

Ein Co^{III} -MCM 41-Heterogenkatalysator für die selektive Niedertemperatur-Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon**

Thomas Maschmeyer,* Richard D. Oldroyd, Gopinathan Sankar, John M. Thomas,* Ian J. Shannon, John A. Klepetko, Anthony F. Masters, James K. Beattie und C. Richard A. Catlow

Die katalytische Aktivierung von Alkanen, insbesondere ihre partielle Oxidation, ist eine der großen Herausforderungen der heutigen Chemie. Dabei ist die Umwandlung von Cyclohexan zu Cyclohexanon besonders wichtig, weil dieses der Grundstoff für mehrere industrielle Prozesse ist, z. B. auch für die Produktion von Nylon aus ϵ -Caprolactam und Adipinsäure. Es gibt zahlreiche Studien zur Rolle von Cobaltacetat als Katalysator für solche Prozesse,^[1] und es ist allgemein anerkannt, daß Cobalt(III)-acetat sowohl in Lösung als auch im festen Zustand in verschiedenen Formen existiert.^[2] Neben Hinweisen auf die Bildung stabiler Alkylperoxokomplexe von Co^{III} gibt es unmißverständlich Anzeichen für die Gegenwart freier Radikale wie RO_2 und RO' , die für Autoxidationsprozesse sprechen. Homogenkatalytische Prozesse mit $\text{Co}(\text{OAc})_3$ leiden allerdings unter der Bildung unerwünschter Nebenprodukte in nicht zu vernachlässigendem Ausmaß; dabei handelt es sich um Ester, andere Ketone als Cyclohexanon, Cyclohexylidendiacetat, Alkylchloride und bisweilen auch Cyclohexylmethanol.^[1d, 3] Um dem System insgesamt größere Stabilität zu vermitteln, ist es zudem auch noch nötig (aufgrund von Umständen, die noch nicht völlig geklärt sind), Essigsäure oder Trifluor- (oder Trichlor-)essigsäure als Lösungsmittel und Bromide als Promotoren zu benutzen.

Mit dem Ziel, ein sauberes, effizientes Katalysatorsystem für die Produktion von Cyclohexanon zu entwickeln sowie ein beseres Verständnis der Natur der katalytisch aktiven Zentren durch In-situ-EXAFS-Spektroskopie (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure) zu gewinnen, haben wir einen neuen Katalysator entworfen und hergestellt. Unser Designkonzept nutzt einerseits die Vorteile der homogenen metallorganischen Katalyse und andererseits die des mesoporösen, strukturell gut definierten Silicat-Trägermaterials MCM 41, das eine große Oberfläche hat.^[4]

Obwohl der detaillierte Mechanismus der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon in Gegenwart von Co^{III} -, Mn^{III} - und Ce^{IV} -Salzen in Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln noch nicht hinreichend geklärt ist,^[5] war unser Ausgangspunkt für diese Arbeit eine frühere Beobachtung,^[6] daß diverse oxozentrierte, pyridinkoordinierte Cobalt(III)-acetat-Trimere^[7] bei der selektiven Oxidation der tertiären C-H-Bindung des Adamantans wesentlich aktiver sind als ihre dimeren Analoga.

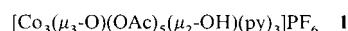
[*] Dr. T. Maschmeyer, Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. R. D. Oldroyd, Dr. G. Sankar, Prof. C. R. A. Catlow, I. J. Shannon
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

Telefax: Int. +171/629-3569
E-mail: thomas@ri.ac.uk

J. A. Klepetko, Prof. A. F. Masters, Prof. J. K. Beattie
School of Chemistry, Inorganic Division
The University of Sydney
NSW 2006 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen ROPA-Preis und durch den Engineering and Physical Science Research Council in Großbritannien sowie durch den Australian Research Council und die ANSTO in Australien gefördert. Wir danken dem CLRC für Meßzeit am Daresbury-Synchrotron-Laboratorium sowie Dr. Abil Aliev für die Hilfe bei den Feststoff-NMR-Messungen und Dr. Fernando Rey für Diskussionen am Beginn des Projekts.

