithe und Tonminerale Verwendung; als Katalysatoren dienen vor allem Platin, Rhodium und Ruthenium. Ein Großteil der Hydrierungen erfolgt in der Gasphase bei 1 atm

Wasserstoffdruck und Temperaturen zwischen 30 und 170 °C, wobei 238 bis 2280 katalytische Zyklen pro Stunde beobachtet werden. Eine mit 4560 katalytischen Zyklen pro Stunde im Zweiphasensystem Benzen / Wasser verlaufende Hydrierung wird dagegen für ungestütztes Rutheniummetall beschrieben¹⁵⁰. Die gegenüber unserem System doppelt so hohe Aktivität ist vermutlich auf die höhere Hydriertemperatur und eine mit 1000 Umdrehungen pro Minute deutlich höhere Rührgeschwindigkeit zurückzuführen. Ein formselektiver Einfluß wurde im Gegensatz zu unserem Katalysator bei keinem der beschriebenen Systeme beobachtet^{150,153-157}.

5.2 Katalytische Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff mit nickelhaltigen Hectoriten

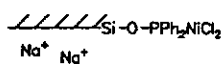
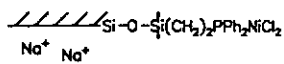
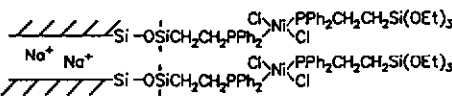
N,N'-Diphenylharnstoff wurde 1987 von IKARIYA et al. als alternative Zwischenstufe zur phosgenfreien Synthese von 1,1'-Methylenbis(4-isocyanatobenzen)¹⁵⁸, eines wichtigen Ausgangsstoffs zur Polyurethanherstellung, vorgeschlagen. Seit dieser Zeit finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben zur Synthese von Diarylharnstoffen, die z.T. drastische Bedingungen wie hohe Temperaturen und Drücke erfordern¹⁵⁹. LEE et al. gelang die Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff aus Nitrobenzen und Anilin unter relativ milden Bedingungen. Bei 120 °C und einem CO-Druck von 40 atm erzielten sie in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators bis zu 98 %ige Ausbeuten¹⁶⁰. Auch Nickelkomplexe mit Phosphino- und Halogenoliganden sind nach GIANNOCARO et al. in der Lage, die Reaktion zwischen Nitrobenzen und Anilin bei 180 °C und 40 atm CO-Druck in 98 %iger Ausbeute zu katalysieren¹⁶¹.

Mit Hilfe der von uns synthetisierten, nickelhaltigen Hectorite sollte die Eignung heterogener Katalysatoren zur Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff nachgewiesen werden.



Die Katalyse wurde bei 180 °C und 40 atm CO-Druck ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt. Nach 14stündiger Reaktionsdauer konnte das Produkt durch chromatographische Reinigung isoliert werden. In Tab. 13 sind Ausbeuten und CTR-Werte den entsprechenden Katalysatoren gegenübergestellt. Die unterschiedliche Koordination des Nickels in den hellgrünen Hectoriten 12a und 13a (tetraedrisch mit einem labilen Acetonliganden) und im rötlichen Hectorit 14 (planar-quadratisch mit vier stabilen Phosphor- und Chloroliganden) äußert sich in deren katalytischen Aktivitäten. Während Katalysator 14 inaktiv ist, zeigen die Hectorite 12a und 13a eine mit homogenen Nickelkatalysatoren¹⁶¹ vergleichbare Aktivität.

Tab. 13: Katalytische Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff mit nickelhaltigen Hectoriten (** = catalytic turnover number [mol Produkt · mol⁻¹ Ni])

Katalysator	Ausbeute [%]	CTN**	CTR
 $\text{Si-O-PPh}_2\text{NiCl}_2$ $\text{Na}^+ \text{ Na}^+$ 12a	28	52	3,7
 $\text{Si-O-Si(CH}_3)_2\text{PPh}_2\text{NiCl}_2$ $\text{Na}^+ \text{ Na}^+$ 13a	17	14	1
 $\text{Si-O-Si(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NiCl}_2$ $\text{Na}^+ \text{ Na}^+$ 14	0	0	0

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Die Modifizierungsreaktionen von Hectorit mit Aren-Ruthenium-Komplexen sowie mit Diphenylphosphinofunktionen wurden in kleinen Schlenk-Gefäßen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die anschließende Filtration der Produkte erfolgte mit G4-Fritten ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre. Die Reaktionen zur Intercalation von Kupfer- und Nickelkomplexen wurden in geschlossenen 100 ml Rundkolben ausgeführt. Die Produkte wurden anschließend mit einem kleinen Büchnertrichter filtriert.

Die Katalysereaktionen wurden in Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) mit Glaseinsätzen durchgeführt. Der Autoklaveninhalt konnte magnetisch gerührt und mit Hilfe eines Ölbadens beheizt werden. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Ölbadtemperatur. Die Gase wurden direkt aus den Gasdruckflaschen durch Kupferleitungen auf die Reaktionsmischung gepreßt. Der gewünschte Druck konnte durch das Autoklavenventil eingestellt werden.

1.2 Ausgangsmaterialien

Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Toluol, Methanol, Ethanol und Aceton wurden nach Lit. 162 getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Destilliertes Wasser wurde im Wasserstrahlvakuum unter Ultraschallbehandlung von Sauerstoff befreit. Die Laborgase wurden direkt aus den handelsüblichen Druckzylindern (CARBAGAS, MESSER GRIESHEIM) entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Rutheniumkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+163}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+138}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+139}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OOCCH}_3)(\mu_2\text{-OH})]^{+138}$ sowie die Nickel- und Kupferkomplexe $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2^{164}$, $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OEt})_3)_2]^{144}$, $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{Cl})\text{Cl}]^{165}$ und $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2^{165}$ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Synthese von bpep erfolgte nach Lit. 166. Alle anderen Reagenzien konnten käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Natriumhydroxid	(p. a.)
Magnesiumoxid	(p. a.)
Lithiumhydroxid-Hydrat	(p. a.)
Kieselöl	(CHEMIEWERK BAD KÖSTRITZ)
Rutheniumchlorid-Hydrat	(JOHNSON MATTHEY)
Ruthenium auf Al_2O_3 , Degussa-Typ H 207 R / D	(ALDRICH)
Diphenylchlorphosphin	(JOHNSON MATTHEY)
Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan	(JOHNSON MATTHEY)
Ethylenglycol	(FLUKA puriss. p. a.)
Glycerin	(FLUKA puriss. p. a.)
Natriumchlorid	(FLUKA puriss. p. a.)
Calciumchlorid Dihydrat	(FLUKA puriss. p. a.)
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat	(FLUKA puriss. p. a.)
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	(FLUKA purum p.a.)
Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat	(FLUKA purum p.a.)
Benzen	(FLUKA puriss. p. a.)
Toluol	(FLUKA puriss. p. a.)
Cumen	(FLUKA puriss. p. a.)
<i>n</i> -Butylbenzen	(FLUKA purum p.a.)
<i>tert</i> -Butylbenzen	(FLUKA purum p.a.)

2. Physikalisch-chemische Messungen

2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden von Preßlingen und orientierten Proben an einem SCINTAG Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Spektral-Analysator KEVEX PSI 1 aufgenommen. Die für die Preßlinge bestimmte Substanz wurde zuvor bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.55 aufbewahrt. Die Debye-Scherrer Aufnahmen der feingemörserten Proben erfolgten an einem STOE Weissenberg-Goniometer Modell 1971. Die Proben wurden dazu in Lindemann-Glasröhrchen ausgeheizt und unter Inertgas verschlossen.

2.2 Infrarotspektroskopie

Die Aufzeichnung der Infrarotspektren erfolgte im Bereich von $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ mit KBr-Preßlingen oder Nujol-Verreibungen an einem PERKIN ELMER Spektrometer 1720X und im Bereich von $400\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ mit CsI-Preßlingen oder Nujol-Verreibungen an einem PERKIN ELMER Spektrometer 983.

2.3 Ultraviolett-spektroskopie

Ultraviolett-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem KONTRON Spektrophotometer UVIKON 810 durchgeführt.

2.4 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN GEMINI 200 Mz gemessen. Als Lösungsmittel fand deuteriertes Chloroform mit einem Deuterierungsgrad von 99.8 %

Verwendung. Zur Ausbeuteberechnung der katalytischen Hydrierung von Benzen wurden die Integrale von Benzen und Cyclohexan quantitativ ausgewertet.

2.5 Gaschromatographie

Die Gaschromatogramme wurden an einem DANU 86.10 Gaschromatograph mit CARBOWAX-Kolonnen (50 m, 0.25 mm) unter Verwendung von Temperaturprogrammen aufgezeichnet.

Toluol - Cyclohexan:	isotherm bei 50 °C
Cumen - Isopropylcyclohexan:	10 min isotherm bei 45 °C, danach mit 3° / min heizen
<i>n</i> -Butylbenzen - <i>n</i> -Butylcyclohexan	14 min isotherm bei 60 °C, danach mit 3° / min heizen
<i>tert</i> -Butylbenzen - <i>tert</i> -Butylcyclohexan	6 min isotherm bei 60 °C, danach mit 3° / min heizen

2.6 Elementaranalysen

Die Bruttoformel von Na⁺(aq)-haltigem Hectorit wurde mit Hilfe der durch Röntgenfluoreszenz (EMPA in Dübendorf) ermittelten prozentualen Zusammensetzung aus den Elementen berechnet. Die Lithiumbestimmung erfolgte flammenphotometrisch (Universität Halle-Wittenberg).

Die elementaranalytische Untersuchung der Produkte wurde im Falle von C, N und Cl durch das Mikroelementaranalytische Labor der ETH Zürich und BUTTERWORTH LABORATORIES LTD. (Teddington) ausgeführt. Eigene Untersuchungen erfolgten nach

dem Aufschluß durch Oxidationsschmelze im Platintiegel: Dazu wurden 0.5 g der Substanz in 4 g eines Kaliumnitrat-Natriumcarbonat-Gemisches zu einer klaren Schmelze erhitzt (15 min Rotglut). Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in 15 ml Salpetersäure (Dichte 1.14 g cm^{-3}) gelöst und mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt. Nickel, Kupfer und Calcium wurden komplexometrisch, Phosphor in Form von Phosphat colorimetrisch, und Chlorid durch Titration nach Mohr-Winkler bestimmt¹⁶⁷. Die Bestimmung des Siliciumgehaltes erfolgte gravimetrisch als SiO_2 nach Aufschluß mit Salzsäure¹⁶⁸.

2.7 Stickstoff-Tiefemperaturadsorption

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen durch Stickstoff-Tiefemperaturadsorption wurde an einem MILESTONE 200 Sorptometer (Universität Halle-Wittenberg) vorgenommen. Die Auswertung erfolgte mittels BET¹⁶⁹- und DUBININ-RADUSHKEVICH¹⁷⁰-Gleichung, wobei die Ergebnisse beider Berechnungsmethoden, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Apparatur, übereinstimmten. Die Proben wurden dazu bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $4 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ für 6 h ausgeheizt.

2.8 Thermo-Derivatographie

Die vollständigen Derivatogramme wurden an einem Derivatograph der Firma MOM Budapest unter Luftatmosphäre aufgezeichnet. Die Heizrate betrug $10^\circ / \text{min}$. Die thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgten an einer METTLER Thermowaage TG 50 unter Stickstoffstrom bei einer Heizgeschwindigkeit von $10^\circ / \text{min}$.

