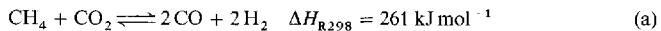


- [11] P. Jouin, B. Castro, D. Nisato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1177–1182.
6 wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Im Gegensatz zu den in der zitierten Arbeit beschriebenen Ergebnissen befand sich das optisch aktive Material in der Mutterlauge der Umkristallisationsmischung, während das Kristallat zur Hauptsache aus dem Racemat bestand. Der $[\alpha]_D^{25}$ -Wert von **6** betrug -65.5 ($c = 1.0$ in MeOH), Schmp. $99\text{--}100^\circ\text{C}$ (Lit. (+)-**6**: $[\alpha]_D^{20} = +59$ ($c = 1.0$ in MeOH), Schmp. $100\text{--}101^\circ\text{C}$). Die Analyse der optischen Reinheit von **6** durch chirale HPLC ergab einen Enantiomerenüberschuss (ee) von 96 %. BOC-D-Ser(Obn)-OH wurde nach H. Sugano, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2352–2353 aus BOC-D-Ser-OH hergestellt.
- [12] S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 99–102.
- [13] S. F. Martin, J. A. Dodge, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3017–3020.
- [14] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.
- [15] W. Zhang, M. J. Robins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1177–1180.
- [16] W. P. Griffith, S. V. Ley, G. P. Whitcombe, A. D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1625–1627.
- [17] **4:** $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD₃OD, TMS): $\delta = 8.05$ (s, 0.45 H; H-6 (Nebenrotamer, NR)), 7.60 (s, 0.55 H; H-6 (Hauptrotamer, HR)), 6.40 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 0.45 H; H-1' (NR)), 6.20 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$ Hz, 0.55 H; H-1' (HR)), 4.30 (s, br, 0.45 H; H-3' (NR)), 4.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 0.55 H; H-3' (HR)), 4.00–3.65 (m, 3 H; H-5' (2), H-4'), 2.40–2.15 (m, 2 H; H-2'- α , H-2'- β), 2.10 (s, 1.65 H; CH₃ (Ac) (HR)), 1.85 (s, 1.35 H; CH₃ (Ac) (NR)), 1.89, 1.86 (2 \times s, 3 H; CH₃ (Thymin)). FAB-MS: (C₁₂H₁₇N₃O₅) (283.116): 284 (45, [M + H]⁺). **20:** $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD₃OD, TMS): $\delta = 7.55$ (s, 0.45 H; H-6 (NR)), 7.50 (s, 0.55 H; H-6 (HR)), 6.30 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$ Hz, 0.55 H; H-1' (HR)), 6.20 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$ Hz, 0.45 H; H-1' (NR)), 4.30 (m, 1 H; H-3'), 4.15 (s, br, 0.55 H; H-4' (HR)), 4.05 (t, br, 0.45 H; H-4' (NR)), 3.70–3.45 (m, 2 H; H-5'), 2.30–2.10 (m, 1 H; H-2'- β), 2.15 (s, 1.35 H; CH₃ (Ac) (NR)); 1.95–1.75 (m, 5.65 H; inkl. s, 1.90 CH₃ (Ac) (HR); s, 1.78; s, 1.74, CH₃ (Thymin); H-2'- α). FAB-MS (C₁₂H₁₇N₃O₅) (283.116): 284 (56, [M + H]⁺).
- [18] a) N. D. Sinha, J. Biernat, J. McManus, H. Köster, *Nucleic Acids Res.* **1984**, *12*, 4539–4557; b) *Oligonucleotide synthesis – a practical approach* (Hrsg.: M. J. Gait) IRL, Oxford, 1984.
- [19] Die Kupplungszeiten für den Einbau von **21** betragen routinemäßig 10 min.
- [20] **4** war unter den Bedingungen der Oligonucleotidsynthese vollkommen stabil. Darüber hinaus wurde der Einbau von **4** als intaktes Molekül in die verschiedenen Oligonucleotide durch Analyse der Produkte mit Matrix-unterstützter Laserdesorptions-Flugzeit (MALDI-TOF) Massenspektrometrie [21] sichergestellt.
- [21] U. Pieles, W. Zürcher, M. Schär, H. E. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 3191–3196.
- [22] E. A. Lesnik, C. J. Guinozzo, A. M. Kawasaki, H. Sasmor, M. Zouves, L. L. Cummins, D. J. Ecker, P. D. Cook, S. M. Freier, *Biochemistry* **1993**, *32*, 7832–7838.
- [23] Der natürliche Nucleotidbaustein am 3'-Ende des Oligonucleotids ist lediglich aus Gründen der einfacheren synthetischen Zugänglichkeit vorhanden, da hierdurch die Festphasensynthese des Oligonucleotids ausgehend von einem kommerziell erhältlichen Träger durchgeführt werden kann. Dieser Baustein wird durch die Einwirkung von 3'-Exonucleaseen relativ rasch vom Oligonucleotid abgespalten, was von der Natur der benachbarten Bausteine nur sehr wenig beeinflusst wird. Das Ausmaß des durch die modifizierten Bausteine **4** gewährten Schutzes von TCC AGG TGT CCG ttt C vor dem Abbau durch 3'-Exonucleaseen ist deshalb im wesentlichen durch die Halbwertszeit des weiteren Abbaus des durch die Entfernung des 3'-endständigen 2'-Desoxycytidinrestes entstehenden (n-1)-Oligonucleotids gegeben.

