

zuzuschreiben. Die Modifikationen des DNA-Stranges haben keinen Einfluß auf den RNA-Strang<sup>[7]</sup>.

Wir haben Oligonucleotide modifiziert, wodurch deren Affinität für RNA-Stränge im Vergleich zu Oligonucleotiden mit dem Wildtyp 1 und dem Prototyp 2 deutlich zunahm. Durch Einführen einer 2'-OMe-Gruppe am unteren Zuckerrest in den Modifikationen 3 und 6 wurde die Schmelztemperatur  $T_m$  der Duplices mit RNA um 2.0–3.0 K erhöht. Der zweite 2'-OMe-Substituent am oberen Zuckerrest in der Modifikation 6 hat ebenfalls einen positiven, wenn auch weniger ausgeprägten Einfluß auf die thermodynamische Stabilität der Duplex mit dem komplementären RNA-Strang. Die sehr große Zunahme der Schmelztemperatur bei den Modifikationen 3 und 6 ist auf die Kompatibilität der bevorzugten Konformationen des Amid-Rückgrats mit der C3'-endo-Faltung der beiden Furanose-Ringe zurückzuführen. Diese Modifikationen sind sehr vielversprechend hinsichtlich einer Anwendung in der Antisense-Strategie, besonders weil die entsprechenden Oligonucleotide erheblich stabiler gegenüber Nucleasen sind.

Eingegangen am 21. Juni 1996 [Z9251]

**Stichworte:** Amide • Antisense-Oligonucleotide • Desoxy-zucker • Molecular Modeling • Nucleinsäuren

- [1] a) J. Lebreton, A. De Mesmaeker, A. Waldner, V. Fritsch, R. M. Wolf, S. M. Freier, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6383; b) A. De Mesmaeker, A. Waldner, J. Lebreton, P. Hoffmann, V. Fritsch, R. M. Wolf, S. M. Freier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 226; c) I. Idziak, G. Just, M. J. Damha, P. A. Giannaris, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5417; d) S. Wendeborn, R. M. Wolf, A. De Mesmaeker, *ibid.* **1995**, 36, 6879; e) G. Stork, C. Zhang, S. Gryaznov, R. Schultz, *ibid.* **1995**, 36, 6387; f) L. De Napoli, A. Iadonisi, D. Montesarchio, M. Varra, G. Picciulli, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, 5, 1647; g) M. J. Robins, S. Sarker, M. Xie, W. Zhang, M. A. Peterson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3921.
- [2] a) E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 543; b) S. T. Croke, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1993**, 32, 329; c) A. De Mesmaeker, R. Haener, P. Martin, H. E. Moser, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 366; d) A. De Mesmaeker, K.-H. Altmann, A. Waldner, S. Wendeborn, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, 5, 343.
- [3] Siehe z. B. a) Y. Shoji, S. Akhtar, A. Periasamy, B. Herman, R. L. Juliano, *Nucleic Acids Res.* **1991**, 19, 5543; b) R. Fathi, Q. Huang, G. Coppola, W. Delaney, R. Teasdale, A. M. Krieg, A. F. Cook, *ibid.* **1994**, 22, 5416.
- [4] C. Moulds, J. G. Lewis, B. C. Froehler, D. Grant, T. Huang, J. F. Milligan, M. D. Matteucci, R. W. Wagner, *Biochemistry* **1995**, 34, 5044.
- [5] M. J. J. Blommers, U. Picles, A. De Mesmaeker, *Nucleic Acids Res.* **1994**, 22, 4187.
- [6] V. Fritsch, A. De Mesmaeker, A. Waldner, J. Lebreton, M. J. J. Blommers, R. M. Wolf, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 3, 321.
- [7] V. Fritsch, R. M. Wolf, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1994**, 11, 1161, zit. Lit.
- [8] Beispiele für Rückgrat-Modifikationen mit 2'-substituierten Furanosiden: a) X. Cao, M. D. Matteucci, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, 4, 807; b) B. Meng, S. H. Kawai, D. Wang, G. Just, P. A. Giannaris, M. J. Damha, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 729; c) E. R. Kandimalla, J. Tamsamani, S. Agrawal, *Nucleosides Nucleotides* **1995**, 14, 1031.
- [9] W. Guschlbauer, K. Jankowski, *Nucleic Acids Res.* **1980**, 8, 1421.
- [10] H. Inoue, Y. Hayase, A. Imura, S. Iwai, K. Miura, E. Ohtsuka, *Nucleic Acids Res.* **1987**, 15, 6131; b) E. A. Lesnik, C. J. Guinasso, A. M. Kawasaki, H. Sasmor, M. Zounes, L. L. Cummins, D. J. Ecker, P. D. Cook, S. M. Freier, *Biochemistry* **1993**, 32, 7832.
- [11] J. Huang, E. B. McElroy, T. S. Widlanski, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3520.
- [12] L. J. McBride, R. Kierzek, S. L. Beaucage, M. H. Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2040.
- [13] J. Lebreton, A. Waldner, C. Lesueur, A. De Mesmaeker, *Synlett* **1994**, 137.
- [14] R. F. Schinazi, M. S. Chen, W. H. Prusoff, *J. Med. Chem.* **1979**, 22, 1273.
- [15] M. Saïah, M. Bessodes, K. Antonakis, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4317.
- [16] Die Oligonucleotide wurden nach einer Standardvorschrift für Phosphoramidat-Reaktionen auf einem ABI-390-DNA-Synthesizer hergestellt nach M. J. Gait, *Oligonucleotide Synthesis: A Practical Approach*, IRL, Oxford, **1984**, allerdings wurden die Kopplungszeiten auf 10 min verlängert. Die DMT-Oligonucleotide wurden durch HPLC gereinigt (Säule: Nucleosil-RP-C<sub>18</sub>, 10 µm, 10 × 250 mm; Laufmittel A: 50 mM Triethylammoniumacetat (TEAA), pH 7.0; Laufmittel B: 50 mM TEAA, pH 7.0, in 70% Acetonitril; eluiert wurde mit einem Gradienten von A:B = 85:15 bis 55:45 in 45 min). Nach der Reinigung durch HPLC wurden die Oligonucleotide durch Kapillarelektrophorese überprüft (Konzentration: 35 µg Oligonucleotide pro mL; Injektion bei 2 kV;