3. Arbeitsvorschriften zur Charakterisierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten

3.1 Bestimmung von Schichtladung, Ladungsverteilung und Kationenaustauschkapazität

Die Schichtladung sowie die Ladungsverteilung und das Kationenaustauschvermögen von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit wurden mittels der von LAGALY beschriebenen Alkylammoniummethode¹¹⁷ bestimmt.

3.2 Quellung in Ethylenglycol und Glycerin

Zur Quellung von Hectorit wurden 0.5 g $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltiger Hectorit mit einer Lösung von Ethylenglycol bzw. Glycerin (10 % in Wasser) 24 h bedeckt. Die noch feuchten Proben wurden anschließend röntgenographisch untersucht.

3.3 Statisches Tempern

Die thermische Behandlung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit (1 g) erfolgte durch 4stündiges Tempern in Luftatmosphäre im Muffelofen bei 600, 700, 800 und 1000 °C. Die Proben wurden anschließend an der Luft rehydratisiert und die strukturellen Veränderungen röntgenographisch untersucht.

3.4 Säurebeständigkeit

Die Säurebehandlung von je 1 g der $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectorite wurde mit 100 ml 0.1 N HCl vorgenommen. Nach 15-, 24-, 30- bzw. 72stündiger Behandlungs-

dauer wurden die Produkte filtriert, chloridfrei gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

4. Synthesevorschriften

4.1 Synthese von Hectorit

Die Synthese des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Hectorits erfolgte nach dem von WOLDT beschriebenen Verfahren¹¹⁵. Dazu wurden 304 g NaOH und 41 g LiOH · H₂O in 1 l Wasser gelöst und unter Rühren zu einer Suspension aus 146 g MgO in 1 l Wasser gegeben. Anschließend wurden innerhalb von 5 min 1011 g Kieselsol unter Rühren zugegossen. Die gesamte Suspension wurde 15 min gerührt, danach in einen Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 5 l) mit eingebautem Rührwerk überführt und auf 200 °C erhitzt. Dabei stellte sich ein Wasserdampfdruck von 16 atm ein. Nach 24 Stunden wurde die Heizung ausgestellt und der Autoklav kühlte innerhalb von 3 h ab. Die Hectoritsuspension wurde mit einem Schlauch abgezogen und filtriert. Der Filterkuchen wurde in 250 ml Wasser aufgeschlämmt und die Suspension mit 3 N HCl auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Anschließend wurde filtriert, der Filterkuchen mit 700 ml Wasser aufgeköcht und heiß filtriert. Der Hectorit wurde im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und in der Kugelmühle pulverisiert. Die Ausbeute betrug 250 g.

4.2 Synthese von Na⁺(aq)-, Ca²⁺(aq)-, Ni²⁺(aq)- und Cu²⁺(aq)-haltigen

Hectoriten

Die Na⁺(aq)-, Ca²⁺(aq)-, Ni²⁺(aq)- und Cu²⁺(aq)-haltigen Hectorite wurden durch 24stündige Behandlung von 4 g Synthese-Hectorit mit 100 ml 1 N NaCl-, CaCl₂-, NiCl₂-

und CuCl_2 -Lösung hergestellt. Nach der Filtration wurden die Produkte chloridfrei gewaschen, bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und gemörsert.

4.3 Synthese von mit Aren-Ruthenium-Komplexen modifizierten Hectoriten

Eine Lösung von $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol Rutheniumkomplex in 10 ml H_2O (2, 3 und 4) oder Aceton (5) wurde mit 0.3 g $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit 48 h gerührt. Die modifizierten Hectorite wurden anschließend filtriert, mit 5 ml H_2O oder Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.4 Synthese von mit Kupfer- und Nickelkomplexen modifizierten Hectoriten

Zur Umsetzung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit mit $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{bpep})\text{Cl}]\text{Cl}$ wurden 0.2 g des Schichtsilicates mit 30 ml der methanolischen Komplexlösungen unterschiedlicher Konzentration 48 h gerührt. Die Produkte 6 und 7 wurden filtriert, mit 10 ml Methanol gewaschen und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Die Hectorite 8a und 9a wurden durch Waschen von 6 und 7 mit 100 ml Methanol nach 4stündigem Rühren erhalten.

Die Hectorite 8b und 9b wurden durch Umsetzung von 0.08 g bpep und 0.3 g $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - bzw. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit in 30 ml Methanol und 10 ml Wasser erhalten, nach 12 bzw. 100 h isoliert und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

4.5 Umsetzung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten mit Diphenylphosphinofunktionen

Das Zwischenschichtwasser in $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit wurde vor den Funktionalisierungsreaktionen durch Behandlung mit Aceton und anschließendes Verdampfen zum größten Teil aus dem Silicat entfernt.

4.5.1 Umsetzung mit Diphenylchlorphosphin

Eine Lösung von 10.4 ml ClPPH_2 in 10 ml THF wurde zu einer Suspension von jeweils 4 g Na^+ - oder Ca^{2+} -Hectorit in 10 ml THF zuge tropft. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff filtriert, mit jeweils 20 ml Toluol, Methanol, Ethanol, Ethanol / Wasser und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.5.2 Umsetzung mit Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan

Eine Lösung von 0.35 ml $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPH}_2$ in 5 ml Toluol wurde zu einer Suspension von jeweils 1 g Na^+ - oder Ca^{2+} -Hectorit in 10 ml Toluol zuge tropft. Die Mischung wurde 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff filtriert, mit 50 ml Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.6 Fixierung von Nickelchlorid an phosphinmodifizierten Hectoriten

Die phosphinmodifizierten Hectorite (0.3 g) wurden in 50 ml einer Acetonlösung von $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ (0.0072 M) suspendiert. Nach 24stündigem Rühren bei 20 °C wurden die erhaltenen Produkte filtriert, mit Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.7 Synthese von mit Bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilan)nickel(II)-chlorid modifiziertem Na⁺(aq)-haltigen Hectorit

Eine Lösung von 0.3 mmol trans-[NiCl₂(PPh₂(CH₂)₂Si(OEt)₃)₂] in 10 ml Toluol wurde bei -40 °C zu einer Suspension von 1 g Na⁺-Hectorit in 10 ml Toluol zugetropft. Die Mischung wurde 48 h bei -40 °C gerührt. Der Ansatz wurde filtriert, mit 10 ml Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das gewaschene Produkt wurde 8 h im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

5. Arbeitsvorschriften zu Katalysen

5.1 Formselektive katalytische Hydrierung von Aromaten

Fein gemörserter rutheniumhaltiger Hectorit 2, 3 oder 4 (0.05 g) und 2.5 ml Ethanol oder Wasser wurden in einem Edelstahlautoklaven (100 ml Arbeitsvolumen) mit 50 bar H₂ beladen und bei 100 °C 14 h gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde der H₂-Druck abgelassen. Nach Zugabe von 10 ml Ethanol oder Wasser und 10 ml des Aromaten wurde der Autoklav erneut mit 50 atm H₂ beladen. Bei einer Temperatur von 50 °C wurde solange gerührt, bis der H₂-Druck auf 35 atm gesunken war. Nach dem Abkühlen wurde der verbliebene H₂-Druck abgelassen. Die Identifizierung der Produkte und die Ausbeutebestimmung erfolgten durch ¹H-NMR- und GC- Untersuchungen.

5.2 Katalytische Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff

Fein gemörserter nickelhaltiger Hectorit 12a, 13a, oder 14 (0.045 g) wurde in 5 ml Anilin und 0.3 ml Nitrobenzen suspendiert und im Edelstahlautoklaven unter 40 atm CO 14 h bei 180 °C gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde der CO-

Druck abgelaassen, das Reaktionsgemisch in Ether aufgenommen und der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Der N,N'-Diphenylharnstoff wurde durch chromatographische Reinigung auf Aluminiumoxid G-Platten (Laufmittel: Toluol, Eluierungsmittel: Aceton) isoliert und NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Zusammenfassung

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, synthetischen Hectorit durch Intercalations- und Funktionalisierungsreaktionen mit Übergangsmetallkomplexen des Rutheniums, Nickels und Kupfers zu modifizieren, und die Eignung der ruthenium- und nickelhaltigen Hectorite als heterogene Katalysatoren zu überprüfen.

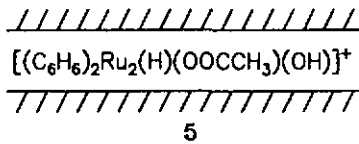
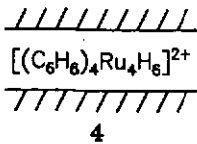
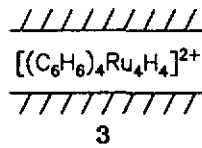
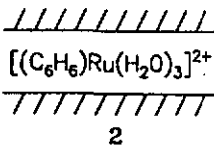
Der erste Abschnitt dieser Arbeit ist der umfangreichen Charakterisierung von synthetischem Hectorit der Synthesevariante nach WOLDT¹¹⁵ gewidmet, um einen Vergleich der im folgenden modifizierten Hectorite mit Literaturdaten zu erleichtern. Die wichtigsten Kenndaten des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Na⁺(aq)-haltigen Hectorits lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bruttoformel	$(Mg_{5.50}Li_{0.50})(Si_8)O_{20}(OH)_4 \cdot Na_{1.0} \cdot nH_2O$
mittlere Schichtladung	$\bar{\xi} = 0.514 \text{ meq} / Si_8O_{20}$
Kationenaustauschkapazität	CEC = 104 meq / 100 g
Zwischenschicht-Kationenaustauschvermögen	$C_1 = 67 \text{ meq} / 100 \text{ g}$
Röntgenographische Daten: - Basalabstand - Röntgenbeugungslinien	$d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$ $d = 12.8, 4.48, 3.06, 2.56, 1.72, 1.51 \text{ \AA}$
Basalabstände nach Quellung: - in Ethylenglycol - in Glycerin	$d_{001} = 17.6 \text{ \AA}$ $d_{001} = 18.0 \text{ \AA}$

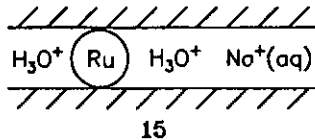
Thermisches Verhalten: 70 - 340 °C 670 °C	- reversible Abgabe von Hydratwasser - Kondensation von Strukturhydroxylgruppen
Hochtemperaturphasen: 700 °C 800 °C 1000 °C	- Enstatit, Cristobalit - Enstatit, Cristobalit, Lithiumsilicat - Enstatit, Cristobalit, Lithiumsilicat
Spezifische Oberfläche	$O_s = 87 \text{ m}^2 / \text{g}$
Infrarotdaten: 1080, 985 cm^{-1} 645 cm^{-1} 3450, 3630 cm^{-1} 3720, 3695 cm^{-1}	- antisymmetrische Si-O-Valenzschwingung - symmetrische Si-O-Valenzschwingung - O-H-Valenzschwingung für Wasser - O-H-Valenzschwingung
Säurebeständigkeit (Behandlung mit 0.1 N HCl)	- stabil nach 15stündiger Behandlung - zerstört nach 35stündiger Behandlung

Zur Modifizierung von Hectorit wurden Intercalations- und Funktionalisierungsreaktionen mit Ruthenium-, Nickel- und Kupferkomplexen durchgeführt, wobei die Charakterisierung sämtlicher Produkte anhand röntgenographischer, elementaranalytischer und infrarotspektroskopischer Untersuchungen erfolgte.

