

SYNTÉZA ADAMANTANU NA ZEOLITICKÝCH KATALYZÁTORECH

MARKÉTA NAVRÁTILOVÁ a KAREL SPORKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 19.II.1998

Obsah

1. Úvod
2. Význam a využití adamantanových sloučenin
3. Vývoj syntézy adamantanu
4. Syntéza adamantanu s využitím zeolitických katalyzátorů
 - 4.1. Zeolity používané při syntéze adamantanu
 - 4.2. Dvoustupňová syntéza adamantanu - izomerace THDCPD na adamantan
 - 4.3. Jednostupňová syntéza adamantanu hydroizomerací dicyklopentadienu
5. Závěr

1. Úvod

Adamantan je po více než šedesáti letech od svého objevu významným produktem chemického průmyslu. Vzhledem k širokému uplatnění především v oblasti léčiv a polymerních látek je stále aktuální otázka, jak adamantan vyrobit co nejefektivněji nejen z hlediska ekonomického, ale i s přihlédnutím k zájmům ekologickým. Rozvoj zeolitické katalýzy v posledních desetiletích zasáhl i do oblasti izomerací^{1,2} a přináší nové možnosti také pro syntézu adamantanu³.

2. Význam a využití adamantanových sloučenin

Adamantan, objevený v roce 1933 Landou a Macháčkem v hodonínské ropě⁴, patří mezi nejzajímavější organické sloučeniny získané z přírodních zdrojů. Pozornost

vzbuzuje zejména výjimečně symetrickou strukturou, která připomíná krystalovou mřížku diamantu.

Z hlediska praktického využití jsou významné adamantanové sloučeniny s biologickou aktivitou, které nacházejí uplatnění v oblasti léčiv, a dále sloučeniny používané k přípravě polymerů.

První derivát adamantanu, u kterého byla prokázána biologická aktivita, je 1-aminoadamantan. Vyvinula ho firma Du Pont de Nemours & Co. a v roce 1966 byl ve formě hydrochloridu povolen americkou FDA jako první orální preparát účinný proti virům chřipky A-2. Při studiu mechanismu účinků se ukázalo, že preparát nenichá virové organismy přímo, ale znemožňuje jejich pronikání do buňky⁵. Při pokusech na kuřatech bylo zjištěno, že inhibuje také viry Rousova sarkomu⁶. Další biologicky aktivní aminoderivát adamantanu je 1-(1-adamantyl)ethylamin (rimantadin), který je také účinný proti virům chřipky A-2 (cit.⁷). Některé N-arensulfonyl-N'-adamantylmočoviny se ukázaly být vhodné jako hypoglykemická činidla⁸. Nortestosteron 17-p-(1-adamantoat) vykazuje silný anabolický účinek⁹. Některé deriváty adamantanu (např. 3-(1-adamantyl)oxy)propionová kyselina) se vyznačují tím, že stimulují vylučování žluči¹⁰. Mono- a dihydroxyderiváty adamantanu vykazují inhibiční účinky vůči virům herpes simplex¹¹. Spirosulfony s připojeným adamantanem jsou účinné proti virům HIV-1 a HIV-2 a proti ortho- a paramyxovirům¹².

V oblasti polymerů nachází široké uplatnění zejména 1,3-dimethyladamantan¹³. Akryláty a metakryláty obsahující dimethyladamantan se vyznačují tepelnou a hydrolytickou stabilitou. Polyamidy vyrobené z 2,5-dimethyl-1-adamantylkarboxylové kyseliny a alifatických diaminů vykazují vysokou pevnost v ohybu a nárazu a nízkou sorpci vody¹³. Nenasycené polyesterů z 5,7-dimethyladamantan-1,3-diolu, maleinanhydridu a 1,2-propandiolu jsou hydrolyticky stabilní a mají vynikající odolnost vůči rozpouštědům¹³. Polykarbonáty získané z 1,3-bis(4-hydroxyfenyl)-5,7-dimethyladamantanu se vyznačují velkou pružností¹³.

Syntetická mazadla vyrobená z 3,5-dimethyl-1-adamantanolu a lineárních alifatických dikyselin nebo z 5,7-dimethyl-1-adamantanolu a lineárních monokyselin jsou charakteristická zvláště vysokými viskozitami a tepelnou a oxidační stabilitou¹⁴.