Trennung bei 9 kV; Kapillare: effektive Länge 30 cm, Innendurchmesser 100 µm, Polyacrylamid 10% T; Puffer: 100 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 100 mM 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (Tris), 2 mM Ethyldiamintetraacetat (EDTA), 7 M Harnstoff, pH 8.8. Das Molekulargewicht der einzelnen Oligonucleotide wurde massenspektrometrisch überprüft (MALDI-TOF: U. Picles, W. Zürcher, M. Schär, H. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 3191). Die Oligonucleotide wurden aus einer 2,4,6-Trihydroxyacetophenon-Matrix (Nachweis negativ geladener Ionen) mit Diammoniumhydrogencitrat als Zusatz (25 mM Endkonzentration) desorbiert.

- [17] J. S. Pudlo, L. B. Townsend, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3101.
- [18] L. Chanteloup, J. M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5347.
- [19] Die thermische Denaturierung der DNA/RNA-Hybride wurde mit einem Gilford-Response-II-Spektralphotometer (Ciba-Corning Diagnostics, Oberlin, OH, USA) bei 260 nm oder mit einem Varian-Cary-3-UV/Vis-Spektralphotometer verfolgt. Die Extinktion wurde für jeden Strang (4 µm) in 10 mM Natriumphosphat (pH 7.0) mit 100 mM Na<sup>+</sup>-Gesamtkonzentration (mit NaCl auf die Endkonzentration ergänzt) und 0.1 mM EDTA in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die  $T_m$ -Werte wurden ermittelt, indem an die Kurven (Extinktion gegen Temperatur) ein Zweiphasenmodell mit linearen Basislinien für die Steigungen angepaßt wurde (S. M. Freier, D. D. Albergro, D. H. Turner, *Biopolymers* **1983**, 22, 1107). Alle Werte sind aus mindestens drei Experimenten gemittelt. Der absolute Fehler der  $T_m$ -Werte liegt bei ±0.5 K.
- [20] P. Martin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 486.
- [21] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 230.
- [22] a) C. A. Frederick, G. J. Quigley, M.-K. Teng, M. Coil, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, A. Rich, A. H.-J. Wang, *Eur. J. Biochem.* **1989**, 181, 295; b) B. Ramakrishnan, M. Sundaralingam, *Biochemistry* **1993**, 32, 11458; c) J. Mol. Biol. **1993**, 231, 43.
- [23] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 421.

