

Stichworte: Aminoalkohole · Diole · Pinakole · Pinakol-Kuppung

- [1] a) R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 110, 23–45; b) Übersicht: G. M. Robertson in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 164–189.
- [2] K. G. Pierce, M. A. Barteau, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2405–2410.
- [3] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 236–257.
- [4] A. Fürstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1729–1734.
- [5] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513–1524.
- [6] a) E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, P. Siret, G. E. Keck, J. Gras, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8031–8034; b) C. S. Swindell, W. Fan, P. G. Klimko, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4959–4962; c) K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *Nature* **1994**, 367, 630–634.
- [7] B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach in *Organic Reactions*, Vol. 48 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1996**, S. 301.
- [8] D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7283–7284.
- [9] a) T. Naito, K. Tajiri, T. Harimoto, I. Ninomiya, T. Kiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2205–2206; b) T. Kiguchi, K. Tajiri, I. Ninomiya, T. Naito, H. Hiramatsu, *ibid.* **1995**, 36, 253–256.
- [10] a) J. L. Chiara, W. Cabri, S. Hanessian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1125–1128; b) J. P. Guidot, T. Le Gall, C. Mioskowski, *ibid.* **1994**, 35, 6671–6672.
- [11] Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakazuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4421–4422.
- [12] Z. Hou, H. Yamazaki, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Organometallics* **1992**, 11, 2711–2714.
- [13] a) A. W. Konradi, S. J. Kemp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1316–1323; b) B. Kammermeier, G. Beck, D. Jacobi, H. Jendralla, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 719–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 685–687.
- [14] E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6551–6553.

Selektive Katalyse durch die äußere Oberfläche von Zeolithkristallen – ein neues Konzept

Stefan Ernst*

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Aluminosilicate, deren Kristallgitter aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Dieser Aufbau führt zu streng regelmäßig geformten Hohlräumen oder Kanälen, deren Abmessungen in derselben Größenordnung (0,3–1,5 nm) liegen, wie die Abmessungen von zahlreichen Molekülen. Zeolithe haben vielfältige Anwendungen als Katalysatoren in großtechnischen Prozessen der Raffinerietechnik, der Petrochemie und der Herstellung organischer Zwischenprodukte sowie als selektive Adsorbentien für die Stofftrennung und -reinigung und als Phosphatersatz in Waschmitteln gefunden^[1,2]. Insbesondere bei den Anwendungen in der Katalyse macht man sich häufig den Effekt der Formselektivität zunutze. Sie kann immer dann auftreten, wenn Reaktanten, Produkte oder Übergangszustände ähnliche Abmessungen haben wie die Poren und Hohlräume des verwendeten Zeoliths^[3]. Dementsprechend wird in der Nomenklatur nach Csicsery^[4] unterschieden zwischen *reactant shape selectivity*, *product shape selectivity* und *restricted transition state shape selectivity* (Abb. 1). Im ersten Fall kann von mindestens zwei Reaktanten nur einer in das Porensystem zu den katalytischen Zentren der inneren Oberfläche diffundieren. Nur dieser Reaktant wird also katalytisch umgesetzt. Der zweite Fall liegt vor, wenn von mindestens zwei möglichen Produkten eines fehlt, weil es nicht von den katalytischen Zentren der inneren Oberfläche aus dem Porensystem heraus in den Produktstrom diffundieren kann. Beim dritten Fall verläuft von mindestens zwei möglichen Parallel- oder Folgereaktionen eine über einen sperrigen Übergangszustand. Wenn innerhalb des Porensystems nicht genug freier Raum vorhanden ist, kann diese Reaktion nicht ablaufen.

In der Literatur existieren zahlreiche Beispiele für diese klassischen Arten der formselektiven Katalyse in Zeolithen. In manchen Fällen reichte die herkömmliche Klassifizierung jedoch nicht aus, um experimentell beobachtete Selektivitäten verstehen zu können. Es wurde daher eine Reihe neuerer Konzepte entwickelt, deren Akzeptanz jedoch sehr unterschiedlich ist. Schlagworte in diesem Zusammenhang sind beispielsweise „Käfig-Effekt“^[5] und „Molecular Traffic Control“^[6]. Auch hat es nicht an Versuchen gefehlt, der äußeren Oberfläche von Zeolithkristallen formselektive Eigenschaften zuzuschreiben^[7,8] (vgl. auch „Nest Effect“^[9]). Sorgfältige katalytische Experimente zeigten jedoch^[10], daß insbesondere die in Lit. [7, 8] beschriebenen Selektivitäten auch zwanglos mit den klassischen Formselektivitäts-Effekten erklärt werden können.

