

- [9] a) F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1643; b) L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelli, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, F. Vögtle, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5228.
- [10] a) F. Barigelli, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 942; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692.
- [11] Energietransfer in löslichen Polymeren mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - und Anthraceneinheiten wurde von Meyer et al. untersucht: a) G. F. Strouse, L. A. Worl, J. N. Younathan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9101; b) W. E. Jones, S. M. Baxter, S. L. Mecklenburg, B. W. Erickson, B. M. Peek, T. J. Meyer in Lit. [6], S. 249.
- [12] P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, C. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076.
- [13] M. Z. Hoffman, F. Bolletta, L. Moggi, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 219.
- [14] Die beiden Methylengruppen von Ru-An-Ru zeigen chemische Verschiebungen von 5.67 bzw. 3.85 ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Im Falle der Ru-An-Ru- μ -Peroxo-Verbindung treten statt dessen kompliziertere Aufspaltungen im Bereich von 4.4–5.1 ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) auf. Diese CH_2 -Signale entsprechen mindestens drei verschiedenen AB-Systemen – eine Folge der durch die μ -Peroxo-Gruppe eingeschränkten Rotation.
- [15] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, London, 1991.
- [16] R. Schmidt, H.-D. Bauer, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 1.
- [17] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2845.

Cobalthaltige Molekularsiebe als Katalysatoren für die Autoxidation von Cyclohexan bei geringem Umsatz**

Dominic L. Vanoppen, Dirk E. De Vos*, Michel J. Genet, Paul G. Rouxhet und Peter A. Jacobs

CoAPO-Molekularsiebe wurden bereits als feste saure Katalysatoren untersucht^[1], doch der Einbau von Cobalt in Aluminophosphat-^[2] und Aluminosilicatstrukturen^[3] eröffnet auch einen Weg zur Heterogenisierung der Autoxidationskatalyse durch Cobalt. Die Autoxidation von Cyclohexan ist ein wichtiges, in großem Maßstab durchgeführtes Verfahren^[4], für das zur Zeit kleine Mengen gelöster Cobaltsalze eingesetzt werden. Die Reaktionen verlaufen über Radikale und liefern in erster Linie Cyclohexylhydroperoxid (cHHP). Cobalt-Ionen beschleunigen die Gesamtreaktion, da durch die Zersetzung von cHHP in einem Haber-Weiß-Cyclus neue Radikale erzeugt werden. Da die primären Produkte leichter oxidiert werden als das ursprüngliche Substrat, muß der Umsatz gering gehalten werden, um vernünftige Selektivitäten für die Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon zu erreichen. Die homogenen Katalysatoren werden durch Fällung deaktiviert^[4]. Neben technischen Vorteilen der heterogenen Katalyse sind also die Aktivität, Stabilität und Selektivität des Katalysators wichtige Faktoren, die bei der Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren für dieses Verfahren zu berücksichtigen sind. Wir untersuchten die Autoxidation von Cyclohexan in Gegenwart von CoAPO-5- und CoAPO-11-Molekularsieben, wobei wir die Aktivität und Selektivität

anhand von Produktbildung und Sauerstoffverbrauch verfolgten. Zur Bewertung von Heterogenität und Stabilität wurden die Gesamtverteilung und -koordination des Cobalts durch Elementaranalyse, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und UV/Vis-Spektroskopie in Reflexion (DRS) untersucht. Die Isolierung der Cobaltzentren durch ihren Einbau in das Gerüst des Molekularsiebs scheint entscheidend zu sein, um aktive und wirklich heterogene Autoxidationskatalysatoren zu erhalten. Diese festen Katalysatoren zeigen eine bessere Stabilität und Selektivität als die klassischen Cobaltnaphthenat-Katalysatoren.