## In-situ-Nachweis transienter Phänomene bei Reaktionen an Zeolithkatalysatoren mit Hilfe der Positronenemission

Rutger A. van Santen\*, Bruce G. Anderson, R. H. Cunningham, A. V. G. Mangnus, L. J. van IJendoorn und M. J. A. de Voigt

Zeolithe finden in der petrochemischen Industrie als saure Festphasenkatalysatoren für die Überführung von Kohlenwasserstoffen in Treibstoffe mit hoher Oktanzahl durch Isomerisierungs- und Crack-Reaktionen breite Anwendung<sup>[1]</sup>. Ein stabiler Betrieb unter milden Bedingungen wird durch Zugabe von Edelmetallen zu den sauren Zeolithen ermöglicht. So läßt sich nach dem Zusatz von Platin zum Zeolithen H-Mordenit *n*-Hexan zu seinen Strukturisomeren bei einer Betriebstemperatur von 240 anstelle von 400 °C isomerisieren<sup>[2]</sup>. Wie das Platin im aktiven Katalysator vorliegt und die Verteilung der reaktiven Intermediate auf der Oberfläche hängen stark von der Vorbehandlung und den Reaktionsbedingungen ab. Daher ist eine In-situ-Messung erforderlich.

Die Positronenemissions-Tomographie (PET) ist eine nicht-invasive, in situ durchzuführende radiochemische Technik, die in der Nuklearmedizin zur Analyse biomedizinischer Funktionen Anwendung findet<sup>[3,4]</sup>. Sie wurde kürzlich von Bridgwater

[\*] Prof. Dr. R. A. van Santen, Dr. B. G. Anderson, Dr. R. H. Cunningham  
Department of Chemical Engineering and Chemistry  
Schuit Institute of Catalysis  
Eindhoven University of Technology  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)  
Telefax: Int. + 40/245 50 54  
E-mail: TG TABA@CHEM.TUE.NL

Ir. A. V. G. Mangnus, Dr. L. J. van IJendoorn, Prof. Dr. M. J. A. de Voigt  
Department of Technical Physics  
Schuit Institute of Catalysis

et al. auch auf dem Gebiet der Ingenieurwissenschaften angewendet, und zwar zur Untersuchung der mechanischen Durchmischung in einem Pulvermischer<sup>[5,6]</sup>. Wir konnten zeigen, daß diese Technik auch zur Bestimmung der Konzentrationsverteilungen von Reaktanten und Produkten als Funktion der Zeit und der Position entlang dem Reaktorbett bei der CO-Oxidation unter Gleichgewichtsbedingungen herangezogen werden kann<sup>[7,8]</sup>. Diese Information ist essentiell für die Entwicklung von Kinetikmodellen zur Beschreibung der elementaren Reaktionsschritte. Inzwischen haben wir als eindimensionales Analogon zur PET ein neues Detektorsystem für Positronenemissions-Profile (PEP) entwickelt und beschreiben nun die erste In-situ-Messung von Reaktionsprofilen unter nichtstationären Bedingungen.

Wegen der kurzen Halbwertszeit von  $^{11}\text{C}$  (20.3 min) müssen die Positronen-emittierenden Moleküle mit Hilfe eines Cyclotrons direkt im Reaktor erzeugt werden. Basierend auf einer von uns entdeckten Methode zur Homologisierung von Olefinen mit  $^{11}\text{CO}$ <sup>[12]</sup> haben wir einen On-line-Syntheseweg zu  $^{11}\text{CH}_3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $3 \geq n \leq 6$ ) entwickelt<sup>[10,11]</sup>. Zur Adsorption von  $^{11}\text{CO}$  und 1-Penten wird ein optimiertes, Vanadium-gestütztes Ru/SiO<sub>2</sub>-System verwendet. Danach wird die durch hydrierende Desorption bei 110 °C gebildete Kohlenwasserstoffmischung durch Ausfrieren, blitzartiges Erhitzen und Gaschromatographie getrennt. Schließlich wird ein Puls aus ungefähr  $2 \times 10^{-6}$  Mol nicht markiertem *n*-Hexan und 1 Mbq  $n\text{-}^{11}\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{11}$  (ca.  $10^{-15}$  Mol) in den zeolithhaltigen Festbettreaktor injiziert, der sich in einem neu entwickelten PEP-Detektorsystem befindet.

