

## Mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Deuteropropanon auf katalytischem Weg

Gerhard Miksche, Andreas Wolf, Ingeborg Trummer und Kurt Thomke

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien,  
Österreich

(Eingegangen 26. Februar 1986. Angenommen 17. April 1986)

### *Multistep Process for Catalytic Synthesis of Deuteropropanone*

A novel equipment for a multistep deuteration process of organic compounds was developed. As an example the deuteration of propanone by deuterium oxide over magnesia and thoria was examined. The degree of deuteration of the organic compound and of the catalysts was determined by on-line mass-spectrometry. Percentages of deuterium uptake of the organic compound up to 90% were found. These degrees of deuteration were higher than those measured at the catalysts' surface. This fact can be explained by the kinetic isotope effect.

(*Keywords: Catalytic process; Deuterium exchange; Magnesium oxide, catalysis by; Thorium oxide, catalysis by; Propanone, deuterated*)

### Einleitung

Die Herstellung deuterierter Substanzen, wie sie als Standards in spektroskopischen Verfahren und als Markiersubstanzen zur Aufklärung von Reaktionsabläufen und Mechanismen zum Einsatz kommen, erfolgt mit Hilfe von Austauschreaktionen [1, 2] oder nach dem Scrambling-Verfahren [3, 4], wobei gasförmiges Deuterium bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren auf die organische Verbindung einwirkt.

Die Verwendung von Deuteriumoxid an Stelle von Deuterium für den katalytischen H—D Austausch gestattet ein weiteres Anwendungsgebiet [5—7], wobei zusätzlich die relative Preisgünstigkeit von Deuteriumoxid vorteilhaft ist.

Der Mechanismus des H—D Austausches erfolgt im allgemeinen über ionische Zwischenstufen, im Falle acider H-Atome in organischen Verbindungen über intermediäre Carbanionen [6—9]. Dieser Mechanismus wurde speziell an basischen Katalysatoren untersucht [6, 8].

Der Nachteil dieser Methode liegt in der geringen Ausbeute. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, das das Beladen des Katalysators mit Deuteriumoxid und das Deuterieren der Substanz in einem mehrstufigen Prozeß gestattet, so daß die Ausbeute an deuteriertem Endprodukt mit der Anzahl der durchlaufenen Zyklen erheblich gesteigert werden kann.

## Experimentelles

### Apparatur

Es handelt sich bei der Versuchsapparatur um einen Strömungsreaktor, der in beiden Richtungen von Trägergas und Reaktant durchströmt werden kann. Über einen Bypass kann Deuteriumoxid eingebracht werden. Die Steuerung des Gasstromes erfolgt über vier Magnetventile MV 1—MV 4, wobei MV 1/2 sowie MV 3/4 jeweils gleichzeitig umgeschaltet werden müssen.

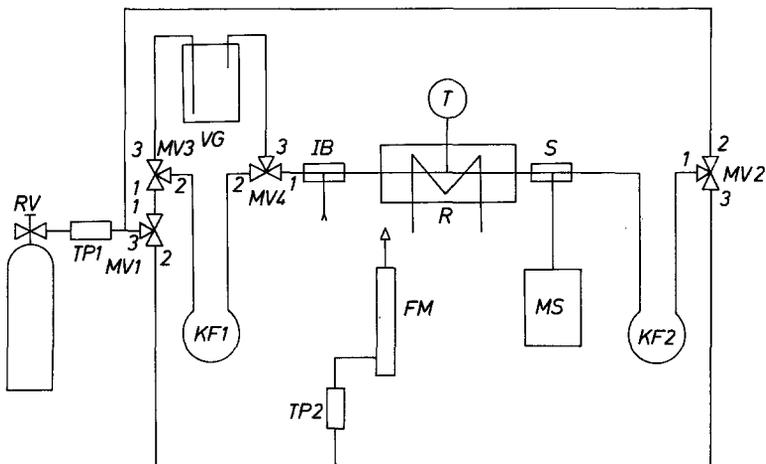


Abb. 1. Apparaturskizze: *RV* Reduzierventil; *MV* Magnetventil; *TP* Trockenpastrone; *KFK* Kühlfalle; *VG* Vorratsgefäß; *IB* Injektorblock; *R* Reaktor; *S* Schnüffelsonde; *T* Temperaturmeßgerät; *MS* Massenspektrometer; *FM* Flowmeter