CoAPOs sind Aluminophosphat-Molekularsiebe, in denen bis zu einigen Prozent der Al^{3+} - durch Co^{2+} -Zentren ersetzt sind. CoAPO-5 weist AFI-Topologie mit Kanälen aus Zwölfringen auf, CoAPO-11 dagegen AEL-Topologie mit Kanälen aus Zehnringen. Abbildung 1 zeigt die Bildung von Produkten und

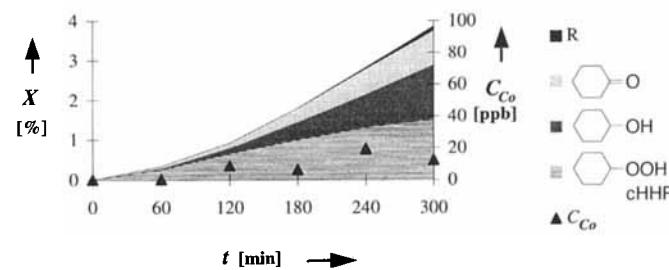


Abb. 1. Autoxidation von 75 mL Cyclohexan in Gegenwart von 0.5 g CoAPO-5 (aus Gel mit $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al}) = 0.01$) bei 130°C , 1 MPa O_2 -Anfangsdruck. Die Ergebnisse wurden in fünf unabhängigen Reaktionen erhalten, wobei die Reaktionen nach 1, 2, 3, 4 bzw. 5 h abgebrochen wurden. Die Menge an Produkt ist in % Ausbeute (X) ausgedrückt, berechnet als $(\text{mmol Produkt}/\text{mmol Cyclohexan}) \times 100$. R ist die Summe der nachgewiesenen Mengen an Caprolacton und Säuren. C_{Co} ist die Konzentration an gelöstem Cobalt.

die Entwicklung der Konzentration an freiem Cobalt bei einer typischen Reaktion. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der Katalysator wirklich heterogen ist, da die Menge an gelöstem Cobalt viel niedriger ist als bei der homogenen Katalyse. Die Heterogenisierung der Cobaltkatalyse hat drastische Auswirkungen auf

Tabelle 1. Heterogenität der Autoxidationskatalyse mit CoAPO; 75 mL Cyclohexan, 1 MPa O_2 -Anfangsdruck, 5 h, 130°C .

Katalysator	Umsatz [%]	[Co] in der Lösung
1) 0.5 g CoAPO-5 (0.01) [a]	3	$12 \pm 3 \text{ ppb}$
2) Beitrag homogener Katalyse [b]	–	$7 \pm 3 \text{ ppb}$
3) Cobaltnaphthenat	0.5	100 ppb
4) Cobaltnaphthenat	–	50 ppb

[a] Die Zahl in Klammern gibt das $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al})$ -Verhältnis an. [b] Eingesetzt wurde das Reaktionsgemisch, das sich beim fünfständigen Erwärmen des Gemisches aus 1) auf 130°C unter N_2 und Abfiltrieren des Katalysators ergibt.

die Produktverteilung. Bei CoAPO-5 ist cHHP das Hauptprodukt, während es bei Verwendung eines homogenen Katalysators nur ein Nebenprodukt ist (Abb. 2). cHHP ist ein attraktives Primärprodukt, da immer mehr saubere und bequeme Wege von ihm zu Cyclohexanol und Cyclohexanon zur Verfügung stehen^[5]. Des Weiteren zeigen CoAPOs eine höhere Selektivität in bezug auf monofunktionalisierte Oxidationsprodukte, d.h. Cyclohexanol, Cyclohexanon und cHHP (Abb. 3).

Überraschenderweise ist CoAPO-11 katalytisch aktiver als CoAPO-5, obwohl Cyclohexan und seine Oxidationsprodukte

[*] Dr. D. E. De Vos, D. L. Vanoppen, Prof. P. A. Jacobs
Centrum voor Onderzoek en Technologie in de Katalyse,
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Leuven (Belgien)
Telefax: Int. +16 321 998

M. J. Genet, Prof. P. G. Rouxhet
Unité Chimie des Interfaces, Université Catholique de Louvain (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung im Rahmen eines IUAP-Projektes, der N.F.W.O. (DFDV) und der I.W.O.N.L. (DLV) gefördert.