Das PEP-System besteht aus zwei Reihen mit je neun Detektorelementen. Jedes dieser Elemente enthält einen speziell geformten und polierten Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Szintillationskristall und einen schlitzförmigen Photoelektronenvervielfacher. Das System ist für die eindimensionale Aufzeichnung optimiert, wodurch es schneller (0.5 s) und mit größerer Empfindlichkeit arbeitet, ohne dabei mit einer Auflösung von 2.7 mm schlechter als die in der Forschung eingesetzten PET-Kameras<sup>[9]</sup> zu sein. Mit dem System können Reaktorbetten mit einer Länge zwischen 4 und 50 cm untersucht werden.

Abbildung 1 a zeigt das PE-Profil, das nach der Injektion eines Pulses aus markiertem *n*-Hexan in den durch ein Pt/H-Mordenit-Bett fließenden Einlaßstrom aus *n*-Hexan/Wasserstoff er-

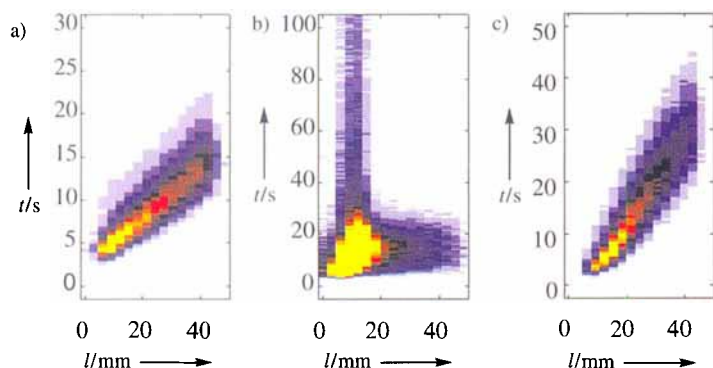


Abb. 1. PE-Profile von  $n\text{-}^{11}\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{11}$ -Pulsexperimenten an einem Pt/H-Mordenit-Katalysator ( $l$  = Position im Katalysatorbett,  $t$  = Verweilzeit). Die Farbe gibt die Konzentration der  $^{11}\text{C}$ -Markierung wieder: je heller die Farbe, desto höher die Konzentration. Die markierte Probe wurde in den Einlaßstrom (1 atm,  $150 \text{ n mL min}^{-1}$  Gesamtfließgeschwindigkeit) injiziert. a) Der Reaktor arbeitete unter Gleichgewichtsbedingungen bei 230 °C mit einer Mischung aus *n*-Hexan und H<sub>2</sub> (1/28). b) [ $^{11}\text{C}$ ]-*n*-Hexan-Puls in Wasserstoff auf den Katalysator mit frisch reduziertem Pt bei 230 °C. c) [ $^{11}\text{C}$ ]-*n*-Hexan-Puls in Wasserstoff auf den Katalysator, der vorher in der bei 230 °C durchgeführten Hydroisomerisierung (Abb. 1 a) eingesetzt worden war.

halten wurde. Der Katalysereaktor arbeitete unter Gleichgewichtsbedingungen bei 230 °C, wobei 19% des Hexans in seine Strukturisomere überführt wurden. Da diese Isomere ähnliches Adsorptions/Desorptions- und Diffusionsverhalten an H-Mordenit zeigen wie *n*-Hexan, durchläuft der Puls den Reaktor auf ähnliche Weise wie *n*-Hexan allein den unreaktiven Zeolithen<sup>[13]</sup>.

