

Von der Olefin- zur Alkanmetathese: eine Betrachtung aus historischer Sicht**

Jean-Marie Basset, Christophe Copéret,* Daravong Soulivong, Mostafa Taoufik und Jean Thivolle-Cazat

Stichwörter:

Alkanmetathese · Dehydrierungen · Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse · Olefinmetathese

Die Alkankonversion stand im vergangenen Jahrhundert im Mittelpunkt der petrochemischen Forschung,^[1–3] und so war die Entdeckung der Olefinmetathese an trägerfixierten MoO₃- und WO₃-Katalysatoren durch Banks und Bailey das Ergebnis von Untersuchungen zur Reaktivität von Alkan- und Olefinmischungen an derartigen Katalysatoren.^[4,5] Unter diesen Bedingungen wurden nur Olefine umgesetzt, was zur Entwicklung von industriell sehr bedeutenden Prozessen wie dem Lummus-ABB-Verfahren führte, bei dem Ethylen durch Kreuzmetathese mit 2-Butenen an W-Katalysatoren zu Propylen umgesetzt wird.^[6] Diese Reaktion wurde rasch, zuerst von Banks (Philipps) und danach von Hughes (Chevron),^[7,8] auf Alkane übertragen, indem ein heterogener Dehydrierungs/Hydrierungskatalysator mit einem heterogenen Olefinmetathese-Katalysator kombiniert wurde. Auf diese Art kann ein ge-

gebenes Alkan in seine höheren und niederen Homologe überführt werden. Diese Reaktion [Gl. (2)] ist wie die Olefinmetathese [Gl. (1)] thermoneutral (Abbildung 1). Allerdings müssen bei ihr intermediär aus Alkanen Olefine gebildet werden [Gl. (3)], was sehr ungünstig ist. Daher werden hohe Tempe-

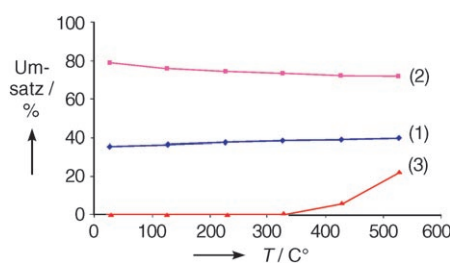
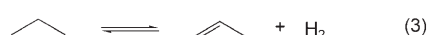
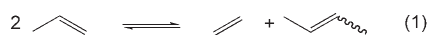


Abbildung 1. Thermodynamische Daten (Umsatz als Funktion der Zeit) der chemischen Prozesse Olefinmetathese [Gl. (1)], Alkanmetathese [Gl. (2)] und Alkandehydrierung [Gl. (3)].

raturen benötigt, um Olefine in hohen Konzentrationen zu generieren (Abbildung 1). Beispielsweise arbeitet der Chevron-Prozess (Abbildung 2) mit einer Mischung aus Pt/Al₂O₃ (Dehydrierung/Hydrierung) und WO₃/SiO₂ (Metathese), wobei hohe Temperaturen und Drücke nötig sind, typischerweise 400 °C bzw. 60 bar.^[9]

Im Jahr 1997 berichteten J.-M. Basset et al. im Rahmen eines Forschungsprogramms zur Aktivierung von C-H-Bindungen durch trägerfixierte Übergangsmetallkatalysatoren über die Konversion von Alkanen bei niedrigen Temperaturen und Drücken, typischerweise 150 °C bzw. 1 bar, zu den entsprechenden niederen und höheren Homologen. Der Katalysator war ein Tantalhydrid auf einem Siliciumoxidträger,^[10] und die Reaktion wurde in Analogie zur Olefinmetathese Alkanmetathese genannt (Schema 1a). Gemeinsam mit BP Chemicals und BP wurde im Anschluss eine Vielzahl an Katalysesystemen entwickelt, die auf Hydrid- und Alkylderivaten von Metallen der Gruppen 5 und 6 basieren.^[11–13] Das derzeit beste System ist ein Wolframhydrid auf einem Aluminiumoxidträger (Umsatzzahl (TON) = 120 nach 120 h bei einem Propandruck von ca. 0.8 bar, Schema 1b).^[13] Anzumerken ist, dass die auf Hydriden basierenden Katalysatoren unter Druck bessere Resultate liefern und durch Umsetzen mit Wasserstoff regeneriert werden können.