Die kationischen Rutheniumkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OOCCH}_3)(\mu_2\text{-OH})]^+$ wurden in wässriger bzw. acetonischer Lösung bis zu einer maximalen Beladung von 104 meq / 100 g in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorit intercaliert, wobei sich Farbe und Basalabstand der modifizierten Hectorite 2-5 in Abhängigkeit vom eingelagerten Rutheniumkomplex änderten.

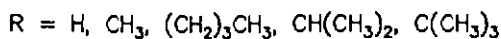
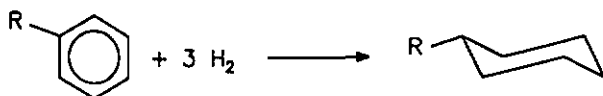


Die Intercalationsprodukte 2 (gelb), 3 (braun) und 4 (tiefviolett) erwiesen sich in den nachfolgenden Versuchen zur Hydrierung substituierter und unsubstituierter Benzene als geeignete Katalysator-Vorstufen. Dazu wurden sie bei 100 °C und 50 atm Wasserstoffdruck in wässriger oder ethanolischer Lösung zu den schwarzen rutheniummetallhaltigen Hectoriten 15, 16 und 17 reduziert.



Die Anwesenheit von mikrokristallinem metallischen Ruthenium konnte anhand der typischen Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Die reduzierten Hectorite wurden in wässriger und ethanolischer Lösung bei 50 °C und

50 atm Wasserstoffdruck auf ihren formselektiven Einfluß bei der Hydrierung substituierter und unsubstituierter Aromaten getestet.

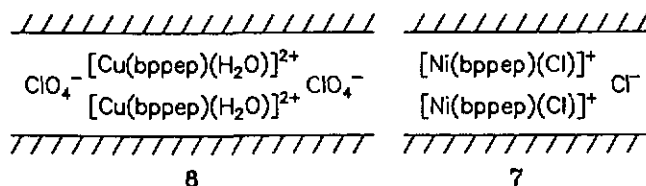


Der formselektive Einfluß von Katalysator 15 kam am deutlichsten bei der Hydrierung von Benzenen mit mehr oder weniger sperrigen Alkylgruppen in ethanolischer Lösung zum Ausdruck. Während die Hydrierung von Benzen, Toluol und *n*-Butylbenzen mit 3000-4000 katalytischen Zyklen pro Stunde verläuft, liegen die CTR-Werte für Cumen (1450) und *tert*-Butylbenzen (285) deutlich niedriger. Vermutlich kann *tert*-Butylbenzen aufgrund seiner sperrigen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe nicht zu den katalytisch aktiven Rutheniumzentren in den Zwischenschichträumen des Katalysators vordringen und wird nur zu einem geringen Teil an Rutheniumkristalliten auf der Hektoritoberfläche hydriert.

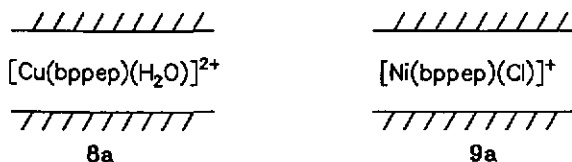
Im Zweiphasensystem Wasser / Aromat wurden aufgrund der kurzen und von der Rührgeschwindigkeit abhängenden Kontaktzeit zwischen Aromat und dem sich in der wässrigen Phase befindenden Katalysator niedrigere Hydrieraktivitäten als bei der Hydrierung in Ethanol beobachtet (CTR = 1895 für Benzen). Die bevorzugte Hydrierung von *n*-Butylbenzen (CTR = 300) gegenüber *tert*-Butylbenzen (CTR = 89) konnte mit Katalysator 15 nachgewiesen werden.

Die Umsetzung der planar-quadratischen Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ mit $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hektorit führte in methanolischer Lösung durch Intercalation der Komplexkationen $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{bpep})(\text{Cl})]^+$ und

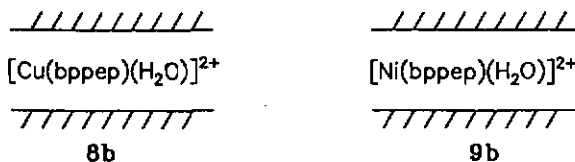
zusätzliche Intersalation der Komplexsalze $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ zu den modifizierten Hectoriten **6** (violett) und **7** (rot).



Durch Waschen mit Methanol konnte das intersalierte Komplexsalz entfernt werden, wobei sich die Intercalationsprodukte **8a** und **9a** bildeten, die niedrigere Beladungen und Basalabstände, aber deutlich größere spezifische Oberflächen als **6** und **7** aufwiesen.



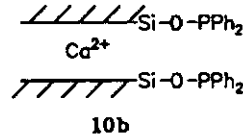
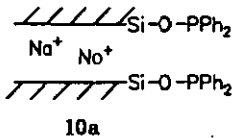
Eine zweite Syntheseveriante, bei der es erst im Zwischenschichtraum von $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - und $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltigem Hectorit durch Umsetzung mit bppep in wässrigem Methanol zur Komplexbildung kam, führte zu den ausschließlich mit Komplexkationen modifizierten Produkten **8b** (violett) und **9b** (orange-gelb).



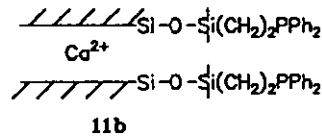
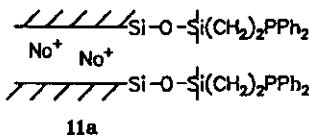
Während **8a** und **8b** praktisch identische Materialien darstellen, ist die orange-gelbe Farbe von **9b** auf die Bildung des $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Komplexes zurückzuführen. Anhand thermogravimetrischer Untersuchungen, die für die freien Komplexe eine

niedrigere Zersetzungstemperatur als für die intersalierten Komplexe ergaben, konnte eine Schutzwirkung des Silicates nachgewiesen werden.

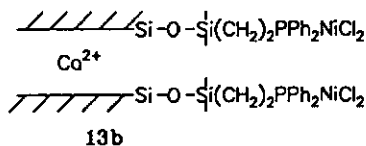
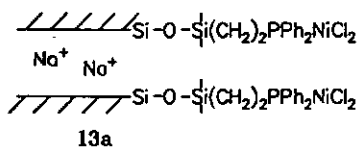
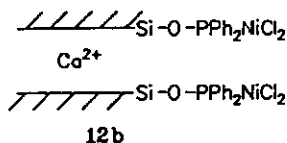
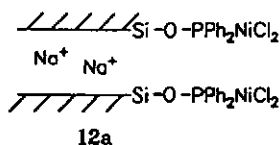
Die Funktionalisierung von $\text{Na}^+(\text{aq})$ - und $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -haltigen Hectoriten erfolgte durch Umsetzung mit Diphenylchlorphosphin und 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan. Dabei wurden im Falle von Diphenylchlorphosphin die freien Si-OM-Gruppen ($M = \text{Na}, \text{Ca}$) an den Ecken und Kanten der Hectoritplättchen in Si-OPPh₂-Funktionen übergeführt, was zur Bildung der phosphorhaltigen Hectorite **10a** und **10b** führte.



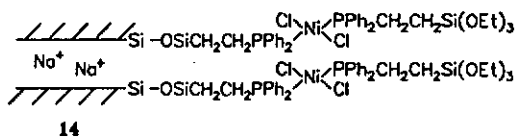
Die phosphinmodifizierten Hectorite **11a** und **11b** entstanden dagegen durch Reaktion der freien Si-OH-Gruppen an den Ecken und Kanten der Hectoritplättchen mit 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan.



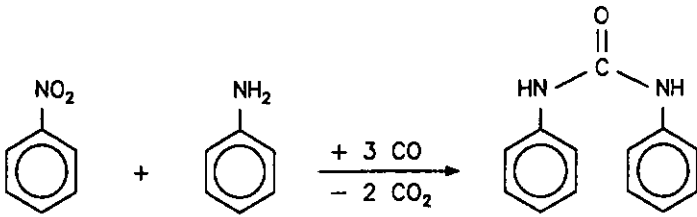
Durch Umsetzung mit Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid gelang die koordinative Verankerung von Nickelchlorid an den Phosphoratomen der funktionalisierten Hectorite **10a**, **10b**, **11a** und **11b**. Dabei bildeten sich die hellgrünen Hectorite **12a**, **12b**, **13a** und **13b**, die aufgrund des an den räumlich anspruchsvollen Phosphingruppen koordinierten Nickelchlorids höhere Basalabstände als **10a**, **10b**, **11a** und **11b** aufweisen.



Die Fixierung von Bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilan)nickel(II)chlorid an $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit ergab durch Kondensation der freien Si-OH-Gruppen am Hectorit mit den $(\text{EtO})_3\text{Si}$ -Gruppen des Komplexes den rötlich gefärbten Hectorit 14. Aufgrund der planar-quadratischen Struktur des Komplexes wurde keine Aufweitung des Basalabstandes beobachtet.



Die unterschiedliche Koordination des Nickels in den hellgrünen Hectoriten 12a und 13a (tetraedrisch mit einem labilen Acetonliganden) und im rötlichen Hectorit 14 (planar-quadratisch mit vier stabilen Phosphor- und Chloroliganden) äußerte sich in deren unterschiedlicher katalytischer Aktivität bei der Synthese von N,N'-Diphenylharnstoff.



Während Produkt 14 inaktiv ist, zeigen die Katalysatoren 12a und 13a mit 3.7 bzw. 1 katalytischen Zyklen pro Stunde eine mit homogenen Nickelkatalysatoren¹⁶¹ vergleichbare Aktivität.

Summary

It was the aim of this work to modify synthetic hectorite by intercalation and intersalation reactions with complexes of ruthenium, nickel and copper. Furthermore, it was desired to show the ability of the ruthenium and nickel containing hectorites to serve as heterogeneous catalysts.

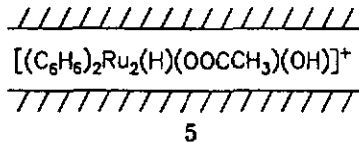
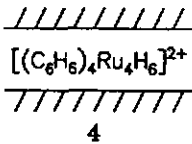
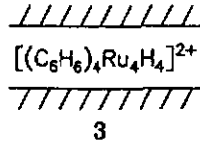
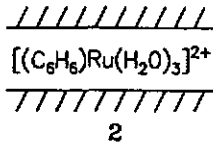
The first part of this work treats the characterisation of synthetic hectorite prepared by a literature procedure of WOLDT¹¹⁵ to facilitate a comparison of the modified hectorites with literature products. The most important characteristics of the Na⁺(aq)-hectorite used are summarized in the following scheme:

formula	$(Mg_{5.50}Li_{0.50})(Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot Na_{1.0} \cdot nH_2O$
average charge of layer	$\bar{\xi} = 0.514 \text{ meq} / Si_8O_{20}$
cation exchange capacity	CEC = 67 meq / 100 g
interlayer cation exchange capacity	$C_i = 67 \text{ meq} / 100 \text{ g}$
X-ray data: - basal spacing - diffraction lines	$d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$ $d = 12.8, 4.48, 3.06, 2.56, 1.72, 1.51 \text{ \AA}$
basal spacings after swelling: - in ethylene glycol - in glycerin	$d_{001} = 17.6 \text{ \AA}$ $d_{001} = 18.0 \text{ \AA}$

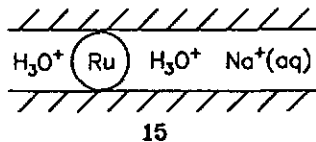
thermal behaviour: 70 - 340 °C 670 °C	- reversible release of hydrate water - condensation of structural hydroxyl groups
high-temperature phases: 700 °C 800 °C 1000 °C	- enstatite, cristobalite - enstatite, cristobalite, lithium silicate - enstatite, cristobalite, lithium silicate
specific surface	$O_3 = 87 \text{ m}^2 / \text{g}$
infrared data: 1080, 985 cm^{-1} 645 cm^{-1} 3450, 3630 cm^{-1} 3720, 3695 cm^{-1}	- antisymmetrical Si-O stretching - symmetrical Si-O stretching - O-H stretching of H_2O - O-H stretching
stability toward acid: (treatment with 0.1 N HCl)	- stable after 15 hours - broken down after 35 hours

The modification of hectorite has been carried out by intercalation and functionalisation reactions with ruthenium, nickel and copper complexes; all products have been characterized by X-ray powder diffraction studies, elemental analysis and infrared spectroscopy.

