

- [22] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN94-Programmpaket durchgeführt. Gaussian94, Revision B.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995. Die Geometrieeoptimierungen wurden auf dem HF/3-21G(*)-Niveau für 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol und für 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-disilyl-1,2,4-triphosphol durchgeführt. Die anderen Verbindungen wurden auf dem HF/6-31G*- und dem MP2/6-31G*-Niveau optimiert. Die Strukturen weiterer Derivate dieser Verbindungen wurden auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnet, wobei ausschließlich positive harmonische Schwingungen erhalten wurden.
- [23] L. Nyulászi, J. F. Nixon, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] C. W. Bird, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1409.
- [25] C. W. Bird, *Tetrahedron*, 1990, 46, 5697.
- [26] L. Nyulászi, P. Várnai, T. Veszprémi, *THEOCHEM* 1995, 358, 55.
- [27] J. Kapp, K. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2236.
- [28] Kristallstrukturdaten von **3** ($C_{15}H_{37}P_3Si_4$): $M_r = 422.7$, monoklin, Raumgruppe $P21/c$ (Nr. 14), $a = 9.887(3)$, $b = 20.310(3)$, $c = 14.129(2)$ Å, $\beta = 108.21(2)$ °, $V = 2695.1$ Å³, $Z = 4$, Mo_{Kα}-Strahlung, Datensammlung mit Enraf-Nonius-CAD4-Software. 4727 gemessene Reflexe, 2127 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$). $R = 0.083$, $wR2 = 0.182$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101105“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Einfluß der Kettenlänge von *n*-Alkanen auf deren Adsorptionsverhalten in Ferrierit

Willy J. M. van Well, Xavier Cottin, Jan W. de Haan, Rutger A. van Santen und Berend Smit*

Zeolithe sind mikroporöse kristalline Materialien, die wegen ihrer Acidität und Stabilität als Katalysatoren in der Petrochemie verwendet werden.^[1] Derzeit gibt es mehr als hundert Zeolithe, die alle charakteristische Porengrößen und -topologien aufweisen. Ein bedeutendes Ziel ist es, diese Unterschiede zu nutzen, um Reaktionen selektiv zu steuern.^[2] Um ein rationelles Design zu ermöglichen, muß zunächst das

[*] Prof. Dr. ir. B. Smit

Department of Chemical Engineering, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 205255604

E-mail: smit@chemeng.chem.uva.nl

Ir. W. J. M. van Well, Dr. X. Cottin, Dr. ir. J. W. de Haan,

Prof. Dr. R. A. van Santen

Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)

Verhalten der in den Poren der Zeolithe adsorbierten Verbindungen auf molekularer Ebene verstanden werden.^[3] Momentan werden derartige Informationen hauptsächlich durch Computersimulationen erhalten. So konnten nach kürzlich durchgeführten Monte-Carlo(MC)-Simulationen viele Voraussagen hinsichtlich des Verhaltens von *n*-Alkanen in Zeolithen gemacht werden.^[4-8] So sind z. B. die Plätze, an denen die *n*-Alkanmoleküle in den Zeolithen adsorbiert werden, vorausgesagt worden. Nach unserem bestem Wissen wurde allerdings keine der Voraussagen experimentell bestätigt, da direkte Informationen über die Positionen von *n*-Alkanen schwer zu erhalten sind. Hier berichten wir über Studien zur Position von *n*-Alkanen im Zeolith Ferrierit (FER). FER hat 10-Ring-Kanäle, die über Käfige mit 8-Ring-Fenstern verbunden sind. Die Verwendung von FER als Isomerisierungskatalysator zur Herstellung von Isobuten ist intensiv untersucht worden.^[9, 10] Isobuten ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE), das als umweltverträglicher Brennstoff angesehen wird. Der Vergleich von FER mit anderen Zeolithen, die die *n*-Buten-Isomerisierung katalysieren, war hauptsächlich auf die Dimensionen der 10-Ring-Kanäle ausgerichtet.^[9] Wir fanden nun, dass auch die charakteristische Poren topologie ein bedeutender Faktor ist. Ungeklärt ist noch, wie sich die Moleküle über diese 10- und 8-Ring-Kanäle verteilen.