Die Öffnungen der Hohlräume des Silicats MCM 41 weisen eine Weite von ca. 30 Å auf (ermittelt durch hochauflösende Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Bestimmung der Adsorptionsisotherme)^[8] und erlauben dem Cobaltkomplex **1**



einfachen Zugang.^[10] Dieser Komplex wurde deshalb zur Immobilisierung innerhalb der mesoporösen Kanäle des MCM 41 ausgewählt, weil der Hydroxoligand leicht ausgetauscht werden kann.^[9] Es ist möglich, verschiedene Routen zur Immobilisierung einzuschlagen: direkte Verankerung an den Oberflächen der inneren Kanäle oder an modifizierten Oberflächen, z. B. solchen, die mit aliphatischen Carbonsäuren funktionalisiert worden sind. Jede dieser Routen führt zu einem Katalysator für die selektive Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon, obwohl deutliche Unterschiede in den Umschlagszahlen (Turn-over-Frequenzen, TOF), Lebensdauern und Selektivitäten zu beobachten sind (vgl. Tabelle 1). Die hier vorgestellte Katalyse verläuft solvensfrei: das Oxidationsmittel *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) bildet mit dem Substrat Cyclohexan eine homogene Mischung, die in ein ebenfalls homogenes Gemisch aus Cyclohexanol, Cyclohexanon, *tert*-Butylalkohol sowie geringen Anteilen an Nebenprodukten (Dicyclohexylether, Dicyclohexylperoxide und *tert*-Butylcyclohexylperoxid) umgewandelt wird.^[11]

In unserem ersten Immobilisierungsversuch setzten wir den Cobaltkomplex mit partiell dehydratisiertem MCM 41 um. Das EXAFS-Spektrum nach der Immobilisierung zeigte, daß die Struktur des Cobaltkomplexes nahezu identisch mit dem der Ausgangsverbindung war. Entweder war die verbrückende OH-Gruppe durch eine Oberflächensilanolgruppe ersetzt worden oder der kationische Cluster wurde durch Physisorption an die Oberfläche gebunden. Katalyseversuche ergaben, daß nach 24 h 7.6% des Cyclohexans mit einer Selektivität von 89% zu Cyclohexanon reagiert hatten. Die Lebensdauer des Katalysators war allerdings auf weniger als 48 Stunden begrenzt (vgl. Tabelle 1).^[12] Dies liegt höchstwahrscheinlich an einer Mobilität des Cobaltclusters auf der inneren Oberfläche; diese Mobilität könnte zu Cluster-Cluster- und anderen negativen Wechselwirkungen führen. Ferner fand eine langsame Diffusion des immobilisierten Katalysators von der Silicatoberfläche in die Lösung statt (angezeigt durch leichte Farbveränderung).

Unter der Annahme, daß die Immobilisierung von **1** auf einer mit COOH-Gruppen funktionalisierten Oberfläche einen stabileren Katalysator ergeben könnte (d. h. Substitution der verbrückenden Hydroxygruppe durch eine Carboxygruppe), setzten wir MCM 41 sukzessive mit 3-Brompropyltrichlorsilan und der Aminosäure Glycin um. Die sehr schlechte Löslichkeit des Glycins in nichtwäßrigen Lösungsmitteln ließ erwarten, daß die Effizienz der Reaktion zwischen Glycin und der Bromalkylgruppe niedrig sein würde, da das Zusammenspiel der Aminogruppe und des Wassers sich negativ auswirken sollte.^[13] Dieser Nebeneffekt ermöglicht jedoch auch eine hohe Dispersion des Cobaltkomplexes, die zur Stabilität (und damit Langzeitigkeit) des heterogenisierten Acetates beitragen kann, denn die hohe Dispersion vermindert die Wahrscheinlichkeit intermolekulärer Kontakte zwischen Cobaltclustern. Durch die festere Verankerung kann die Diffusion der Cobaltcluster in die Lösung vermieden oder zumindest drastisch verringert werden. Eventuell noch vorhandene Bromalkylgruppen könnten als Promotor fungieren, d. h. die Rolle der Bromide in industriellen Prozessen übernehmen.