In betriebsbereitem Zustand wird der mit Katalysator beschickte Reaktor *R* von Trägergas durchströmt, und zwar auf dem Weg (Symbole siehe Abb. 1): Gasflasche—*RV*—*TP* 1—*MV* 1 (Stellung 1—3)—*MV* 3 (Stellung 1—2)—*KF* 1—*MV* 4 (Stellung 1—2)—*R*—*KF* 2—*MV* 2 (Stellung 1—3)—*TP* 2—*FM*. Danach werden *MV* 3/4 auf Stellung 1—3 umgeschaltet, so daß der Gasstrom durch das mit Deuteriumoxid gefüllte Vorratsgefäß *VG* geleitet und der Katalysator deuteriert wird. Der Deuterierungsgrad kann mit Hilfe eines Massenspektrometers *MS* mit Schnüffelsonde *S* bestimmt werden.

Nach Erreichen eines genügend hohen Deuterierungsgrades werden *MV* 3/4 wieder auf Stellung 1—2 umgeschaltet und der Katalysator ca. 20 min mit

Trägergas gespült, um überschüssiges Deuteriumoxid zu entfernen. Anschließend wird KF 2 auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gebracht und der Reaktant beim Injektorblock IB eingespritzt. Sobald sich die deuterierte Substanz vollständig in KF 2 befindet (feststellbar mit Hilfe des Massenspektrometers), wird KF 1 gekühlt und der Trägergasstrom umgeschaltet (MV 1/2 Stellung 1—2). KF 2 wird erwärmt und die Substanz über den Katalysator in KF 1 gespült. Die weiteren Zyklen erfolgen analog durch Umschalten von MV 1/2. Der Deuterierungsgrad der Substanz wird ebenfalls mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmt.

Es besteht weiters die Möglichkeit (während sich die Substanz in KF 1 befindet), durch Umschalten von MV 3/4 in Stellung 1—3 (bei Stellung 1—3 von MV 1/2), den Katalysator zwischen den Zyklen nochmals zu deuterieren.

Um den Einfluß der Apparatur und des Trägergases auf die Versuchsergebnisse zu überprüfen, wurde ein Blindversuch ohne Katalysator durchgeführt.

#### *Verwendete Substanzen*

Trägergas: Stickstoff, 99.9992 Vol%, Air Liquide, Wien; Strömungsgeschwindigkeit 100 ml/min; Druck 0.3 bar.

Katalysatoren: MgO, hergestellt nach [8]; Menge: 0.5 g; spezifische Oberfläche nach BET: 14 m<sup>2</sup>/g. ThO<sub>2</sub>, Pierce Inorganics, Rotterdam; Menge: 1.2 g; spezifische Oberfläche nach BET: 6.7 m<sup>2</sup>/g.

Deuteriumoxid: 99.75%, Merck, Darmstadt.

Propanon: p. a., Merck, Darmstadt; eingespritzte Menge: 100 µl.

#### *Verwendete Geräte*

Quadrupolmassenspektrometer QMG 101, Balzers, für die Prozeßüberwachung. Quadrupolmassenspektrometer QMG 311, Balzers, für die Temperaturprogrammierte Desorption.

#### *Berechnung des Deuterierungsgrades*

Zur Auswertung wird das Massenspektrometer verwendet. Als Maß für den Deuterierungsgrad des Katalysators wird das Verhältnis der Konzentrationen von D<sub>2</sub>O, HDO und H<sub>2</sub>O in der Gasphase herangezogen und der prozentuelle Isotopenanteil an Deuterium in diesen Substanzen berechnet. Da die Aussagekraft dieser Maßzahl vom Unterschied im Adsorptions- und Desorptionsverhalten von H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O abhängt, wurde eine Temperaturprogrammierte Desorption [10] von D<sub>2</sub>O an Magnesiumoxid (Bedingungen siehe Abb. 2) durchgeführt. Aus dem Verlauf der Intensitäten der Massen  $m/e = 17, 18, 19$  und 20 gegen die Temperatur kann geschlossen werden, daß H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O gleiches Adsorptionsverhalten aufweisen und daher das Verhältnis der Gasphasenkonzentrationen dem Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen entspricht.

