

GEORG-MARIA SCHWAB und KLAUS GARVES

Zur Katalyse an polaren Oberflächen

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 30. Oktober 1964)

Die katalytische Wirkung von Salzoberflächen wurde an einigen polaren organischen Reaktionen getestet. Die salzkatalysierte aromatische Bromierung wurde kinetisch untersucht, die Ergebnisse wurden im Anschluß an Vorstellungen vom Mechanismus der Homogenreaktion gedeutet. Ein Modell der polaren Adsorption ermöglicht erste Ansätze zu einer quantitativen Behandlung der katalytischen Aktivierung.

A. EINLEITUNG

Elektronische und sterische Faktoren sind häufig zur Deutung katalytischer Vorgänge herangezogen worden. Man kann sich auch eine Aktivierung durch polarisierende Chemisorption vorstellen, welche Reaktionen könnten derart beeinflußt werden?

Die Theorie der Lösungsmittleffekte von E. D. HUGHES und C. K. INGOLD¹⁾ sagt voraus, daß solche Umsetzungen, deren Übergangszustand sich vom Grundzustand durch eine höhere Polarität auszeichnet, beim Übergang zu einem besser ionensolvatisierenden Lösungsmittel und durch Erhöhung der Ionenstärke beschleunigt werden. Der maßgebende Vorgang ist eine Herabsetzung der Energie des Übergangszustands und damit der Aktivierungsenergie. H. EYRING und Mitarbb.²⁾ übertrugen diese Überlegungen 1943 auf die Katalyse an einer ionischen Oberfläche, indem sie den adsorbierten aktivierten Komplex als „zweidimensional gelöst“ betrachteten.

Stark heteropolare Salze sollten die besten Repräsentanten einer polare Umsetzungen katalysierenden, ionischen Oberfläche sein. Obgleich zahlreiche Beobachtungen katalytischer Wirkungen von Salzoberflächen vorliegen, sind systematische kinetische Untersuchungen von Reaktionen an Salzkatalysatoren spärlich, und eine experimentelle Ausarbeitung der Eyringschen Vorstellung ist unseres Wissens bislang nicht unternommen worden.

Die eingehendste Erforschung erfuhr Dehydrohalogenierungen von Alkylhalogeniden an ionischen Oberflächen³⁻¹³⁾. NOLLER und OSTERMEIER⁸⁾ fanden hierbei eine

1) J. chem. Soc. [London] 1935, 244.

2) H. EYRING, H. M. HULBERT und R. A. HARMAN, Ind. Engng. Chem. 35, 511 [1943].

3) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, Réunion internat. chim. physique Paris 1928, 214.

4) G.-M. SCHWAB und A. KARATZAS, J. phys. Colloid Chem. 52, 1053 [1948].

5) E. CREMER und R. BALDT, Z. Naturforsch. 4a, 337 [1949].

6) G.-M. SCHWAB und H. NOLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 762 [1954].

7) H. NOLLER und K. OSTERMEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 921 [1956].

8) H. NOLLER und K. OSTERMEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 191 [1959].

9) P. ANDRÉU, E. BUSSMANN, H. NOLLER und S. K. SIM, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 739 [1962].

10) H. NOLLER, W. LÖW und P. ANDRÉU, Naturwissenschaften 51, 211 [1964].

11) P. ANDRÉU, E. SCHMITZ und H. NOLLER, Angew. Chem. 76, 184 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 [1964].

12) H. NOLLER, H. HANTSCH und P. ANDRÉU, Angew. Chem. 76, 645 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 584 [1964].

13) C. WAGNER, J. Catalysis 1, 521 [1962].

Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Gitterkonstante des katalysierenden Salzes, die sie mit sterischen Erfordernissen bei der Eliminierung in Zusammenhang brachten. Da im Prinzip jede Reaktion, bei der der aktivierte Komplex eine höhere Polarität als die Reaktanten aufweist, von einer Salzoberfläche katalysiert werden sollte, wurden von uns zwei Reaktionstypen der organischen Chemie untersucht, nämlich:

1. Als Beispiel einer nucleophilen Substitution die Quartärsalzbildung aus Triäthylamin durch verschiedene Alkylhalogenide, bekannt als MENSCHUTKIN-Reaktion.
2. Als Beispiel einer elektrophilen Substitution die Reaktion verschiedener aromatischer Verbindungen mit elementarem Brom.