Kinetik- und Mechanismusuntersuchungen unserer Arbeitsgruppen^[12,14] zeigten, dass die zentralen C-C-Bindungsbrüche und -bildungen denen der Olefinmetathese entsprechen, d.h., es sind [2+2]-Cycloreversions- bzw. -Cycloadditionsschritte.^[15,16] Zur Umwandlung des Alkans in ein Olefin und eine Carben-artige propagierende Spezies sind weitere Schlüsselschritte nötig. Es wurde postuliert, dass durch C-H-Aktivierung des Alkans eine Alkylspezies gebildet wird, die durch anschließenden β-H- oder α-H-Transfer ein Olefin er-

[*] Dr. J.-M. Basset, Dr. C. Copéret, Dr. D. Soulivong, Dr. M. Taoufik, Dr. J. Thivolle-Cazat
LCOMS UMR 9986
CPE Lyon
43 Bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 4-7243-1795
E-Mail: coperet@cpe.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS, dem Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, der Région Rhône-Alpes und CPE Lyon unterstützt. Wir danken unseren Industriepartnern INEOS und BP für ihre Unterstützung, vor allem S. Chakka, B. M. Maunders, S. Spitzmesser und G. J. Sunley. Weiterhin danken wir den Doktoranden und Postdoktoranden am LCOMS für ihre Forschungsarbeiten.

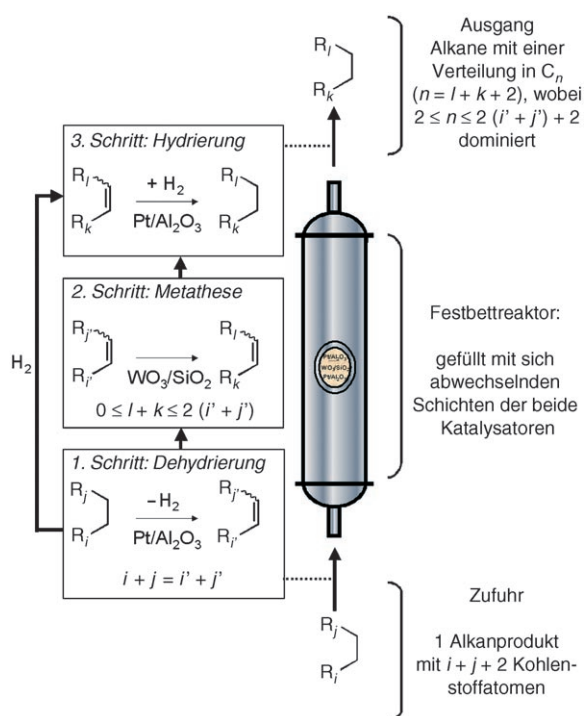


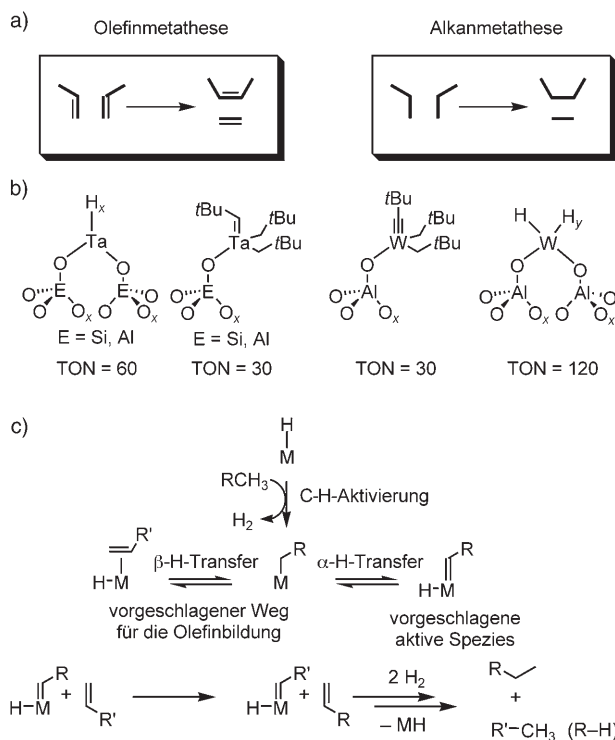
Abbildung 2. Schematische Darstellung des Homologisierungsprozesses in einem Festbettreaktor.