Um diese Verteilung zu untersuchen, haben wir die Positionen von *n*-Alkanen in FER mit MC-Simulationen und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei den Simulationen wurde angenommen, daß das Zeolithgerüst starr ist. Bei der Simulation der *n*-Alkane wurden die CH₃- und CH₂-Gruppen zu Pseudoatomen zusammengefaßt („united atom-Ansatz“). Für die Simulationen wurden feste Bindungslängen sowie feste Winkel- und Torsionspotentiale verwendet.^[11] Details der Simulationstechnik sind anderenorts beschrieben.^[5, 12] Die in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisse der MC-Simulationen weisen auf einen überraschenden Einfluß der Kettenlänge hin. *n*-Alkane mit mehr als fünf C-Atomen werden bei allen Beladungen bevorzugt in den 10-Ring-

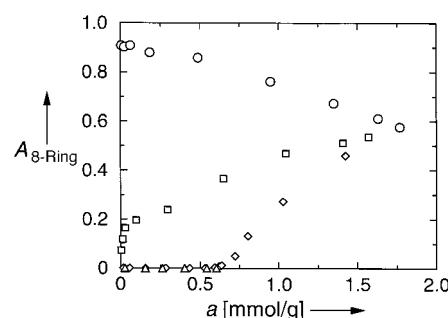


Abb. 1. Anteil $A_{8\text{-Ring}}$ der in den 8-Ring-Kanälen adsorbierten Moleküle als Funktion der Beladung a . Erhalten wurden die Daten durch Computer-Simulationen nach der Configurational-Bias-Monte-Carlo-Methode bei 333 K. ○ Propane, □ Butan, ◇ Pentan, △ Hexan.

Kanälen adsorbiert. Diese Moleküle sind zu groß für die 8-Ring-Kanäle. Propan und Butan sind bei niedrigen Beladungen über die 10- und 8-Ring-Kanäle verteilt. Während Propan bevorzugt in 8-Ring-Kanälen adsorbiert wird, befindet sich

Butan hauptsächlich in den 10-Ring-Kanälen. Pentan wird bei niedrigen Beladungen nur in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert und gelangt nur bei höheren Beladungen in die 8-Ring-Kanäle. Diesen Simulationen zufolge ist schon das Adsorptionsverhalten dieser einfachen *n*-Alkane komplex und hängt stark von der Kettenlänge ab. Eine Absicht dieser Arbeit war es, auch experimentell zu belegen, daß dieses Adsorptionsverhalten tatsächlich korrekt ist.

Es ist naheliegend, zur Untersuchung der Positionen von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu verwenden. Die chemischen Verschiebungen von *n*-Alkanen hängen von der lokalen Umgebung der Kohlenstoffatome ab, und daher würde man unterschiedliche Signalsätze erhalten, je nachdem ob die *n*-Alkanmoleküle in den 8- oder in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert sind. Um die Signale zweifelsfrei zuordnen zu können wurden mit ZSM-22 Referenzspektren aufgenommen. Da ZSM-22 nur 10-Ring-Kanäle enthält, die denen von FER ähneln, werden die NMR-Spektren von Molekülen, die in den 10-Ring-Kanälen von FER adsorbiert sind, denen mit ZSM-22 als Adsorbens erhaltenen ähneln. Ein Vakuumsystem mit einem geeichten Volumen wurde zur Herstellung der Proben für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie verwendet. Eine Glaskapsel mit einer kleinen Kapsel, die 15 bis 30 mg der Probe enthielt, wurde mit dem System verbunden. Nach dem mindestens einstündigem Entwässern durch Evakuieren ($p < 10^{-4}$ kPa) bei 773 K und 723 K für FER bzw. ZSM-22 wurde eine definierte Menge Kohlenwasserstoff mit der Probe zusammengebracht. Nach der Adsorption wurde die Probe in flüssigem Stickstoff gekühlt und die Kapsel abgeschmolzen. Die Kapsel wurde dann in einen Magic-Angle-Spinning(MAS)-Rotor mit 7 mm Durchmesser gesteckt und das Spektrum auf einem Bruker-MSL-400-Spektrometer bei 9.4 T und Raumtemperatur aufgenommen. Die MAS-Rotationsfrequenz war 2500 Hz, und bei der Kreuzpolarisation wurden eine Kontaktzeit von 1 ms und eine Wiederholungszeit von 5 s verwendet. Die Scanzahl hing von der Beladung mit *n*-Alkan ab. H-FER mit einem Si/Al-Verhältnis von neun wurde vom Shell Research and Technology Center (Amsterdam) zur Verfügung gestellt. Die Na-ZSM-22-Proben, die ein Si/Al-Verhältnis von 35 aufwiesen, erhielten wir von Exxon Chemical Europe Inc. (Machelen, Belgien).