Ein ganz anderes Verhalten wird dagegen beobachtet, wenn frisch reduziertes Platin eingesetzt wird. Nach der Reduktion mit H<sub>2</sub> bei 400 °C wurde die Temperatur zunächst auf 230 °C gesenkt; sodann wurde ein Puls aus markiertem *n*-Hexan in einen Wasserstoffstrom injiziert. Wie Abbildung 1 b zeigt, wird der Puls am Anfang des Reaktorbetts stark adsorbiert und reagiert schnell. Ein Teil der Aktivität verläßt den Reaktor sehr schnell (der fast horizontale Teil), und ein anderer Teil verbleibt an der Katalysatoroberfläche. Die Analyse der radioaktiv markierten Reaktionsprodukte mit einem NaI-Szintillationsdetektor nach Abfangen und gaschromatographischer Trennung belegt die Bildung leichter Alkane zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub>.

Verwendet man einen Pt/H-Mordenit als Katalysator, der vorher in der Hydroisomerisierung von *n*-Hexan bei 230 °C unter Gleichgewichtsbedingungen eingesetzt worden war, erhält man wiederum ganz andere Ergebnisse. Die Reaktion wurde zunächst durch Anhalten des Hexanstroms unterbrochen; nach 5 min wurde dann markiertes *n*-Hexan in den Wasserstoffstrom injiziert (Abb. 1 c). Anders als im vorigen Experiment (Abb. 1 b) wird jetzt ein mit dem in Abbildung 1 a gezeigten Profil vergleichbares erhalten. (Die unterschiedlichen Retentionszeiten in den Abbildungen 1 a und c resultieren aus der unterschiedlichen Zahl verfügbarer Adsorptionsstellen<sup>[13]</sup>.) Die Analyse der abgefangenen Produkte zeigt ausschließlich C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe an.

Offensichtlich werden die bei der Verwendung von frisch reduziertem Platin ablaufenden unerwünschten Crack-Reaktionen durch „Vorkonditionieren“ der Platinoberfläche unterdrückt. Wie aus Abbildung 1 b gefolgert werden kann, ist an diesem Vorkonditionieren die Abscheidung eines kohlenstoffhaltigen Überzugs beteiligt, der das Cracken unterbindet. Wie wir den in Abbildung 2 wiedergegebenen Befunden entnehmen werden, ist die einzige Aufgabe der vorkonditionierten Platinoberfläche die Dehydrierung von Hexan zu Hexen oder die Hydrierung von Alkenen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit denen von Studien an Modell-Übergangsmetallkatalysatoren, die besagen, daß an einer Oberfläche, die mit einer kohlenstoffhaltigen Schicht überzogen ist, Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen ablaufen<sup>[14–16]</sup>. Der Grund für dieses Verhalten könnte eine Verkleinerung der für die Crack-Reaktion zur Verfügung stehenden Oberfläche sein, während die Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen weniger strukturempfindlich sind<sup>[17]</sup>.

Die Hydroisomerisierung muß in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden, um einen Aktivitätsverlust durch „Desaktivierung“ zu vermeiden. Mit den im folgenden beschriebenen Experimenten wurden Einzelheiten der Desaktivierung der sauren Stellen analysiert. Die Hydroisomerisierung von *n*-Hexan unter Gleichgewichtsbedingungen an Pt/H-Mordenit bei 240 °C wird zunächst durch Ersatz des Einlaßstroms durch einen Heliumstrom unterbrochen. Nach 5 min wird markiertes *n*-Hexan injiziert. Abbildung 2 a zeigt ein nach der *n*-Hexan-Injektion in den Heliumstrom erhaltenes PE-Profil. Man erkennt eine rasche Reaktion unter Bildung fest adsorbierter Produkte am Anfang des Reaktorbetts, und nur ein kleiner Teil des Pulses strömt durch das Bett. Die Radio-GC-Analyse dieser Fraktion ergibt hauptsächlich unreaktierten C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff mit geringen Mengen an C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen.