Abb. 2. Autoxidation von 75 mL Cyclohexan in Gegenwart von 0.5 g CoAPO-5, 0.5 g CoAPO-11 (aus Gelen mit $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al}) = 0.01$) oder 33 ppm Cobaltaphthenat (die Cobalt-Gesamtmenge ist bei allen Reaktionen identisch); 130 °C, 5 h, 1 MPa O_2 -Anfangsdruck. Die Menge der Produkte ist wie in Abb. 1 in % Ausbeute (X) ausgedrückt. Der Sauerstoffverbrauch als (mmol verbrauchtes O_2 :mmol Cyclohexan) $\times 100$ wurde aus dem Druckunterschied vor und nach der Reaktion bei Raumtemperatur berechnet.

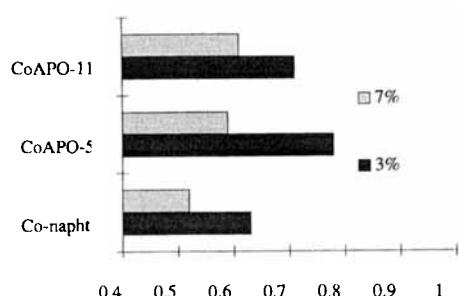


Abb. 3. Sauerstoffeffizienz für die Monofunktionalisierung als Maß der Gesamtaktivität bezüglich der Monofunktionalisierung, berechnet als (mmol chHHP + mmol Cyclohexanon + 0.5 × mmol Cyclohexanol) / (mmol verbrauchter Sauerstoff). Die Reaktionen wurden nach dem Verbrauch von 0.03 oder 0.07 mol O_2 pro Mol Cyclohexan (3 bzw. 7% theoretischer Umsatz zu Cyclohexanon oder chHHP) abgebrochen. Die Reaktionsgemische und die Bedingungen waren dieselben wie für Abb. 2.

in Kanälen aus Zehnringen nur langsam diffundieren sollten^[6]. Eine Absenkung des Cobaltgehalts auf Null (siehe Abb. 5) zeigt, daß die Katalyse durch Cobalt in CoAPO-11 von einem Effekt des Molekularsiebs selbst, der die Bildung von Peroxid fördert, überlagert wird. Zur Zeit ist der Mechanismus hinter dieser katalytischen Aktivität unklar, aber sie kann mit der verstärkten Bildung von Hydroperoxid in Verbindung gebracht werden, die man in bestimmten polaren Lösungsmitteln^[7] oder in Molekularsiebstrukturen^[8] beobachtet hat.

Der Cobaltaphthenat-Katalysator wird durch Bildung von Niederschlägen, die eine weitere Reaktion zu unterdrücken scheinen, deaktiviert (Abb. 4). Die CoAPO-Katalysatoren dagegen zeigen keine Desaktivierung, was wir der Immobilisierung der Cobalt-Ionen im Gerüst zuschreiben. XPS- und Elementaranalysen (Tabelle 2) weisen in der Tat darauf hin, daß die gleichmäßige Verteilung der Cobalt-Ionen während der Reaktion in Cyclohexan aufrechterhalten wird. Die Katalysatoren konnten wenigstens viermal nach Recalcinierung ohne merklichen Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Katalysatoren aus Elementaranalyse und XPS. Die XPS-Verhältnisse wurden anhand der Al-2p- und Co-2p_{3/2}-Signale berechnet.

Katalysator	Ausgangsgel	Bulk-Analyse	Verhältnis $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al})$			bei der Reaktion ausgewaschenes Co
			wie synthetisiert	XPS	nach der Reaktion	
CoAPO-5	0.01	0.0096	0.008	0.006	0.008	0.07% [a]
CoAPO-11	0.01	0.0081	0.008	0.005	0.009	0.08% [a]
CoAPO-5 [d]	0.04	0.0363	0.016	0.016	0.014	0.15% [b]
CoAPO-5 [d]	0.04				0.129	0.08% [c]

[a] Die Reaktionen wurden bei 7% des theoretischen Umsatzes abgebrochen (wie für Abb. 3). [b], [c] Die Reaktionen wurden nach 5 h abgebrochen. [a], [b] DRS- und XPS-Spektren ergaben keinen Anhaltspunkt für eine Änderung der Cobaltkoordination. [d] Mit Essigsäure als Promotor.