Als Berechnungsgrundlage dienen die Höhen  $h_i$  der Peaks  $m/e = 17, 18, 19$  und 20 nach Abzug des Untergrundes. Unter der Voraussetzung der gleichen Fragmentierung von H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O kann man ein Gleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned} h_{20} &= \alpha c (\text{D}_2\text{O}) \\ h_{19} &= \alpha c (\text{HDO}) \\ h_{18} &= \alpha c (\text{H}_2\text{O}) + x \alpha c (\text{D}_2\text{O}) + 0.5 x \alpha c (\text{HDO}) \\ h_{17} &= x \alpha c (\text{H}_2\text{O}) + 0.5 x \alpha c (\text{HDO}) \end{aligned} \quad (1)$$

$\alpha$  = Proportionalitätskonstante [mm/c];  $x$  = Fragmentierungsverhältnis;  $c$  = relatives Konzentrationsmaß;  $h_i$  = Höhe des Peaks  $m/e = i$  [mm].

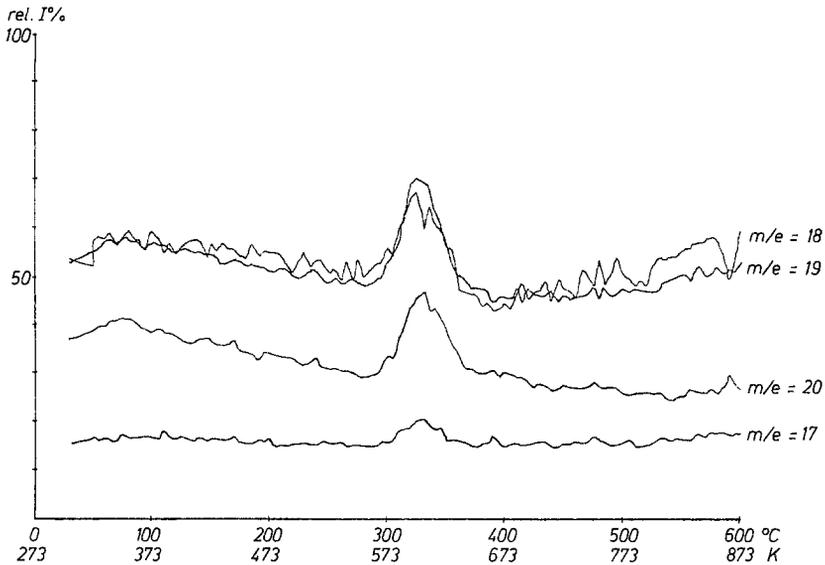


Abb. 2. Temperaturprogrammierte Desorption von  $D_2O$  an  $MgO$ . Verlauf der relativen Intensitäten von  $m/e = 17, 18, 19$  und  $20$  gegen die Temperatur (100 mg  $MgO$ , 20  $\mu l$   $D_2O$ , 10 K min)

Dieses Gleichungssystem führt zu einer quadratischen Gleichung mit den Variablen  $x$  und  $\alpha c(H_2O)$ . Bei hohem Deuterierungsgrad des Katalysators ( $d_{Kat}$ ) kann das Gleichungssystem komplexe Lösungen aufweisen. In diesem Fall wurde  $c(H_2O)$  gleich null gesetzt.

Der Deuterierungsgrad des Katalysators in Prozenten ergibt sich aus:

$$d_{Kat} = [\alpha c(D_2O) + 0.5 \alpha c(HDO)] / [\alpha c(H_2O) + \alpha c(HDO) + \alpha c(D_2O)] \cdot 100 \quad (2)$$

Für den Deuterierungsgrad  $d_{Sub}$  des Propanon gilt folgendes [13]:

Als Berechnungsgrundlage dienen die Höhen  $h_i$  der Peaks  $m/e = 58, 59, 60, 61, 62, 63$  und  $64$  nach Abzug des Untergrundes. Da im Massenspektrum von Propanon alle Fragment- und Isotopenpeaks (z. B.  $^{13}C, ^{18}O$ ) im interessierenden Bereich kleiner 5% des Molekülpeaks sind, ist der Einfluß der Intensitäten dieser Peaks innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigbar. Unter Voraussetzung gleicher Fragmentierung der verschieden stark deuterierten Propanonmoleküle berechnet sich  $d_{Sub}$  nach [13]:

$$d_{Sub} = \sum_{i=58}^{64} h_i (i-58) / (6 \sum_{i=58}^{64} h_i) \cdot 100 \quad (3)$$

Der Anteil  $d_j$  von Propanon einer bestimmten Massenzahl (Propanon  $d_0 - d_6$ ) wird nach Gleichung 4 bestimmt:

$$\% d_j = h_j / (\sum_{i=58}^{64} h_i) \cdot 100 \quad (4)$$

### Ergebnisse

Der Katalysator wurde bei 673 K etwa 100 h mit  $D_2O$  gespült. Der höchste dabei erzielbare Deuterierungsgrad des Katalysators ( $d_{Kat}$ ) betrug ca. 70% (66—73%). Die Abhängigkeit des Deuterierungsgrades  $d_{Kat}$  von der Spülzeit ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Beim Abkühlen auf Reaktionstemperatur blieb  $d_{Kat}$  unverändert.