Katalyseversuche ergaben nach einer anfänglichen TOF von 352 mol Cyclohexan/(mol Katalysator × Stunde) eine über min-

Tabelle 1. Katalysen mit dem auf MCM 41 immobilisierten Cobaltkomplex 1.

Katalysatorträger	Co [Gew.-%]	Si:Co	t [h]	Umsatz [%] [a]	TOF [b]	Selektivität [%] [c]	Cyclohexanon: Cyclohexanol	Lebens- dauer [h]
MCM 41, nicht derivatisiert	0.376	210	4	3.7	89	85	0.6	< 48
			24	7.6	63	89	0.6	
MCM 41, über Bromalkylgruppen mit Glycin funktionalisiert	0.201	300	4	4.3	352	84	0.9	> 96 [d]
			24	11.9	230	89	1.5	
			4 Tage	38.1	216	95	3.3	

[a] Für 150 mg Katalysator benötigt man 9.5 mL Cyclohexan, 10 mL TBHP und 0.5 mL Mesitylen (interner Standard) bei 70 °C. [b] In mol Cyclohexan/(mol Katalysator × Stunde). [c] Bezogen auf Cyclohexanon und Cyclohexanol. [d] Der Versuch wurde nach vier Tagen beendet.

destens vier Tage beständige TOF von ca. 216. Die Beobachtung, daß nach einer Filtration im Filtrat unter unveränderten Bedingungen keinerlei Aktivität mehr festgestellt werden konnte, belegt den heterogenen Charakter des Katalysators. Zusätzlich konnten durch Elementaranalyse des Katalysators vor und nach der Katalyse keine Anzeichen für eine Diffusion des Cobaltclusters in die Lösung gefunden werden.

In kinetischen Tests konnte keine Induktionsperiode (bei einer Zeitauflösung von 5 min) festgestellt werden, und nach anfangs exponentiellem Charakter setzte sich die Katalyse in nahezu linearer Weise fort. Anfänglich wird mehr Cyclohexanol produziert, aber nach sechs Stunden ist die Produktion des Cyclohexanons dominant, und nach 12 h ist ein Gleichgewicht zwischen der Produktion von Cyclohexanol und dessen Verbrauch zur Bildung des Ketons erreicht (Abb. 1).

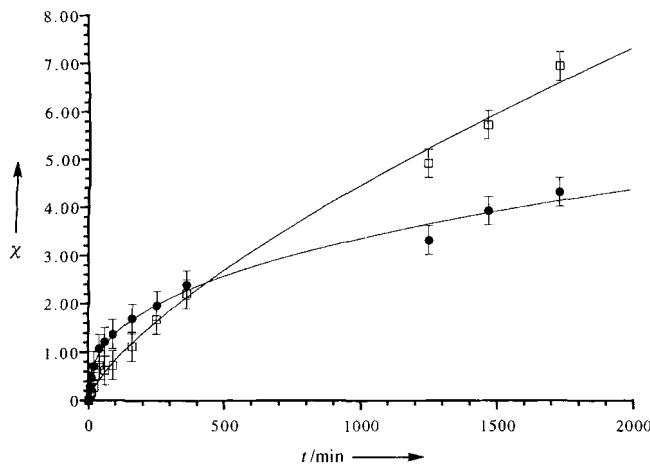


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Bildung von Cyclohexanol (●) und Cyclohexanon (□) aus Cyclohexan. x ist der Umsatz in Prozent.

Ein weiterer Zusatz von TBHP nach 12 h erhöht erneut die Oxidationsgeschwindigkeit; dies zeigt die Möglichkeit für eine Kontrolle, d. h. Stabilisierung, der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine geregelte Substratzufuhr auf. Es entstehen auch kleine Anteile der erwähnten oxidierten Nebenprodukte (< 5% des umgesetzten Cyclohexans); jedoch ist dies wenig, wenn man es mit den 11% vergleicht, die bei Verwendung des nicht-funktionalisierten Trägermaterials entstehen. Somit bietet das funktionalisierte Silicat MCM 41 deutliche Vorteile in bezug auf die Lebensdauer, TOF und Selektivität des Katalysators.^[14] Wir glauben, daß dies mit der besseren Isolierung der aktiven Zentren, die durch die Oberflächenfunktionalisierung erreicht wurde, erklärt werden kann.