The cationic ruthenium complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OOCCH}_3)(\mu\text{-OH})]^+$ have been intercalated in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -hectorite up to a maximum loading of 104 meq / 100 g. The colours and the basal distances of the modified hectorites (2 - 5) formed have changed as a function of the intercalated ruthenium complex.

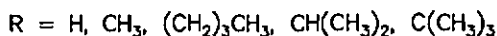


In the following attempts for the hydrogenation of substituted and unsubstituted aromatics, the intercalation products 2 (yellow), 3 (brown) and 4 (purple) have revealed to be useful catalyst precursors. They have been reduced at 100 °C and 50 atm of hydrogen in aqueous or ethanolic solution to give the black ruthenium containing hectorites 15, 16 and 17.



The presence of microcrystalline metallic ruthenium could be proved by the typical diffraction pattern. The reduced hectorites have been tested in aqueous and ethanolic solution for the hydrogenation of substituted and unsubstituted aromatics at 50 °C and 50 atm of hydrogen pressure. The distinct shape and size selective character of catalyst

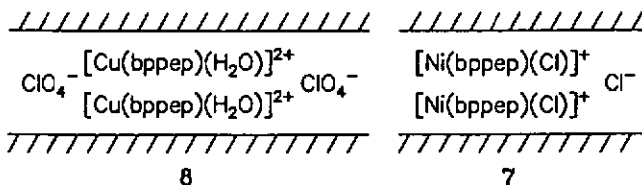
15 has been shown in ethanolic solution for the hydrogenation of benzenes with more or less bulky alkyl groups.



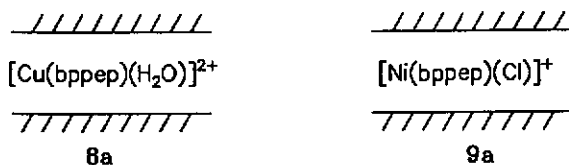
Whereas the hydrogenation of benzene, toluene and *n*-butylbenzene occurs with catalytic turnover rates (CTR) of 3000 - 4000, the CTR values for cymene (1450) and *tert*-butylbenzene (285) are quite lower. Presumably, *tert*-butylbenzene, due to its bulky $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -group, is not able to penetrate into the interlayer space of the catalyst to reach the catalytically active ruthenium species. It is hydrogenated to a minor extent on ruthenium crystallites on the hectorite surface.

In the biphasic system water / aromatic compound, lower hydrogenation activities (CTR = 1895 for benzene) have been observed because of the short contact time between the aromatic compound and the catalyst in the aqueous phase. The preferred hydrogenation of *n*-butylbenzene (CTR = 300) as compared to *tert*-butylbenzene (CTR = 89) could be proved for the catalyst 15.

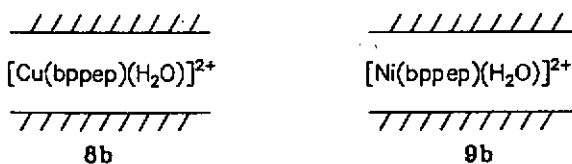
The reaction of the square-planar complexes $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ with $\text{Na}^+(\text{aq})$ -hectorite in methanolic solution results in the intercalation of the complex cations $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]^+$ and a further intersalation of the complex salts $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]\text{Cl}$ to form the modified hectorites 6 (violet) and 7 (red).



The intersalated complex salts have been removed by washing with methanol; the intercalation products **8a** and **9a** obtained in this way exhibit lower loadings and basal spacings but higher specific surfaces than **6** and **7**.

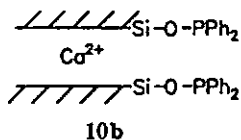
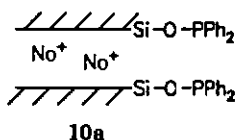


In a second approach, the ligand **bppep** was reacted with the Cu^{2+} and Ni^{2+} cations situated in the interlayer space of Cu^{2+} - and Ni^{2+} -hectorite in aqueous methanol. The resulting hectorites **8b** (violet) and **9b** (orange-red) have been modified exclusively by the complex cations, because in this case intersalation was not possible.

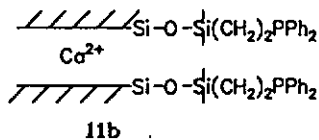
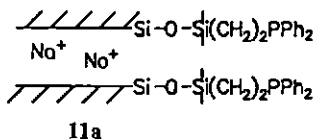


Whereas **8a** and **8b** are almost identical materials, the orange-red colour of **9b** contrasts to the red one of **9a** and is due to the formation of the $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ complex. By means of thermal gravimetric analyses a lower decomposition temperature of the free complexes in comparison to the intercalated complexes was observed. This effect can be explained by a protective effect of the silicate.

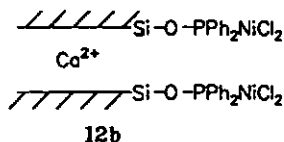
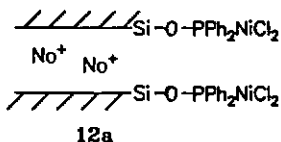
The functionalisation of $\text{Na}^+(\text{aq})$ - and $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -hectorites has been carried out by reaction with diphenylchlorophosphine and 2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane. In the case of diphenylphosphine the free Si-OM groups ($M = \text{Na}, \text{Ca}$) on the edges of the hectorite platelets have been transformed to Si-OPPh₂ functions resulting in formation of the phosphorous containing hectorites 10a and 10b.

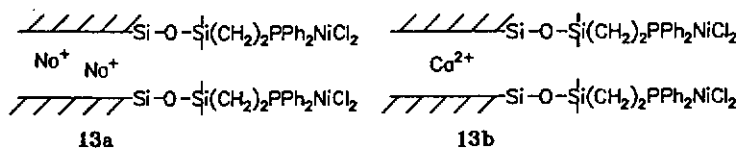


The phosphine modified hectorites 11a and 11b have been synthesized by reaction of the free Si-OH groups on the edges of the hectorite platelets with 2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane.

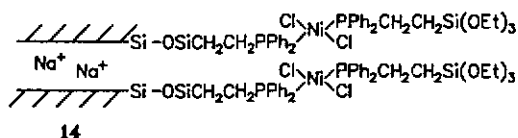


The anchoring of nickelchloride on the phosphorous atoms of the functionalized hectorites 10a, 10b, 11a and 11b has been carried out by reaction with bis(triphenylphosphine)nickel(II)chloride. Due to the complexation of nickel(II)chloride, the resulting light-green hectorites 12a, 12b, 13a and 13b, exhibit higher basal spacings as 10a, 10b, 11a and 11b.

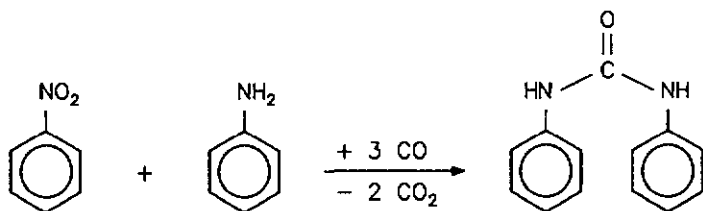




The fixation of bis(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane)nickel(II)chloride at $\text{Na}^+(\text{aq})$ -hectorite has been achieved by condensation of the free Si-OH groups of hectorite with the $(\text{EtO})_3\text{Si}$ - groups of the complex. Because of its square-planar complex structure, the reddish hectorite 14 formed does not show a further enlarged basal spacing.



The different coordination modes of nickel in the light-green hectorites 12a and 13a (tetrahedral with labile acetone ligands) and the reddish hectorite 14 (square-planar with four stable phosphorous and chloro ligands) results in different catalytic activities for the synthesis of N,N' -diphenylurea.



Whereas product 14 is inactive, the activities of the catalysts 12a and 13a, showing turnover rates of 3.7 and 1, are comparable with those of homogeneous nickel catalysts in the literature¹⁶¹.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, la modification de l'hectorite synthétique par des réactions d'intercalation et de fonctionalisation avec des complexes de ruthénium, nickel et cuivre a été examinée. Egalement, l'aptitude des hectorites contenant du ruthénium et du nickel en tant que catalyseur hétérogène a été vérifiée.

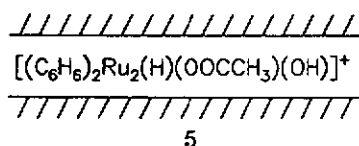
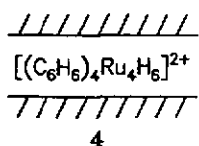
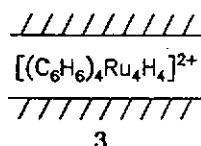
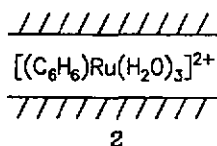
La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation de l'hectorite synthétisée selon la méthode de WOLDT¹¹⁵ pour simplifier la comparaison entre les hectorites modifiées et les données de la littérature. Les données caractéristiques déterminées pour la Na⁺(aq)-hectorite sont résumées ci-après:

formule brute	$(Mg_{5.50}Li_{0.50})(Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot Na_{1.0} \cdot nH_2O$
charge moyenne de la couche	$\bar{\xi} = 0.514 \text{ meq} / Si_8O_{20}$
capacité d'échange cationique	CEC = 104 meq / 100 g
capacité d'échange cationique de l'espace interlamellaire	$C_i = 67 \text{ meq} / 100 \text{ g}$
données radiographiques: - distance basale - raies de diffraction	$d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$ $d = 12.8, 4.48, 3.06, 2.56, 1.72, 1.51 \text{ \AA}$
distances basales après gonflement: - dans de l'éthylèneglycole - dans de la glycérine	$d_{001} = 17.6 \text{ \AA}$ $d_{001} = 18.0 \text{ \AA}$

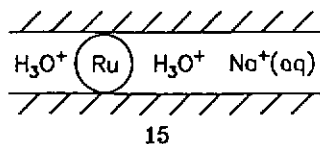
comportement thermique: 70 - 340 °C 670 °C	- perte réversible de l'eau d'hydratation - condensation des groupements OH structuraux
phases à températures élevées: 700 °C 800 °C 1000 °C	- enstatite, cristobalite - enstatite, cristobalite, silicate de lithium - enstatite, cristobalite, silicate de lithium
surface spécifique	$O_s = 87 \text{ m}^2 / \text{g}$
données de la spectroscopie infrarouge: 1080, 985 cm^{-1} 645 cm^{-1} 3450, 3630 cm^{-1} 3720, 3695 cm^{-1}	- vibration de valence Si-O antisymétrique - vibration de valence Si-O symétrique - vibration de valence O-H de l'eau - vibration de valence O-H
stabilité contre acides (traitement avec 0.1 N HCl):	- stable après 15 heures - dégradé après 35 heures

Pour la modification de l'hectorite, des réactions d'intercalation et de fonctionnalisation ont été effectuées avec des complexes de ruthénium, nickel et cuivre. La caractérisation de tous les produits synthésés a été faite par des moyens radiographiques, par analyse élémentaire et par spectroscopie infrarouge.