$d_{Kat}$  blieb während der gesamten Versuchsdauer konstant und änderte sich auch bei längerer Lagerung in der Apparatur (ca. 1 Monat, wobei der

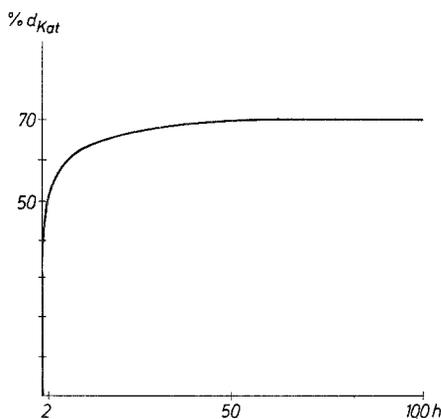


Abb. 3. Schematische Darstellung des Verlaufes des Deuterierungsgrades  $d_{Kat}$  in Abhängigkeit von der Spülzeit

$D_2O$ - und Trägergasstrom abgeschaltet war) nicht. Zusätzliches Deuterieren zwischen den Zyklen erübrigte sich daher.

Bei einem Blindversuch (Spülen mit  $D_2O$  ohne Katalysator) wurden ähnliche Werte (ca. 70%) für den prozentuellen Isotopenanteil an Deuterium (berechnet analog Gl. 1 und 2) in  $H_2O$ , HDO und  $D_2O$  in der Gasphase gefunden, die jedoch bei Abschalten des  $D_2O$ -Stromes rasch abnahmen.

Die Deuterierung von Propanon wurde an Magnesiumoxid und Thoriumoxid bei 366 K und 473 K durchgeführt. Die Tabellen 1—4 zeigen den Verlauf der Deuterierung abhängig von der Zyklenzahl.

Bei analogen Reaktionsbedingungen ohne Katalysator war keine Deuterierung von Propanon feststellbar.

Tabelle 1. *Verlauf der Deuterierung von Propanon an Magnesiumoxid bei 366 K abhängig von der Zyklenzahl n*

$n$	$\%d_0$	$\%d_1$	$\%d_2$	$\%d_3$	$\%d_4$	$\%d_5$	$\%d_6$	$d_{\text{sub}}$
1	63	29	9	0	0	0	0	8
3	28	39	23	8	2	0	0	20
5	8	25	32	23	10	2	0	35
7	0	2	6	19	33	29	11	69
9	0	0	0	4	16	39	42	87
11	0	0	0	3	14	38	45	88
13	0	0	0	3	16	39	42	87
15	0	0	0	3	16	39	42	87

Tabelle 2. *Verlauf der Deuterierung von Propanon an Magnesiumoxid bei 473 K abhängig von der Zyklenzahl n*

$n$	$\%d_0$	$\%d_1$	$\%d_2$	$\%d_3$	$\%d_4$	$\%d_5$	$\%d_6$	$\%d_{\text{sub}}$
1	76	20	4	0	0	0	0	5
3	22	35	26	12	4	0	0	23
5	3	15	29	30	17	5	1	44
7	1	5	16	28	29	16	5	58
9	0	2	8	21	33	27	9	67

Tabelle 3. *Verlauf der Deuterierung von Propanon an Thoriumoxid bei 366 K abhängig von der Zyklenzahl n*

$n$	$\%d_0$	$\%d_1$	$\%d_2$	$\%d_3$	$\%d_4$	$\%d_5$	$\%d_6$	$d_{\text{sub}}$
1	75	21	3	0	0	0	0	5
3	52	35	11	2	0	0	0	10
5	26	39	25	8	2	0	0	20

Tabelle 4. *Verlauf der Deuterierung von Propanon an Thoriumoxid bei 473 K abhängig von der Zyklenzahl n*

$n$	$\%d_0$	$\%d_1$	$\%d_2$	$\%d_3$	$\%d_4$	$\%d_5$	$\%d_6$	$d_{\text{sub}}$
1	82	14	2	0	0	0	0	4
3	4	16	30	29	15	5	1	42
5	0	3	5	15	32	30	14	71
7	0	0	1	7	20	40	32	82
9	0	0	0	4	17	38	41	86
11	0	0	0	1	15	34	49	89