3. Vývoj syntézy adamantanu

Krátce po objevení adamantanu proběhly první pokusy o jeho umělou syntézu. První syntéza se podařila Böttgerovi¹⁵ v roce 1937. Nezískal však adamantan samotný, ale substituovaný čtyřmi esterovými a jednou hydroxylovou skupinou.

Nesubstituovaný uhlovodík tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan (adamantan) připravili až v roce 1941 Prelog a Seiwert¹⁶ a v roce 1956 vypracovali syntézu Stetter, Bander a Neumann¹⁷.

Schleyer poprvé adamantan syntetizoval z tetrahydrodicyklopentadienu^{18,19} (schéma 2), který se získává hydrogenací dicyklopentadienu (schéma 1). Jak dicyklopentadien (DCPD), tak i tetrahydrodicyklopentadien (THDCPD) se vyskytují ve formě dvou stereoizomerů *exo* a *endo*. Komerčně dostupný DCPD obsahuje převážně *endo*-formu a jeho katalytickou hydrogenací se získá *endo*-THDCPD. Izomeraci *endo*-THDCPD je třeba kyselé katalyzovat a při použití hlinitých halogenidů byl získán i jistý podíl adamantanu¹⁸⁺²⁰. Izomerace THDCPD na adamantan za použití hlinitých halogenidů našla uplatnění v průmyslu, v laboratorním měřítku byly použity i jiné Lewisovy kyseliny, např. platina na chlorované alumině²¹ nebo katalytický systém fluorovodík-fluorid bority²².

4. Syntéza adamantanu s využitím zeolitických katalyzátorů

Schopnost zeolitů katalyzovat izomerační reakce spolu s jejich specifickou strukturou naznačuje, že by zeolity mohly být vhodnými katalyzátory pro izomerace polycyklických uhlovodíků²³. Přestože se katalyzátory na bázi zeolitů jeví jako nadějný systém pro syntézu adamantanu,

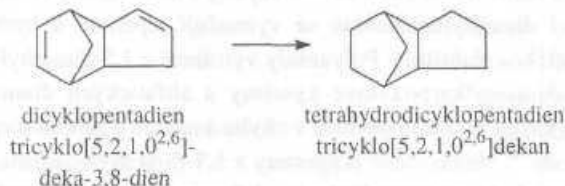


Schéma 1



Schéma 2

je nutné konstatovat, že v literatuře i v patentech není této problematice věnována dostatečná pozornost.

Dosud byly popsány dva způsoby syntézy adamantanu:

- dvoustupňový²⁴⁻²⁵: hydrogenace DCPD na THDCPD (schéma 1) a následná izomerace THDCPD na adamantan (schéma 2),
- jednostupňový²⁶: hydroizomerace DCPD na adamantan v jednom reakčním stupni.

Izomerace THDCPD na adamantan představuje složitý systém reakcí. O chemismu i mechanismu těchto přeměn pojednává řada prací, např.²⁷⁺³². Cílem této práce není diskutovat reakční cesty vedoucí ke vzniku adamantanu, přesto je pro ukázkou uvedeno modelové schéma podle Englera a spol.²⁹ (schéma 3).

4.1. Zeolity používané při syntéze adamantanu

Nejčastěji používané jsou zeolity typu Y (cit.²⁴⁺²⁶⁺³³⁺³⁴), méně pak zeolity typu ZSM-5 a mordenit²⁴. Základní charakteristiky těchto strukturálních typů zeolitů jsou uvedeny v literatuře, např.³⁵⁻³⁷ (tabulka I).

Výhodou zeolitů je jejich rozmanitá struktura s různými systémy kanálů a také skutečnost, že se snadno upravují (dealuminace, iontová výměna, nanášení kovů), což po-