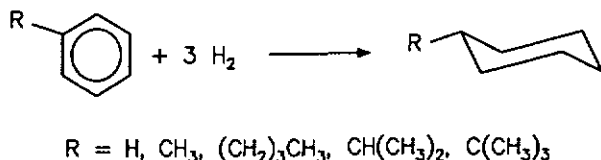
Les complexes cationiques du ruthénium $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OOCCH}_3)(\mu_2\text{-OH})]^+$ ont été inclus en solution aqueuse ou acétonique dans de l'hectorite jusqu'à la capacité maximale de l'hectorite de 104 meq / 100 g. Les couleurs et les distances basales des hectorites 2 - 5 ont été changées en dépendance des complexes inclus.



Les produits d'intercalation 2 (jaune), 3 (brun), 4 (violet foncé) se sont révélés utiles en tant que précurseurs catalytiques pour l'hydrogénation des arènes substitués et nonsubstitués. Ils ont été réduits à 100 °C et à une pression de 50 atm d'hydrogène en solution aqueuse ou éthanolique pour donner les hectorites noires 15, 16 et 17 qui contiennent du ruthénium métallique.



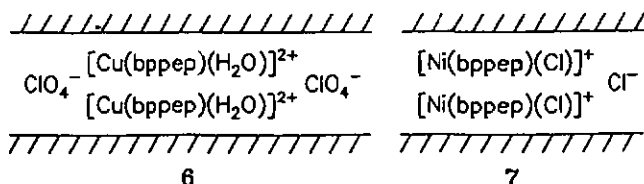
La présence du ruthénium microcristallin et métallique a été prouvée par des signaux typiques dans les diffractogrammes aux rayons X sur poudre. Les hectorites réduites ont été testées sur leur influence sélective de la forme dans l'hydrogénation des arènes substitués et nonsubstitués.



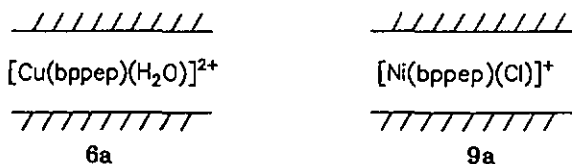
L'influence sélective de la forme du substrat par rapport au catalyseur 15 a été clairement montrée pour l'hydrogénation des benzènes avec des groupements alkyls plus ou moins encombrants dans l'éthanol. Tandis que l'hydrogénation du benzène, toluène et *n*-butylbenzène s'est passée avec 3000 - 4000 cycles catalytiques par heure (CTR), les valeurs CTR pour le cumène (1450) et le *tert*-butylbenzène (285) ont été considérablement plus basses. Probablement, le groupement encombrant -C(CH₃)₃ du *tert*-butylbenzène a évité la pénétration dans l'espace interlamellaire du catalyseur. Une partie minoritaire du *tert*-butylbenzène a été probablement hydrogénée aux cristallites de ruthénium à la surface de l'hectorite.

Dans le système biphasique eau / éthanol, des activités d'hydrogénation inférieures à celles pour l'hydrogénation dans l'éthanol ont été observées (CTR = 1895 pour le benzène). C'est à cause du catalyseur qui, en dépendance de la vitesse d'agitation, a été en contact plus ou moins intense avec l'aromate. L'hydrogénation préférée du *n*-butylbenzène (CTR = 300) en présence du *tert*-butylbenzène (CTR = 89) a été démontrée avec le catalyseur 15.

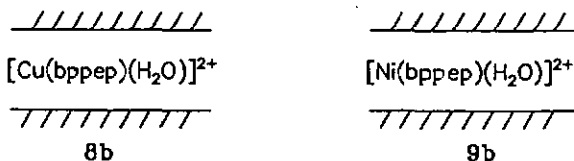
La réaction des complexes plan-carrés [Cu(bppep)(H₂O)](ClO₄)₂ et [Ni(bppep)(Cl)]Cl avec la Na⁺(aq)-hectorite dans du méthanol a provoqué, par intercalation des complexes cationiques [Cu(bppep)(H₂O)]²⁺ et [Ni(bppep)(Cl)]⁺ et intersalation supplémentaire des sels de complexes [Cu(bppep)(H₂O)](ClO₄)₂ et [Ni(bppep)(Cl)]Cl, la formation des hectorites modifiées 6 (violette) et 7 (rouge).



Les produits d'intercalation **8a** et **9a** ont été synthétisés par lavage avec du méthanol qui a éliminé les sels de complexes intersalés. Ils sont moins chargés par rapport au produit **6** et **7** et possèdent des distances basales plus petites. Par contre, les surfaces spécifiques sont considérablement plus grandes que celles de **6** et **7**.



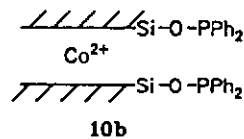
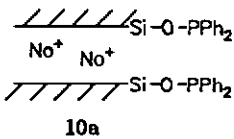
Une deuxième approche synthétique, dans laquelle le ligand bppep n'a réagi que sous complexation avec les cations inclus dans les $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ - et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -hectorites a provoqué la formation des produits **8b** (violet) et **9b** (orange-jaune), uniquement modifiés par des complexes cationiques.



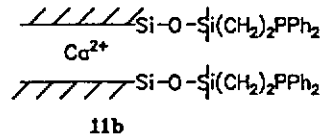
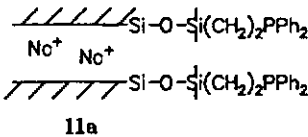
Tandis que **8a** et **8b** sont pratiquement identiques, la coloration orange-jaune du produit **9b** est due à la formation du complexe $\text{[Ni(bppep)(H}_2\text{O)]}^{2+}$. Par examen thermogravimétrique qui montre pour les complexes libres une température de

décomposition plus basse que pour les complexes inclus, un effet de protection par le silicate a été observé.

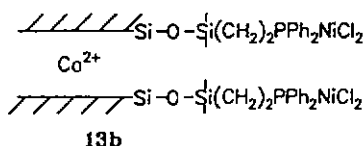
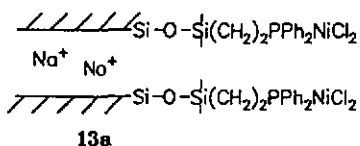
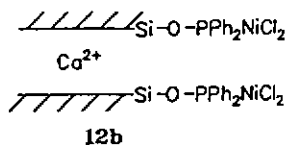
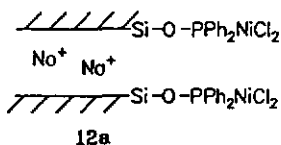
La fonctionnalisation des $\text{Na}^+(\text{aq})$ - et $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -hectorites a été effectuée par réaction avec le chlorure de diphenylphosphine et le 2-diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane. Dans le cas du chlorure de diphenylphosphine les groupements Si-OM (M = Na, Ca) aux arêtes des feuilles de l'hectorite ont été transformés en fonctions Si-OPPh₂, ce qui cause la formation des hectorites phosphinées 10a et 10b.



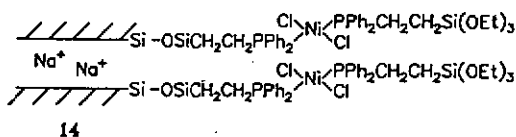
Par contre les hectorites phosphinées 11a et 11b ont été synthétisées par réaction des groupements Si-OH libres aux arêtes des feuilles de l'hectorite avec le 2-diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane.



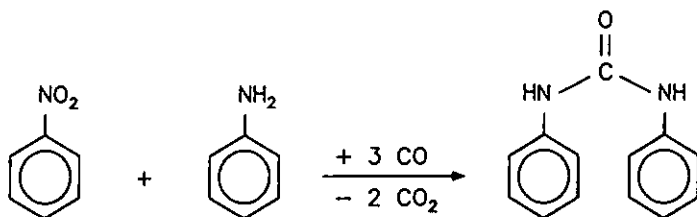
La réaction suivante avec le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel(II) a provoqué l'ancrage du chlorure de nickel aux atomes de phosphore des hectorites fonctionnalisées 10a, 10b, 11a et 11b. Les hectorites vert-clair formées (12a, 12b, 13a et 13b) possèdent, à cause des groupements phosphines encombrants, des distances basales plus élevées que 10a, 10b, 11a et 11b.



La fixation du chlorure de bis(2-diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)nickel(II) sur la $\text{Na}^+(\text{aq})$ -hectorite a été faite par condensation des groupements Si-OH libres aux arêtes de l'hectorite avec les groupements $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ du complexe. L'hectorite rougeâtre **14** formé n'a pas montré un élargissement de la distance basale à cause de la structure plan-carré du complexe fixé.



La coordination différente du nickel dans les hectorites vert-clair **12a** et **13a** (tétraédrique avec un ligand d'acétone labile) et dans l'hectorite rougeâtre **14** (plan-carré avec quatre ligands stables de phosphore et de chlore) s'exprime par leurs activités catalytiques différentes dans la synthèse de la N,N'-diphénylurée.



Tandis que le produit 14 est inactif, les catalyseurs 12a et 13a montrent avec 3.7 et 1 cycles catalytiques par heure une activité comparable aux catalyseurs homogènes de nickel décrits dans la littérature¹⁶¹.

Literaturverzeichnis

- 1 T. J. Pinnavaia, *Science* **220** (1983) 365
- 2 M. R. Rosene, M. Manes, *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1651
- 3 G. Martini, L. Burlamacchi, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 2505
- 4 F. Janowski, W. Heyer: *Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig, 1982
- 5 L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **4** (1986) 117
- 6 R. M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, New York, 1978
- 7 J. M. Adams, J. A. Ballantine, S. H. Graham, R. J. Laub, J. H. Purnell, R. J. Reid, W. Y. Shaman, J. M. Thomas, *J. Catal.* **58** (1979) 238
- 8 F. Velghe, R. Baerts, R. A. Schoonheydt, J. B. Uytterhoeven, *Clays Clay Min.* **27** (1979) 269
- 9 T. J. Pinnavaia, W. H. Quayle, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2840
- 10 E. P. Giannelis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3602
- 11 T. J. Pinnavaia, S. D. Landau, Ming-Shin Tzou, I. D. Johnson, M. Lipsicas, *J. Am. Chem. Soc.* **107**(1985) 7222
- 12 H. Auer, H. Hofmann, *Chem-Ing.-Tech.* **63** (1991) 1250
- 13 W. F. Foshag, A. O. Woodford, *Am. Miner.* **21** (1936) 238
- 14 H. Strese, U. Hofmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **247** (1941) 65
- 15 L. L. jr. Ames, L. B. Sand, S. S. Goldich, *Econ. Geol.* **53** (1958) 22
- 16 GB 1 054 111 (1967), CA **62**: 2604h
- 17 K.-H. Bergk, D. Woldt, W. Schwieger, M. Porsch, *Chem. Technik* **6** (1989) 245
- 18 J. Taylor, B. S. Neumann, *J. Oil Col. Chem. Assoz.* **51** (1968) 232
- 19 DE-OS 2 423 197 (1974), CA **82**: 87869e
- 20 US 3 666 407 (1972), CA **77**: 64142v