Durch In-situ-EXAFS-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung^[15a] konnten wir das detaillierte atomare Umfeld des aktiven Cobaltkomplexes vor und während der Katalyse charakte-

risieren, und zwar bei realistischer Temperatur und kontinuierlichem Fluß der Substrate; hierfür verwendeten wir eine neue Röntgenabsorptionspektroskopie-Kammer,^[15b] die für Studien zur heterogenen Katalyse geeignet ist. Der Produktstrom wurde aufgefangen und durch GC/MS analysiert, um die katalytische Aktivität zur Zeit der Strukturbestimmung sicherzustellen. Abbildung 2 zeigt das EXAFS-Spektrum (und die dazugehörige Fourier-Transformation) des aktiven Katalysators und Tabelle 2 enthält die relevanten Strukturparameter.

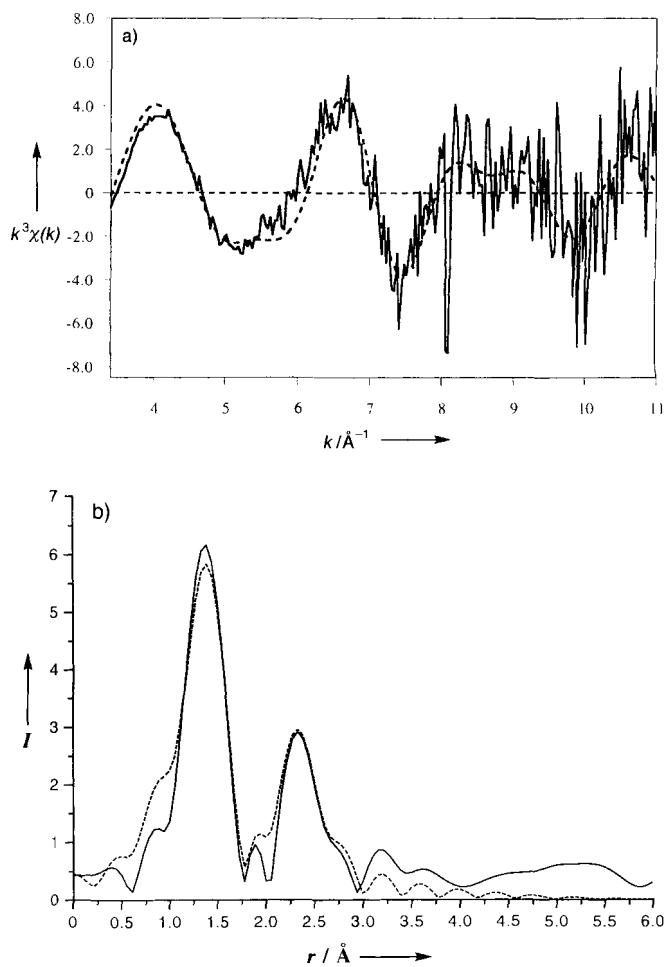


Abb. 2. a) EXAFS eines aktiven Katalysators, der auf glycinfunktionalisiertem MCM 41 immobilisiert ist. b) Zugehörige Fourier-Transformierte; durchgezogene Linie: experimentelle Daten; gestrichelte Linie: berechnete Daten.

Bei der Reaktion von **1** mit dem glycinfunktionalisierten MCM 41 verändert sich die Struktur des Co_3 -Gerüsts von einer asymmetrischen zu einer symmetrischen Anordnung, d. h. die beiden Co-Co-Abstände betragen vor der Reaktion 2.80 \AA und

Tabelle 2. Durch EXAFS-Spektroskopie (K-Kante) gewonnene lokale Strukturparameter des Komplexes 1.