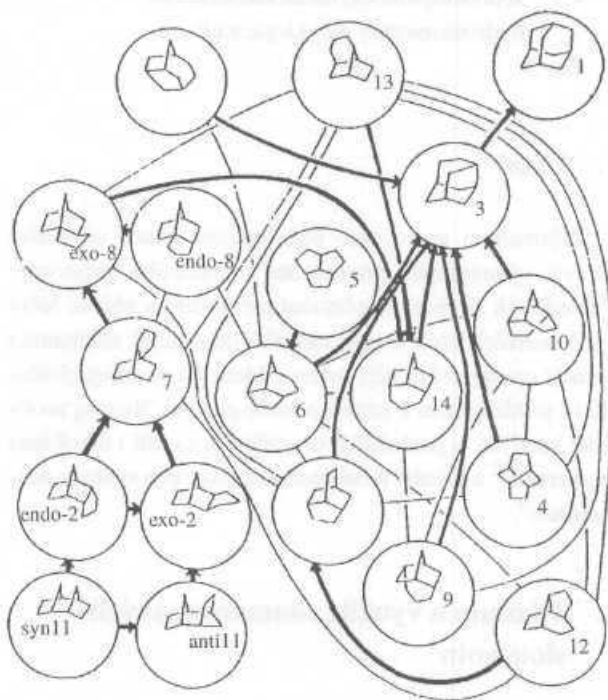


Schéma 3. Systém přeměn C₁₀ tricyklických uhlovodíků: 1 - adamantan, 2 - tetrahydrodicyklopentadien

skytuje širokou škálu možností při modifikaci jejich vlastností.

Nejjednodušší úpravou je iontová výměna H^+ -iontem. Pro syntézu adamantanu byly zeolity HY a H-mordenit připraveny z odpovídajících sodných forem iontovou výměnou s roztokem NH_4Cl (cit.²⁷). Zeolit HZSM-5 byl připraven ze ZSM-5 iontovou výměnou se zředěným roztokem HCl (cit.³⁴). Iontovou výměnou byl dále připraven zeolit LaY, pro který byl použit roztok $LaCl_3$ (cit.²³). Stupeň iontové výměny je uváděn buď v procentech vyměněných iontů nebo jako doba, po kterou byla výměna prováděna. Různě dealuminované zeolity HSY, HEY a HUSY byly připraveny podle práce³⁸ působením $(NH_4)_2SiF_6$, extrakcí s EDTA a hydrotermální úpravou. Také byly používány bifunkční katalyzátory²⁵, které obsahovaly iontově vyměněné vzácné zeminy a impregnované kovy. Platina byla impregnována z roztoku H_2PtCl_4 a rhenium z roztoku NH_4ReO_4 . Způsob zavedení niklu a kobaltu nebyl popsán. Obsah kovů v zeolitech není v těchto pracích^{4,25} uveden.

Tabulka I

Strukturní typy zeolitů používaných při syntéze adamantanu³⁵

Zeolit	Strukturní kód	Rozměry kanálů [Å]	Rozměrnost kanálové strukt.	Četnost vstup. oken
Y	FAU	7,4	3	12
ZSM-5	MFI	5,4 x 5,6 5,1 x 5,5	3	10 10
Mordenit	MOR	6,5 x 7,0 2,6 x 5,7	2	12 8

Tabulka II

Izomerace THDCPD na různých typech H-forem zeolitů²⁴; podmínky: 250 °C, reakční doba 12 h, $H_2/HCl = 10/1$, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Katalyzátor	Poměr Si/Al	Na_2O [%]	Konverze [%]	Výtěžek [%]			Selektivita na ADM [%]
				ADM ^a	MOHI ^b	LCH ^c	
HM	6,9	<0,01	99,5	6,5	12,0	82,8	6,5
HZSM-5	25,7	<0,01	58,7	0	9,8	48,9	0
HY(12) ^e	2,6	0,17	72,5	13,9	42,5	16,1	19,2
HY(6) ^e	2,6	0,82	67,0	15,1	39,0	12,9	22,5
HY(3) ^e	2,6	1,53	65,4	13,8	38,7	12,9	21,1

^a ADM - adamantan, ^b MOHI - 4-methyloktahydroinden, ^c LCH - nižší uhlovodíky (alkylované penta-, hexa- a heptacyklické uhlovodíky), ^d selektivita na ADM byla vypočítána jako (obsah adamantanu/konverze).100, ^e v závorce je uvedena doba v hodinách, po kterou byla prováděna výměna iontů

4.2. Dvouступňová syntéza

adamantanu - izomerace THDCPD na adamantan

Při dvouступňové syntéze adamantanu se zeolitické katalyzátory uplatňují pouze při druhém stupni, tj. při izomeraci THDCPD na adamantan. Ze studia mechanismu a termodynamiky této přeměny vyplývá, že nejprve se endo-THDCPD (tato forma převažuje po hydrogenaci komerčně dostupného DCPD) izomeruje na exo-THDCPD a teprve ten se izomeruje na adamantan^{23,27-32}. Bylo prokázáno, že izomerace neprobíhá na povrchu katalyzátoru, ale uvnitř zeolitové struktury²³.