Abbildung 2 zeigt die mit Hexan als Adsorptiv in FER und in ZSM-22 bei unterschiedlichen Beladungen erhaltenen Spektren. Die Ähnlichkeit der Spektren ist verblüffend. Hexan ist zu groß, paßt daher nicht in die 8-Ring-Kanäle,

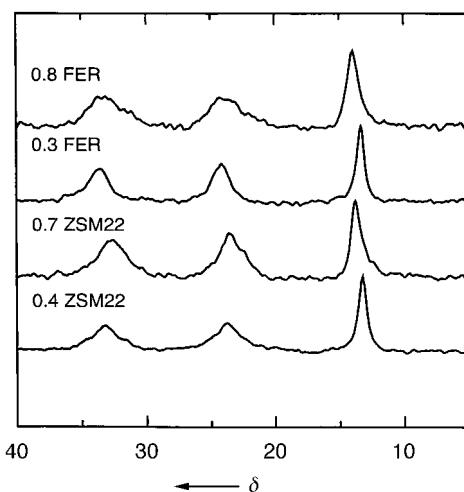


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von Hexan in ZSM-22 und in FER bei unterschiedlichen Beladungen, die in mmol g^{-1} angegeben sind.

und folglich erwartet man ähnliche Spektren. Demzufolge sollte unsere Annahme, das ZSM-22 als Referenzadsorbens verwendet werden kann, richtig sein.

Ist Pentan das Adsorptiv (Abb. 3), ähneln die mit FER erhaltenen Spektren bei niedrigen Beladungen denen mit ZSM-22, was darauf hinweist, daß Pentan nur in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert wurde. Bei hohen Beladungen treten in den mit FER erhaltenen Spektren allerdings weitere Signale auf, die in den Referenzspektren mit ZSM-22 nicht enthalten sind. Demzufolge werden bei hohen Beladungen auch Moleküle in den 8-Ring-Kanälen adsorbiert. Verwendet man Butan als Adsorptiv, so werden bei allen Beladungen die Moleküle in den 8- und in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert. Die in Gegenwart von Propan/ZSM-22 und Propan/FER erhaltenen Spektren unterscheiden sich bei niedrigen Beladungen stark, bei hohen Beladungen tritt im Propan/FER-Spektrum ein zusätzliches Signal mit einer chemischen