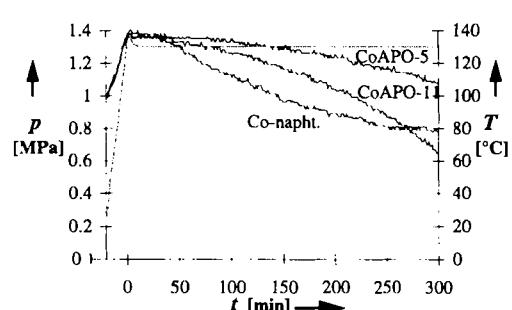


Abb. 4. Druckabnahme während der Autoxidation von Cyclohexan in Gegenwart von CoAPO-5, CoAPO-11 oder Cobaltaphthenat als Maß für den Sauerstoffverbrauch. Reaktionsgemische wie für Abb. 2. Nach der Reaktion in Gegenwart von Cobaltaphthenat konnte ein purpurfarbener Niederschlag vom Reaktionsgemisch abfiltriert werden.

Dagegen ist ein in der Cobalt-Form vorliegender Zeolith Y, in dem die Cobalt-Ionen hoch beweglich sind, katalytisch inaktiv und hemmt sogar die Reaktion unter den Bedingungen für die spontane Autoxidation (Tabelle 3). Die typischen DRS-Merk-

Tabelle 3. Hemmung der Autoxidation von Cyclohexan (75 mL, 1 MPa O_2 -Anfangsdruck) durch CoNaY.

Katalysator [a]	T [°C]	Umsatz [%] (Zeit)	[Co] in der Lösung
0.5 g CoNaY (0.5)	130	(5 h)	320 ppb
0.5 g CoNaY (1.5)	130	(5 h)	260 ppb
	145	3 (5 h)	-
0.5 g CoNaY (0.5)	145	(5 h)	160 ppb

[a] Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Cobaltanteil in Gew.-%.

male von Cobalt-Ionen, die durch Ionenaustausch eingeführt wurden, verschwinden während der Reaktion, was die Hypothese der Unterdrückung der Reaktion durch Cobaltcluster oder -niederschläge stützt.

Bei der Verwendung von Essigsäure als Promotor^[9] scheint das CoAPO-Molekularsieb als Inhibitor und nicht als Katalysator zu wirken (Tabelle 4). Die XPS-Analyse nach der Reaktion in Essigsäure zeigt eine Vergrößerung des Cobaltsignals auf das Achtfache (siehe Tabelle 2) und eine Aufspaltung des Co-2p_{3/2}-Signals. Ein Auswaschen von Cobalt aus seinen isolierten Plätzen durch Säure und ein Wiederausfällen an der Oberfläche erklärt unsere Beobachtungen. Wiederum scheinen entstandene Cluster oder Niederschläge die Reaktion zu unterdrücken.

Schließlich tritt mit CoAPO-5 in reinem Cyclohexan ein ähnliches Phänomen auf: Bei Variation des Cobaltgehalts (Abb. 5) nimmt die Aktivität bei geringer Beladung mit dem Cobaltgehalt zu. Oberhalb eines $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al})$ -Verhältnisses von 0.01 tritt stärkeres Auswaschen von bis zu 200 ppb auf, jedoch keine weitere Zunahme der Aktivität. Dies kann wieder einer Abnah-

Tabelle 4. Autoxidation von Cyclohexan (60 mL) unter Verwendung von Essigsäure (15 mL) als Promoter (1 MPa O₂-Anfangsdruck).