Použití iontově vyměněných zeolitických katalyzátorů při izomeraci THDCPD

Tabulka II ukazuje výsledky izomerace THDCPD na adamantan za použití různých typů zeolitů s H^+ -iontem.

Nejvyšší konverze bylo dosaženo na zeolitu H-mordenit (HM), ve velké míře se však uplatňovaly hydrogenolytické reakce (tvorba nižších alkylovaných cyklických uhlovodíků) a selektivita na adamantan byla nízká. Na zeolitu HZSM-5 nebyl získán žádný adamantan, protože adamantan (kinetický průměr molekuly 7,4 Å (cit.²³)) nemůže proniknout kanálovým systémem zeolitu HZSM-5 (tabulka I) a mohl by vznikat pouze na vnějším povrchu. Nejvyšší selektivita bylo dosaženo na zeolitu HY, zároveň se však docházelo k otevírání kruhu za vzniku 4-methyloktahydroindenu.

Vlastnosti zeolitu se také modifikují zavedením vícevalentních iontů. Tabulka III uvádí výsledky izomerace na

zeolitu obsahujícím lanthan s různým stupněm iontové výměny.

Z uvedených výsledků je patrné, že konverze i selektivita reakce na adamantan významně roste do stupně iontové výměny 50 %. Další zvyšování stupně iontové výměny nad 50 % způsobuje již malý nárůst konverze i selektivity.

Použití dealuminovaných zeolitických katalyzátorů při izomeraci THDCPD

Poměr Si/Al udává koncentraci aktivních center v zeolitu a má proto vliv na aktivitu katalyzátoru; při dealuminaci se snižuje počet Broenstedových kyselých center, ale roste jejich síla³⁶. Tabulka IV ukazuje výsledky izomerace THDCPD na adamantan za použití dealuminovaných zeolitů.

U použitých katalyzátorů roste konverze se zvyšujícím se poměrem Si/Al. Kyselá centra však podporují štěpení za

Tabulka III

Izomerace THDCPD na zeolitech upravených iontovou výměnou s lanthanem²⁵; katalyzátor: Pt-Re-Co/LaY, podmínky: 250 °C, reakční doba 2 h, p(HCl) = 1 atm, (H₂) = 15 atm, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Katalyzátor	Stupeň iontové výměny [%]	Konverze [%]	Výtěžek ADM [%]	Selektivita na ADM [%]
Pt-Re-Co/LaY	18	31	5	16
Pt-Re-Co/LaY	50	55	18	33
Pt-Re-Co/LaY	72	56	20	36

Tabulka IV

Izomerace THDCPD na dealuminovaných HY-zeolitech²⁴; podmínky: 250 °C, reakční doba 12 h, H₂/HCl = 10, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Katalyzátor	Poměr Si/Al v zeolitu	V ^a [ml.g ⁻¹]	Konverze [%]	Výtěžek [%]			Selektivita na ADM [%]
				ADM	MOHI	LCH	
HY	2,6	0,055	65,4	13,8	38,7	12,9	21,1
HSY ^b	5,7	0,075	90,2	21,6	30,0	38,6	23,9
HUSY ^b	2,9	0,167	76,2	24,0	21,5	30,7	31,5
HEY ^b	3,8	0,267	85,9	26,7	31,2	28,0	31,1

^a V_m - objem sekundárních mezopórů vytvořených v průběhu modifikace, ^b katalyzátory byly připraveny podle práce³⁶

tvorby lehčích uhlovodíků (více než dvojnásobné množství než při reakci s nemodifikovaným katalyzátorem).

Použité katalyzátory se liší v objemu sekundárních mezopórů, které vznikají v průběhu vlastní modifikace a velikost tohoto objemu závisí na použité metodě dealuminace. Z uvedených výsledků je patrný nárůst selektivity při zvýšení objemu sekundárních mezopórů na 0,167 ml.g⁻¹ u katalyzátoru HUSY, protože vznikající mezopóry usnadňují transport. Zvýšení objemu sekundárních mezopórů na 0,267 ml.g⁻¹ u katalyzátoru HEY už na selektivitu nemělo vliv.