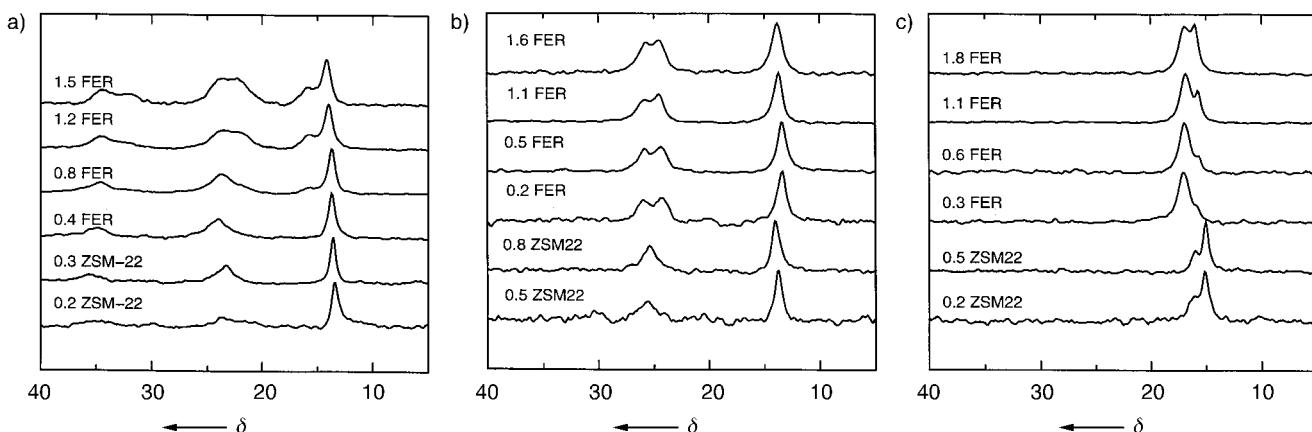


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektren von a) Pentan, b) Butan und c) Propan in ZSM-22 und FER bei unterschiedlichen Beladungen, die in mmol g^{-1} angegeben sind.

Verschiebung auf, die denen des Propan/ZSM-22-Spektrums ähnelt. Dies legt nahe, daß bei niedrigen Beladungen Propan in den 8- und bei hohen Beladungen auch in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert wird. Die Computersimulationen des Adsorptionsverhaltens von *n*-Alkanen in FER führen zu denselben Ergebnissen. Auch stimmen sie mit den von den unterschiedlichen *n*-Alkanen besetzten Porenvolumina überein (Tabelle 1). Tabelle 1 kann entnommen werden, daß längere Moleküle wie Hexan und Heptan wesentlich weniger

Tabelle 1. Von den *n*-Alkanen bei 293 K besetztes Porenvolumen.^[a]

	Propan	Butan	Pentan	Hexan	Heptan
$V_{\text{ads}} [\text{mL g}^{-1}]$	0.15	0.16	0.17	0.10	0.10

[a] Die Werte wurden unter Verwendung der Dichten der flüssigen *n*-Alkane bei 293 K relativ zu der von Wasser bei 277 K berechnet. Die Adsorptionsuntersuchungen wurden mit einem Setaram-TG-DSC-111-Gerät in einem Heliumstrom von ca. 3.8 L h⁻¹ durchgeführt. Die FER-Proben wurden 10 min bei 723 K entwässert. Nach dem Abkühlen wurden die Adsorptions entweder so durchgeführt, daß 20% des Heliumstroms mit den flüssigen *n*-Alkanen gesättigt wurden oder so daß 20% des Heliumstroms durch die gasförmigen *n*-Alkane ersetzt wurden. Dies bedeutet, daß der Adsorptionsdruck der flüssigen *n*-Alkane ein Fünftel des Sättigungsdrucks betrug, während der Druck von Propan und Butan 20 kPa war. V_{ads} = Volumen adsorbiert Kohlenwasserstoff pro Gramm Zeolith.

des FER-Volumens einnehmen als die kürzeren *n*-Alkane. Die läßt sich damit erklären, daß sowohl den NMR-Untersuchungen als auch den Computersimulationen zufolge Hexan und längere *n*-Alkane nicht in den 8-Ring-Kanälen adsorbiert werden.

