

Design eines Molekularsieb-Katalysators für die aerobe Oxidation von *n*-Hexan zu Adipinsäure**

Robert Raja, Gopinathan Sankar und John Meurig Thomas*

Professor Herbert W. Roesky zum 65. Geburtstag gewidmet

Lineare Alkane sind derart schwierig zu oxidieren, dass man diese Eigenschaft sogar für die Namensgebung – Paraffine, vom Lateinischen *parum affinis* (zu wenig verwandt) – herangezogen hat. *n*-Hexan zum Beispiel wird von siedender Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumpermanganat oder Chromsäure nicht angegriffen. Die kontrollierte Oxyfunktionalisierung von Alkanen ist anerkanntermaßen eine der größten Herausforderungen für die moderne Katalyse.^[1–4] an der endständigen Position oxidierte Produkte (z.B. Hexansäure) sind besonders begehrt und dienen als Ausgangsmaterial in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

Vor einem Jahrzehnt wurde im Zusammenhang mit der Entdeckung^[5, 6] von Molekularsieben wie TS-1 berichtet,^[7, 8] dass man bei der selektiven Oxidation von *n*-Hexan mit Wasserstoffperoxid und TS-1 als Katalysator ein Gemisch aus vier Produkten erhält: 2-Hexanol (17%), 3-Hexanol (39%), 2-Hexanon (34%) und 3-Hexanon (10%). In einer jüngsten Reihe von Veröffentlichungen^[9–13] haben wir darüber berichtet, wie Molekularsiebe aus Aluminiumphosphat (AlPO), die ein passendes, gerüstsubstituiertes Übergangsmetall M in einer hohen Oxidationsstufe enthalten, als effektive Katalysatoren für die selektive Oxidation von Alkanen dienen (insbesondere an der endständigen Position). Molekularsieb-Katalysatoren gelten als besonders wirksam bei regioselektiven Oxidationen und sind, aufgrund ihrer Oxidationsselektivität für die sekundäre Position gegenüber der tertiären Position bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, nachweislich geeignet, die von Barton et al.^[14] entwickelten Gif-Reagenzien zu übertreffen.^[15–17] In diesem Beitrag berichten wir, wie man aus *n*-Hexan mit Luft als Oxidationsmittel, bei niedrigen Temperaturen und mit einem Co^{III}-gerüstsubstituierten Katalysator Adipinsäure, ein wichtiges chemisches Ausgangsmaterial, erhält.

Die folgenden vier Punkte geben die entscheidenden Merkmale dieser von uns entwickelten neuen Klasse vielseitiger,^[18] mikroporöser MAIPO-Katalysatoren ($M = \text{Co}^{\text{III}}$, Mn^{III} , Fe^{III}) wieder. Erstens, die Größe und die Form der Poren des festen Molekularsiebes müssen sorgfältig gewählt werden, um sicherzustellen, dass die über einen radikalischen Mechanismus ablaufende^[11] Alkanoxidation formselektiv in

einer räumlich begrenzten, katalytisch aktiven Umgebung stattfindet. Zweitens ist bekannt (Röntgenabsorptionsspektroskopie),^[19] dass isolierte M^{III} -Ionen an den Innenwänden des Molekularsiebes die aktiven Zentren für die selektive Oxyfunktionalisierung sind. Drittens werden die aktiven M^{III} -Zentren (in unserem Fall wurde ein kleiner Teil des Al^{III} -Gerüsts durch Co^{III} -Ionen ersetzt) während der Synthese und beim Calcinieren in den Molekularsieb-Katalysator eingebaut. Viertens haben wir festgestellt,^[11, 12] dass an den tetraedrisch koordinierten Co^{III} -Ionen innerhalb des AlPO-Gerüsts freie Radikale gebildet werden. Die Co^{III} -Ionen sind, zusammen mit den durch Form und Größe des Siebes bestimmten Vorgaben, verantwortlich für den bevorzugten Angriff von Sauerstoff an den endständigen Alkanpositionen.

Wir haben behauptet, durch Modifizieren der Innenwände eines Katalysators wie CoAlPO-18 – bei dem etwa 4 Atom-% Al^{III} durch Co^{III} -Ionen ersetzt sind und mit dem man aus *n*-Hexan die (einfach) endständig oxidierten Produkte Hexanol, Hexanal und Hexansäure erhält – mit einer ausreichend großen Menge an Co^{III} -Ionen beide Methylgruppen des *n*-Hexan zu oxyfunktionalisieren. Zwei Co^{III} -Ionen sollten dabei etwa 7–8 Å voneinander entfernt sein. Mit anderen Worten ist es höchst plausibel, dass sich ungefähr zwei (voneinander getrennte) Co^{III} -Ionen in jedem Käfig der AlPO-18-Struktur aufhalten, und zwar bevorzugt auf gegenüberliegenden Positionen (Abbildung 1).