Cobaltcluster	Streu-atom	<i>N</i>	<i>r</i> [Å]	σ^2 [Å ²]
vor der Immobilisierung [a]	O [b]	6.00	1.90	0.002
	Co	0.66	2.80	0.003
	C	5.66	2.92	0.004
	Co	1.33	3.17	0.003
	O	3.33	3.26	0.004
vor der Katalyse	O [b]	5.98	1.88	0.004
	C	6.04	2.82	0.002
	Co	1.63	3.13	0.004
	O	4.12	3.27	0.004
während der Katalyse	O [b]	5.37	1.87	0.007
	C	5.51	2.80	0.010
	Co	1.65	2.78	0.011
	O	3.02	3.07	0.010

[a] Die Abweichungen zu kristallstrukturanalytisch ermittelten Abständen liegen innerhalb der experimentellen Fehler (± 0.03 Å). [b] Sauerstoff- und Stickstoffschalen wurden gemittelt und als eine Schale betrachtet.

3.17 Å und nach der Reaktion 3.13 Å (vgl. Tabelle 2). Dies ist einfach zu erklären, wenn man die Substituierung der verbrückenden OH-Gruppe in **1** durch die COOH-Gruppe des trägerfixierten Glycins postuliert, das effektiv drei gleiche Koordinationssphären um die Cobaltatome erzeugen würde. Die Struktur eines sehr nahe verwandten molekularen Analogons wurde kürzlich beschrieben.^[16] Die In-situ-EXAFS-Messungen während der Katalyse ergaben bemerkenswerte strukturelle Veränderungen des glycinimmobilisierten Katalysators (Schema 1). Die Co-Co-Distanzen verkürzen sich von 3.13 auf 2.84 Å, was auf einen tiefgreifenden Umbruch schließen lässt. Dimitrou et al. berichteten vor kurzem über einen oxo-zentrierten, trimeren Cobaltkomplex, dessen interatomare Distanzen denen unserer aktiven Zentren sehr nahe kommen.^[17] In diesem Komplex sind drei der Acetatgruppen durch verbrückende Hydroxygruppen ersetzt, was zu den verkürzten Co-Co-Abständen führt; dies lässt vielleicht den Schluss zu, daß in unserem aktiven Katalysator ebenfalls verbrückende Sauerstoffatome vorliegen, z. B. μ_2 -Acetatgruppen aufgrund von Interaktionen mit Substratmolekülen oder, wahrscheinlicher, verbrückende Peroxidgruppen (vgl. Schema 1). Die gleichzeitige Gegenwart von verbrückenden Hydroxid- und Peroxidgruppen oder anderen organischen Oxiden wäre in Einklang mit der etwas höher als erwarteten Koordinationszahl bei 3.07 Å Abstand. Für ein Trimer in dem drei der Acetat- durch Hydroxidgruppen ersetzt wurden, würde man nur zwei Sauerstoffatome in einem Abstand um ca. 3.1 Å erwarten; es werden jedoch drei gefunden. Da die Distanz zu einem Kohlenstoffatom, beispielsweise in einem verbrückendem

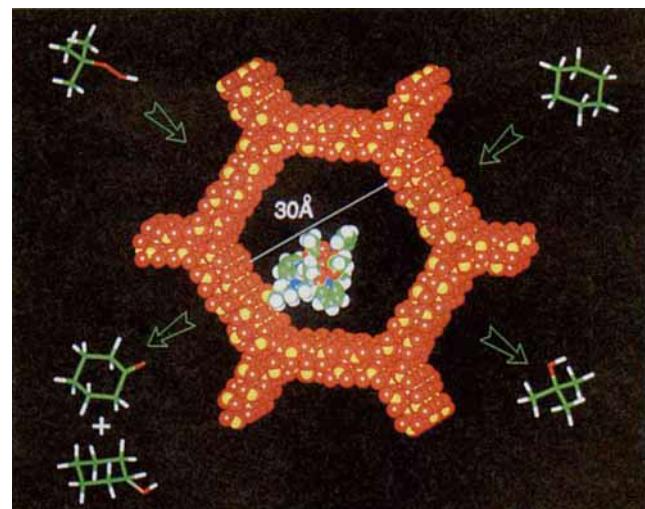


Abb. 3. Vorschlag für die Struktur des aktiven Katalysators (Zentrum) sowie Edukte (oben) und Produkte (unten) der Cyclohexan-Oxidation mit *tert*-Butylhydroperoxid und Co^{III}-modifiziertem MCM 41 als Katalysator.