Vor diesem Hintergrund ist eine neue Arbeit von Martens et al.^[11] erwähnenswert, in der über die selektive Isomerisierung von langkettigen Kohlenwasserstoffen am Zeolith ZSM-22 berichtet wird. Das Porensystem dieses Zeoliths besteht aus linearen, untereinander nicht verbundenen Kanälen mit einem kristallographischen Durchmesser von ca. 0,45 nm × 0,55 nm. Wird dieser Zeolith in seiner Brønsted-sauren (H^+ -)Form mit geringen Mengen eines Hydriermetalls (z.B. 0,5 Gew.-% Platin) modifiziert, so entsteht ein difunktioneller (d.h. saurer und hydrier-/dehydrieraktiver) Katalysator, an dem *n*-Alkane in Wasserstoff-Atmosphäre zu verzweigten Alkanen isomerisiert werden können. Als Reaktant wurde *n*-Heptadecan ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$) eingesetzt. Bei niedrigen Umsätzen bilden sich zunächst einfach verzweigte Isomere, die ausschließlich eine Methylverzweigung aufweisen, d.h. 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Methylhexadecan. Isomere mit längeren Seitenketten (z.B. Ethylpentadecan oder Propyltetradecan) können wegen ihrer Größe in den relativ engen Poren dieses Zeoliths nicht gebildet werden. In der Fraktion der methylverzweigten Isomere dominiert das mit der endständigen

[*] Dr.-Ing. S. Ernst
Institut für Technische Chemie I der Universität
D-70550 Stuttgart
Telefax: Int. +711/685-4065

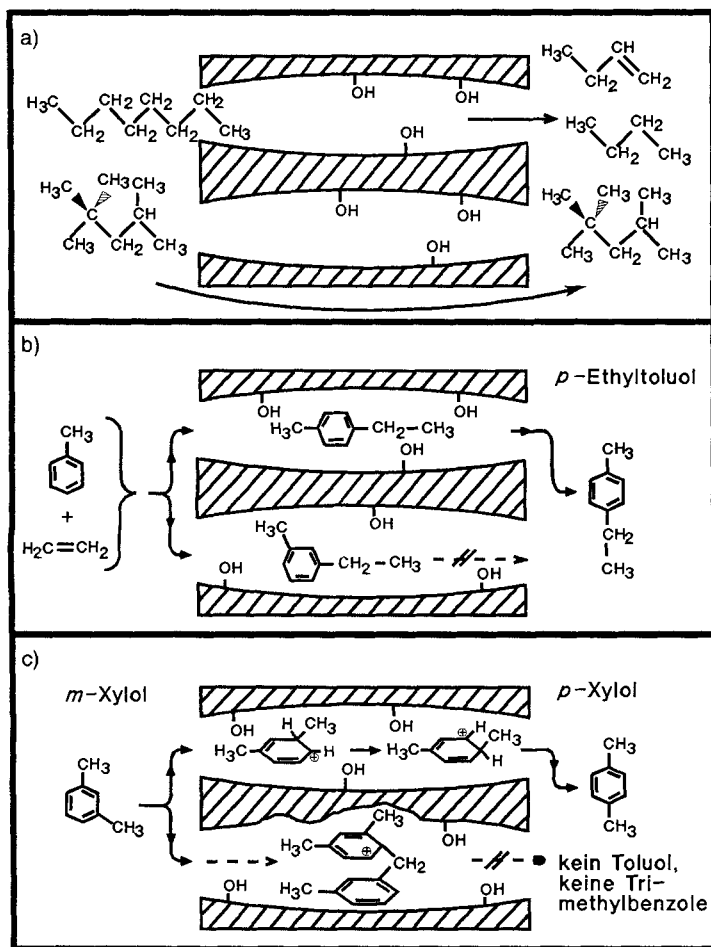


Abb. 1. Beispiele für die drei klassischen Arten der formselektiven Katalyse in Zeolithen. a) Auf der Struktur der Reaktanten beruhende Selektivität: Aus einem Gemisch von n -Octan und 2,2,4-Trimethylpentan kann nur das „schlanke“ Isomer zu den aktiven Zentren im Poreninneren diffundieren und wird dort katalytisch gespalten. b) Auf der Struktur des Produkts beruhende Selektivität: Im Poreninneren wird ein Gemisch der Ethyltoluol-Isomere gebildet, jedoch nur das „schlanke“ *para*-Isomer kann hinreichend schnell aus den Poren herausdiffundieren und erscheint so im Produkt. c) Selektivität, die auf Beschränkungen des Übergangszustands beruht: Die Disproportionierung von *m*-Xylol in Toluol und Trimethylbenzol ist unterdrückt, weil sich der erforderliche, relativ sperrige bimolekulare Übergangszustand nicht bilden kann.