B. ERGEBNISSE

1. Die unter D. 1. beschriebenen Menschutkin-Reaktionen erfuhren durch die zugesetzten Salze keine Beschleunigung.

2. Folgende unter D. 2. 1. aufgeführten Systeme wurden von dem Gemisch gleicher Raumteile aus $\text{CaF}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4 + \text{Crackkontakt (Si-Al-Oxid)}$ bzw. $\text{KBr/Al}_2\text{O}_3 + \text{RbBr/Al}_2\text{O}_3 + \text{BaBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht katalysiert:

$\text{Br}_2 + \text{Benzol}$	$\text{Br}_2 + \text{Naphthalin in CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{Br}_2 + \text{Benzol in CCl}_4$	$\text{Br}_2 + \text{Naphthalin in CCl}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
$\text{Br}_2 + \text{Toluol}$	$\text{Br}_2 + \text{Naphthalin in CCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{Br}_2 + \text{Hexan in CCl}_4$	$\text{Br}_2 + \text{Naphthalin in CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Eine Reaktionsbeschleunigung durch die angegebenen Salzkombinationen war bei folgenden Umsetzungen zu beobachten:

$\text{Br}_2 + \text{Diphenyloxid in CCl}_4$
$\text{Br}_2 + \text{Naphthalin in CCl}_4$,

sowie in sehr geringem Maße:

$\text{Br}_2 + \text{Biphenyl in CCl}_4$.
--

3. Die bei der Naphthalinbromierung in CCl_4 erhaltenen Ergebnisse (D. 2. 2.) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Gepulverte Salze haben infolge ihrer geringen Oberfläche eine kleine Wirkung: Im Falle des CaSO_4 , das bei verschiedenen Temperaturen gesintert wurde, sinkt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit stark mit der Sinterungstemperatur, d. h. der Oberfläche des Katalysators.

b) Bei Fluoridzusatz tritt ein Halogenaustausch mit HBr ein (Glasätzung). Dennoch ist die Geschwindigkeit der Katalysatormenge proportional. Die bei folgenden Salzen abschätzbaren scheinbaren Aktivierungsenergien (in kcal/Mol) zeigen eine Unabhängigkeit vom Katalysatoranion, was ebenfalls auf Halogenaustausch an der Oberfläche deutet:

SrF_2 17	SrCl_2 17	SrBr_2 18
BaBr_2 12	BaCl_2 12	(alle etwa ± 4 kcal/Mol)

c) Mit den auf Aluminiumoxid aufgetragenen Bromiden als Katalysatoren erhält man aus der Variation der Anfangskonzentrationen und Katalysatormengen: Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Katalysatormenge, die Ordnung in Bezug auf Naphthalin zu 0.75 ± 0.1 , die Ordnung in Bezug auf Brom zu 1.25 ± 0.05 .

d) Messungen bei 3 oder 4 verschiedenen Temperaturen ergeben folgende scheinbaren Aktivierungsenergien (in kcal/Mol):

Al_2O_3 unbehandelt	12.2 ± 0.4	$\text{LiBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0 ± 0.7
Al_2O_3 gewässert	13.2 ± 0.3	$\text{NaBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13.0 ± 1.5
$\text{CaBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	13.4 ± 1.5	$\text{KBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.3 ± 1.0
$\text{SrBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.0 ± 1.0	$\text{RbBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13.2 ± 0.8
$\text{BaBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.5 ± 1.0	$\text{CsBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.9 ± 1.0

e) Aus der gaschromatographischen Untersuchung der vollständig umgesetzten Lösungen folgt, daß das Hauptreaktionsprodukt 1-Brom-naphthalin zu weniger als 4% von Nebenprodukten begleitet wird.

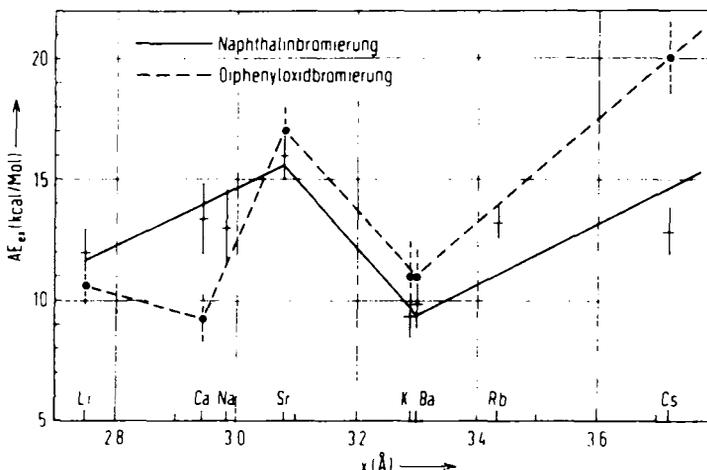
4. Bei der salzkatalysierten Diphenyloxidbromierung in CCl_4 ergeben sich auf analoge Weise:

a) Proportionalität der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatormenge, die Ordnung in Bezug auf Diphenyloxid zu 0.72 ± 0.1 , die Ordnung in Bezug auf Brom zu 1.15 ± 0.1 ,

b) die folgenden scheinbaren Aktivierungsenergien (in kcal/Mol):

Al_2O_3 gewässert	11.8 ± 0.8	$\text{LiBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.7 ± 0.8
$\text{CaBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.2 ± 1.0	$\text{KBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11.0 ± 1.5
$\text{SrBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	17.0 ± 1.0	$\text{CsBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20.0 ± 1.5
$\text{BaBr}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$11.0 \bullet 1.0$		

5. Trägt man die Aktivierungsenergien beider Reaktionen über der Summe der Ionenradien des Katalysators auf, so ergibt sich ein periodischer Gang (Abbild. 1).



Abbild. 1. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Ionenabstand x des katalysierenden Metallbromids

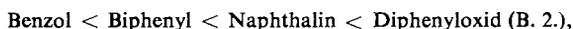
6. Aus den b -Werten der Langmuir-Isotherme (D. 3.) lassen sich mit theoretischen Adsorptionsentropien für die Bromadsorption an den auf Al_2O_3 aufgetragenen Bromiden Adsorptionenthalpien zwischen -4.5 und -5.1 kcal/Mol abschätzen¹⁴.

C. DISKUSSION

Die Beschränkung der Salzkatalyse auf Reaktionssysteme in dem unpolaren Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff in Abwesenheit polarer Zusätze (B. 1., B. 2.) dürfte auf die Blockierung der Katalysatoroberfläche durch polare Solvensmolekeln zurückzuführen sein. Eine starke Hemmung der salzkatalysierten aromatischen Bromierung durch geringe Wasserzusätze ist auf eben diese Weise deutbar.

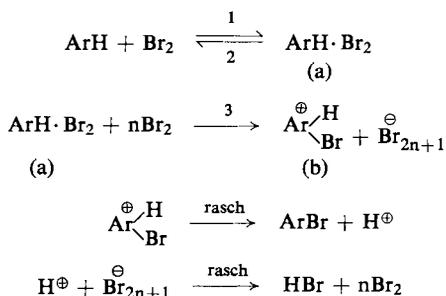
Man kann sich auch vorstellen, daß Salzoberfläche und Lösungsmittel um den polaren aktivierten Komplex konkurrieren. Größere Polarität des Solvens macht dieses für den Komplex attraktiver und die Oberflächenreaktion bedeutungslos.

Diese Überlegung setzt eigentlich voraus, daß die Übergangszustände von Homogen- und Heterogenreaktion ähnlich gebaut und damit vergleichbar sind. Die gefundene Reaktivitätsabstufung der aromatischen Verbindungen gegenüber Brom:



die mit der der Homogenreaktion übereinstimmt^{15,16}, und die Identität des Reaktionsprodukts der katalysierten Naphthalinbromierung (B. 3. e) mit dem der Homogenreaktion^{17,18} stützen diese Auffassung.

Der Mechanismus der Umsetzung aromatischer Verbindungen mit elementarem Brom wird heute durch folgende Reaktionsfolge wiedergegeben¹⁹⁻²²):



¹⁴ G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 234 [1942]; K. GARVES, Dissertat., Univ. München 1964.

¹⁵ S. F. MASON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4329.

¹⁶ P. W. ROBERTSON, P. B. D. DE LA MARE und B. E. SWEDLUND, J. chem. Soc. [London] **1953**, 782.

¹⁷ J. P. WIBAUT, F. L. J. SIXMA und J. F. SUYVER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 525, 915 [1949]; **69**, 577 [1950].

¹⁸ E. BERLINER, F. J. OCHS und G. L. ZIMMERMANN, J. org. Chemistry **23**, 495 [1958].

¹⁹ A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, S. 313, John Wiley & Sons, New York 1961.