Alkoxid, auch bei ca. 3.1 Å liegt, zeigt die erhöhte Koordinationszahl möglicherweise die Gegenwart einer solchen Spezies an.

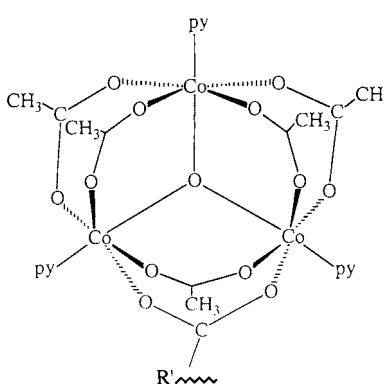
²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = magic angle spinning) ergab eine signifikante Änderung in dem ²⁹Si NMR-Spektrum des nichtfunktionalisierten MCM 41 nach der Immobilisierung von **1**, die mit einer starken Wechselwirkung zwischen Komplex und Oberfläche zu erklären wäre. Kreuzpolarisations(CP)-MAS-NMR-Spektren der beiden Katalysatoren zeigten keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit von Cobaltacetat. Dies ist höchstwahrscheinlich die Folge einer Reduktion von jeweils einem diamagnetischen Co^{II}-Zentrum zu einem paramagnetischen Co^{II}-Zentrum, was auch das Schicksal des PF₆⁻ Anions erklären würde.

Die Identifizierung eines aktiven trimeren Cobaltkatalysators ermöglicht nicht nur ein weiteres rationales Design verbesserter heterogenisierter Katalysatoren, sondern gibt auch einen wohldefinierten Startpunkt für experimentelle und theoretische Studien zum Mechanismus.

Experimentelles

Glycin-funktionalisiertes MCM 41: MCM 41 (1 g) wurde im Vakuum bei 200 °C 2 h dehydratisiert und anschließend in 30 mL Diethylether suspendiert. Me₂SiCl₂ (0.017 mL) wurde zugegeben, und die Suspension wurde 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 30 mL wasserfreiem Chloroform aufgenommen und die Suspension in einem Kältebad aus Isopropylalkohol und flüssigem Stickstoff abgekühlt. Unter Rühren wurde langsam Cl₃Si(CH₃)₂Br (0.6 mL) zugetropft und die Reaktionsmischung nach Erwärmung auf Raumtemperatur weitere 16 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen (8 x 25 mL), in 30 mL wässriger Glycinlösung (0.1 g Glycin) suspendiert und 16 h gerührt; danach wurde filtriert und der Feststoff abschließend mit Wasser (150 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen.

Immobilisierung von **1:** Beide Träger (nicht derivatisiertes und glycin derivatisiertes MCM 41) wurden unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. 0.5 g des Trägermaterials wurden in einer Lösung von **1** (50 mg) in 30 mL Dichlormethan suspendiert. Nach 16 h Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und bis zur Entfärbung mit Dichlormethan (etwa 200 mL) gewaschen. Der Katalysator wurde dann in einem Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert.



Schema 1. Struktur des Cobaltkomplexes vor und nach der Katalyse. py = Pyridin, R = H, *t*BuO, Alkyl; R' = Alkyl-Spacergruppe.

