

Tabelle 1. Anodische Fragmentierung von γ -Hydroxy- und γ -Oxocarbonsäuren.

Edukt	Produkt	Ausbeute [%] [a]	
		Produkt	zurückgewonnenes Edukt
1	2	27	31
3	4	38	20
5	6	71	0
7	8	44	23
9	10	55	16
11	12	63	8
13	14	47	22
15	16	49	8
17	18	61	6
19	20	47	14
21	22	76 [b]	11

[a] Bezogen auf Umsatz. [b] Nach säurekatalysierter Umesterung in Methanol.

Wie Tabelle 1 zeigt, fragmentieren die Lactone, die sich unter den Bedingungen der Nicht-Kolbe-Elektrolyse zu γ -Hydroxykarbonsäuren öffnen, zu Cyclopentenacetaldehyden (2, 4). Entsprechend bilden die γ -Oxocarbonsäuren Cycloalkenenessigsäuren, die in Form ihrer Methylester isoliert werden (6, 8, 10, 12, 14, 16). Bei 17 kommt es zu einer Eliminierung mit anschließender Doppelbindungs-isomerisierung, aber auch hier lässt sich die Fragmentierung erreichen – durch Ketalisierung der Carbonylgruppe (19). Analog fragmentiert 21.

Die leicht und spezifisch zugänglichen Produkte bieten sich unter anderem für den Aufbau cyclopentanoider Naturstoffe an.

Arbeitsvorschrift

Das experimentelle Vorgehen wird am Beispiel der Synthese von 10 beschrieben. 0.25 g (1.00 mmol) 9 werden in 50 mL Methanol gelöst, zu 100% mit 1 M NaOH in Methanol neutralisiert und in einer ungeteilten Zelle an Graphit-Elektroden bei 0°C und einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² bis zum Verbrauch von 4 F mol⁻¹ elektrolysiert. Das Elektrolysat wird zur Trockne eingeengt, mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und fünfmal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des CH₂Cl₂ werden durch Säulenfiltration (Kieselgel, Petrolether/Ether = 2/1) 0.11 g (55%) 10 als farloses Öl erhalten. Aus der wässrigen Phase werden nach Ansäuern mit conc. HCl auf pH = 1 und dreimaliger Extraktion mit CH₂Cl₂ 0.04 g (16%) 9 zurückgewonnen. – 10: IR (Film): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 3040, 1720 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (s, 9 H; tBu), 2.06 (J = 14.4, 6.1, 4.5, 2.2 Hz, 1 H; 4-H), 2.41 (J = 15.4, 8.4 Hz, 1 H; 6-H), 2.58 (J = 15.4, 6.1 Hz, 1 H; 6-H), 2.70 (J = 14.3, 8.5, 4.7, 2.1 Hz, 1 H; 4-H), 2.87 (J = 9.5, 8.4, 6.3, 6.3, 1 H; 5-H), 3.18 (J = 6.3, 4.8, 2.4 Hz, 1 H; 1-H), 3.67 (s, 3 H; Me), 5.65 (J = 5.8, 4.6, 2.2 Hz, 1 H; 3-H), 5.78 (J = 5.8, 4.6, 2.1 Hz, 1 H; 2-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) 184 (15, M⁺ – C₄H₈), 167 (13, M⁺ – OC₄H₉).

Eingegangen am 21. Mai 1987 [Z 2252]

- [1] Die Kolbe-Elektrolyse wird begünstigt durch hohe Stromdichte, Platin als Anodenmaterial, einen geringen Neutralisationsgrad (< 5%) der Säure sowie Wasserstoff, –M- und –I-Substituenten in der α -Stellung der Carbonsäure: S. Torii: *Electroorganic Syntheses. Part I*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 50–53, zit. Lit.
- [2] Die Nicht-Kolbe-Elektrolyse oder Hofer-Moest-Reaktion wird begünstigt durch Graphit als Anodenmaterial, Salzzusätze (z. B. NaClO₄), Pyridin/Wasser als Lösungsmittel, einen hohen Neutralisationsgrad der Säure sowie +M- und +I-Substituenten in der α -Stellung der Carbonsäure: J. P. Coleman, R. Lines, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1064.
- [3] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 94 (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 87; W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 928.
- [4] H. Ruholl, H. J. Schäfer, *Synthesis* 1987, 408.