²⁰ E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur, S. 521, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

²¹ J. HINE, Reaktivität und Mechanismus, S. 331, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

²² P. B. D. DE LA MARE und J. H. RIDD, Aromatic Substitution, Butterworths, London 1959.

Über die Natur des Komplexes (a) existieren verschiedene Untersuchungen²³⁻²⁸⁾.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt 3 erfolgt eine Ladungstrennung unter Beteiligung mehrerer (n) Halogenmolekeln. Wie eine Durchsicht der Literaturdaten zeigt¹⁴⁾, fällt die experimentelle Reaktionsordnung in Bezug auf Brom (n + 1) i. allg. mit der Reaktivität von ArH und der Polarität des Solvens.

Eine hinreichende Stabilisierung des polaren aktivierten Komplexes – der hier durch die sicher ähnlich gebaute Zwischenstufe (b) repräsentiert wird – d. h. eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit ist also auf verschiedene Weisen möglich:

1. Bei reaktiven Aromaten in der Molekel selbst (n klein). Die „Verschmierung der Ladung“ ist durch energiearme Resonanzstrukturen ausdrückbar.

2. Bei reaktionsträgeren Aromaten durch Beteiligung mehrerer Halogenmolekeln (n groß) oder durch Solvatation mit polaren Lösungsmittelmolekülen (n klein) (vgl. M. J. S. DEWAR²⁹⁾).

3. Sehr wirksam durch die bekannten Friedel-Crafts-Katalysatoren, die als Lewis-Säuren aus dem Komplex (a) leicht ein Bromanion übernehmen (n = 0).

4. Wie unsere Ergebnisse zeigen: Durch Adsorption an einer polaren Oberfläche (n klein).

Die von uns gefundenen Ordnungen in Bezug auf die aromatische Verbindung:

$$0.75 \pm 0.1 \text{ bzw. } 0.72 \pm 0.1 \quad (\text{B. 3. c) bzw. B. 4. a)})$$

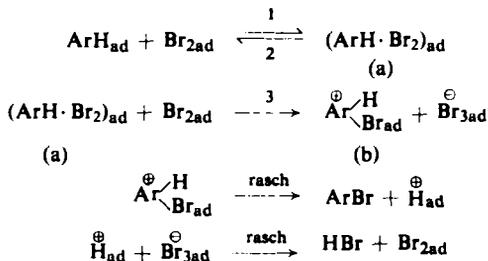
lassen sich durch Beteiligung eines im mittleren Gebiet der Isotherme adsorbierten aromatischen Moleküls deuten, wenn man eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik annimmt.

Die experimentellen Ordnungen in Bezug auf Brom:

$$1.25 \pm 0.05 \text{ bzw. } 1.15 \pm 0.1 \quad (\text{B. 3. c) bzw. B. 4. a)})$$

sind in Übereinstimmung mit der Einwirkung zweier im mittleren Bereich adsorbierter Brommolekeln.

In völliger Analogie zum homogenen Mechanismus liegt dann der salzkatalysierten Bromierung folgender Mechanismus zugrunde:



23) R. M. KEEFER und L. J. ANDREWS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4677, 5170 [1950].

24) I. c. 22), S. 43.

25) N. W. BLAKE, H. WINSTON und J. A. PATTERSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4437 [1951].

26) O. HASSEL, Molecular Physics **1**, 241 [1958]; O. HASSEL und K. O. STROMME, Acta chem. scand. **12**, 1146 [1958].

27) R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 600 [1950].

28) I. c. 19), S. 321.

29) M. J. S. DEWAR und R. C. FAHEY, Angew. Chem. **76**, 323 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 608 [1964].

Da es sich nur um ein rohes Modell handelt und willkürliche Annahmen gemacht wurden, gibt das Bild nicht eine Näherung des wirklichen Potentialverlaufs wieder. Jedoch zeigt es beispielhaft, daß die potentielle Energie prinzipiell einen periodischen Gang haben kann, und macht damit den Zickzack-Verlauf der Aktivierungsenergie mit dem Ionenabstand (Abbild. 1) verständlich. Auf die Möglichkeit einer quantitativen Behandlung der katalytischen Aktivierung an polaren Oberflächen soll hingewiesen werden.

D. EXPERIMENTE

1. Menshutkin-Reaktion

CH_3I , $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $(p)\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ wurden mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in Nitromethan bzw. Aceton bzw. Acetophenon umgesetzt. An Salzzusätzen wurden MgF_2 , CaF_2 , CaCl_2 , AgCl , BaSO_4 und ein Crackkatalysator (Si-Al-Oxid) getestet.