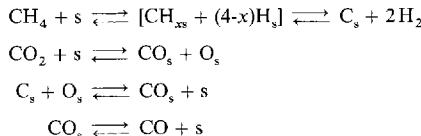
das sogenannte trockene oder CO₂-Reformieren, ist ein besonders eleganter Weg zur direkten Verwertung beider Gase^[2, 3]. Das nach Reaktion (a) entstandene Synthesegas hat im Ver-



gleich zu dem auf üblichem Weg, d.h. über die Spaltung von CH₄ mit Wasserdampf (steam reforming^[4]), hergestellten Synthesegas ein niedrigeres H₂/CO-Verhältnis, was günstig für Hydroformylierungen und Fischer-Tropsch-Verfahren ist. Technisch wurde das CO₂-Reformieren bereits 1948 in den USA zur Synthesegaserzeugung eingesetzt^[5] und wird heute noch im Calcor-Prozeß hauptsächlich zur CO-Herstellung genutzt^[6]. Neues Interesse an dieser Umsetzung ergab sich aus ihrer potentiellen Nutzung als effektive Reaktionen zur Energiespeicherung^[7, 8] und der verkokungsfreien CO₂-Verwertung^[2].

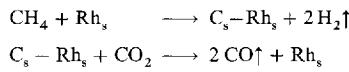
Rh-, Ir- und Ru-Trägerkatalysatoren haben sich bei der stark endothermen Gleichgewichtsreaktion (a) besonders bewährt. Über eine verkokungsfreie Umsetzung an Rh-, Ru-^[2, 3, 8] und Ir-Katalysatoren^[2, 3] wurde berichtet. Ni-, Pt- und Pd-Katalysatoren sind für das CO₂-Reformieren dagegen weniger geeignet, da sie nicht so aktiv wie Rh-, Ru- oder Ir-Katalysatoren sind, und Ni- und Pd-Katalysatoren darüber hinaus zur Desaktivierung durch Verkokung neigen^[2, 3, 9]. Auf Kosten von weiteren Aktivitätseinbußen können Ni-Katalysatoren nach einer partiellen Passivierung mit H₂S verwendet werden^[10].

Obwohl bereits 1928 Fischer und Tropsch^[11] über die Umsetzung von Erdgas mit Kohlensäure berichteten, ist der Reaktionsmechanismus bis heute nicht eindeutig geklärt. Bodrov und Apelbaum postulieren aufgrund kinetischer Untersuchungen die intermediaire Bildung von Wasser als wichtige Zwischenstufe^[12]. Grundlage des in neuerer Zeit akzeptierten Mechanismus^[13] ist die dissoziative Adsorption von CO₂ und die stufenweise Dissoziation von CH₄ an aktiven Metallzentren (Schema 1). Noch 1991 wurde die beobachtete Aktivitätsordnung der katalysierenden Metalle mit der CO₂-Dissoziationsaktivität korreliert^[9].



Schema 1. Bisher angenommener Mechanismus für die Bildung von Synthesegas^[3]. Der Träger wird hier mit s (surface) bezeichnet; C_s entspricht somit an die Oberfläche absorbierten Kohlenstoff (Oberflächenkohlenstoff).

Der Nachweis von geringen Mengen an Ethan bei der Zersetzung von Methan an Rh/SiO₂-Katalysatoren bei 250 °C wurden als Hinweis auf die Bildung von CH_x-Einheiten an der Oberfläche gedeutet^[13, 14]. Solymosi et al.^[14] beobachteten auf Rh-Katalysatoren die Bildung unterschiedlich reaktiver C-Spezies, deren reaktivste Form schon bei 80 °C mit H₂ zu Methan reagiert. Dieselben Autoren diskutieren erstmals 1993 einen Alternativmechanismus für die Umsetzung von aktivem Oberflächenkohlenstoff C_s mit CO₂^[14] (Schema 2).