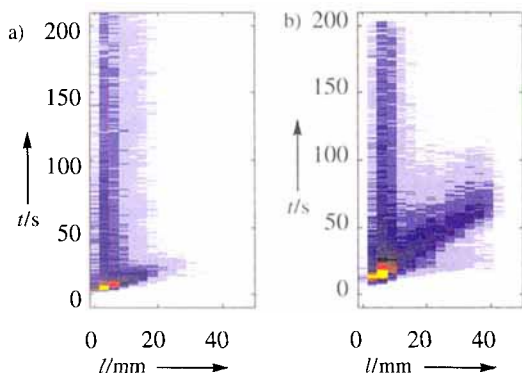


Abb. 2. PE-Profile von  $n\text{-}^{13}\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_{11}$ -Pulsexperimenten an einem Pt/H-Mordenit-Katalysator. Die Hydroisomerisierung unter Gleichgewichtsbedingungen wurde 5 min vor der Injektion durch Umschalten auf einen Wasserstoffstrom unterbrochen. Daran schloß sich die Injektion in einen Heliumstrom ( $75 \text{ nL min}^{-1}$ ) bei  $240^\circ\text{C}$  an. a). Der größte Teil des  $n$ -Hexans wurde an der Pt-Oberfläche zu Hexen dehydriert, und die Hexen-Isomere blieben in Abwesenheit von Wasserstoff an den sauren Stellen stark adsorbiert. b) Gleiche Bedingungen wie für Abb. 2a, aber die Injektion erfolgte bei  $230^\circ\text{C}$ .

Es zeigte sich, daß alle auf der Oberfläche gebliebenen markierten Produkte durch Erhöhung der Temperatur auf  $400^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom heruntergeholt werden können. Die Analyse dieser Fraktion ergab hauptsächlich  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffe sowie kleine Mengen an  $\text{C}_7$ -,  $\text{C}_8$ -,  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Verbindungen. Damit ist gezeigt, daß  $n$ -Hexan von Platin rasch dehydriert wird und die gebildeten Hexenmoleküle an den sauren Stellen des Zeolithen adsorbiert werden. Bei Abwesenheit von Wasserstoff können sie nicht rückhydriert werden und bleiben deshalb an den sauren Stellen adsorbiert, die dann für nachfolgende Reaktionen vergiftet sind.

Dimerisierung oder weitere Oligomerisierung bleiben weitgehend aus, denn es treten keine starken Fraktionen höherer oder niedrigerer Kohlenwasserstoffe auf. Das in Abbildung 2b wiedergegebene PE-Profil wurde erhalten, als die oben beschriebene Reaktion bei  $230^\circ\text{C}$  wiederholt wurde. Ein Vergleich mit Abbildung 2a zeigt, daß ein größerer Teil des Hexanpulses ohne Reaktion durch das Reaktorbett fließt, wobei die geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf die niedrigere Reaktionstemperatur zurückzuführen ist.

Mit den hier vorgestellten Experimenten gelang der erste direkte Nachweis des für die Alkan-Hydroisomerisierung vorgeschlagenen bifunktionalen Reaktionsmechanismus<sup>[18, 19]</sup>. Der Platin-Promotor fungiert als Alkan-Dehydrierungs- und Alken-Hydrierungskatalysator. Die Zeolithprotonen protonieren die Alkene, die dann den theoretischen Vorhersagen entsprechend<sup>[20, 21]</sup> fest adsorbiert bleiben (Protonierungsenthalpie ca.  $(180 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Man weiß, daß protonierte Alkene isomerisieren. Aus Experimenten unter Gleichgewichtsbedingungen haben wir für die Isomerisierung zu Isohexan eine Aktivierungsenthalpie von ungefähr  $(135 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeleitet<sup>[22]</sup>. Das protonierte isomerisierte Intermediat bleibt fest adsorbiert. Eine Weiterreaktion findet nur in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff statt. Die desorbierten Alkene werden dann am Platin unter Alkanbildung hydriert. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung aus früheren Untersuchungen, daß der Wasserstoffpartialdruck in Abwesenheit von Platin mit einem positiven Exponenten in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht<sup>[23]</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Technik entwickelt wurde, die eine Analyse von Reaktantenkonzentrationsprofilen als Funktion der Zeit für Reaktionen in heterogener Phase ermöglicht. Es sind nun radiochemische PEP-Messungen an ei-

ner Vielzahl von in der Praxis häufig eingesetzten Alkanen unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen möglich. In dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß die Technik zum Studium der elementaren Reaktionsschritte der Hydroisomerisierung von Hexan geeignet ist.