Iontová výměna u dealuminovaných zeolitů způsobuje další zvýšení konverze reakce (tabulka V). Při porovnání zeolitických katalyzátorů s iontově vyměněným niklem a lanthanem je zřejmé, že katalyzátory s lanthanem vykazují zřetelně vyšší konverzi než katalyzátory s niklem. Tuto skutečnost je možné vysvětlit tím, že lanthan zvyšuje kyselost zeolitu (je důležitá pro izomeraci), zatímco nikl má hydrogenační účinky. Z hlediska selektivity je rozdíl v iontově vyměněném kovu zřetelný u zeolitu HY, zatímco u zeolitu HUSY je malý.

Použití bifunkčních zeolitických katalyzátorů při izomeraci THDCPD na adamantan

Nanesení kovové složky^{25,33,34} představuje další zlepšení vlastností zeolitů. Vliv přítomnosti nanesených kovů na iontově vyměněné (vzácné zeminy) zeolity Y ukazuje tabulka VI.

Zeolity s nanesenými kovy na povrchu jednoznačně vykazují vyšší konverzi. Také výtěžek adamantanu je při použití katalyzátoru s naneseným kovem vyšší než bez něho. Z hlediska selektivity však není vliv nanesené kovové složky jednoznačný a jak vyplývá z tabulky VI, záleží na

Tabulka V

Izomerace THDCPD na dealuminovaných zeolitech obsahujících Ni^{2+} a La^{3+} ionty²⁴; podmínky: 250 °C, reakční doba 12 h, $\text{H}_2/\text{HCl} = 10$, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Katalyzátor ^a	Obsah kovu [%]	Konverze [%]	Výtěžek [%]			Selektivita na ADM [%]
			ADM	MOHI	LCH	
HY(3)	0	65,4	13,8	38,7	12,9	21,1
NiHY(1)	2,3	68,0	14,1	41,7	12,2	20,7
NiHY (2)	6,2	78,6	16,1	52,4	10,1	20,5
LaHY(1)	3,1	87,1	23,2	53,3	10,6	26,6
LaHY (2)	8,2	95,5	33,6	51,8	10,1	35,2
HUSY	0	76,2	24,0	21,5	30,7	31,5
NiHUSY(1)	2,5	79,9	25,2	29,4	25,3	31,5
NiHUSY (2)	6,0	87,4	28,0	41,5	17,9	32,0
LaHUSY(1)	3,0	99,7	32,0	54,8	12,9	32,1
LaHUSY (2)	8,0	99,9	37,8	49,9	12,2	37,8

^a V závorce je uvedena doba iontové výměny (h)

Tabulka VI

Izomerace THDCPD na Y-zeolitech s nanesenou kovovou složkou²⁵; podmínky: 250 °C, reakční doba 2 h, $p(\text{HCl}) = 1 \text{ atm}$, $p(\text{H}_2) = 15 \text{ atm}$, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Katalyzátor ^a	Konverze	Výtěžek	Selektivita
	ADM	ADM	na ADM
	L [%]	l/oj	l/oj
REY	43,6	18,0	41,2
Co/REY	54,7	26,0	47,5
Ni/REY	50,0	23,0	46,4
Pt-Re/REY	93,5	23,0	24,6
Pt-Re-Co/REY	91,5	31,0	33,8
Pt-Re-Ni/REY	68,7	30,0	43,1

^a RE - vzácná zemina

konkrétním kovu nebo kombinaci kovů. Případnou závislost aktivity katalyzátoru na typu a množství zavedeného kovu nelze vysledovat, protože v citované práci není uveden obsah použitých kovů. Uvedené kovy dobře katalyzují hydrogenačně-dehydrogenační procesy, a proto budou v reakční směsi také produkty hydrokrakování. Autoři však vedlejší produkty analyticky nesledovali.

Tabulka VII

Vliv přítomnosti chlorovodíku na izomeraci THDCPD na katalyzátoru Pt-Re/REY²⁵; katalyzátor: Pt (0,75%)-Re (0,25%)/REY, podmínky: 250 °C, reakční doba 2 h, celkový tlak = 16 atm, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Mol. zlomek		Konverze [%]	Výtěžek ADM [%]	Selektivita na ADM [%]
HCl	H ₂			
0	1	80,0	8,0	10,0
0,06	0,94	93,0	22,0	24,0
0,39	0,61	85,0	30,0	35,0
0,69	0,31	30,0	14,0	47,0
1	0	5,0	1,7	33,0