Schema 2. Alternativmechanismus für die Bildung von Synthesegas [14].

Aktiver Oberflächenkohlenstoff – reaktive Zwischenstufe bei der Synthesegaserzeugung aus Methan und Kohlendioxid

Michael F. Mark und Wilhelm F. Maier*

Eine sinnvolle Nutzung der klimarelevanten Gase CH₄ und CO₂ (Treibhauseffekt) als Kohlenstoffquellen ist ein zentrales Anliegen der heterogenen Katalyse^[1]. Die Umsetzung (a) von CO₂ mit CH₄ zu einem Gemisch aus CO und H₂ (Synthesegas),

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dipl.-Chem. M. F. Mark

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2987

Aufgrund der effektiven CO_2 -Verwertung interessierte uns vor allem der Mechanismus der CO_2 -Reformierung. In vorangegangenen Untersuchungen unter Gasphasen-Strömungsbedingungen konnten wir die besondere Aktivität und Selektivität von Rh und Ir auf Al_2O_3 bestätigen. Da bei beiden Trägerkatalysatoren ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der Größe der aktiven Metalloberfläche besteht, kann der Einfluß besonderer Oberflächenstrukturen auf den Mechanismus ausgeschlossen werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (34 mL min^{-1} , $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$) ist die Reaktion von CH_4 mit CO_2 bis 800°C nicht diffusionslimitiert sowie erster Ordnung in bezug auf CO_2 und CH_4 , was auf das Teilnehmen beider Reaktionspartner am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen läßt.

Mit der Pulschemisorptionsmethode wurde die Wechselwirkung der Edukte CH_4 und CO_2 mit einem Rh(5%)/ Al_2O_3 -Katalysator unter den Reaktionsbedingungen des CO_2 -Reformierens (700°C) genauer untersucht. Als Träger wurde ein ausschließlich mesoporöses $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CONDEA pural, $S_{\text{BET}} = 78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Porendurchmesser ca. 20 nm) eingesetzt. Dieser Katalysator zeigte bereits nach wenigen Experimenten bei 700°C eine über Wochen konstante Aktivität und eine stabile Dispersion (CO-Chemisorption) von 3.25% (aktive Metalloberfläche $0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die Rh-Kristallite haben Kantenlängen von 10–30 nm; TEM-Untersuchungen (Abb. 1) bestätigen die stabile, relativ niedrige Dispersion. Unter kontinuierlichen Bedingungen werden bei 700°C , 150 mg Katalysator und einem Volumenstrom von 34 mL min^{-1} CH_4/CO_2 mehr als 90% des Gleichgewichtsumsatzes [Umsatz(CH_4) = 70%; Umsatz(CO_2) = 88.5%] erreicht. In Kontrollversuchen erwies sich der unbelegte Al_2O_3 -Träger als völlig inaktiv beim CO_2 -Reformieren.

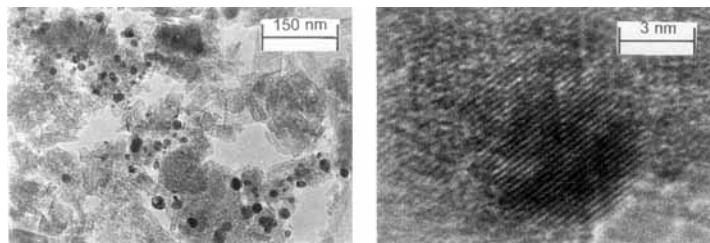


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung des gebrauchten Rh/ Al_2O_3 -Katalysators; Übersichtsaufnahme mit Rh-Partikeln (links) und hochauflöste Aufnahme eines kleinen Rh-Partikels mit Abbildung der Netzebenen (rechts). Das Vorliegen von Rhodium wurde Röntgenrückstreu(EDX)-Analyse mit einem Elektronenstrahl von 2 nm Durchmesser bestätigt.