- 21 S. W. Bailey: *Mineral. Soc. Monogr. 5, (Cryst. Struct. Clay Miner. Their Identif.)*, 1980, 1
- 22 A. Petzold, W. Hinz: *Silicatchemie, Einführung in die Grundlagen*, Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig, 1976
- 23 C. S. Ross, S. B. Hendricks, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205-B (1945) 23
- 24 R. E. Grim: *Clay Mineralogy*, 4. Structure of the Clay Minerals: Smectite Minerals, 1968², Mc Graw-Hill Intern. Series in the Earth and Planetary Sciences
- 25 Z. Borovec, *Silikaty (Prague) 25 (1981) 87*
- 26 GB 1 213 122 (1970), CA 72: 14330f
- 27 C. E. Weaver, L. D. Pollard: *The Chemistry of Clay Minerals*, Eisevier, New York, 1973
- 28 G. Lagaly, *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A 311 (1984) 315*
- 29 US 90 553254 (1990), CA 116: 220683d
- 30 JP 89 21811 31 (1989), CA 114: 223539f
- 31 Ger. 1 717 085 81974), CA 81: 48555j
- 32 JP 90 88976 (1990), CA 116: 193872f
- 33 JP 89 285338 (1989), CA 115: 279582c
- 34 DK 87 2393 (1987), CA 113: 190761w
- 35 US 90 498298 (1990), CA 116: 66930y
- 36 DE 90 4009347 (1990) CA 115: 14555b
- 37 JP 83 189663 (1983), CA 103: 59109r
- 38 US 88 176898 (1988), CA 112: 240510r
- 39 US 78 967485 (1978), CA 99: 76884f
- 40 US 90 489195 (1990), CA 115: 238334e
- 41 US 88 183311 (1988), CA 112: 120719u
- 42 US 84 686951 (1984), CA 104: 150993f
- 43 DE 90 4009618 (1990), CA 116: 43439f

- 44 US 89 379403 (1989), CA 115: 73995f
- 45 US 88 271784 (1988), CA 114: 249778h
- 46 DE 88 380667 (1988), CA 112: 80017e
- 47 GB 88 2161 (1988), CA 112: 38762u
- 48 JP 86 312731 (1986), CA 109: 212847a
- 49 JP 89 209500 (1989), CA 113: 236748c
- 50 US 77 847603 (1977), CA 91: 94175q
- 51 CA 76 258332 (1976), CA 89:62218y
- 52 JP 90 89536 (1990), CA 116: 195768a
- 53 P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1064
- 54 GB 74 33741 (1974), CA 85: 70676d
- 55 US 87 24832 (1987), CA 111: 59860u
- 56 R. M. Barrer, D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1290
- 57 T. J. Pinnavaia, H. Kim: *Zeolite Microporous Solids* (1992) 79
- 58 A. M. Posner, J. P. Quirk, *Proc. Soc. London Ser. A* 278 (1964) 35
- 59 GB 1 469 710 (1977), CA 82: 87869e
- 60 K. G. Tiller, *Clay Miner.* 7 (1968) 245
- 61 J. M. Adams, J. A. Ballantine, S. H. Graham, R. J. Laub, J. H. Purnell, P. I. Reid W. Y. M. Shaman, J. M. Thomas, *J. Catal.* 58 (1979) 238
- 62 P. Laszlo, A. Cornelis, A. Gerstmans, A. Mathy, I. Zieba, *Cat. Lett.* 6 (1990) 103
- 63 S. Patel, M. Patel, *J. Thermal Anal.* 37 (1991) 667
- 64 N. Davison, W. R. McWhinnie, *Clays Clay Min.* 39 (1991) 22
- 65 D. B. Fenn, M. M. Mortland, T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Min.* 21 (1973) 315
- 66 D. B. Fenn, M. M. Mortland, *Proc. Int. Clay Conf.* 1972, 591
- 67 N. Davison, W. R. McWhinnie, *Polyhedron* 9 (1990) 2273
- 68 O. Sieskind, B. Siffert, *C. R. Acad. Sc. Paris* 274 (1972) 973
- 69 T. Kijima, H. Nakazawa, S. Takenouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1685

- 70 A. Weiss, G. Lagaly, *Kolloid- Z.* **217** (1967) 356
- 71 H. Van Olphen: *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1977, S. 70
- 72 A. Kadkhodayan, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Cat.* **21** (1983) 109
- 73 V. E. Berkheiser, M. M. Mortland, *Clays Clay Min.* **25** (1977) 105
- 74 R. D. Gillard, P. A. Williams, *Clays Clay Min.* **26** (1978) 178
- 75 R. H. Loeppert, M. M. Mortland, T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Min.* **27** (1979) 201
- 76 M. Taniguchi, A. Yamagishi, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 2462
- 77 P. De S. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992) 135
- 78 D. Krenske, S. Abdo, H. Van Damme, M. Cruz, J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2447
- 79 G. Villemure, *Clays Clay Min.* **38** (1990) 623
- 80 V. G. Kuykendall, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4224
- 81 R. M. Barrer, R. J. B. Craven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (1992) 645
- 82 R. A. Schoonheydt, F. Velghe, R. Baerts, J. B. Uytterhoeven, *Clays Clay Min.* **27** (1979) 269
- 83 T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G. S. Lee, L. J. Halloran, J. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6891
- 84 R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2134
- 85 R. Raythatha, T. J. Pinnavaia, *J. Catal.* **80** (1983) 47
- 86 R. Raythatha, T. J. Pinnavaia, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 47
- 87 W. H. Quayle, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2840
- 88 F. Farzaneh, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2216
- 89 E. P. Giannelis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2216
- 90 S. P. Christiano, J. Wang, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1222
- 91 G. W. Brindley, R. E. Sempels, *Clay Miner.* **12** (1977) 229

- 92 D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier: 5th Intern. Conf. on Zeolites, Napoli 1980, ed. by R. Sersale, C. Colelle, R. Aiello (1981) 94
- 93 D. E. W. Vaughan, *Cat. Today* 2 (1988) 187
- 94 A. Decarreau: *Matériaux Argileux*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris 1990, 513
- 95 E. M. Farfan-Torres, P. Grange, *J. Chim. Phys.* 87 (1990) 1547
- 96 R. C. Ashcroft, S. P. Bond, M. S. Beevers, M. A. M. Lawrence, A. Gelder, W. R. McWhinnie, *Polyhedron* 11 (1992) 1001
- 97 B. M. Choudary, S. S. Rani, *J. Mol. Catal.* 75 (1992) L7
- 98 K. Suzuki, M. Horio, H. Masuda, T. Mori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 873
- 99 K. A. Carrado, R. Hayatsu, R. E. Botto, R. E. Winans, *Clays Clay Min.* 38 (1990) 250
- 100 T. J. Pinnavaia, S. D. Landau, M. S. Tzou, J. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4783
- 101 F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gatineau, *Clay Miner.* 28 (1993) 109
- 102 B. M. Choudary, K. R. Kumar, Z. Jamil, G. Thyagarajan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 931
- 103 B. M. Choudary: persönliche Mitteilungen
- 104 K. R. Kumar, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal.* 40 (1987) 327
- 105 C. H. Edelman, J. C. L. Favejee, *Z. Krist.* A102 (1940) 417
- 106 B. M. Choudary, K. R. Kumar, M. L. Kantam, *J. Catal.* 130 (1991) 41
- 107 K. R. Kumar, B. M. Choudary, Z. Jamil, G. Thyagarajan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 130
- 108 B. M. Choudary, K. K. Rao, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 121
- 109 B. M. Choudary, P. Bharathi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1505
- 110 B. M. Choudary, K. K. Rao, S. D. Pirozhkov, A. L. Lapidus, *Synthet. Commun.* 21 (1991) 1923

- 111 B. M. Choudary, R. M. Sarma, K. K. Rao, *Tetrahedron Lett.* **48** (1992) 719
- 112 Y. V. S. Rao, K. Mukkanti, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal.* **49** (1989) L47
- 113 Y. V. S. Rao, S. S. Rani, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal.* **75** (1992) 141
- 114 S. Shimazu, T. Ishida, T. Uematsu, *J. Mol. Catal.* **55** (1989) 360
- 115 D. Woldt, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg 1988
- 116 W. T. Granquist, S. S. Pollack, *Clays Clay Min.* **8** (1959) 150
- 117 G. Lagaly, H. Tributh, *Berichte der Dt. Ton- u. Tonmineralgruppe e. V.* 1991, 86
- 118 G. Lagaly, *Clay Miner.* **16** (1981) 7
- 119 D. M. C. McEwan, A. Ruiz Amil, G. Brown: *The X-ray Identification of Crystal Structures of Clay Minerals*, Mineral Society, London, 1961, S. 393
- 120 GB 143 2770 (1976), CA **81**: 138 178t
- 121 DE-OS 241 2837 (1974), CA **82**: 45 650w
- 122 M. J. Nevins, D. J. Weintritt, *Ceramic Bulletin* **46** (1967) 588
- 123 H. Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1990⁴, S. 22
- 124 G. T. Faust, J. C. Hathaway, G. Millot, *Am. Miner.* **44** (1959) 342
- 125 G. Nagelschmidt, *Min. Mag.* **25** (1938) 140
- 126 T. Baird, A. G. Cairns-Smith, D. W. Mackenzie, D. S. Snell, *Clay Miner.* **9** (1971) 250
- 127 J. L. McAtee, JR., *Clays Clay Min.* **18** (1970) 223
- 128 J. M. Green, K. J. D. Mackenzie, J. H. Sharp, *Clays Clay Min.* **18** (1970) 339
- 129 B. S. Neumann, *Rheol. Acta* **4** (1965) 250
- 130 B. D. Saksena, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 242
- 131 B. Sen, J. L. Falconer, *J. Catal.* **113** (1988) 388
- 132 P. Winslow, A. T. Bell, *J. Catal.* **91** (1985) 142
- 133 M. Viniegra, R. Gomez, R. D. Gonzalz, *J. Catal.* **111** (1988) 429
- 134 M. C. Schoenmaker, J. M. Verwis, J. A. Don, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal.* **96** (1987) 73

- 135 H. Baris, M. Glinski, J. Kijenski, A. Wakaum, A. Baiker, *Appl. Catal.* **28** (1986) 295
- 136 A. Amano, G. Parravano: *Advances in Catalysis 9*, Academic Press, New York, 1957, S.716
- 137 H. Kubicka, *J. Catal.* **12** (1968) 223
- 138 U. Bodensieck, A. Meister, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Stüss-Fink, *Chimia* **47** (1993) 189
- 139 G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Stüss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, eingereicht zur Publikation
- 140 W. Keim, *Angew. Chem.* **102** (1990) 251
- 141 K. Weissermel, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978², S. 80, 233
- 142 A. Mortreux, F. Petit: *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1988, S. 177
- 143 R. A. Schoonheydt, R. Van Overloop, M. Van Hove, J. Verlinden, *Clays Clay Miner.* **32** (1984) 74
- 144 L. Bemi, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 438
- 145 A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnaet, *Bull. Soc. Franc. Mineral.* **74** (1951) 439
- 146 B. Coughlan, S. Narayanan, W. A. McCann, W. M. Carroll, *J. Catal.* **49** (1977) 97
- 147 P. G. J. Koopman, H. M. A. Buurmans, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *J. Royal Netherlands Chem. Soc.* **100** (1981) 156
- 148 P. G. J. Koopman, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **102** (1983) 429
- 149 S. Shimazu, T. Hirano, T. Uematsu, *Appl. Catal.* **34** (1987) 255