Dezaktivace zeolitických katalyzátorů při izomeraci THDCPD

Důležitým faktorem při studiu katalytických reakcí je rychlost dezaktivace a možnost regenerace katalyzátoru. Dezaktivované zeolity Pt-Re-Co/REY (používané 400 h) obsahovaly 7,9 hm. % uhlíku a měly menší specifický povrch než čerstvý katalyzátor²⁵. Protože v chemisorpci CO byly pozorovány pouze malé rozdíly, lze usuzovat, že platinový kov na povrchu nebyl podstatně změněn. Dezak-

Tabulka VIII

Vliv přítomnosti chlorovodíku na izomeraci THDCPD na katalyzátoru HY²⁴; katalyzátor HY, teplota 250 °C, zařízení: diskontinuální míchaný autokláv

Atmosféra	Reakční doba [h]	Konverze [%]	Výtěžek [%]			Selektivita na ADM [%]
			ADM	MOHI	LCH	
H ₂	12	3,8	0,4	1,4	2,0	10,5
H ₂	48	45,6	5,2	16,0	24,4	11,4
H ₂ /HCl = 10/1	12	65,4	13,8	38,7	12,9	21,1
H ₂ /HCl = 10/1	48	67,5	13,8	41,0	12,7	20,4

Tabulka IX

Složení reakční směsi vzniklé při hydroizomeraci dicyklopentadienu na polyfunkčním zeolitovém katalyzátoru (obsahuje Na, Ca, La, Rh, Re) při tlaku 2 MPa v rozpouštědlovém systému isopropanol-hexanol²⁶, zařízení: kontinuální zkrápěný reaktor

Nástřik ($\frac{g_{SUR}}{g_{KAT}} \cdot h^{-1}$)	THDCPD [%]		Výtěžek ADM [%]	Vysokovroucí látky [%]
	endo-	exo-		
<i>teplota 230 °C</i>				
0,45	1,5	87,9	9,7	0,9
0,7	1,5	90,0	7,9	0,6
0,9	2,2	86,5	8,8	2,5
<i>teplota 250 °C</i>				
0,5	2,0	83,2	10,9	3,9
0,7	2,0	85,1	11,7	1,2

tivace je pravděpodobně způsobena ucpáním zeolitických pórů vyššími uhlovodíky, neschopnými difundovat z pórů. Reaktivací v proudu vodíku při 40 atm., za teploty 300 °C po dobu 20 h byly fyzikální vlastnosti katalyzátoru, specifický povrch i aktivita plně obnoveny.

Vliv přítomnosti chlorovodíku

Při izomeracích THDCPD byl prokázán pozitivní vliv chlorovodíku na aktivitu a selektivitu katalyzátoru, protože zvyšuje celkovou kyselost systému. Tabulka VII uvádí vliv množství HCl na aktivitu zeolitického katalyzátoru Pt-Re/

REY a tabulka VIII uvádí vliv molárního zlomku HCl na aktivitu zeolitu HY.

Z uvedených výsledků vyplývá, že přítomnost chlorovodíku zvyšuje konverzi i selektivitu reakce a obsah chlorovodíku je třeba optimalizovat pro daný katalytický systém.

4.3. Jedno stupňová syntéza adamantanu hydroizomerací dicyklopentadienu

Použití bifunkčního zeolitického katalyzátoru pro hydroizomeraci DCPD na adamantan vychází z představy, že kovová hydrogenačně-dehydrogenační složka umožní hydrogenační procesy, zatímco kyselá centra zeolitu budou katalyzovat procesy izomerizační. Za tímto účelem byl zhotoven vícesložkový katalyzátor²⁶ na zeolitové matici (obsahuje sodík, vápník, lanthan, rhodium, rhenium). Popis přípravy katalyzátoru a jeho složení však nebylo v práci uvedeno.

Částice katalyzátoru byly vloženy do nerezového ocelového trubkového reaktoru a přes tuto vrstvu byl při teplotě 230–280°C kontinuálně přiváděn roztok DCPD (převážně endo-forma) objemovou rychlostí 0,2–0,9 h⁻¹ a tlak vodíku byl udržován na hodnotě 2 MPa.

Z uvedených výsledků (tabulka IX) je zřejmé, že reakce proběhla s totální konverzí a že se uskutečnila hydrostereoizomerace endo-DCPD na exo-THDCPD. Z hlediska výtěžku adamantanu je výhodnější vyšší reakční teplota. Byl proveden také experiment za stejných podmínek a se stejnými kovy nanesenými na alumině²⁶, který poskytl převážně endo-THDCPD. Je zřejmé, že právě zeolitová matrice ovlivňuje stereospecifitu reakce. Hydrogenace DCPD probíhá na povrchu zeolitu a následná přeměna endo-THDCPD na exo-THDCPD a adamantan uvnitř zeolitové kanálové struktury.