Solymosi et al.^[9, 14] haben bei CO_2 -Pulschemisorptionsuntersuchungen an einem Rh/ Al_2O_3 -Katalysator bei ca. 200 – 400°C nur die Bildung von weniger als 0.1% CO nachweisen können. Gibt man CO_2 -Pulse (0.33 Monolagen C_s/Rh_s) auf den vorreduzierten und gespülten Rh-Katalysator (Vorreduktion: 1 h 30 mL min^{-1} H_2 bei 600°C , Spülung: 30 min 30 mL min^{-1} He auf Reaktionstemperatur) bei 700°C , so entstehen keine nachweisbaren Mengen an CO [Fehler < 3%, Gl. (b)]. Dies bestätigt die Ergebnisse von Solymosi et al. und weist auf eine extrem geringe Wechselwirkung zwischen CO_2 und dem reduzierten Rh.



Gibt man einen ersten CH_4 -Puls (0.33 Monolagen C_s/Rh_s) auf die vorreduzierte und gespülte Katalysatorprobe bei 700°C , führt dies zur quantitativen Zersetzung von CH_4 . Allerdings

sind im Produktpuls neben Wasserstoff auch CO_2 und CO nachweisbar, die auf den unvermeidbaren Restsauerstoff auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sind. Beim zweiten Puls dominiert die Wasserstoffbildung bereits deutlich, und es verbleibt insgesamt eine Kohlenstoffmenge, die einem Drittel der Menge einer Monolage entspricht. Wird nun der Katalysator bei derselben Temperatur mit CO_2 -Pulsen versetzt, so werden nach dem ersten Puls 72% und nach dem zweiten Puls 18% des CO_2 ausschließlich in zwei Äquivalente CO umgewandelt, was einem Umsatz des Oberflächenkohlenstoffs von 90% entspricht. Während weiterer CO_2 -Pulse ist keine CO-Bildung mehr nachweisbar. Der verbleibende Kohlenstoff (etwa 0.03 Monolagen) ist offensichtlich nicht reaktiv und konnte als freigesetztes CO_2 oberhalb von 400°C in temperaturprogrammierter Oxidation nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß 90% des aus der Zersetzung von Methan auf einem Rh-Katalysator entstandenen Oberflächenkohlenstoffs extrem schnell mit CO_2 zu CO reagiert, also hochreaktiv sein muß.

Es stellte sich nun die Frage, ob dieser reaktive Oberflächenkohlenstoff C_s in irgendeiner Weise in einem stöchiometrischen Verhältnis zur Rh-Oberfläche, also vielleicht als eine Art Oberflächencarbid, vorliegt. Die Zersetzung von Methan wurde daher am vorreduzierten und gespülten Katalysator mehrmals mit bis zu 80 Methanpulsen (ca. 25 Monolagen Kohlenstoff) durchgeführt.

Mit zunehmender Bedeckung der Katalysatoroberfläche (encapsulating carbon) nimmt das Ausmaß der CH_4 -Dissoziation ab, vermutlich da die katalytisch aktiven Zentren dabei unzugänglich oder deaktiviert werden^[13, 14]. Bezogen auf die Rh-Oberfläche wird ein Vielfaches an Methan zersetzt. Auch nach einer Bedeckung von mehr als 15 Monolagen Kohlenstoff kann noch eine Dissoziation von etwa 50% des gepulsten Methans beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Solymosi et al., die die CH_4 -Zersetzung an einem Rh-Katalysator bei niedrigeren Temperaturen (200 – 400°C) untersucht hatten^[13, 14], konnten wir neben H_2 kein Ethan im Produktgas nachweisen. Wenn der so mit Kohlenstoff bedeckte Rh-Katalysator CO_2 -Pulsen ausgesetzt wird, kann in Abhängigkeit von der vorher zersetzenen Menge CH_4 eine nahezu quantitative Umsetzung einer begrenzten Anzahl von CO_2 -Pulsen zu 2 CO nachgewiesen werden (Abb. 2 und 3). Abbildung 2 zeigt das massenspektrometrische Antwortsignal der m/z -Werte 28 und 44 identischer CO_2 -Pulse auf einen zuvor mit Kohlenstoff bedeckten Katalysator sowie das Antwortsignal vom leeren Katalysatorrohr (Kalibrierpuls). Der Kalibrierpuls dokumentiert die CO-Bildung durch Fragmentierung im Massenspektrometer.