IR-Emissionsanalyse der Temperaturprofile von Pt/SiO₂-Katalysatoren bei exothermen Reaktionen**

Von George Georgiades, Valerie A. Self und Paul A. Sermon*

Obwohl die Temperatur der aktiven Zentren von trägergebundenen Katalysatoren während der Katalyse einige hundert K höher sein kann, als von einem Thermoelement angezeigt wird^[1], sind die theoretischen und experimentellen Ergebnisse darüber widersprüchlich. Indirekte Hinweise auf dieses Phänomen sind Katalysator-Sintern^[2] (infolge lokaler Erhitzung und dadurch hervorgerufener Be-

[*] Dr. P. A. Sermon, Dr. G. Georgiades, Dr. V. A. Self
Department of Chemistry, Brunel University
Uxbridge, Middlesex UB8 3PH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Agema Infrared Systems Ltd. gefördert, die uns das IR-Gerät ThermoVision 782 für die Emissionsanalyse zur Verfügung gestellt hat. V. A. S. dankt dem SERC für finanzielle Unterstützung.

weglichkeit des Platin während des Oxidations-Reduktions-Prozesses) sowie die Tatsache, daß ein Pd/SiO₂-Katalysator bei der CO-Oxidation ohne externe Beheizung 150–190 K oberhalb des Reaktantenstroms bleibt^[3], doch dürfte die erhöhte Temperatur eher für den Träger als für die aktiven Zentren gelten (siehe auch^[4]).

Infrarot-Emission kann einen direkten Hinweis auf die Temperatur der trägergebundenen Phase geben, wenn das „schwarze“ aktive Metall bei der entsprechenden Wellenlänge stärker emittiert als der Träger selbst. So konnte gezeigt werden, daß 1. Nickel-Kristallite bei der O₂-Chemisorption innerhalb von 3 s kurzzeitig um ca. 165 K heißer werden als der SiO₂-Träger^[5], daß 2. Palladium während der CO-Oxidation bei 573 K mindestens 190 K heißer ist als der SiO₂-Träger^[3] und daß 3. während der H₂-Oxidation an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren Temperaturunterschiede von 28 K herrschen^[6]. Es ist nun wichtig, Temperaturprofile bei porösen imprägnierten Katalysatoren zu messen (in Durchflußreaktoren, bei Verweilzeiten von wenigen Sekunden und bei Partialdrücken, die annähernd einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktanten entsprechen)^[7] und ihre Bedeutung für kinetische Analysen heterogener Reaktionen zu betrachten^[8]. Wir berichten hier über die Pt/SiO₂-katalysierte H₂-Oxidation und Cyclohexen-Hydrierung.

Der Katalysator (siehe Experimentelles) wurde aus folgenden Gründen gewählt: 1. Die Poren könnten groß genug sein, um Diffusionsbehinderungen zu reduzieren. 2. Der Träger erhöht die thermische und chemische Isolierung der aktiven Pt-Zentren. 3. Die Aktivität von Pt ist hoch und gut bekannt bei den gewählten Reaktionen. 4. Pt ist in den Poren des Trägers fein verteilt (Chemisorption von H₂ zeigte^[10], daß 4 nm-Partikel vorliegen). Außerdem sind die Partikel viel kleiner als die Porengröße, was das Eintreten der Reaktanten und das Ausschleusen der Produkte erleichtern sollte.