EXAFS-Messungen: Die EXAFS-Daten wurden an der Daresbury-SRS-Anlage (Station 8.1) aufgenommen und mit XFIT(WIN95)- und EXCUR-Programmen ausgewertet [18]. Die Station war mit einem Si(220)-Monochromator ausgestattet, und die Daten wurden mit einem Dreizehn-Elemente-Canberra-Fluoreszenzdetektor im Fluoreszenzmodus gesammelt. Eine pulverisierte Probe des zu untersuchenden Katalysators wurde in eine selbsttragende Halterung gepreßt und in eine In-situ-Reaktionszelle montiert, durch welche die Reaktionsmischung aus Cyclohexan und *tert*-Butylhydroperoxid gedrückt wurde. Erwärmung auf die gewünschte Temperatur wurde mit einem Strahl heißer Luft direkt auf die Mitte der Probe erreicht. Nähere Angaben zum Aufbau der Zelle werden anderswo veröffentlicht. Es wurden Spektren sowohl vor als auch während der Katalyse aufgenommen, wobei die Probe auf ca. 60 °C erwärmt wurde und die Reaktanten die Zelle mit 0.1 mL min⁻¹ passierten. Das System konnte sich 1 h stabilisieren, erst dann wurde die erste Messung durchgeführt (normale Röntgenabsorptionsspektroskopie mit 45 min Meßzeit). In allen Fällen wurden die Reaktionsprodukte gesammelt und später über GC/MS analysiert.

Eingegangen am 23. September 1996,
veränderte Fassung am 14. März 1997 [Z 9580]

Stichworte: Cobalt · EXAFS · Heterogene Katalyse · Mesoporosität · Oxidation

- [1] a) N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 97; b) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis: The Application of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, **1980**; c) E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Balenko, V. N. Sidelnikov, K. I. Zamarava, *Molecular Catalysis*, Wiley, New York, **1980**; d) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [2] a) A. B. Blake, J. R. Chipperfield, S. Lau, D. E. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3719; b) C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 43; c) W. Partenheimer, R. K. Gipe in *Catalytic Selective Oxidation* (Hrsg.: S. T. Oyama, J. W. Hightower), ACS Symp. Ser. **523**, *1993*, 81.
- [3] a) A. Onopchenko, J. G. D. Schultz, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3338; b) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**.
- [4] Mesoporöse Materialien ermöglichen das Prinzip der Formselektivität, das man im allgemeinen mit mikroporösen Zeoliten in Verbindung bringt, mit einer Organometall-Oberflächenchemie zu verknüpfen. Die Resultate dieser ersten Studie mit Cyclohexan als Substrat können Anregungen geben, Reaktionen zu untersuchen, bei denen Formselektivität wichtig ist.
- [5] a) J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7114; b) P. J. Andrusis, M. J. S. Dewar, T. Dietz, R. L. Hunt, *ibid.* **1966**, *88*, 5473; c) W. S. Trahanovsky, D. W. Brixius, *ibid.* **1973**, *95*, 6778.
- [6] A. F. Masters, J. K. Beattie, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2565.
- [8] F. Rey, G. Sankar, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, R. G. Bell, G. N. Greaves, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 121.
- [9] C. E. Sumner, Jr., G. R. Steinmetz, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4290.
- [10] a) J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76; b) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, *268*, 1324.
- [11] a) Dieser Ansatz (die Ergebnisse wurden mit Mesitylen als internem Standard kalibriert) wurde für die In-situ-XAS-Experimente als notwendig erachtet, da die TOF mit dem Flußsystem wie erwartet niedrig waren und geeignete chlorierte Lösungsmittel die XAS-Messungen beeinträchtigen. b) Reaktionsbedingungen: 10 mL TBHP, 9.5 mL Cyclohexan, 0.5 mL Mesitylen (intern Standard), 150 mg Katalysator, gerührt in einem Rührkesselreaktor bei 70 °C unter Argon. Bis zu 20 0.1-mL-Aliquote wurden während eines Katalysatorlaufes für die Analyse entnommen. Anfangs wurde MCM 41 mit einer geringen Menge Dichlordimethylsilan umgesetzt, um einen Großteil der Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche zu funktionalisieren, da angenommen wird, daß die Gruppen auf der äußeren Oberfläche schneller reagieren als die auf der inneren Oberfläche. Um sicher zu gehen, daß sich der Katalysator überwiegend in den MCM 41-Kanälen befindet, wurde MCM 41 nur nach dieser Vorbehandlung mit unterschiedlichen Alkylverbindungen umgesetzt. Dies Prozedere ergab bei verwandten Systemen den gewünschten Effekt, wie Rastertransmissionslektronenmikroskopie zeigte (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [12] Die Auftragung der kinetischen Daten zeigt keine Induktionsphase (Probenentnahme alle 5 min), sondern einen typischen exponentiellen Verlauf.
- [13] Die Mikroanalyse ergab ein Verhältnis von Alkylbromid zu gebundenem Cobalt von 100:1. NMR-Untersuchungen waren nicht empfindlich genug, um die Glycinreste zu identifizieren, was bei einer solch kleinen Beladung nicht unerwartet ist.
- [14] Der Anstieg der Selektivität des Katalysatorsystems mit der Zeit kann damit erklärt werden, daß die Nebenprodukte Dicyclohexylperoxid und Cyclohexyl-*tert*-butylperoxid zu Cyclohexanon zerfallen und andere Nebenprodukte weiter reagieren können, so daß deren Signale in der Basislinie verschwinden. Wegen der lösungsmittelfreien Bedingungen wurde nicht versucht, eine vollständige Massenbilanz aufzustellen.