### Diskussion

Der maximal erreichbare Deuterierungsgrad des Katalysators wird nicht nur durch dessen Adsorptionsverhalten, sondern auch durch das Einschleppen von H-Atomen aus dem umgebenden System (z. B. Trägergas) bestimmt, da bei einem Blindversuch ohne Katalysator ein Isotopenanteil von 70% Deuterium in  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO und  $\text{D}_2\text{O}$  in der Gasphase nicht überschritten werden konnte und dieser Wert wegen der direkten Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen an der Oberfläche des Katalysators vom Verhältnis der Konzentrationen in der Gasphase den Deuterierungsgrad des Katalysators begrenzt.

Aus der Tatsache, daß über den Katalysator gespültes  $\text{D}_2\text{O}$  lange und in großer Menge adsorbiert bleibt, und sich der Deuterierungsgrad  $d_{\text{Kat}}$  während der Reaktion nicht ändert, das heißt der Verbrauch von  $\text{D}_2\text{O}$  während der Reaktion vernachlässigbar gering ist, läßt sich erkennen, daß  $\text{D}_2\text{O}$  im Vergleich zu Propanon immer im großen Überschuß vorhanden ist. Eine Temperaturabhängigkeit von  $d_{\text{Kat}}$  wurde nicht festgestellt, eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases konnte nicht untersucht werden, da einerseits die Druckfestigkeit der Apparatur den Durchsatz nach oben begrenzte, andererseits bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit der Zeitaufwand für eine Versuchsreihe nicht in vernünftigen Grenzen gehalten werden konnte.

Die Deuterierungsreaktion von Propanon ist in einem breiten Temperaturintervall möglich. Eine obere Grenze ist jedoch durch das Einsetzen von Kondensationsreaktionen von Propanon an Magnesiumoxid und Thoriumoxid [11] gegeben. Der Blindversuch zeigt, daß die Apparatur (Glas- bzw. Metalloberflächen) keinen Einfluß auf die katalytische Reaktion hat.

Die Zunahme des Gesamtdeuterierungsgrades mit der Zyklenzahl ist aus den Tabellen 1 bis 4 ersichtlich. Die stufenweise Zunahme ist gut zu erkennen. Es konnten nur Werte bei ungerader Zyklenzahl erfaßt werden, da die Schnüffelsonde nur an einer Seite des Reaktors angebracht war. Die Versuchsreihen bei 366 K und 473 K zeigen sowohl an Magnesiumoxid als auch an Thoriumoxid einen ähnlichen Verlauf. Der Gesamtdeuterierungsgrad strebt einem Grenzwert zu, der höher als der Deuterierungsgrad des Katalysators ist. Dieses Phänomen ist eine Folge der Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des deuterierten Produktes durch den kinetischen Isotopieeffekt [2], dessen Ursache in der verschiedenen Nullpunktsenergie der C—D und C—H Bindung zu finden ist.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die im Rahmen des Projektes P 5268 zur Verfügung gestellte EDV-Anlage.

### Literatur

- [1] *Thomas AF* (1971) Deuterium labeling in organic chemistry. Appetlon-Century-Crofts, New York
- [2] *Gould ES* (1969) Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim
- [3] *Neumüller OA* (Hrsg) (1973) Römpps Chemie-Lexikon. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart
- [4] *Atkinson JG, Luke MO, Stuart RS* (1967) Chem Commun 10: 474
- [5] *Leitch LC* (1954) Can J Chem 32: 813
- [6] *Thomke K* (1977) Z Physik Chem Neue Folge 105: 75
- [7] *Shannon IR, Lake IJS, Kemball C* (1971) Trans Faraday Soc 67: 2760
- [8] *Thomke K* (1977) Z Physik Chem Neue Folge 106: 295
- [9] *Steward JH, Shapiro RH, DePuy CH, Bierbaum VM* (1977) J Am Chem Soc 99: 7650
- [10] *Amenomiya Y, Cvetanovic RJ* (1963) J Phys Chem 67: 144
- [11] *Trummer I, Wolf A, Thomke K, Miksche G, Noller H* (1984) Proc 9th Iberoam Symp Catal, Lisbon, 1984, p 633
- [12] *Trummer I*, Dissertation TU Wien (eingereicht zur Approbation)
- [13] *Wolf A, Trummer I, Miksche G, Thomke K* (1985) Postervortrag bei Colloquium Spectroscopicum Internationale XXIV, Kurzfassung in Book of Abstracts, vol 2. p 372