Platin ist eines der aktivsten Metalle für die H₂-Oxidation^[11] ($-\Delta H = 241.8 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}_g$) und wurde diesbezüglich in trägerfreier^[12] und trägergebundener^[13] Form untersucht. Bei trägergebundenen Katalysatoren kann eine durch die Reaktionswärme verursachte thermische Rückkopplung die Geschwindigkeit beeinflussen und zu Oszillationen und Bistabilitäten führen^[14, 15]. Interessanterweise konnte die höhere Aktivität der kleinen SiO₂-gebundenen Pt-Partikel nicht damit erklärt werden, daß sie sich während der H₂-Oxidation stärker aufheizen als die großen^[13]. Bei der Hydrierung von Cyclohexen ($-\Delta H = 117.8 \text{ kJ/mol}$ ^[16]) konnte bei trägergebundenem und trägerfreiem Pt keine Abhängigkeit von der Struktur festgestellt werden^[17–20] (die Turnover-Zahlen liegen unabhängig von der Partikelgröße konstant bei 2 bis 3 Cyclohexanmolekülen pro Sekunde und Pt-Zentrum^[21]); die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt etwa 30 kJ/mol. – Zwar wurden in der Vergangenheit viele Oberflächenreaktionen IR-spektroskopisch untersucht^[22], wir verwendeten hier jedoch IR-Emissionsanalysen (siehe Experimentelles).

Mit einer theoretischen Analyse^[23] können Vorhersagen bezüglich der Temperaturprofile innerhalb des Katalysators während des Gebrauchs gemacht werden. Die Größe der Temperaturerhöhung von aktiven Zentren wird aber durch die genauen Katalysatorparameter festgelegt^[24, 25]. Bei derartigen Analysen müssen Annahmen bezüglich der Geschwindigkeit der Wärmebildung, der Weiterleitung, der Abstrahlung und der Konvektion der Wärme gemacht werden. Aus diesem Grund wurden stark variierende Übertemperaturen berechnet^[26], und Messungen^[11] müssen einer direkten Ableitung dieser Werte^[27] vorgezogen werden (insbesondere dann, wenn externe Beschränkungen

des Gas-Film-Massentransfers^[28] oder stehende gasförmige Grenzschichten am Katalysatorteilchen^[29] eine bedeutende Rolle spielen).