gibt bzw. ein Hydridocarbon-Intermediat, wie es zur Propagierung der Olefinmetathese erforderlich ist (Schema 1c). Der entsprechende umgekehrte Schritt führt zum Alkanmetatheseprodukt. Bemerkenswert ist, dass hier die Alkanmetathese anders als beim Chevron-Prozess an einem dualen Katalysator durchgeführt wird, der auf einem einzigen Metall basiert, das alle nötigen Katalyseschritte ermöglicht (C-H-Aktivierung, Dehydrierung, Metathese und Hydrierung). Darüber hinaus können diese Katalysesysteme zum Einbau von Methan in höhere Homologe genutzt werden.^[17] Außerdem sind diese Systeme für die C_{n-1} - und die C_{n+1} -Homologe selektiv, weil eine Kreuzmetathese des endständigen Olefins ($R' = C_{n-2}$, Schema 1c) mit dem Alkylden, das bei der Aktivierung der endständigen C-H-Bindung des Alkans entsteht ($R = C_{n-1}$, Schema 1c), Teil des Hauptreaktionswegs ist.

Nach nahezu 30 Jahren ohne veröffentlichte Berichte hat die Firma Chevron vor wenigen Jahren neue Patente für ihr System publiziert,^[18,19] und erst vor

kurzem haben gemeinsame Anstrengungen der Gruppen von Brookhart, Goldman und Chevron zu einem homogenkatalytischen System geführt, das

mit dem des ursprünglichen Chevron-Prozesses verwandt ist,^[20] jedoch zwei Homogenkatalysatoren nutzt: die Kaskade-Ir-Komplexe **1**^[21–23] als Dehydrierungs/



Schema 1. a) Analogie zwischen Olefin- und Alkanmetathese. b) Beispiele für Alkanmetathese-Katalysatoren, die von J.-M. Basset et al. entwickelt wurden (TON-Werte für Experimente, die unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden: $p = 0.8$ bar, $T = 150^\circ\text{C}$). x und y stehen für die Zahl an O- oder H-Atomen ($x = 1$ für $E = \text{Si}$, $1 < x < 3$ für $E = \text{Al}$; $1 < y < 3$). c) Postulierter Reaktionsweg für trägerfixierte Hydridkatalysatoren.

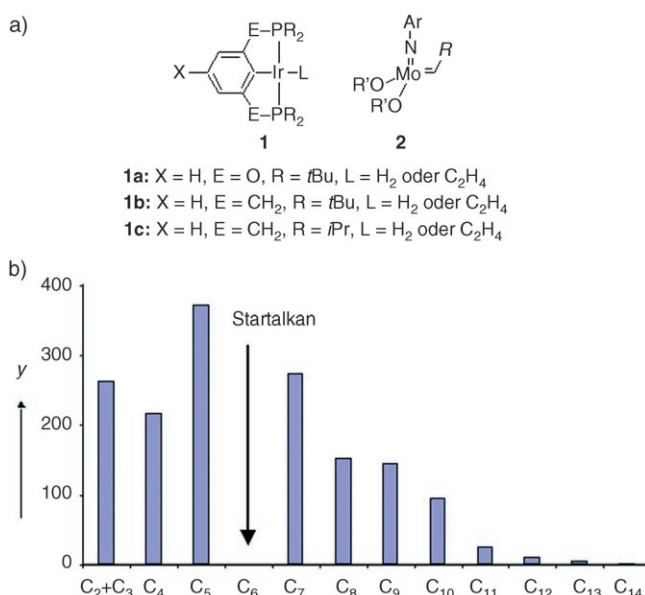


Abbildung 3. a) Vorstufen für Homogenkatalysatoren; in **2**: $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $R' = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$. b) Produktverteilung γ (in mmol L^{-1}) der Hexanmetathese (7.6 mM) mit **1a** ($L = \text{C}_2\text{H}_4$; 10 mM) und **2** (16 mM) nach 4 Tagen Reaktionszeit bei 125°C (Daten aus Lit. [20]).