Beispielhaft zeigt Abbildung 3 das rapide Abfallen des CO_2 -Umsatzes nach sieben CO_2 -Pulsen an dem durch CH_4 -Zersetzung mit 2.5 Monolagen Kohlenstoff belegten Rh-Katalysator. Aus der Menge an zersettem CH_4 und produziertem CO ergibt sich die Menge an Oberflächenkohlenstoff, die sich mit CO_2 in

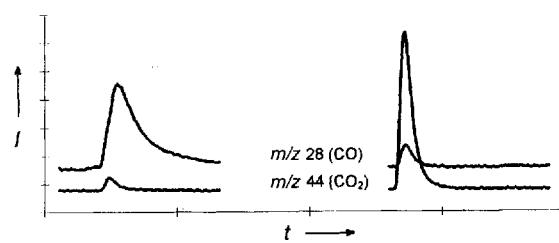


Abb. 2. Intensitäten der m/z -Werte 44 und 28 im Produkt nach identischen CO_2 -Pulsen im leeren Rohr (Kalibrierpuls, rechts) und über dem, mit 2.5 Monolagen präadsorbiertem C durch vorangegangene Zersetzung von Methan belegten Rh(5%)/ Al_2O_3 -Katalysator. Eine Skaleneinheit auf der Zeitachse beträgt 50 s.

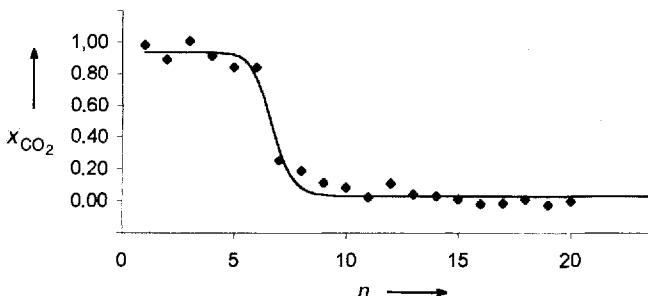


Abb. 3. CO₂-Umsatz x (ausschließlich zu 2 Äquiv. CO) mit zunehmender CO₂-Pulszahl n über den mit ca. 2.5 Monolagen Kohlenstoff vorbelegten Rh(5%)/Al₂O₃-Katalysator (ermittelt aus den Flächen des Peaks der Masse 44).

CO umwandeln lässt. In Abbildung 4 erkennt man aus der Auftragung von präadsorbierten Monolagen Kohlenstoff gegen Monolagen umgesetztes CO₂ (mit 2 CO als einzigmem Produkt), daß bei niedriger C-Belegung zwar der Oberflächenkohlenstoff nahezu vollständig abreagiert, aber mit zunehmender Belegung ein steigender Anteil an unreaktivem Kohlenstoff an der Katalysatoroberfläche zurückbleibt. Allerdings sind selbst bei einer Belegung mit 13 Monolagen noch 9 Monolagen an aktivem Kohlenstoff vorhanden, der sich spontan und quantitativ mit CO₂ zu CO umsetzt. Dies spricht gegen die Bildung definierter Oberflächenspezies und für die Bildung von hochaktivem Kohlenstoff als aktives Zentrum der CO₂-Umwandlung. Möglicherweise ist das Rhodium ausschließlich für die Aktivierung von Methan unter Bildung des aktiven Oberflächenkohlenstoffs zuständig und an der CO₂-Umsetzung nicht mehr beteiligt.

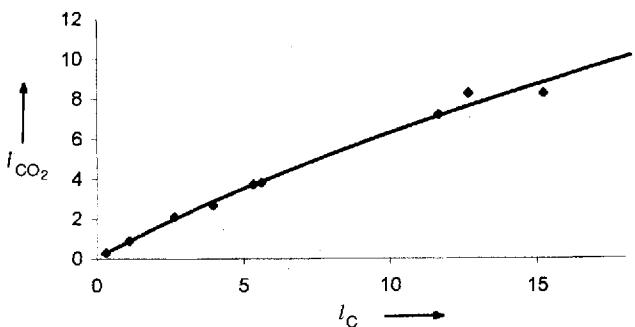


Abb. 4. Abhängigkeit der umgesetzten Menge CO₂ I_{CO_2} (zu 2 Äquiv. CO) in Monolagen CO₂/Rh_s von der präadsorbierten Menge Kohlenstoff l_c in Monolagen C_s/Rh_s.