Katalysator [a]	T [°C]	Reaktion (Zeit)	[Co] in der Lösung
1) 0.5 g CoAPO-5 (0.04)	100	– (5 h)	820 ppb
2) –	130	Sauerstoff ganz verbraucht (3.1 h)	–
3) 0.5 g CoAPO-5 (0.04)	130	Sauerstoff ganz verbraucht (4.2 h)	110 ppb
4) Beitrag homogener Katalyse [b]	130	Sauerstoff ganz verbraucht (1.1 h)	1700 ppb

[a] Die Zahlen in Klammern geben das Co/(Co + Al)-Verhältnis an. [b] Eingesetzt wurde das Reaktionsgemisch, das sich beim einstündigen Erwärmen des Gemisches aus 3) auf 130 °C unter N₂ und Abfiltrieren des Katalysators ergibt.

me der Isolierung der Cobaltzentren bei höherem Cobaltgehalt zugeschrieben werden. Neuere ³¹P-NMR-Untersuchungen ergeben, daß CoAPO-11 bei höherer Cobaltbeladung eine gleichmäßige Verteilung des Cobalts aufweist als CoAPO-5^[10]. Dies erklärt auf einfache Weise ihr unterschiedliches Verhalten mit zunehmendem Cobaltgehalt (Abb. 5).

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß die Isolierung der Metallzentren der Schlüsselschritt ist, der zu aktiven und wirklich heterogenen Katalysatoren führt. Die Zugabe von Säuren oder die Verwendung von Katalysatoren mit hohem Cobaltgehalt führt zum Verlust dieses wesentlichen Vorteils.

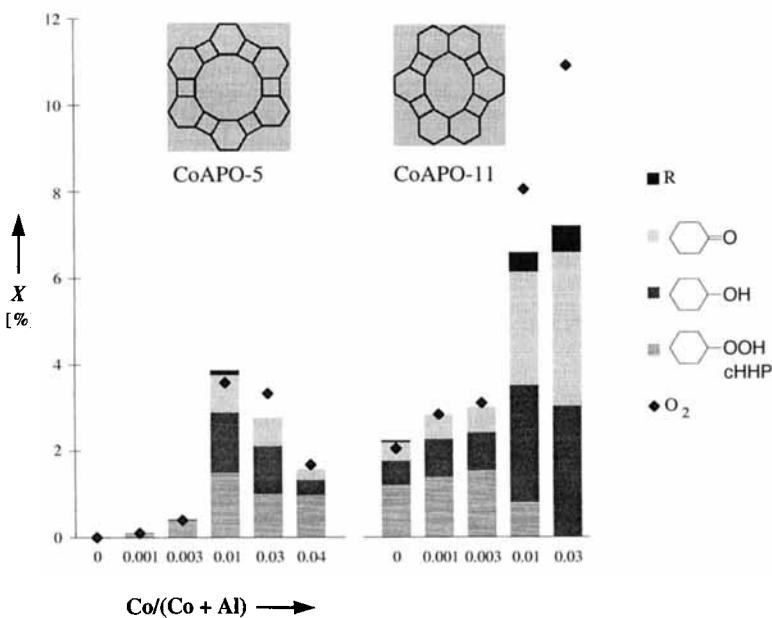


Abb. 5. Autoxidation von Cyclohexan in Gegenwart von CoAPO-5 oder CoAPO-11, wobei das Verhältnis Co/(Co + Al) variiert wurde. Reaktionsgemische, Bedingungen, Bezeichnungen und Berechnung wie für Abb. 2.

Experimentelles

Die CoAPO-Molekularsiebe wurden durch Hydrothermalsynthese in einem Autoklaven unter autogenem Druck bei 150 °C, 24 h (CoAPO-5) bzw. 175 °C, 72 h (CoAPO-11) aus Gelen mit der molaren Zusammensetzung 2xCo(CH₃COO)₂ · 1 P₂O₅ · (1-x)Al₂O₃ · 1.5 Pr₃N · 40 H₂O (CoAPO-5) bzw. 2xCo(CH₃COO)₂ · 1 P₂O₅ · (1-x)Al₂O₃ · 1 Pr₂NH · 40 H₂O (CoAPO-11) (0 < x < 0.04) hergestellt. Die Gelen wurden während der Herstellung gekühlt. Die Kristallinität und der Einbau von Cobalt wurden durch Röntgenbeugung und DRS (Varian Cary 5 mit Integrationskugel) überprüft. CoNaY wurde durch Rühren von NaY (PQ) in einer verdünnten Cobaltnitratlösung hergestellt. Alle Katalysatoren wurden vor der Verwendung ca. 12 h bei 500 °C im Sauerstoffstrom calciniert.