Hydrierungskatalysator und den Imidomolybdän-Olefinmetathese-Katalysator **2** von Schrock^[24,25] (Abbildung 3a). In Gegenwart von **1a** ($L = C_2H_4$) und **2** wird Hexan zu einer Mischung aus C_2 - bis C_{14} -Alkanen umgesetzt (0.75–2.05 M, Abbildung 3b), was einer TON von etwa 49–128 bezogen auf **2** entspricht.

Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion bei einer Temperatur abläuft, bei der die Olefinmenge sehr klein sein muss. Dies zeigt, dass beide Katalysatoren recht effizient sein müssen. Als Ir-Katalysatorvorstufen eignen sich **1a**, **1b** und **1c**, bei allen drei aber muss im Fall der Diwasserstoffderivate der Aktivator 3,3-Dimethyl-1-buten (2 Äquiv.) zugegeben werden, der ein wohl bekannter H_2 -Fänger ist.^[26,27] Das Katalysesystem wird allmählich deaktiviert, und dies ist im Wesentlichen das Ergebnis der langsamen Zersetzung von **2**. Tatsächlich lässt sich durch erneutes Zugabe einer Portion **2** die Alkanmischung weiter umsetzen. Zu beachten ist, dass sich die Ru-Katalysatoren vom Grubbs-Typ^[28] für dieses System nicht eignen, da sie mit den Komplexen **1** nicht kompatibel sind (Zersetzung).

Der Produktverteilung zufolge (ausschließlich lineare Alkane im Bereich C_2 – C_{14}) verläuft die Reaktion eindeutig sukzessive über Dehydrierung, Olefinmetathese und Hydrierung. Die Produkte entstehen nicht durch selektive Metathese von 1-Hexen, welches das kinetisch kontrollierte Produkt des Ir-basierten Systems ist^[29] und lediglich C_2 - und C_{10} -Homologe liefern würde, sondern durch Kreuzmetathese aller Hexenisomere. Die Bildung von Alkanen mit mehr als zehn C-Atomen in kleiner Menge ist im Übrigen ein Beleg für Folgereaktionen wie die Kreuzmetathese von Hexan (in Form der Hexene) mit höheren Homologen. Ebenfalls sollte erwähnt werden, dass die Produktverteilung mit einer nahezu statistischen Metathese einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung aus Hexenisomeren in Einklang ist (Olefine mit inneren Doppelbindungen überwiegen, und sie liefern Homologe mit kürzeren Kettenlängen, als bei der Metathese von Olefinen mit endständigen Doppelbindungen erhalten würden). Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Systemen, die auf Kata-

lysatoren basieren, die durch Oberflächen-Organometallchemie hergestellt werden, und die vorwiegend die C_{n-1} - und C_{n+1} -Homologe liefern (siehe oben). Schließlich folgt aus dem Befund, dass bei diesem homogenkatalytischen System kein Methan entsteht, dass die propagierende Methyldenspezies (sowie vermutlich andere Alkylidenspezies) durch H_2 nicht gespalten wird (Hydrogenolyse) und dass die Alkane ausschließlich durch die Hydrierung von Olefinen am Iridiumzentrum gebildet werden.

Weiterhin wurde das Initiatorprodukt 2-Methyl-2-phenylbutan nachgewiesen, das vermutlich durch Kreuzmetathese des Neophylidenmolybdänkomplexes **2** mit 1-Hexen sowie nachfolgende Hydrierung entsteht. Weitere spektroskopische Untersuchungen von **2** wurden bislang durch die Gegenwart vieler propagierender Spezies sowie Desaktivierung verhindert. Allerdings war es möglich, die Ruhezustände der Ir-Systeme in der Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch nachzuweisen: Je nachdem ob **1a** oder **1b** verwendet wird, handelt es sich um den Olefin- bzw. den Diwasserstoffkomplex. Diese Art von Untersuchung wird wahrscheinlich eine weitere Verbesserung des Katalysesystems auf der Grundlage einer Struktur-Reaktivitäts-Beziehung ermöglichen.

Wegen der Instabilität von **2** wurde auch die Kombination des homogenen Ir-Katalysators mit dem heterogenen Olefinmetathese-Katalysator Re_2O_7 auf Aluminiumoxid untersucht. Ausgehend von Decan wurde ebenfalls eine Alkanverteilung erhalten: Nach drei Stunden betrug die TON 180/Ir und nach neun Tagen 400/Ir. Es ist bemerkenswert, dass die Autoren Re-basierte Katalysatoren gewählt haben, da diese bei höheren Temperaturen deutlich stärker zur Desaktivierung neigen als ihre Mo- und W-Analoga. Letztere erfordern jedoch höhere Temperaturen, bei denen die Ir-Katalysatoren möglicherweise nicht stabil sind.