Die Reaktionen wurden in einer eigens entwickelten Leitfähigkeitszelle¹⁴⁾ durchgeführt. Sie hatte die Gestalt eines kleinen lateinischen „b“. Im senkrechten Teil wirbelte ein Rührer das Katalysatorpulver so rasch auf, daß die Leitfähigkeit von der Tourenzahl unabhängig war, aber noch keine Partikeln zwischen die im oberen horizontalen Teil des Bogens angeordneten Platinelektroden gelangten. Diese waren an ein Philips-Leitfähigkeitsgerät mit Meßbereichen von $0-3 \cdot 10^{-6}$ bis $0-1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ angeschlossen. Ein Thermostat von 20,40 oder 60° umgab das Gefäß.

Der zu Beginn der Umsetzung stets lineare Leitfähigkeitsanstieg war ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit.

2. Aromatische Bromierung

2.1. Qualitative Versuche

Mischungen von Brom und einer aromatischen Verbindung mit oder ohne Lösungsmittel wurden in Parallelversuchen jeweils:

1. ohne Zusatz
2. unter Zusatz einer Mischung verschiedener Salze (Alkali- und Erdalkalihalogenide und -sulfate) im Dunkeln geschüttelt¹⁴⁾.

Gelegentliche Beobachtung gestattet, an Hand der Aufhellung und des Farbunterschieds die Reaktionsgeschwindigkeit abzuschätzen und eine katalytische Wirksamkeit der zugesetzten Salzkombination zu erkennen.

2.2. Bromierung von Naphthalin und Diphenyloxid in Tetrachlorkohlenstoff

Diese Reaktionen wurden bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Komponenten (0.01–0.4 molar) und unterschiedlichen Katalysatormengen (meist 6 oder 12 mMol und bei Salzen auf Aluminiumoxid 100–400 mg Gesamtmenge) im Temperaturbereich von 20–50° ausgeführt. Die verwendete statische Apparatur¹⁴⁾ war im wesentlichen ein mit teflonbekleidetem Magnetrührer versehener Zweihals-Erlenmeyer, der Zulaß einer Komponente unter Luftausschluß erlaubte. Er war mit einer gläsernen Injektionsspritze verbunden, deren Glaskolben, mit Siliconöl geschmiert und gedichtet, bei konstantem Druck (Sog des Kolbengewichts) die Volumänderung im Gasraum (HBr-Entwicklung) durch seine Verschiebung nach unten maß. Hähne und Schiffe waren mit Teflon gedichtet, Lichteinwirkung durch den umgebenden Thermostaten abgeschirmt. Die Volumzunahme gemäß



war zu Reaktionsbeginn linear mit der Zeit und diente als Maß der Geschwindigkeit.

Die Katalysatoren waren:

1. Gepulverte Erdalkalihalogenide und CaSO_4 , die geschmolzen oder bei 1000° 30 Min. geglüht worden waren (p. a. oder puriss.; RbBr und CsBr aus den Chloriden am Anionen-austauscher gewonnen).

2. Alkali- und Erdalkalibromide, die als gesättigte wäßrige Lösung auf oberflächenreiches Aluminiumoxid aufgetragen worden waren, worauf das Wasser zuletzt bei 400° entfernt wurde.

Das Aluminiumoxid war „aktiv neutral für Chromatographie“ von Merck. Die Teilchengröße der gepulverten Salze war 100μ und kleiner.

Die aus Anfangsneigungen (s. o.) entnommenen Geschwindigkeitskonstanten waren bei gleicher Katalysatormenge, Temperatur und Konzentration beider Partner stets auf durchschnittlich $\pm 5\%$ reproduzierbar.

3. Adsorptionsuntersuchungen

Das adsorptive Verhalten des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Broms an den auf Al_2O_3 aufgetragenen Bromiden wurde säulenchromatographisch bestimmt. Messung des R_F -Werts in Abhängigkeit von der vorgegebenen Bromkonzentration ermöglicht bei Annahme einer Langmuir-Isotherme deren Parameter zu berechnen¹⁴⁾.

Die Adsorption von Naphthalin und Diphenyloxid an Aluminiumoxid wurde durch gravimetrische Analyse bestimmt und verglichen.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE haben diese Untersuchung in dankenswerter Weise gefördert.