Tabulka X

Složení reakční směsi při izomeraci *exo*-THDCPD na polyfunkčním zeolitovém katalyzátoru²⁶; (obsahuje Na, Ca, La, Rh, Re), tlak 2 MPa, roztok *exo*-THDCPD v hexanu v poměru **1:10**

Teplota [°C]	Nástřik (g _{SUR} ·g _{KAT} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Lehkouřící sloučeniny [%]	THDCPD [%]		ADM [%]	<i>Trans</i> -dekalin [%]
			endo-	exo-		
250	0,2	18,0	1,0	57,5	20,9	2,6
280	0,2	37,8	0,8	40,8	18,7	2,3
280	0,33	38,9	0,6	38,9	17,9	3,6

Tabulka XI

Složení reakční směsi při izomeraci *exo*-THDCPD na regenerovaném polyfunkčním katalyzátoru²⁵ (obsahuje Na, Ca, La, Rh, Re), tlak 2 MPa

Teplota [°C]	Nástřik (g _{SUR} ·g _{KAT} ⁻¹ ·h ⁻¹)	THDCPD [%]		ADM [%]	Vysokouřící látky [%]
		endo-	exo-		
230	0,3	1,7	89,7	7,7	0,9
230	0,6	2,4	86,9	9,5	1,2
250	0,6	1,8	89,5	7,5	1,2

S použitím vícesložkového katalyzátoru byla také studována izomerace *exo*-THDCPD ve stejném reaktoru při teplotě 250 a 280 °C (tabulka X). Při vyšší teplotě se ve větší míře uplatňuje štěpení a narůstá podíl lehkouřících látek.

Jako vedlejší produkt je v tabulce X uveden *trans*-dekalin. Nabízí se však otázka, jestli není pravděpodobnější přítomnost 4-methyloktahydroindenu, který může vzniknout rozštěpením vazby mezi uhlíky 7-10 u tetrahydrodicyklopentadienu (schéma 4) a jako vedlejší produkt je uváděn i ve výše citované práci²⁴.

Po třech měsících používání (cca 500 h) byl katalyzátor podroben regeneraci vysokoteplotním působením oxidačního, inertního a redukčního prostředí. Při používání regenerovaného katalyzátoru bylo dosaženo nižší konverze, ale výtěžek adamantanu byl téměř stejný jako na neregenerovaném katalyzátoru²⁶.

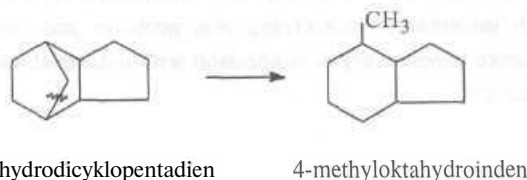


Schéma 4

5. Závěr

Adamantan je významným produktem chemického průmyslu, a proto je stále aktuální otázka efektivní a ekologicky přijatelné výroby. Využití zeolitických katalyzátorů v oblasti izomeraci dává naději, že by se modifikované zeolitické katalyzátory mohly uplatnit i při syntéze adamantanu.

Problematicke syntézy adamantanu s využitím zeolitických katalyzátorů je dosud věnováno málo prací a všechny popsané studie byly realizovány pouze v laboratorním měřítku. V jednotlivých pracích byly používány zeolity modifikované především prvky vzácných zemin. Nejaktivnější byly HY zeolity modifikované lanthanem, přičemž hlavním problémem je selektivní průběh izomerace tetrahydrodicyklopentadienu na žádaný adamantan. Z hlediska způsobu provedení syntézy adamantanu by byl výhodný hydroizomerizační postup, kde hydrogenace dicyklopentadienu na tetrahydrodicyklopentadien a jeho následná izomerace na adamantan probíhá v jednom reakčním stupni. Při tomto postupu odpadají separační procesy mezi jednotlivými stupni a byl by jistě výhodnější i z energetického hlediska.