Die Gruppen von Brookhart und Goldman berichteten somit über erste Ansätze zur Entwicklung eines homogenen Alkanmetathese-Katalysators, der auf der Chevron-Technologie basiert und eine Kombination aus zwei Katalysatoren ist: einem Dehydrie-

rungs/Hydrierungskatalysator und einem Olefinmetathese-Katalysator. Ein erster Versuch, den Ir-Dehydrierungskatalysator mit einem robusteren heterogenen Olefinmetathese-Katalysator (Re_2O_7/Al_2O_3) zu kombinieren, lieferte vielversprechende Resultate, und spektroskopische Untersuchungen ergaben bereits erste Einblicke in das Schicksal des homogenen Katalysators, was zur Entwicklung besserer Katalysesysteme führen sollte. Daher dürfen rasche Fortschritte auf dem Gebiet der Alkan-konversion erwartet werden, und signifikante Entwicklungen lassen sich erahnen.^[30] Noch sind mehrere Herausforderungen zu bewältigen, wie das Auffinden stabiler und somit einfach regenerierbarer Katalysatoren und die selektive Umwandlung von Alkanen in eine minimale Menge an Homologen.

Online veröffentlicht am 29. August 2006

- [1] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437.
- [2] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507.
- [3] G. A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, **2003**.
- [4] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170.
- [5] L. F. Heckelsberg, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1969**, 8, 259.
- [6] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 213, 39.
- [7] L. F. Heckelsberg, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), US3445541, **1969**.
- [8] T. R. Hughes (Chevron Research Co.), US3773845, **1971**.
- [9] R. L. Burnett, T. R. Hughes, *J. Catal.* **1973**, 31, 55.
- [10] V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, 276, 99.
- [11] C. Copéret, O. Maury, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2331.
- [12] E. Le Roux, M. Chabanas, A. Baudouin, A. de Mallmann, C. Copéret, E. A. Quadrelli, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, W. Lukens, A. Lesage, L. Emsley, G. J. Sunley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13391.
- [13] E. Le Roux, M. Taoufik, C. Copéret, A. de Mallmann, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, B. M. Maunders, G. J. Sunley, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6755.
- [14] J. M. Basset, C. Copéret, L. Lefort, B. M. Maunders, O. Maury, E. Le Roux, G. Saggio, S. Soignier, D. Soulivong, G. J.

- Sunley, M. Taoufik, J. Thivolle-Cazat, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8604.
- [15] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [16] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14015.
- [17] D. Soulivong, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, B. M. Maunders, R. B. A. Pardy, G. J. Sunley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5366.
- [18] D. O'Rear, D. H. Mohr, C.-Y. Chen, P. J. White (Chevron USA Inc., USA), WO200116059, **2001**.
- [19] C.-Y. Chen, D. J. O'Rear, S. R. Brundage (Chevron USA Inc., USA), WO2002000578, **2002**.
- [20] A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, 312, 257.
- [21] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083.
- [22] M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840.
- [23] C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
- [24] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145.
- [25] R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 213, 21.
- [26] D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 606.
- [27] D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 788.
- [28] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- [29] F. Liu, E. B. Pak, B. Singh, C. M. Jensen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4086.
- [30] Unsere neueste Veröffentlichung ist mit dieser Aussage vollständig in Einklang: F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6201.

Für alle Kunden in Europa !

**Wir, TCI Europe, liefern
alle unsere Produkte
direkt von BELGIEN.**



Neuer TCI Eurokatalog 2006 - 2007

- ✓ 18000 organische Chemikalien
 - ✓ 1000 neue Produkte
 - ✓ mehr physikalische Stoffdaten
 - ✓ mehr chemische Strukturen
- ... und, NIEDRIGERE PREISE
für viele Produkte !**

**Fordern Sie jetzt Ihr
Gratisexemplar an !**

Besuchen Sie uns !

**CPhI Worldwide 2006 : 5A39
3 - 5. October, Paris**



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
www.tokyokasei.co.jp