Berücksichtigt man Porengröße und -form, dann kommen neben AlPO-18 auch AlPO-34 und AlPO-44 (die drei Verbindungen sind nahe verwandt mit dem Alumosilicatmineral Chabasit der Idealformel $\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$) als Kandidaten für unseren Wunschkatalysator in Frage. Versuche haben gezeigt, dass die AlPO-44-Strukturen thermisch nicht stabil sind;^[20] wir wollen diesen Typus daher hier nicht weiter betrachten. AlPO-34 ist in phasenreiner Form mit einem Verhältnis Co:P kleiner 0.1 zwar schwierig herzustellen, ist aber zusammen mit AlPO-18 ein geeigneter Kandidat. Der Katalysator wird, wie bereits beschrieben,^[21, 22] durch Templat synthese mit quaternisierten organischen Basen hergestellt. (Ein neuartiger Templatligand, Trimethylazabicyclooctan, ist sehr effektiv für die Herstellung von CoAlPO-34 mit Co:P -Verhältnissen von ungefähr eins.^[23])

Leider gibt es keine direkte Möglichkeit, elektronenmikroskopisch^[24] oder mit anderen Methoden die genaue Verteilung der Co^{III} -Ionen in der AlPO-Struktur zu bestimmen, da das Übergangsmetall ungeordnet in das Gerüst eingebaut ist. Einfache Berechnungen^[25] lassen eine zufällige Besetzung der Al^{III} -Gitterplätze durch Co^{III} vermuten und deuten ferner darauf hin, dass bei Co:P -Verhältnissen von 0.08 und größer in jedem (Chabasit-artigen) Käfig zwei Co^{III} -Ionen Platz finden.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur selektiven Oxidation sind in Tabelle 1 und Abbildung 2 zusammengefasst. Besonders hervorzuheben ist die unterschiedliche katalytische Aktivität – insbesondere was die Herstellung von Adipinsäure betrifft – bei hohen und niedrigen Co:P -Verhältnissen für CoAlPO-18 (0.04 bzw. 0.10). Berücksichtigt man den im Wesentlichen übereinstimmenden Aufbau der Gerüststruktur, so stellt man erfreulicherweise fest, dass CoAlPO-18 und CoAlPO-34 (bei Co:P -Verhältnissen von

[*] Prof. Dr. Sir J. M. Thomas, Dr. R. Raja, Dr. G. Sankar
The Royal Institution of Great Britain
Davy Faraday Research Laboratories
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-629-3569
E-mail: jmt@ri.ac.uk

[**] Wir danken Dr. R. G. Bell und Prof. C. R. A. Catlow für hilfreiche Diskussionen, dem EPSRC für die Bereitsstellung von Fördermitteln (an J.M.T.) und der Leverhulme Foundation für ein Forschungsstipendium (G.S.).

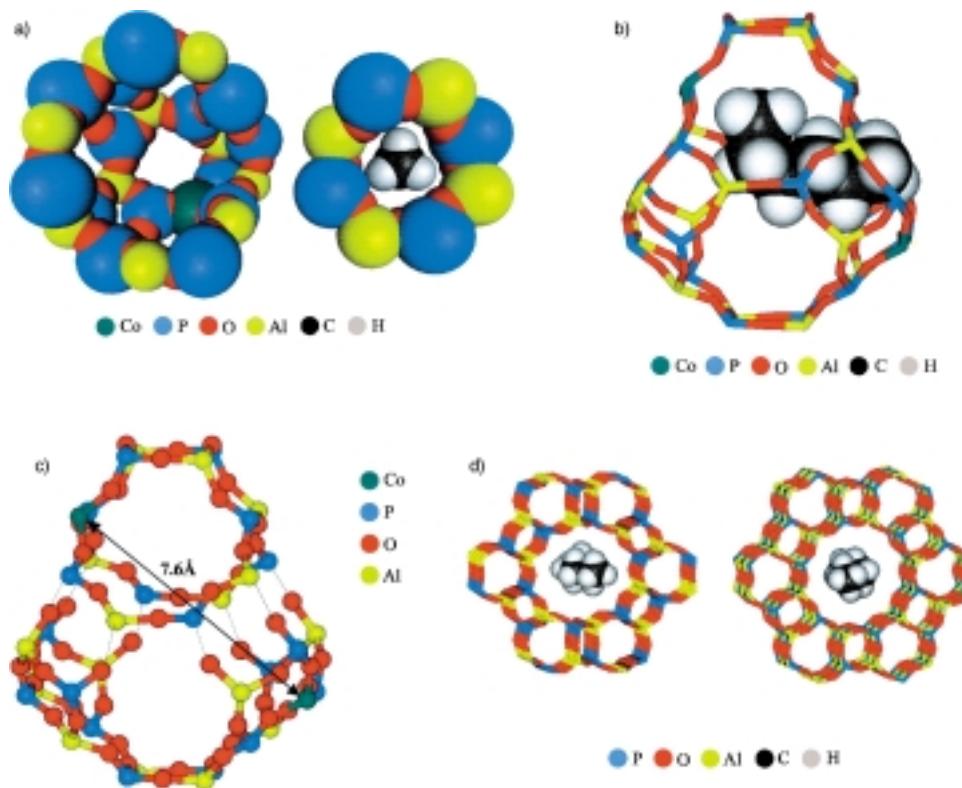


Tabelle 1. Vergleich des katalytischen Verhaltens bei der aeroben Oxidation von *n*-Hexan.^[a]

Katalysator (Verhältnis Co:P)	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]	Produktselektivität (Mol-%) ^[b]							
			A	B	C	D	E	F	G	H
CoAlPO-18 (0.10)	8	5.9	15.8	19.0	32.8	7.3	14.7	6.2	2.5	—
	24	9.3	4.0	2.4	33.0	31.6	1.9	6.3	18.2	—
	24 ^[c]	9.5	3.1	2.3	35.2	33.6	—	4.5	19.7	—
CoAlPO-18 (0.04)	8	3.5	13.1	24.3	57.1	—	—	3.5	2.1	—
	24	7.2	4.5	3.3	53.5	—	—	13.9	22.2	4.4
CoAlPO-34 (0.10)	8	6.3	20.5	16.0	26.7	4.0	17.3	8.2	6.2	—
	24	7.9	7.3	6.2	29.4	19.7	3.9	7.5	23.4	—
CoAlPO-36 (0.04)	8	3.1	9.9	2.0	2.5	—	—	18.3	12.5	49.6
	24	5.2	8.7	3.8	10.2	—	—	9.2	19.8	45.1

[a] Reaktionsbedingungen: *n*-Hexan ca. 50 g; Katalysator = 0.51 g; Oxidationsmittel (Luft) = 1.5 MPa; *T* = 373 K. [b] Produkte: A = 1-Hexanol, B = 1-Hexanal, C = Hexansäure, D = Adipinsäure, E = 1,6-Hexandiol und 1,6-Hexandial, F = 2-Hexanol, G = 2-Hexanon, H = 3-Hexanol und 3-Hexanon, andere = Spuren von Fragmentierungsprodukten wie Bernsteinsäure und Glutarsäure. [c] Kursive Zahlen markieren Ergebnisse eines Kontrollversuchs, bei dem der verwendete Katalysator mit Methanol gewaschen und vor erneutem Gebrauch bei 550°C calciniert wurde.

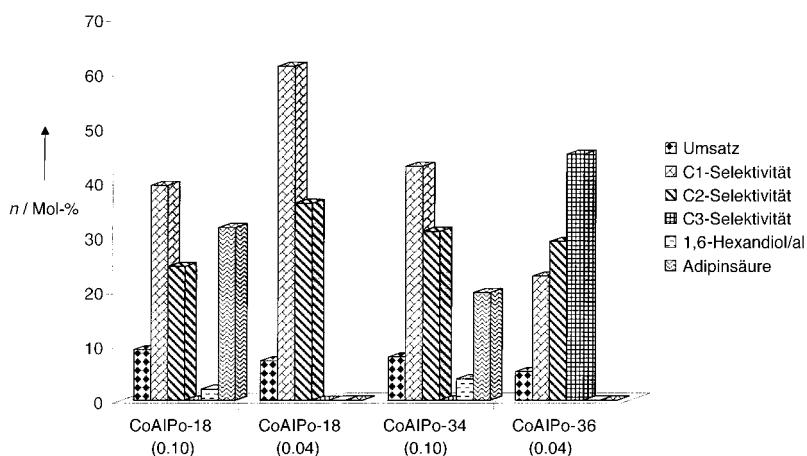


Abbildung 2. Die Balkengraphik illustriert die Leistungsfähigkeit Co-angereicherter CoAlPO-18-Katalysatoren (Co:P = 0.10) für die Umsetzung von *n*-Hexan zu Adipinsäure; in Klammern das Verhältnis Co:P.

jeweils 0.10) weitestgehend ähnliche katalytische Aktivitäten zeigen. CoAlPO-36 verhält sich dagegen deutlich anders, was aufgrund der größeren Porenstruktur und der geänderten Form auch zu erwarten ist (Abbildung 1d).

Detaillierte kinetische Messungen (Abbildung 3) liefern weitere Befunde, insbesondere beim Vergleich mit früheren CoAlPO-18-Studien^[11] mit Co:P-Verhältnissen von 0.04. Bei einem Co:P-Verhältnis von 0.1 für CoAlPO-18 und CoAlPO-34 als Katalysatoren ist Hexanol das Hauptprodukt im ersten Reaktionsschritt, allerdings beobachtet man eine nachfolgende Weiterreaktion zu Hexanal und Hexansäure. Nach 5 h findet man im Reaktionsgemisch neben den früher beobachteten drei Hauptprodukten (Hexanol, Hexanal und Hexansäure)^[11]

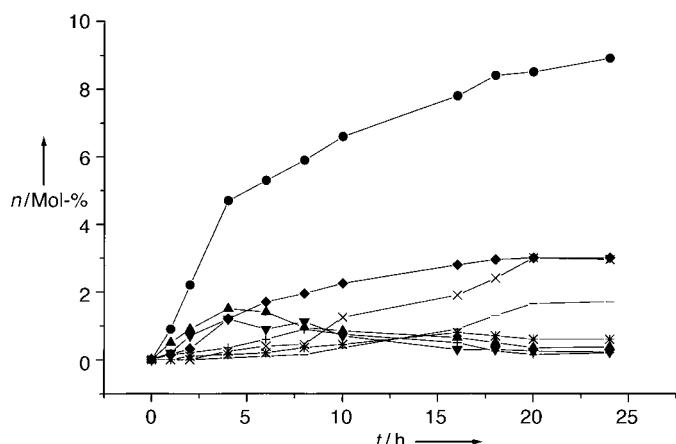


Abbildung 3. Kinetische Kurven für die Umsetzung von *n*-Hexan zu verschiedenen Produkten mit dem CoAlPO-18-Katalysator (Co:P = 0.10): ● = Umsatz, ▲ = 1-Hexanol, ▼ = 1-Hexanal, ◆ = Hexansäure, + = 1,6-Hexandiol und 1,6-Hexandial, × = Adipinsäure, * = 2-Hexanol, — = 2-Hexanone.

auch 1,6-Hexandiol, 1,6-Hexandial und Spuren von Adipinsäure.

Die Selektivität bei der Bildung von Hexansäure nimmt bemerkenswerterweise nicht ab (Abbildung 3). Bei längeren Kontaktzeiten (10–24 h) findet man allerdings eine ständige Abnahme der Konzentrationen von 1,6-Hexandiol und 1,6-Hexandial bei gleichzeitiger Zunahme des Adipinsäuregehalts. Weiterhin konnten wir bei Verwendung von Hexansäure als Substrat (anstelle von *n*-Hexan) und CoAlPO-18 (Co:P = 0.10) als Katalysator keine Reaktion feststellen. Bei einem Co:P-Verhältnis von 0.04 produziert der CoAlPO-18-Katalysator weder 1,6-Hexandiol oder 1,6-Hexandial noch detektierbare Spuren von Adipinsäure.^[26]

Der aktive, Adipinsäure-produzierende CoAlPO-18-Katalysator mit einem Co:P-Verhältnis von 0.10 ist bemerkenswert stabil, und wir konnten kein Leaching von Cobalt-Ionen während der Katalyse beobachten.^[27] Selbst nach dem Entfernen der Templatmoleküle (um leere Käfige zu erhalten) durch mildes Calcinieren unter Sauerstoff lassen die Ergebnisse der früher beschriebenen^[10, 20] In-situ-Messungen mit Röntgenabsorption und Röntgenbeugung keinen Zweifel am Erhalt der Struktur. Im auf diese Weise gebildeten Festkörper erhöht sich die Oxidationsstufe der Co^{II}-Ionen auf Co^{III} (Abbildung 4). Dies stimmt exakt überein mit dem Verhalten von CoAlPO-18 mit einem Co:P-Verhältnis von 0.04.^[28]

Unseres Wissens wird in diesem Beitrag zum ersten Mal über die direkte Bildung nennenswerter Mengen Adipinsäure aus *n*-Hexan berichtet. Dieser Prozess gilt als so bedeutend, dass er den Kern der von dem berühmten amerikanischen Chemiker J. D. Roberts initiierten „Barton Challenge“ bildet.^[15]

Eingegangen am 15. Februar 2000 [Z14705]

- [1] P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 159–162.
- [2] J. A. Cusumano in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwells und IUPAC, Oxford, **1992**, S. 1–33.
- [3] *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 6–8.

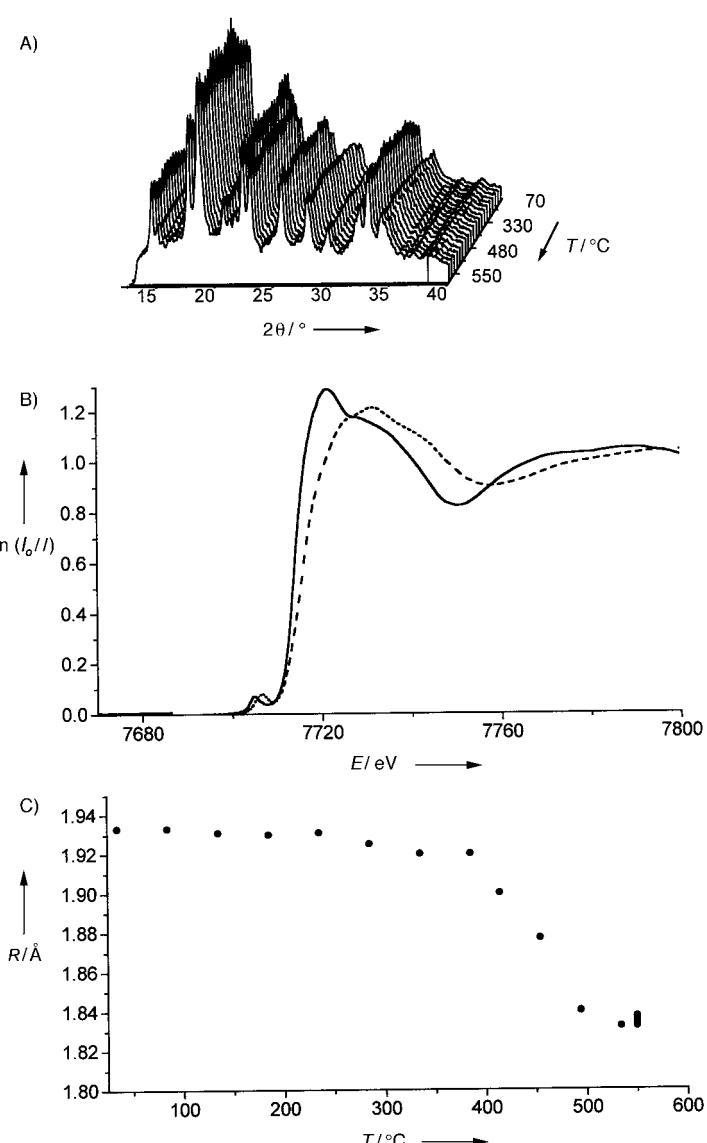


Abbildung 4. Kombinierte zeitaufgelöste XRD-Muster und XANES-Spektren^[20,28] im Verlaufe der Calcinierung von CoAlPO-18 zeigen, dass beim Entfernen des organischen Templatliganden (*N,N*-Diisopropylethylamin) die Gerüststruktur des mikroporösen Katalysators erhalten bleibt. Die im ursprünglichen Material vorhandenen Co^{II}-Ionen werden bei etwa 550°C zu Co^{III} oxidiert. A) Gefächerte Röntgenbeugungsdiagramme; B) XANES-Spektren (vgl. mit Lit. [28]); C) Abnahme der mittleren Co-O-Bindungslänge (*R*; abgeleitet von der EXAFS-Analyse) beim Entfernen der Templatmoleküle durch Calcinieren.

- [4] J. M. Thomas, *Nature* **1985**, *314*, 669–670.
- [5] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari in *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (Hrsg.: L. V. C. Rees), Heydon & Sons, London, **1980**, S. 40.
- [6] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253–334.
- [7] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476–477.
- [8] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. A* **1990**, *333*, 173.
- [9] R. Raja, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1841–1842.
- [10] G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 15–23.
- [11] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* **1999**, *398*, 227–230.
- [12] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11926–11927.
- [13] M. Dugal, G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2399–2402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2310–2313.

- [14] a) D. H. R. Barton, M. J. Gastinger, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 731–733; b) D. H. R. Barton, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 237–240.
- [15] J. D. Roberts, *The Chemical Intelligencer* **1999**, 5, 32.
- [16] J. A. Labinger, *CatTech* **1999**, 3, 18–23.
- [17] M. Hartman, S. Ernst, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 916–918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 888–890.
- [18] Solche Katalysatoren werden für eine Reihe anderer Reaktionen erfolgreich eingesetzt, z.B. bei Epoxidierungen, der Bayer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Lactonen und der selektiven Oxidation von Cyclohexan.
- [19] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8977–8985.
- [20] G. Sankar, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **1999**, 8, 1–21.
- [21] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3588–3628.
- [22] J. S. Chen, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 603–604.
- [23] J. K. Wyles, G. Sankar, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.* **1999**, 1723–1730.
- [24] D. Ozkaya, W. Zhou, J. M. Thomas, P. A. Midgley, V. J. Keast, S. Hermans, *Catal. Lett.* **1999**, 60, 113–120.
- [25] CERIUS, Biosym Inc., San Diego, USA, 1994.
- [26] Um zu überprüfen, ob die Reaktion vom Stoffmengenverhältnis *n*-Hexan:Cobalt beeinflusst wird, führten wir zwei Versuche durch: Im ersten Versuch wurden 0.20 g CoAlPO-34 (Co:P-Verhältnis: 0.10) eingesetzt, so dass die Stoffmenge an Cobalt mit dem CoAlPO-18-Versuch (Co:P-Verhältnis 0.04) übereinstimmt; im zweiten Versuch wurden 0.87 g CoAlPO-18 (Co:P-Verhältnis 0.04) eingesetzt, so dass die Cobalt-Konzentration der Konzentration bei der Untersuchung mit CoAlPO-34 (Co:P-Verhältnis 0.10) entspricht. Interessanterweise fanden wir im ersten Fall 1,6-Hexandiol, 1,6-Hexandial und Adipinsäure im Reaktionsgemisch (obwohl der Umsatz nach 24 h nur 5.2% betrug), im zweiten Fall dagegen beobachteten wir keines der erwähnten Produkte.
- [27] Um die Möglichkeit des Leaching ausschließen zu können, führten wir folgende Versuche durch. 1) In einem typischen Experiment (siehe Tabelle 1) wurde der feste Katalysator (CoAlPO-18; Co:P = 0.10) nach 8 h von dem heißen Reaktionsgemisch abfiltriert und die Reaktion mit dem Filtrat weitere 16 h fortgesetzt. Es wurde keine nennenswerte Änderung des Umsatzes von *n*-Hexan oder der Produktverteilung beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass herausgelöste Metall-Ionen (falls überhaupt vorhanden) nicht für die beobachtete Reaktivität und Selektivität verantwortlich sind. 2) Das Filtrat (nach Beendigung der Reaktion, 24 h) wurde unabhängig mit ICP und AAS auf freie oder gelöste Cobalt-Ionen untersucht; lediglich Spuren (<3 ppb) wurden detektiert. 3) Ein äquimolares Gemisch aus *n*-Hexan und Cyclohexan wurde mit CoAlPO-18 (Co:P = 0.10) katalytisch getestet. Es gab, nicht überraschend, keine Umsetzung von Cyclohexan, da das Molekül zu groß ist, um an die aktiven Co^{III}-Zentren innerhalb der AlPO-18-Struktur zu gelangen, während die Umsetzung von *n*-Hexan nicht beeinflusst wurde. Würden Hexansäure oder Adipinsäure Cobalt-Ionen aus dem Gerüst herauslösen, würde Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon oxidiert werden. Siehe Lit. [12] für weitere Einzelheiten.
- [28] J. M. Thomas, G. N. Greaves, G. Sankar, P. A. Wright, J. S. Chen, A. J. Dent, L. Marchese, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1922–1925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1871–1873.