Interessant sind diese Ergebnisse im Hinblick auf die Isomerisierung von *n*-Buten in FER. Eine der bedeutendsten Katalysatoreigenschaften von FER für die Isomerisierung von *n*-Buten zu Isobuten ist die niedrige Ausbeute an langkettigen Kohlenwasserstoffen,^[9] die erforderlich ist, um eine hohe Selektivität für das gewünschte Isobuten zu erhalten. Es überrascht, daß die langkettigen Moleküle erst dann nicht mehr entstehen, wenn sich Verkokungsrückstände in den FER-Poren gebildet haben.^[9, 10, 13] Die hier vorgestellten Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß FER für langkettige Moleküle ein eindimensionales Poresystem aufweist, während das zweidimensionale Poresystem nur von kurzen Molekülen genutzt werden kann. Die Blockierung von Poren durch Koksbildung wird daher einen stark inhibierenden Einfluß auf die Beweglichkeit der langkettigen Moleküle haben, die nur in einer Richtung diffundieren können. Die Beweglichkeit der kürzeren Moleküle ist weit weniger eingeschränkt. Wegen der resultierenden langen Verweilzeiten der langkettigen Moleküle werden diese gespalten. Die Kombination von 10-Ring-Kanälen mit kreuzenden 8-Ring-Kanälen, in die die längeren Moleküle nicht eindringen können, ist ein einzigartiges Merkmal der Porenstruktur von FER. Die vorliegenden Ergebnisse sind ein ausgezeichnetes Beispiel für die Bedeutung des Verständnisses der Adsorptionsprozesse in Zeolithen im Hinblick auf die Vorhersage von Unterschieden im Katalyseverhalten.

Eingegangen am 11. November 1997 [Z 11139]

Stichwörter: Alkane • Heterogene Katalyse • Molecular Modeling • NMR-Spektroskopie • Zeolithen

- [1] J. E. Naber, K. P. de Jong, W. H. J. Stork, H. P. C. E. Kuipers, M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2197–2219.
- [2] J. M. Thomas, *Spektrum Wissensch.* **1992** (6), 88–95; *Sci. Am.* **1992**, 266 (4), 82–88.
- [3] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1375–1394.
- [4] B. Smit, J. I. Siepmann, *Science* **1994**, 264, 1118–1120.
- [5] S. P. Bates, W. J. M. van Well, R. A. van Santen, B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6753–6759.
- [6] E. J. Maginn, A. T. Bell, D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2057–2079.
- [7] E. Hernández, C. R. A. Catlow, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1995**, 448, 143–160.
- [8] R. C. Runnebaum, E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6394–6408.
- [9] H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, B. C. H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2327.
- [10] P. Meriaudeau, V. A. Tuan, N. H. Le, G. Szabo, *J. Catal.* **1997**, 169, 397–399.
- [11] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Nature* **1995**, 374, 32–44.
- [12] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, USA, **1996**.
- [13] G. Seo, H. S. Jeong, S. B. Hong, Y. S. Uh, *Catal. Lett.* **1996**, 36, 249–253.

Die Paternò-Büchi-Reaktion der L-Ascorbinsäure**

Shankar R. Thopate, Mukund G. Kulkarni* und Vedavati G. Puranik

Die biologische und pharmakologische Aktivität und das therapeutische Potential der L-Ascorbinsäure und ihrer Derivate werden intensiv untersucht.^[1] Weitgehend unerforscht sind dagegen die Organische Chemie und das Synthesepotential dieser Verbindungen, obwohl sie verschiedene interessante funktionelle Gruppen enthalten. Die komplizierte Chemie der L-Ascorbinsäure^[1] hat wohl Entwicklungen auf diesen Gebieten verhindert. Wir untersuchten umfassend die Akylierung der L-Ascorbinsäure und erarbeiteten Reaktionsbedingungen für die O- und C-Akylierung.^[2] Mit Hilfe dieser

[*] Dr. M. G. Kulkarni, S. R. Thopate
Department of Chemistry
University of Pune
Ganeshkhind, Pune 411007 (Indien)
Fax: (+91) 212-35-1728
E-mail: mgkul@chem.unipune.ernet.in
Dr. V. G. Puranik
Physical Chemistry Division
National Chemical Laboratory
Pashan, Pune 411008 (Indien)

[**] Chemie der L-Ascorbinsäure, Teil 2. Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu-Dehli, gefördert. SRT dankt dem Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Neu Dehli, für ein Senior Research Fellowship (SRF). Wir danken Dr. H. R. Sonavane und Dr. S. V. Pansare vom National Chemical Laboratory, Pune, sowie Prof. T. Bach, Marburg, für hilfreiche Diskussionen und Vorschläge.