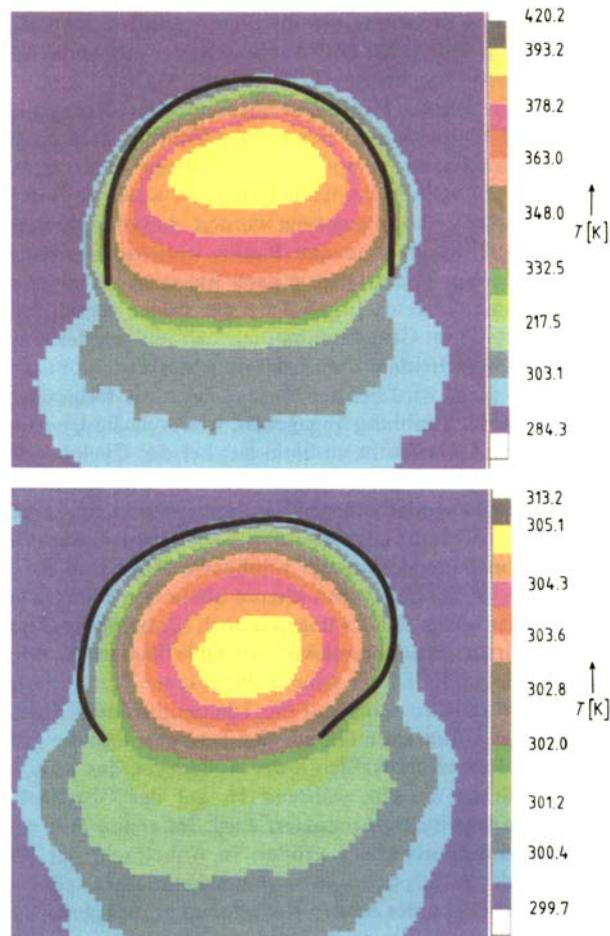


Abb. 1. Temperaturprofil für ein 2.5 mm großes, sphärisches Pt/SiO₂-Katalysatorteilchen. Die Position des Partikels ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Die Temperatur der SiO₂-gebundenen Pt-Kristallite wird durch IR-Emission registriert. Oben: Der Katalysator (vor der Reaktion im N₂-Strom 293.7 K) 13 min nach Beginn der H₂-Oxidation. Die Temperatur der trägergebundenen Pt-Kristallite steigt deutlich als eine Folge der Reaktion bis zu einem maximalen Wert von 393 K. Interessanterweise scheint die Temperatur des Gasstroms überhaupt nicht anzusteigen. – Unten: Der Katalysator (vor der Reaktion im N₂-Strom 300.3 K) 3.25 min nach Beginn der Cyclohexen-Hydrierung. 21% des Cyclohexens waren von dem Katalysatorteilchen reduziert worden. Die Temperatur der SiO₂-gebundenen Pt-Kristallite steigt als Folge der Reaktion deutlich an, aber nur bis auf 305.1 K.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturprofile der Pt-Partikel auf der äußeren Oberfläche des Pt/SiO₂-Katalysatorteilchens während der H₂-Oxidation (oben) und der Cyclohexen-Hydrierung (unten). Das Katalysatorteilchen hatte eine Ausgangstemperatur von 294 bzw. 300 K. In Anbetracht der schwarz eingezzeichneten Partikelposition weist nichts auf eine an das Teilchen angrenzende, stehende Grenzschicht^[29] hin. Eine Reihe wichtiger Beobachtungen seien erwähnt: 1. Die Temperatur der SiO₂-gebundenen Pt-Kristallite (die mit der IR-Emissionsmethode besser erfaßt wird als mit den bisher angewendeten thermoelektrischen Methoden^[13, 14], mit denen im wesentlichen die Trägertemperatur gemessen wird) steigt im Verlauf der Katalyse an. Dies gilt für beide exotherme Reaktionen, ist aber bei der H₂-Oxidation ausgeprägter als bei der Cyclohexen-Hydrie-

rung. Der Temperaturanstieg könnte allerdings an den Pt-Partikeln in den Katalysatorporen höher sein als an den Partikeln auf der Trägeroberfläche. 2. Die Pt-Überhitzungen verändern sich mit der Reaktionszeit nicht. 3. Die Temperatur des Platins auf dem Katalysatorteilchen erstreckt sich über einen weiten Bereich und wird von der Richtung des Reaktantenstroms nicht beeinflußt. Auswirkungen zeigt lediglich der Pyrex-Sockel, der eine senkrechte, thermische Asymmetrie erzeugt.

Trotz des Trends, Reaktoren mit minimalen Konzentrations- und Temperaturgradienten zu entwerfen, können die hier beschriebenen Temperaturverteilungen unter realen Bedingungen während einer heterogenen Katalyse durchaus auftreten. Es konnte gezeigt werden, daß die Übertemperatur des SiO₂-gebundenen Platins während der Katalyse exothermer Reaktionen je nach Reaktion verschieden stark zunimmt. Dieses Ergebnis ist für solche Reaktionen unerwartet, deren Gesamtenthalpien sich nur um den Faktor zwei unterscheiden. Eine Erklärung hierfür fehlt bisher. Möglicherweise wird bei der H₂-Oxidation die freigesetzte Energie durch Strahlung abgegeben, wodurch die Übertragung auf den Gasstrom minimal ist; bei der Cyclohexen-Hydrierung könnte das Gegenteil der Fall sein. Wenn der Reaktantenfluß innerhalb der Katalysatorporen ein Knudsen-Strom ist, dann sind die effektiven Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Cyclohexen (0.025 und 0.015 cm²/s bei 300 K) bedeutend kleiner als in den reinen Gasen. Die Turnover-Zahlen liegen jedoch für beide Reaktionen bei einem Produktmolekül pro Oberflächen-Pt-Atom und pro Sekunde. Daher scheint die gesamte Katalysatoroberfläche aktiv zu sein, und die Temperaturunterschiede resultieren vermutlich nicht aus der Tatsache, daß die größeren Cyclohexenmoleküle an der Außenseite des Katalysators hydriert werden, während H₂ auf der Oberfläche und im Partikelinneren reduziert wird. Im ersten Fall wären die Strahlungsverluste größer. In Anbetracht der Porengröße des Katalysators ist es wahrscheinlicher, daß sich die Mechanismen der beiden Reaktionen grundlegend unterscheiden, so daß auch die Energieabgabe auf verschiedenen Wegen stattfindet. Die H₂-Oxidation führt zur Bildung von OH-Gruppen an der Oberfläche, und auch das Endprodukt Wasser dürfte unter diesen Bedingungen adsorbiert werden.