Obwohl unter der schrittweisen Durchführung des CO₂-Reformierens Wasserstoff das einzige nachweisbare Produkt der Zersetzung von Methan ist, bleibt die Frage, ob dieser reaktive Oberflächenkohlenstoff nicht etwa wasserstoffhaltige CH_x-Spezies enthält. Da die Freisetzung des Wasserstoffs im Rahmen der Meßgenauigkeit stöchiometrisch verläuft – es werden zwei Äquivalent H₂ pro umgesetztes Äquivalent CH₄ freigesetzt – liegt die Konzentration an partiell dissozierten Methan-(CH_x) Spezies unterhalb der Fehlergrenze von ca. 5%. Dies konnte durch Deuterierungsversuche bestätigt werden. Bei 700 °C läßt sich der Oberflächenkohlenstoff mit Wasserstoffpulsen sehr effektiv zu Methan hydrieren. Wird der mit Kohlenstoff belegte Katalysator bei 700 °C mit D₂ gespült (30 mL min⁻¹), so wird der abgelagerte Kohlenstoff ausschließlich zu CD₄ deuteriert. Eine signifikante Menge an nur teilweise deuteriertem Methan war nicht nachweisbar. Dies bestätigt die Untersuchungen von

Solymosi et al.^[14], die mit In-situ-IR-Untersuchungen bei der CH₄-Zersetzung an einem Rh/Al₂O₃-Katalysator keine CH_x-Zwischenstufen feststellen konnten.

Nachdem gezeigt wurde, daß in Gegenwart von Rhodium die katalytische Umsetzung von CH₄ mit CO₂ bei schrittweiser Reaktionsführung nahezu quantitativ verläuft, ist die Annahme naheliegend, daß auch bei kontinuierlicher Reaktionsführung unter identischen Reaktionsbedingungen der Mechanismus von Schema 2 vorliegt.

Entscheidend für ein verkokungsfreies CO₂-Reformieren ist das schnelle Abreagieren des aktiven Kohlenstoffs mit CO₂, durch das ein hoher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Kohlenstoff vermieden wird. Solche Bedingungen sind natürlich nur bei der simultanen Zugabe beider Reaktionspartner zu erreichen, also den bekannten Reaktionsbedingungen des CO₂-Reformierens. Daß dies bei Rh/Al₂O₃-Katalysatoren der Fall ist, zeigten sowohl unsere als auch die Untersuchungen von Richardson et al.^[8], der unter Steady-state-Reaktionsbedingungen (CH₄:CO₂ = 1:1, 500–800 °C) die Reaktion ohne Desaktivierung durchführen konnte und auch nach längerer Reaktionszeit keine C-Ablagerungen auf den Rh-Katalysatoren beobachtete.

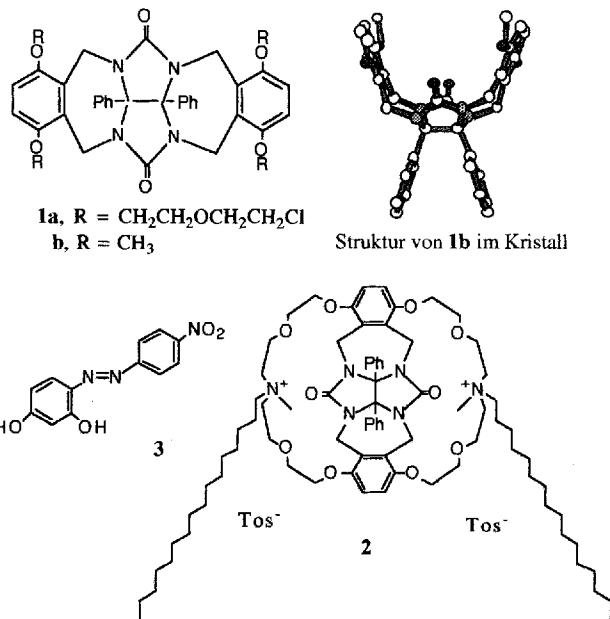
Auch der Mechanismus der verwandten Syngaserzeugung aus Methan mit Sauerstoff auf Rh- und Pt-Katalysatoren scheint über Oberflächenkohlenstoff als reaktive Zwischenstufe zu verlaufen. Aufgrund der hohen Wasserstoffslektivität bei dieser Reaktion postulierten Hickman und Schmidt^[15] die vollständige Zersetzung von CH₄ unter H₂-Desorption als vorgelagerten Schritt vor der selektiven Oxidation des entstandenen Oberflächenkohlenstoffs mit O₂ zu CO. Auch das ähnliche Reaktionsverhalten beim CO₂- und Wasserdampf-Reformieren^[3] deutet an, daß die Umsetzung von CH₄ mit H₂O nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Möglicherweise liegt all diesen Umsetzungen von Methan zur Synthesegaserzeugung derselbe schrittweise Mechanismus – Methanzersetzung gefolgt von der Reduktion des zweiten Reaktionspartners unter CO-Bildung – zugrunde. Ungeklärt ist nach wie vor die exakte Charakterisierung des reaktiven Kohlenstoffs und dessen Strukturunterschied zum unreaktiven Kohlenstoff.