- 150 J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A: General* **83** (1992) 273
- 151 A. Klevens, *J. Phys. Chem.* **S4** (1950) 283
- 152 L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5034
- 153 D. E. Resasco, R. J. Fenoglio, M. P. Suarez, J. O. Cechini, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4330
- 154 K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, H. A. Meinema, E. J. Bulten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **109** (1990) 87
- 155 G. M. Pajonk, S. J. Teichner: *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier, Amsterdam, 1986, Kapitel 8
- 156 B. Coughlan, S. Narayanan, W. A. McCann, W. M. Carroll, *J. Catal.* **49** (1977) 97
- 157 B. Halligudi, H. C. Bajaj, K. N. Bhatt, M. Krishnaratnam, *React. Kinet. Catal. Lett.* **48** (1992) 547
- 158 JP 62 59251, 62 59252, 62 59253 (1987), CA **107**: 96446b, 96447c, 96448d
- 159 G. L. Rempel, W. K. Teo, B. R. James, D. V. Plackett in D. Foster, J. F. Roth (eds.): *Homogeneous Catalysis II*, *Advances in Chemistry Series 132*, Am Chem. Soc., Washington, D. C. 1974, S. 166
- 160 J. S. Lee, C. W. Lee, S. M. Lee, K. H. Park, *J. Mol. Catal.* **61** (1990) L15-L18
- 161 P. Giannoccaro, E. Pannacciulli, *Inorg. Chim. Acta* **117** (1986) 69-74
- 162 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego: *Publication of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1988
- 163 M. Stebler-Röthlisberger, W. Himmel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1358
- 164 L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1958, 719
- 165 A. Meister, N. Takano, T. Chuard, M. Graf, K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck
- 166 A. J. Canty, N. J. Minchin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 2201

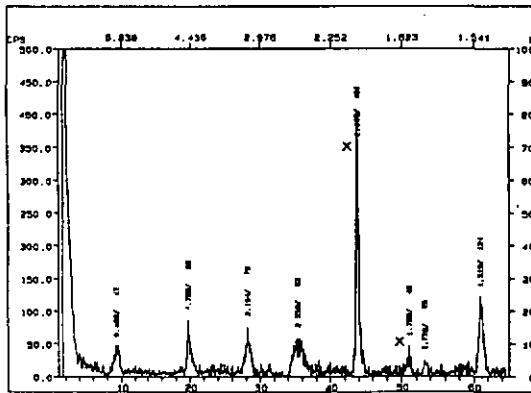
- 167 E. Merck: Die chemische Untersuchung von Wasser, Darmstadt, Frankfurter Straße 250, 1989
- 168 G. O. Müller: Lehrbuch der angewandten Chemie, S. Hürzel Verlag, Leipzig, 1981, S. 532
- 169 R. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981, S. 530
- 170 M. M. Dubinin: Progress in Surface and Membrane Science, Academic Press, New York, 1975, Bd. 9, S. 1

Anhang

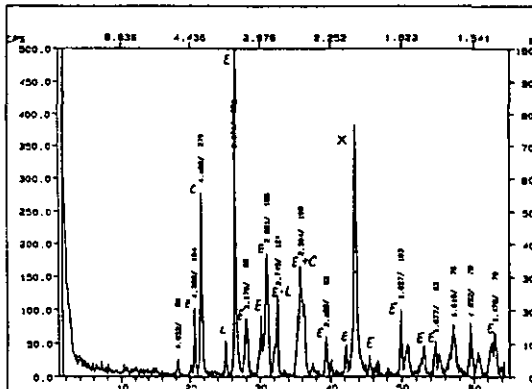
I. Röntgen-Pulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte

Die Basalreflexe wurden an orientierten Proben durch manuelle Ausmessung eines vergrößerten Diagrammausschnittes ermittelt und stimmen deshalb nicht genau mit den Computerdaten überein. Alle gepreßten Proben weisen zusätzliche FeC-Reflexe (X) des Probenträgers auf. (Verwendete Abkürzungen: E = Enstatit, C = Cristobalit, L = Lithiumsilicat)

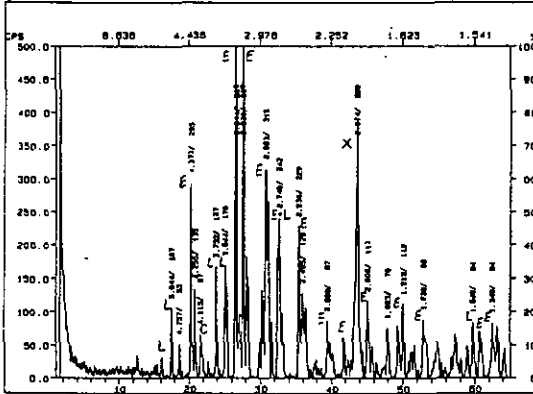
I Hochtemperaturphasen von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit nach dem Erhitzen auf 600 °C



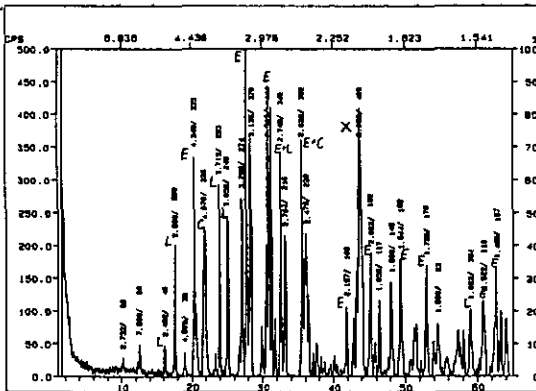
II Hochtemperaturphasen von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit nach dem Erhitzen auf 700 °C



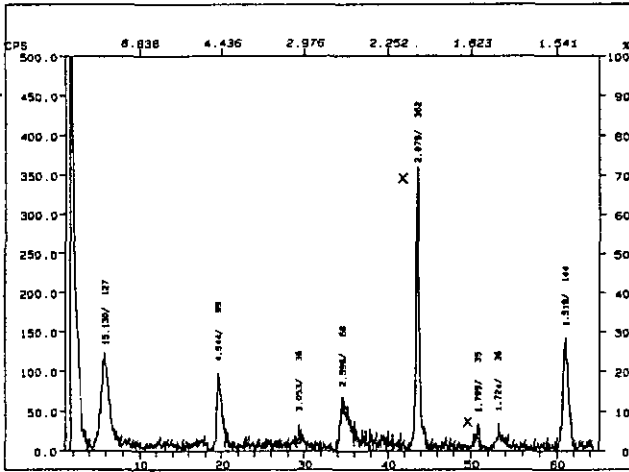
III Hochtemperaturphasen von Na⁺(aq)-haltigem Hectorit nach dem Erhitzen auf 800 °C



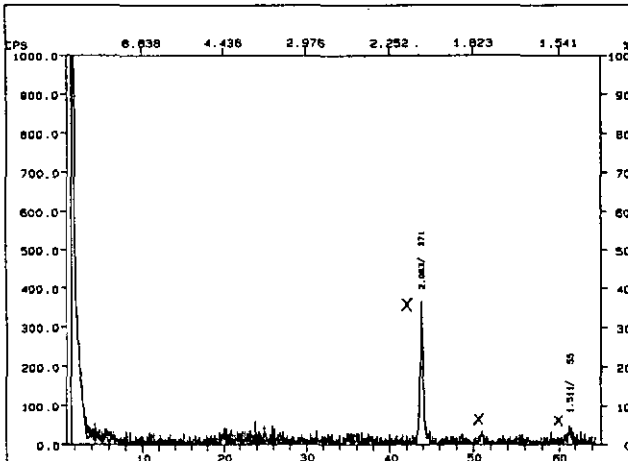
IV Hochtemperaturphasen von Na⁺(aq)-haltigem Hectorit nach dem Erhitzen auf 1000 °C



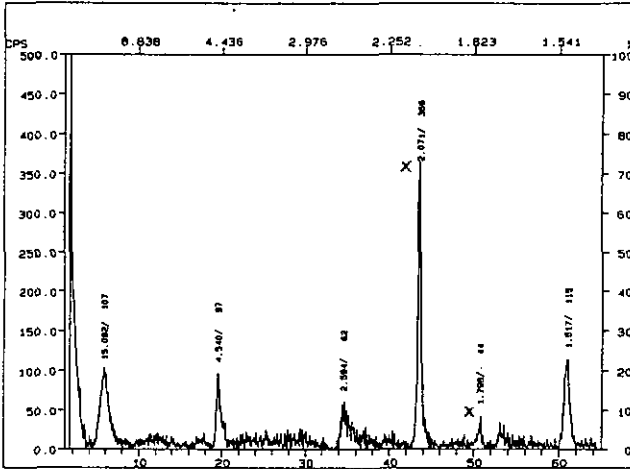
V Na⁺(aq)-haltiger Hectorit nach 15stündiger Säurebehandlung (0.1 N HCl)



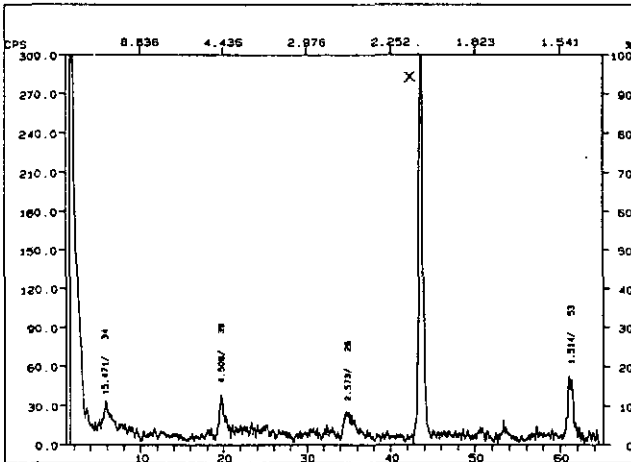
VI Na⁺(aq)-haltiger Hectorit nach 35stündiger Säurebehandlung (0.1 N HCl)



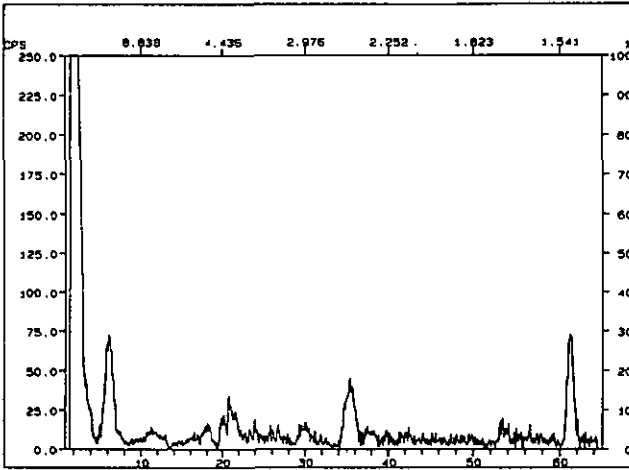
VII Ca^{2+} (aq)-haltiger Hectorit nach 15stündiger Säurebehandlung (0.1 N HCl)



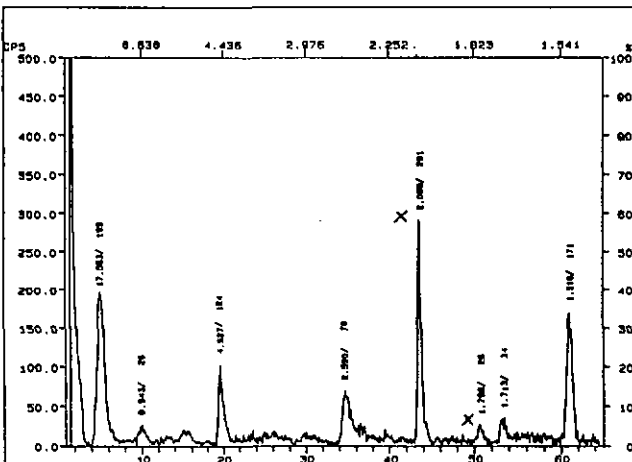
VIII Ca^{2+} (aq)-haltiger Hectorit nach 35stündiger Säurebehandlung (0.1 N HCl)