Eingegangen am 28. Juni 1996 [Z 9271]

**Stichworte:** Hydroisomerisierungen · Katalyse · Radiomarkierung · Reaktionsmechanismen · Zeolithe

- [1] I. E. Maxwell, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 571.
- [2] H. W. Kouwenhoven, *Molecular Sieves (ACS Adv. Chem. Ser. 1973, 121)*, S. 529.
- [3] M. E. Phelps, J. C. Mazziotto, H. R. Schelbert, *Positron Imaging Computed Tomography and Autoradiography*, Raven Press, New York, **1986**.
- [4] S. Webb, *The Physics of Medical Imaging*, Medical Science Series, Adam Hilger, Bristol, **1988**.
- [5] J. Bridgwater, C. J. Broadbent, D. J. Parker, *Chem. Eng. Res. Des.* **1993**, 71, 675.
- [6] C. J. Broadbent, J. Bridgwater, D. J. Parker, *Chem. Eng. J.* **1995**, 56, 119.
- [7] G. Jonkers, K. A. Vonkeman, S. W. A. van der Wal, R. A. van Santen, *Nature* **1992**, 355, 63.
- [8] K. A. Vonkeman, G. Jonkers, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 71, 239.
- [9] A. V. G. Mangnus, L. J. van IJendoorn, J. J. M. de Goeij, R. H. Cunningham, R. A. van Santen, M. J. A. de Voigt, *Nucl. Instrument. Meth. Phys. Res. Sect. B* **1995**, 99, 649.
- [10] R. H. Cunningham, R. A. van Santen, J. van Grondelle, A. V. G. Mangnus, L. J. van IJendoorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1231.
- [11] R. H. Cunningham, A. V. G. Mangnus, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Catal. Today* **1994**, 21, 431.
- [12] T. Koerts, P. A. Leclercq, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7272.
- [13] R. A. van Santen, B. G. Anderson, R. H. Cunningham, J. van Grondelle, L. J. van IJendoorn, A. V. G. Mangnus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 791.
- [14] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, 77, 439.
- [15] S. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 526.
- [16] P. S. Cremer, G. A. Somorjai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995*, 94, 3671.
- [17] W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, *Adv. Catal.* **1977**, 26, 69.
- [18] P. B. Weisz, *Adv. Catal.* **1962**, 13, 137.
- [19] M. L. Coonradt, W. E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 38.
- [20] I. N. Senchenya, V. B. Kazansky, *Catal. Lett.* **1991**, 81, 317.
- [21] P. Viruela-Martin, C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13713.
- [22] A. van de Runstraat, P. J. Stobbelaar, J. van Grondelle, B. G. Anderson, L. J. van IJendoorn, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, im Druck.
- [23] A. Corma, J. Meusingen, *J. Catal.* **1995**, 152, 189.

## Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Alkenen durch *tert*-Alkylhydroperoxide\*\*

Richard D. Oldroyd, John Meurig Thomas\*, Thomas Maschmeyer, Philip A. MacFaul, Darren W. Snelgrove, Keith U. Ingold\* und Danial D. M. Wayner

Seit berichtet wurde, daß Titansilicalite, wie das von Eni-chem<sup>[1]</sup> synthetisierte TS-1, katalytisch und selektiv organische Verbindungen in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidieren können (z. B. Phenol zu Hydrochinon<sup>[2]</sup> und Propen zu Propenoxid<sup>[3]</sup>), ist

[\*] Prof. Sir John Meurig Thomas, Dr. R. D. Oldroyd, Dr. T. Maschmeyer  
Davy-Faraday Research Laboratory  
The Royal Institution of Great Britain  
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. K. U. Ingold, Dr. P. A. MacFaul, Dr. W. Snelgrove, Dr. D. D. M. Wayner  
Steacie Institute for Molecular Sciences  
National Research Council of Canada  
100 Sussex Drive, Ottawa, ON K1A 0R6 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen ROPA Award und ein Stipendium vom EPSRC (Großbritannien) sowie durch den kanadischen NRC (finanzielle Unterstützung eines Forschungsaufenthalts) gefördert.