Verzweigung (2-Methylhexadecan). Diese experimentellen Befunde unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen, die mit Zeolithen größerer Porenweite (z.B. dem Zeolith Y) erhalten werden: An solchen weitporigen Katalysatoren entstehen Methylverzweigungen bevorzugt an innenständigen und nicht an randständigen Positionen (dies würde man auch wegen des Reaktionsverlaufs über protonierte Cyclopropane vorhersagen^[12]), und es werden selbst bei niedrigen Umsätzen Isomere mit längeren Seitenketten gebildet. Die ausgeprägte Selektivität des Zeoliths ZSM-22 für die Bildung des endständig methylverzweigten Isomers (2-Methylhexadecan) wurde in einer früheren Publikation^[13] dahingehend gedeutet, daß die katalytische Reaktion zwar sehr wohl in den Poren des Zeoliths abläuft, dort jedoch (wegen der langsamen Diffusion des Reaktantenmoleküls in den relativ engen Poren) in der Nähe der äußeren Oberfläche, also an den Porenöffnungen („pore mouth catalysis“). Die neue Arbeit aus derselben Arbeitsgruppe^[11] geht noch einen Schritt weiter: Es wird postuliert, daß das bevorzugt gebil-

dete 2-Methylhexadecan mit der Methylgruppe an einer Porenöffnung festhakt und daß sich die verbleibende unverzweigte Alkylkette über die Oberfläche des Zeoliths spannt, wodurch es zu van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Reaktant und Oberfläche kommt. Immer dann, wenn die Alkylkette über einer Porenöffnung zu liegen kommt, besteht die Möglichkeit zur Bildung einer weiteren Methylverzweigung durch Wechselwirkung mit einem katalytisch aktiven Zentrum in der Pore (in der Nähe der Porenöffnung). In der Tat werden von den 219 theoretisch möglichen Dimethylpentadecanen nur fünf in nennenswerten Mengen am Zeolith ZSM-22 gebildet, nämlich 2,7-, 2,8-, 2,9-, 2,10- und 2,11-Dimethylpentadecan. Die Abstände zwischen der Methylgruppe in 2-Position und der zweiten Methylverzweigung entsprechen ungefähr den Abständen zwischen zwei Porenöffnungen in der [001]-Ebene der Zeolith-ZSM-22-Oberfläche. Ergänzende Experimente mit weiteren ausgewählten Substratmolekülen (1-Nonylcyclopentan, Icosan (n -C₂₀H₄₂)) führten zu qualitativ ähnlichen Resultaten. Die Autoren kommen daher zu dem Schluß, daß in den beschriebenen Beispielen tatsächlich formselektive Katalyse an der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle auftritt, wobei die Anordnung der Porenöffnungen als Schablone für die Positionen von Methylverzweigungen im Substratmolekül wirkt. Mit diesem neuen Modell ist es nun auch möglich, frühere experimentelle Beobachtungen beim Isomerisieren langkettiger n -Alkane am Zeolith ZSM-22 und am (strukturell sehr ähnlichen) Zeolith ZSM-23^[14] neu zu interpretieren.

Obleich bereits wichtige experimentelle Befunde vorliegen, die das neue Konzept untermauern, bleiben noch Fragen offen, unter anderem: Ist das Konzept auch auf andere Reaktanten und Zeolithstrukturen übertragbar? Welche Rolle spielen katalytisch aktive Zentren auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle? Wie wirkt sich die Größe der Zeolithkristalle (und damit der Anteil der äußeren Oberfläche an der Gesamtoberfläche) auf Aktivitäten und Selektivitäten aus? Von der Beantwortung dieser (und möglicherweise weiterer) Fragen wird es abhängen, inwieweit das von Martens et al. vorgeschlagene Konzept in der Zukunft akzeptiert werden wird.

Stichworte: Formselektivität · Isomerisierungen · Katalyse · Zeolithe

- [1] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 117; W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226; J. M. Thomas, *ibid.* **1994**, 106, 963 bzw. **1994**, 33, 913.
- [2] N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Dekker, New York, **1989**.
- [3] J. Weitkamp, H. Dauns, S. Ernst, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1986**, 58, 623.
- [4] S. M. Csicsery, *ACS Monogr.* **1976**, 171, 680.
- [5] R. L. Gorring, *J. Catal.* **1973**, 31, 13.
- [6] E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.* **1980**, 65, 486.
- [7] D. Fraenkel, M. Cherniavsky, M. Levy, *Proc. Int. Congr. Catal.* **8th**, Vol. 4, Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, S. 545.
- [8] D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, *J. Catal.* **1986**, 101, 273.
- [9] E. G. Derouane, *J. Catal.* **1986**, 100, 541.
- [10] M. Neuber, J. Weitkamp in *Zeolites for the Nineties: Recent Research Reports, 8th International Zeolite Conference* (Hrsg.: J. C. Jansen, L. Moscou, M. F. M. Post), Amsterdam, **1989**, S. 425.
- [11] J. A. Martens, W. Souverijns, W. Verrelst, R. Parton, G. F. Froment, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2528.
- [12] J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, 21, 550.
- [13] J. A. Martens, R. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, G. F. Froment, *Appl. Catal.* **1991**, 76, 95.
- [14] S. Ernst, G. T. Kokotailo, R. Kumar, J. Weitkamp, *Proc. Int. Congr. Catal.* **9th**, Vol. 1 The Chemical Institute of Canada, Ottawa, **1988**, S. 388.