- [15] a) J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* **1994**, *265*, 1675; b) I. J. Shannon, G. Sankar, T. Maschmeyer, M. Shecky, D. Madile, A. Waller, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 23.
- [16] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2141.
- [17] K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6432.
- [18] a) XFIT (WIN95): P. J. Ellis, H. C. Freeman, *J. Synchrotron Radiat.* **1995**, *2*, 190; b) EXCURV92-Program: N. Binstead, J. W. Campell, S. J. Gurman, P. Stephenson, SERC Daresbury Laboratories, **1992**.

¹³C- und ¹³⁹La-NMR-Untersuchungen an La₂@C₈₀ – der erste Nachweis kreisförmiger Bewegungen von Metallatomen in endohedralem Dimetallofullerenen**

Takeshi Akasaka,* Shigeru Nagase,* Kaoru Kobayashi, Markus Wälchli, Kazunori Yamamoto, Hideyuki Funasaka, Masahiro Kako, Tsutomu Hoshino und Tomoki Erata

Endohedrale Metallofullerene stoßen auf großes Interesse, weil von derartigen kugelförmigen Molekülen neuartige, von denen der leeren Fullerene nicht ableitbare Eigenschaften zu erwarten sind.^[11] Die höheren Fullerene können sogar zwei Metallatome aufnehmen, wobei lösliche und recht luftstabile Dimetallofullerene entstehen. Die Schwierigkeit, reine Proben in großen Mengen herzustellen, behindert allerdings die experimentelle Charakterisierung von solchen endohedralem Dimetallofullerenen. Ein bedeutender in den letzten Jahren erreichter Fortschritt ist die Isolierung und Reinigung der endohedralem Dimetallofullerene Sc₂@C₈₄^[21] und La₂@C₈₀^[3] in makroskopischen Mengen. Dies ermöglichte die Untersuchung der Redox-eigenschaften^[3] und der Reaktivitäten.^[4] Auch STM-^[5] und TEM-Untersuchungen^[6] wurden durchgeführt, um sicherzustellen, daß in den Fullerenkäfigen zwei Metallatome vorhanden sind.

[*] Prof. T. Akasaka

Graduate School of Science and Technology, Niigata University
Niigata 950-21 (Japan)
Telefax: Int. + 25/262-7390

E-mail: akasaka@gs.niigata-u.ac.jp

Prof. S. Nagase, Dr. K. Kobayashi
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tokyo Metropolitan University
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

Dr. M. Wälchli
Bruker Japan, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

Dr. K. Yamamoto, Dr. H. Funasaka
Nuclear Fuel Technology Development Division, Tokai Works
Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation
Tokai, Ibaraki 319-11 (Japan)

Dr. M. Kako
Department of Chemistry, The University of Electro-Communications
Chofu, Tokyo 182 (Japan)

Prof. T. Hoshino
Department of Applied Biochemistry, Faculty of Agriculture
Niigata University
Niigata 950-21 (Japan)

Prof. T. Erata
Division of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering
Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Uchida Energy Science Promotion Foundation und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, No. 09238211) unterstützt.