Die Tatsache, daß die Temperatur der katalytisch aktiven Kristallite in heterogenen Katalysatoren im Verlauf exothermer Reaktionen relativ zu der des Trägers und der Gasphase ansteigt, muß sich auf die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen auswirken. Das bedeutet, daß kinetische Messungen heterogen katalysierter Reaktionen komplizierter werden. Sie setzen sich aus der Kinetik der Prozesse an den einzelnen Reaktionszentren, die verschiedene Temperaturen haben, zusammen^[8]. Nun ist es wenigstens möglich, diese Übertemperaturen während der Katalyse unter realistischen Bedingungen zu messen und besser zu kontrollieren als früher. Vielleicht beeinflußt sie die Aktivität, Selektivität und Reaktivität von Katalysatoren.

Experimentelles

Der Katalysator: Es wurde ein repräsentatives kugelförmiges Partikel (0.0124 g, 2.5 mm Durchmesser) eines 3proz. Pt/SiO₂-Katalysators verwendet. Dieser Katalysator wurde durch Imprägnierung von SiO₂ (Shell, 2.5 S980-2.5 3; 211 m²/g (N₂-BET-Analyse); 83% des Porenvolumens (0.94 cm³/g) hatte eine Weite zwischen 6 und 10 nm) mit einer wäßrigen H₂PtCl₆-Lösung (Johnson Matthey, Secpure) bei 373 K und anschließender Trocknung bei derselben Temperatur sowie Calcinierung an Luft (543 K, 3 h) und Reduktion im H₂-Strom (713 K, 1 h) hergestellt [9]. Da der Katalysator ein nur geringfügig kleineres Porenvolumen (aber eine ähnlich große Oberfläche (205 m²/g) und einen vergleichbaren Porengrößenbereich) wie der Träger

hat, ist die Porenblockierung beim Träger durch die Einführung von Pt nicht groß.

Methoden: Für die IR-Emissionsanalyse wurde ein Agema-Thermovision-782-Gerät (3–5.6 µm, 7°-Linse, Extensionsringe, Bildanalyse: IBM XT/PC mit TIC 8000 Cats Software) verwendet; die Reaktionen wurden in einem Pyrex-Durchflußreaktor durchgeführt. Das Emissionsvermögen der trägegebundenen Metallpartikel wurde in diesen wie in früheren Versuchen^[5] auf 1 festgesetzt. Das Katalysatorpartikel wurde im Reaktor plaziert (im Zentrum hinter einem IR-durchlässigen Fenster auf einem Pyrex-Sockel) und vom Reaktantenstrom mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit und Temperatur (294 oder 300 K) umspült. Bei den vorgenannten^[7] Reaktantenströmen handelte es sich um 4.05 kPa H₂ und 2.03 kPa O₂ (Differenz zu 101 kPa durch N₂ ausgeglichen) mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 100 ± 0.01 cm³/min sowie um 4.05 kPa H₂ und 2.03 kPa Cyclohexen (Differenz zu 101 kPa durch N₂ ausgeglichen) mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 40 ± 0.1 cm³/min. Diese Katalysebedingungen wurden gewählt, weil sie schon früher verwendet worden waren [7] und weil für diese Bedingungen für beide Reaktionen die gleiche Überhitzung des Platins vorhergesagt worden war.

Eingegangen am 23. Januar,
veränderte Fassung am 15. Mai 1987 [Z 2065]

CAS-Registry-Nummern:

H₂: 1333-74-0 / Pt: 7440-06-4 / Cyclohexen: 110-83-8.