Die Autoxidationsexperimente wurden in einem 300mL-Parr-Druckreaktor aus rostfreiem Stahl durchgeführt, der mit einer gesättigten Natriumdiphosphatlösung passiviert worden war [7]. In einem typischen Experiment wurden 0.5 g Katalysator und 75 mL Cyclohexan verwendet, und der Kopfraum wurde mit Sauerstoff unter einem Gesamtdruck von 1 MPa gefüllt, was einen Umsatz von ungefähr 10% ermöglichte [11]. Folgende Produkte wurden gaschromatographisch (CP-sil5-Säule, Chrompack) identifiziert: Cyclohexanol, Cyclohexanon, cHHP, Caprolacton, Adipin-, Glutar-, Bernstein-, Capron-, Valerian- und Buttersäure. Ein Fehlbetrag in der Sauerstoffmassenbilanz kann der Bildung von gaschromatographisch nicht nachweisbaren Estern zugeschrieben werden. Da sich cHHP bei der Injektion teilweise zersetze, wurde seine Konzentration durch doppelte Analyse – vor und nach der Reduktion mit Ph₃P zu Cyclohexanol – abgeschätzt [12].

Für die Elementaranalysen wurden die Reaktionsgemische mit 25 mL HNO₃ (1 N) extrahiert, und die Katalysatoren wurden in einer HF-Lösung gelöst. Die XPS-Untersuchungen wurden mit einem Fisons-SSX-100/206-Spektrometer mit einer monochromatisierten Al-Röntgenquelle (Analysatordurchgangsenergie 150 eV) durchgeführt. Erfassungszeiten von 3 h waren erforderlich, um annehmbare Signal-Rausch-Verhältnisse zu erhalten. Während der Akkumulierung wurde keine Aufladung beobachtet.

Eingegangen am 30. August, veränderte Fassung am 7. Dezember 1994 [Z 7278]

Stichworte: Aluminiumphosphate · Autoxidationen · Katalyse · Zeolithe

- [1] N. J. Tapp, N. B. Milestone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1801; J. Chen, J. M. Thomas, *ibid.* **1994**, 603; J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913.
- [2] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, UOP Research and Development, US-Pat. 4 567.029, **1986**; L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardins, V. A. Maroni, *Zeolites* **1989**, 9, 535; R. A. Schoonheydt, R. de Vos, J. Pelgrims, H. Leeman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 559; C. Montes, M. E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6425; B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, R. R. Andréa, C. A. Emes, W. H. J. Stork, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 891.
- [3] J. A. Rossin, C. Saldarriaga, M. E. Davis, *Zeolites* **1987**, 7, 295.
- [4] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**, Kap. 11; J. E. Lyons, *Appl. Ind. Catal. 1983–1984*, **1984**, 3, 131, zit. Lit.
- [5] J. D. Chen, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **1994**, 108, L1.
- [6] Zur Diffusion von Cyclohexan in ZSM-5 mit vergleichbarer Porengröße siehe H. Chon, D. H. Park, *J. Catal.* **1988**, 114, 1.
- [7] K. Tanaka, J. Imamura, *Chem. Lett.* **1974**, 1347; U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinaçé, *Synlett* **1993**, 713.
- [8] F. Blatter, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1812; D. E. Patton, R. S. Drago, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1611.
- [9] B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, *Eur. Pat. Appl. 0519569A2*, **1992**; S. S. Lin, H.-S. Weng, *Appl. Catal. A* **1993**, 105, 289; B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1869.
- [10] M. P. J. Peeters, L. J. M. van de Ven, J. W. de Haan, J. H. C. van Hooff, *Coll. Surfaces* **1993**, 72, 87.
- [11] Gemische aus Sauerstoff und organischen Dämpfen sind prinzipiell explosiv, und es sind Vorkehrungen zum Schutz des Personals zu treffen.
- [12] G. B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *J. Catal.* **1993**, 142, 147.