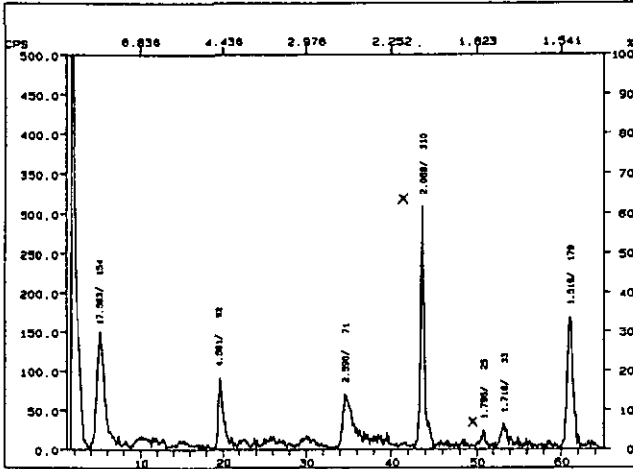
IX $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -modifizierter Hectorit (2)



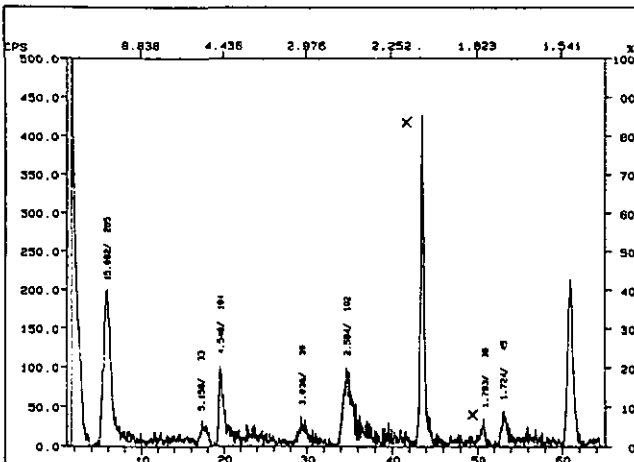
X $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -modifizierter Hectorit mit zusätzlich intersaliertem Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{bpep})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (6)



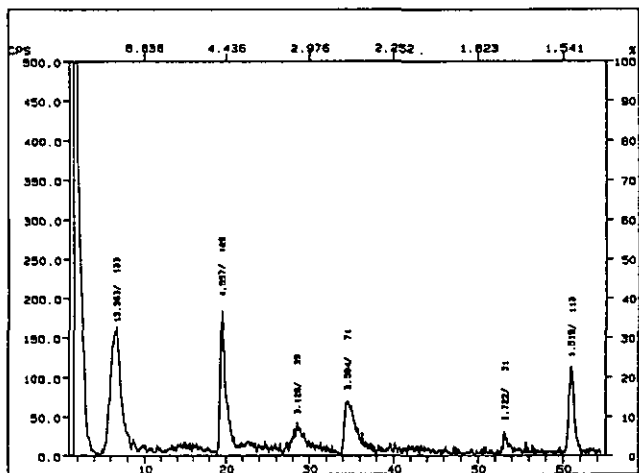
XI $[\text{Ni}(\text{bpep})\text{Cl}]^+$ -modifizierter Hectorit mit zusätzlich intersaltem Komplexsalz
 $[\text{Ni}(\text{bpep})\text{Cl}]\text{Cl}$ (7)



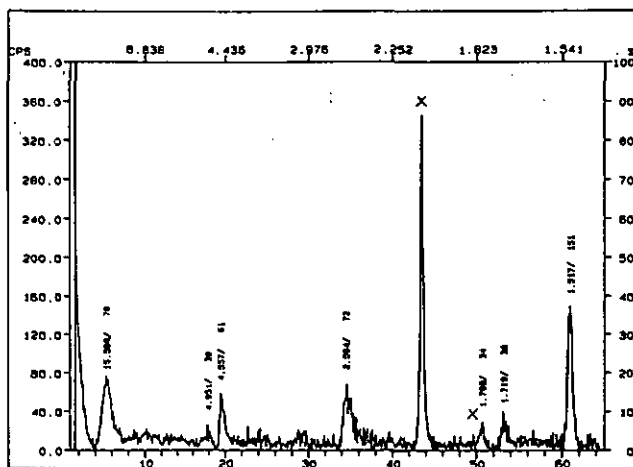
XII PPh_2 -modifizierter Na^+ -Hectorit (10a)



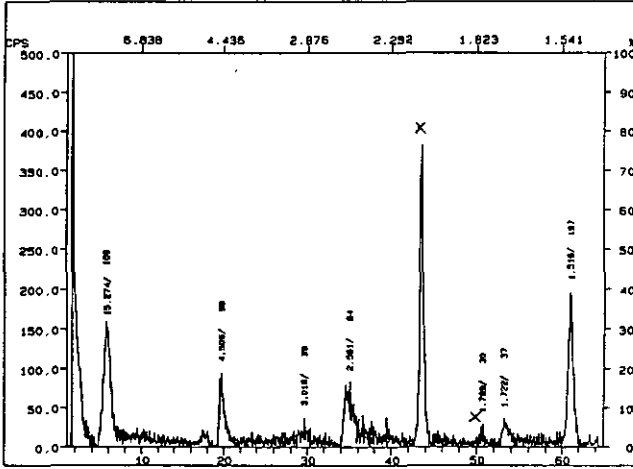
XIII $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ -modifizierter Na^+ -Hectorit (11a)



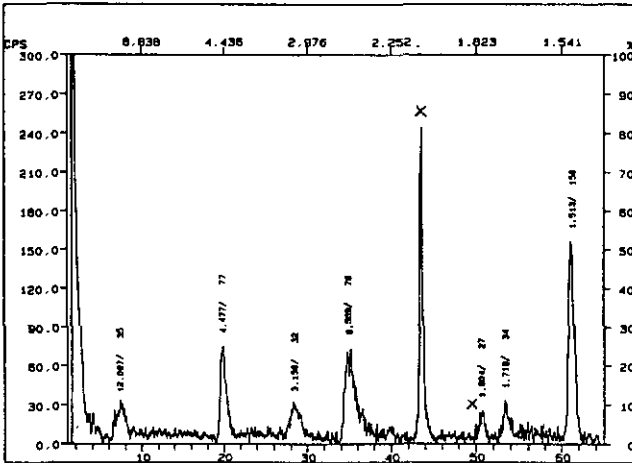
XIV $\text{PPh}_2\text{NiCl}_2$ -modifizierter Na^+ -Hectorit (12a)



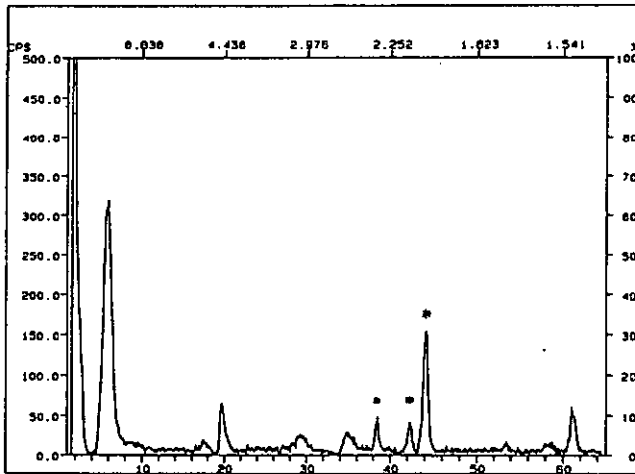
XV $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{NiCl}_2$ -modifizierter Na^+ -Hectorit (13a)



XVI $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{NiCl}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ -modifizierter Na^+ -Hectorit (14)



XVII Ru(0)-haltiger Hectorit (15) (* = Ru(0))

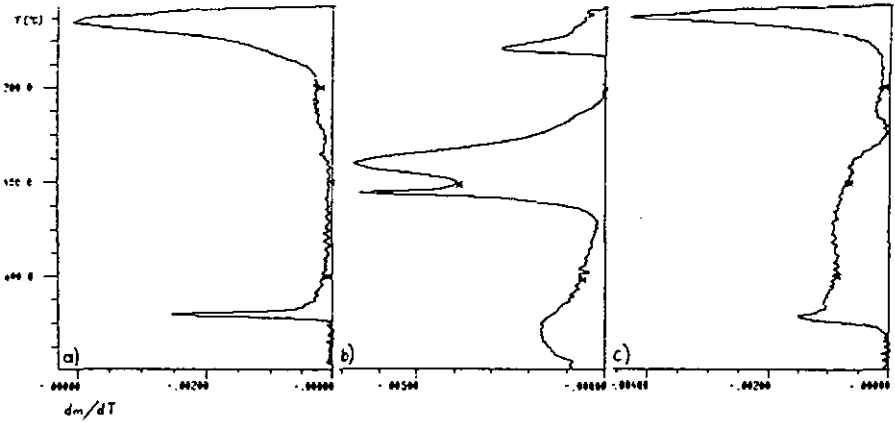


2. Thermogramme ausgewählter Produkte

a) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -haltiger Hectorit

b) $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

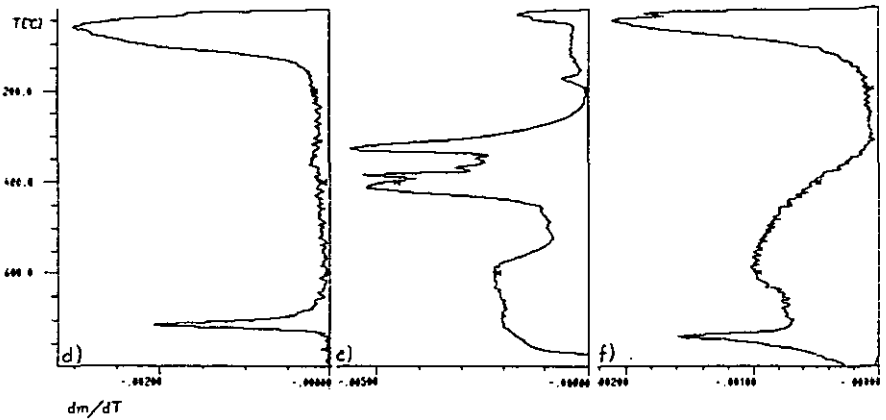
c) $[\text{Cu}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -haltiger Hectorit (8b)



d) $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -haltiger Hectorit

e) $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{Cl})]\text{Cl}$

f) $[\text{Ni}(\text{bppep})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -haltiger Hectorit (9b)



3. Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme von Ru(0)-haltigem Hectorit (15)

Die abgebildete Photographie von Ru(0)-haltigem Hectorit wurde mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop PHILIPS CM 30 ST (300 kV Beschleunigungsspannung) an der ETH Zürich aufgenommen. Die Probe wurde mit Ethanol im Ultraschall dispergiert und anschließend auf eine Kohlenstoff-Netzfolie aufgetropft. Die Negativvergrößerung von 110 000 weicht nicht mehr als $\pm 5\%$ ab.