- [1] H. Heinemann in G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins (Hrsg.): *Proc. Int. Congr. Catal. 6th* (1976), Vol. 2, R. Soc. Chem., London 1977, S. 778.
- [2] G. A. Mills, S. Weller, E. B. Cornelius, *Actes Congr. Int. Catal. 2nd* (1960), Vol. 2 (1961) 2221.
- [3] D. R. Kember, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 77 (1981) 1309, 1321.
- [4] D. J. Kaul, E. E. Wolf, *J. Catal.* 91 (1985) 216.
- [5] J. A. Cusumano, M. J. D. Low, *J. Catal.* 17 (1970) 98.
- [6] J. R. Brown, G. A. D'Netto, R. A. Schmitz, *Springer Ser. Synergetics* 29 (1985) 86; G. A. D'Netto, J. R. Brown, R. A. Schmitz, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 87 (1986) 247.
- [7] P. A. Sermon, G. Georgiades, M. S. W. Vong, M. A. M. Luengo, P. N. Reyes, *Proc. R. Soc. London A* 410 (1987) 353.
- [8] P. A. Sermon, unveröffentlicht.
- [9] M. A. M. Luengo, P. A. Sermon, K. S. W. Sing in B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet (Hrsg.): *Proc. IV. Int. Symp. Sci. Bases Prep. Heterogenous Catal.*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 29.
- [10] M. A. M. Luengo, P. A. Sermon, A. T. Wurie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 83 (1987) 1651.
- [11] V. V. Gorodetskii, V. A. Sobyanin, N. N. Bulgakov, Z. Knor, *Surf. Sci.* 82 (1979) 120.
- [12] P. R. Norton in D. A. King, D. P. Woodruff (Hrsg.): *Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 27.
- [13] E. Wicke, P. Kummann, W. Keil, J. Schiefler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 315.
- [14] Yu. Sh. Matros (Hrsg.): *Unsteady Processes in Catalytic Reactors (Stud. Surf. Sci. Catal.)* 22 (1985).
- [15] F. V. Hanson, M. Boudart, *J. Catal.* 53 (1978) 56.
- [16] D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke: *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York 1969.
- [17] E. Segal, R. J. Madon, M. Boudart, *J. Catal.* 52 (1978) 45.
- [18] S. M. Davis, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 65 (1980) 78; *Surf. Sci.* 91 (1980) 73.
- [19] M. S. W. Vong, *Dissertation*, Brunel University 1981.
- [20] G. Georgiades, *Dissertation*, Brunel University 1984.
- [21] D. J. O'Rear, D. G. Loffler, M. Boudart, *J. Catal.* 94 (1985) 225.
- [22] L. H. Little: *Infra-red Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London 1966; M. L. Hair: *Infra-red Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1967.
- [23] A. Moise, H. O. Pritchard, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2012.
- [24] J. Wei, *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966) 1171.
- [25] C. D. Prater, *Chem. Eng. Sci.* 8 (1958) 284.
- [26] W. L. Holstein, M. Boudart, *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Appl.* 13 (1983) 107; D. Luss, *Chem. Eng. J. Lausanne* 1 (1970) 311; S. H. Chan, M. J. D. Low, W. K. Mueller, *AICHEJ* 17 (1971) 1499; C. Steinbruchel, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* 40 (1973) 693; E. Ruckenstein, C. A. Pretty, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 937.
- [27] R. T. Matyi, J. B. Butt, L. H. Schwartz, *J. Catal.* 91 (1985) 185; T. S. Cale, *ibid.* 90 (1984) 40.
- [28] S. P. S. Andrews in G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins (Hrsg.): *Proc. Int. Congr. Catal. 6th* (1976), Vol. 2, R. Soc. Chem., London 1977, S. 778.
- [29] W. J. Thomas in G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins (Hrsg.): *Proc. Int. Congr. Catal. 6th* (1976), Vol. 2, R. Soc. Chem., London 1977, S. 778.