Experimentelles

Die Pulseexperimente wurden an einer Katalysatorcharakterisierungseinheit AMI 1 (Altamira Instruments) durchgeführt. Gaspulse mit einem Volumen von 50 µL (ca. 2 µmol) wurden mit He-Trägergas (30 mL min⁻¹) über die Katalysatorprobe geleitet. Die Aufgabe der Pulse erfolgte im Abstand von ca. 4 min. Der Produktgasstrom wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und massenspektrometrisch (Ametek M200 M) on-line überwacht. Die Probennahme für das Massenspektrum erfolgt unmittelbar hinter der Katalysatorprobe über eine Quarzkapillare. Die Probe selbst befindet sich in einem beheizten Quarz-U-Rohr (Innendurchmesser 4 mm). Die Temperatur des Katalysatorbetts wurde durch ein außen anliegendes Thermoelement überwacht, das in Vorversuchen die gleiche Temperatur wie im Katalysatorbett anzeigen sollte. Als Katalysator wurden 390 mg eines Rh(5%)/Al₂O₃-Trägerkatalysators eingesetzt. Der Katalysator wurde aus RhCl₃ · H₂O und Al₂O₃ Condea Pural 200 ($S_{\text{BET}} = 78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) durch Imprägnierung hergestellt. Um die Reproduzierbarkeit der CH₄- und CO₂-Chemisorptionsuntersuchungen zu gewährleisten, wurde der Katalysator zwischen den einzelnen CH₄- bzw. CO₂-Chemisorptionsmessungen einem Oxidations-Reduktions-Cycle unterworfen (je 30 mL min⁻¹ O₂/30 min/600 °C, H₂/2 h/600 °C). Die Metalldispersion, d.h. das Verhältnis von Rh-Oberflächenatomen (Rh_s) zur Gesamtzahl der Rh-Atome, wurde durch CO-Pulschemisorption unter Annahme einer Adsorptionsstöchiometrie CO:Rh_s = 1:1 bestimmt und betrug 3.25%. Diese Dispersion blieb während der Untersuchungen stabil. Vor der Durchführung der Pulsserien wurde der Katalysator bei 600 °C 1 h im H₂-Strom (30 mL min⁻¹) reduziert und unter He (30 mL min⁻¹) mit einer Temperaturrampe von 10 K min⁻¹ auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 700 °C gebracht. Anschließend erfolgte die Aufgabe von Pulsen der Reaktionsgase CH₄ oder CO₂. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten bei 200 keV an einem Feldemissions-TEM (Hitachi HF 2000).

Eingegangen am 3. März 1994 [Z 6726]

- [1] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 36 (Hrsg.: D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak), Elsevier, Amsterdam, 1988; J. M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35(2), 169.
- [2] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature* **1991**, 352, 225.
- [3] J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, *J. Catal.* **1993**, 144, 38.
- [4] J. R. Rostrup-Nielsen in *Catalysis Science and Technology*, Vol. 5 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, 1984, S. 1; J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **1993**, 18, 305.
- [5] R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Bennett, H. M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40, 620.
- [6] S. Teuner, *Hydrocarbon Proc.*, May 1985, 106; G. Kurz, S. Teuner, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **1990**, 43, 171.
- [7] O. Tokunaga, Y. Osada, S. Ogasawara, *Fuel* **1989**, 68, 990; J. S. H. Q. Perera, J. W. Couves, G. Sankar, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 219.
- [8] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* **1990**, 61, 293.
- [9] F. Solymosi, G. Kutsán, A. Erdhöhelyi, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 149.
- [10] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1984**, 85, 31.
- [11] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoffchemie* **1928**, 9, 39.
- [12] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum, *Kinet. Katal.* **1967**, 8, 326.
- [13] F. Solymosi, A. Erdhöhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 399.
- [14] A. Erdhöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **1993**, 141, 287.
- [15] D. A. Hickmann, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343.



Schema 1.