LITERATURA

1. Corna O., Garcia H.: *Catal. Today* 38, 257 (1997).
2. Venuto P. B.: *Microporous Mater.* 2, 297 (1994).
3. Jacobs P. A., Tielen M., Sosa R. C.: *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, str. 175. Elsevier, Amsterdam 1984.
4. Landa S., Macháček V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 1 (1933).
5. Hoffman C., Neumayer E., Haff R., Golsdby R.: *J. Bacteriol.* 90, 623(1965).
6. Oker-Blom N., Anderson L.: *Ann. Med. Exp. Biol. Fenniac (Helsinki)* 45, 186 (1967).
7. Dawkins A., Callager T., Togo Y.: *J. Am. Med. Assoc.* 203, 1095(1968).
8. Gerzon K., Krumkalns E. V., Brindle R. L., Marshall F. J., Root M. A.: *J. Med. Chem.* 6, 760 (1963).
9. Rapala R., Kraay R., Gerzon K.: *J. Med. Chem.* 8, 580 (1965).
10. BE (Rhône-Poulenc) 615 267, 1962; *Chem. Abstr.* 55, 11241 (1962).
11. Klimochkin Yu. N., Leonova M. V., Korshev I. R., Moiseyev I. K., Vladyko G. V., Korobchenko L., Boreko Ye. I., Nikolayeva S. N.: *Khim.-Farm. Zh.* 26, 58(1992).
12. Perez-Perez M. J., Balzarini J., Hosova M., De Clercq E., Camarasa M. J.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2, 647 (1992).
13. *Sun Oil Technical Bulletin: 1,3-Dimethyladamantane*, 1969.
14. US (Sun Oil Co.) 3 398 165, 1968.
15. Böttger O.: *Chem. Ber.* 70, 314 (1937).
16. Prelog V., Seiwerth R.: *Chem. Ber.* 74, 1644 (1941).
17. Stetter H., Bander O., Neumann W.: *Chem. Ber.* 89, 1922(1956).
18. Schleyer P. v. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3292 (1957).
19. Schleyer P. v. R., Donaldson M. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4645 (1960).
20. Slobodin J. M., Zabuslaeva L. A., Ashkinazi L. A.: *Zh. Prikl. Khim.* 58, 1210 (1985).
21. Johnston D. E., McKervery M. A., Rooney J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2798(1971).
22. US 2 937 211, 1960.
23. Lau G. C., Maier W. F.: *Langmuir* 3, 164(1987).
24. Gao Z., Yang X.: *Chin. J. Chem.* 12, 52(1994); *Chem. Abstr.* 121, 8744(1994).
25. Honna K., Sugimoto M., Shimizu N., Kurisaki K.: *Chem. Lett.* 3, 315(1986).
26. Ualichanova A., Temirbulatova A. E.: *Khim. Prom.* 10, 10 (1991).
27. Schleyer P. v. R., Donaldson M. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4645 (1960).
28. Whitlock H. W. Jr., Siefken M. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4929(1968).
29. Engler E. M., Farcasiu M., Sevin A., Cense J. M., Schleyer P. v. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5769(1973).
30. Osawa E., Aigami K., Takaishi N., Inamoto Y., Fujikara Y., Majerski Z., Schleyer P. v. R., Engler E. M., Farcasiu M.: *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5361 (1977).
31. Schleyer P. v. R., Grubmüller P., Maier W. F., Vostrowsky O.: *Tetrahedron Lett.* 27, 921 (1980).
32. Kirchen R. P., Sorensen T. S., Whitworth S. M.: *Can. J. Chem.* 77, 2016(1993).
33. JP 60 246 333, 1985; *Chem. Abstr.* 705, 6222 (1985).
34. Honna K., Iida H.: *Nippon Kagaku Kaishi* 70, 1292 (1986); *Chem. Abstr.* 706, 216599 (1986).
35. Čejka J.: *Chem. Listy* 92, 13 (1998).
36. Szostak R.: *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold, New York 1992.
37. Van Bekkam H., Flanigen E. M., Sansen J. C. (Eds.): *Introduction to Zeolite Science and Practise*. Elsevier, Amsterdam 1991.
38. Gao Z., Tang Y.: *Zeolites* 5, 232 (1988).

M. Navrátilová and K. Sporka (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Synthesis of Adamantane on Zeolitic Catalysts**

Adamantane is an important product of the chemical industry. Its present production making use aluminium halogenides is problematic as regards the environments and for this reason there is a constant struggle to be seen for improving the methods. This review comprises the results published as yet concerning the synthesis of adamantane with the use of zeolitic catalysts. Nevertheless, there is not much information concerning this problem and further research is necessary in connection with industrial implementation.