Molekulare Golfbälle: Vesikel aus schalenförmigen Wirtmolekülen**

Albertus P. H. J. Schenning, Bas de Bruin,
Martinus C. Feiters* und Roeland J. M. Nolte*

Moleküle mit einer hydrophilen Kopf- und einer oder zwei hydrophoben Schwanzgruppen können eine große Vielfalt an supramolekularen Strukturen z.B. Micellen, Multischichten, stäbchenförmige Aggregate und Vesikel, bilden^[1]. Die Struktur des jeweiligen Aggregats soll dabei von der Form des Amphiphils, die sich durch den „Packungsparameter“^[2] beschreiben läßt, abhängen. Nach neueren Untersuchungen sind allerdings andere Faktoren maßgeblich. So bilden Tenside mit nur einer Schwanzgruppe und einem großen starren Molekülteil^[3,4] oder Tenside mit einer sehr langen, gestreckten Kohlenstoffkette^[5] Vesikel und nicht etwa, wie das Form-Struktur-Konzept vorher sagt, Micellen. Auch einkettige Tenside mit zwei Kopfgruppen können, wie das Beispiel der Bolaamphiphile mit zwei Kronenether-Einheiten^[6] zeigt, Vesikel-artige Strukturen bilden. Wir fanden nun, daß der schalenförmige Wirt **2**, der zwei Schwanzgruppen, zwei Kopfgruppen und eine starre, spaltenförmige Vertiefung aufweist, nach dem Lösen in Wasser Vesikel bildet.

Das Amphiphil **2**^[7] wurde in zwei Stufen synthetisiert (Schema 1): Zunächst wurde **1a**^[8] mit Hexadecylamin in Acetonitril unter Finkelstein-Bedingungen^[9] umgesetzt (Ausbeute 60%), danach wurde mit Methyltosylat in Toluol methyliert (Ausbeute 80%).

Nach dem Auflösen von **2** (10 mmol) in 50 µL Methanol und dem Einspritzen der Lösung in 3 mL Wasser bildeten sich Vesikel, wie die elektronenmikroskopischen Untersuchung ergab.

Sowohl die Aufnahmen von Gefrierbrüche (Abb. 1) als auch die mit Negativ-Färbung erhaltenen Bilder zeigten die Gegenwart von kugelförmigen Vesikeln mit einem Durchmesser von etwa 4000 Å an. Einschlußexperimente^[11] mit dem Fluoreszenzfarbstoff Ethidiumbromid^[10] ergaben, daß diese Aggregate eine geschlossene Struktur aufweisen. Aus Leitfähigkeitsmessungen folgte, daß die kritische Aggregationskonzentration (CAC) von 2.2×10^{-5} M beträgt. Eine Vesikel-Dispersion des Amphiphils wurde im Vakuum auf einer Glasplatte getrocknet und der erhaltene feste Film durch Röntgenbeugung untersucht. Das Beugungsmuster zeigte eine klare Periodizität von 53 Å bis zu den Reflexen zehnter Ordnung.

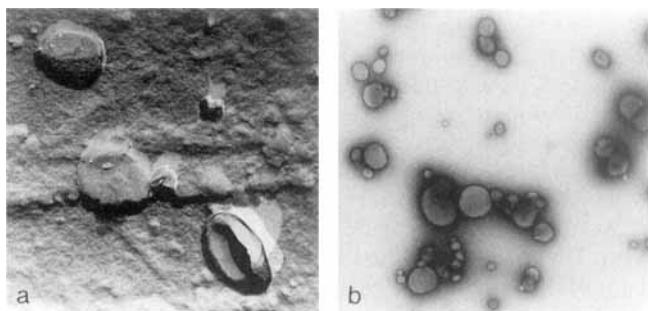


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Abbildungen einer 0.02 M Dispersion von **2**. Gefrierbruch (Maßstab 1:28000) (a) und Negativ-Färbe-Technik (Maßstab 1:9000) (b).

Aus diesen Daten leiten wir für die Vesikel eine Golfsball-Struktur ab, wie sie in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Dicke der Doppelschicht beträgt 53 Å, was zwei vollständig gestreckten Hexadecylaminketten entspricht. Die amphiphilen Werte richten sich nach ihren konkaven Bindungsstellen aus, die ihrerseits der wäßrigen Phase gegenüber stehen.

Wir haben bereits gezeigt^[11], daß molekulare Klammern wie **1b** aromatische Substrate, z.B. Resorcin und sein Derivat **3**, in Chloroform binden können. Die Bindung beruht auf π-π-Stapel-Wechselwirkungen mit den zwei aromatischen „Wänden“

[*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, Dipl.-Chem. A. P. H. J. Schenning, B. de Bruin, Dr. M. C. Feiters

Department of Organic Chemistry, NSR Center, University of Nijmegen Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Telefax: Int. + 80/553450

[**] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert.