

# MEERWEINOVA-PONNDORFOVA-VERLEYOVA REDUKCE A OPPENAUEROVA OXIDACE KATALYZOVANÉ HETEROGENNÍMI KATALYZÁTORY

MICHAELA BARTOŠOVÁ<sup>a</sup>, LIBOR ČERVENÝ<sup>a</sup>  
a BLANKA WICHTERLOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 6, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup>Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolníšková 3, 182 23 Praha 8

Došlo dne 7.IX.2000

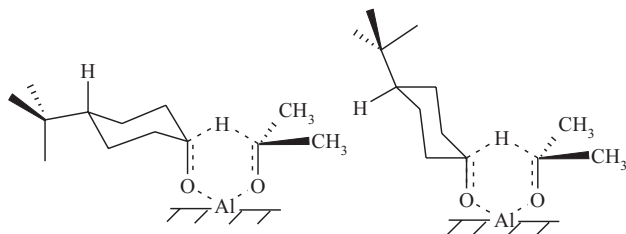
Klíčová slova: Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce, Oppenauerova oxidace

## Obsah

1. Úvod
2. Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce a Oppenauerova oxidace
  - 2.1. Vedlejší produkty MPVO reakcí
  - 2.2. Heterogenně katalyzované MPVO reakce
    - 2.2.1. MPVO reakce katalyzované amorfními kovovými oxidy
    - 2.2.2. MPVO reakce katalyzované zeolitickými katalyzátory
    - 2.2.3. Katalytické vlastnosti zeolitu Beta
  - 2.3. Tvarová selektivita MPVO reakcí
3. Závěr

## 1. Úvod

Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce ketonů a aldehydů alkoholy a Oppenauerova oxidace alkoholů ketony (MPVO) jsou reakce katalyzované oxidy kovů, vykazujícími povrchovou bazicitu nebo Lewisovu kyselost. V současné době je pozornost věnována katalyzátorům na bázi zeolitů struktury X s alkalickými kationty a vysokosilikátovým zeolitům struktury Beta na bázi alumosilikátů a titanosilikátů. Vzhledem k tomu, že MPVO reakce v případě katalýzy zeolitickými katalyzátory probíhají uvnitř jejich kanálové struk-



Obr. 1. Tranzitní stav *cis*-4-*tert*-butylcyclohexan-1-olu (vlevo) a *trans*-4-*tert*-butylcyclohexan-1-olu (vpravo) v přímých kanálech zeolitu Beta

tury, je jejich *cis/trans* selektivita ovlivněna vnitřní kanálovou strukturou zeolitu, umožňující tvorbu pouze určité struktury přechodového reakčního komplexu. Zeolitické katalyzátory Beta vykazují např. vysokou *cis*-stereoselektivitu při tvorbě substituovaných alkylcyclohexanolů, závisící na velikosti kanálů Beta zeolitu. Využití MPVO reakcí lze nalézt v oblasti chemických specialit, zejména v průmyslu látek vonných a chuťových a ve farmaceutickém průmyslu. Ceněny jsou především vonné vlastnosti některých *cis*-izomerů, které vznikají ve větší či menší míře vedle *trans*-izomerů.

## 2. Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce a Oppenauerova oxidace

Meerweinovy-Ponndorfovy-Verleyovy redukce a Oppenauerovy oxidace, které jsou vratnými reakcemi k MPV redukcím, probíhají v homogenní fázi za mírných teplotních podmínek při použití Lewisových kyselin jako katalyzátorů<sup>1-4</sup> (obr. 1). Při reakcích nedochází zpravidla k nežádoucím oxidacím či redukcím jiných funkčních skupin, C=C vazby nebo C–X vazeb, kde X = halogen nebo nitro skupina. MPV reakce probíhá podle schématu 1.

Donory vodíku jsou snadno oxidovatelné sekundární alkoholy (např. propan-2-ol, butan-2-ol, pentan-2-ol nebo hexan-2-ol) a oxidanty jsou jednoduché ketony (např. aceton nebo cyklohexanon). Meerweinovy-Ponndorfovy-Verleyovy redukce a Oppenauerovy oxidace jsou obvykle katalyzovány homogenními katalyzátory, kovovými alkokidy (Al(OiPr)<sub>3</sub>), a poslední dobou i heterogenními katalyzátory na bázi oxidů. Aktivními centry jsou bazická centra nebo centra kyselá s Lewisovským charakterem a schopností ligandové výměny.

Meerweinovy-Ponndorfovy-Verleyovy redukce a Oppenauerovy oxidace probíhají přes cyklický šestičlenný tranzitní stav, ve kterém je substrát a reduktant či oxidant koordinován současně k Lewisovskému kovovému centru podle schématu 2.

Tímto centrem je nejčastěji Al<sup>3+</sup> kation. Reagující alkohol je koordinován jako alkokid. Aktivaci karbonylu koordinací k Al<sup>3+</sup> je zahájen transport vodíku z alkoholátu na karbonyl<sup>5</sup>. Ion kovu slouží také jako vhodný templát, vázající dva reak-

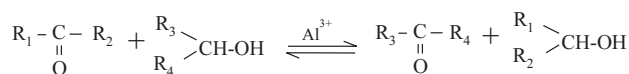


Schéma 1. Průběh Meerweinovy-Ponndorfovy-Verleyovy redukce a Oppenauerovy oxidace

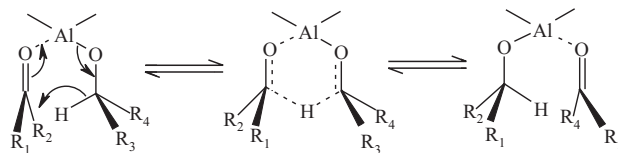


Schéma 2. Koordinace substrátu a reduktantu či oxidantu k Lewisovskému centru

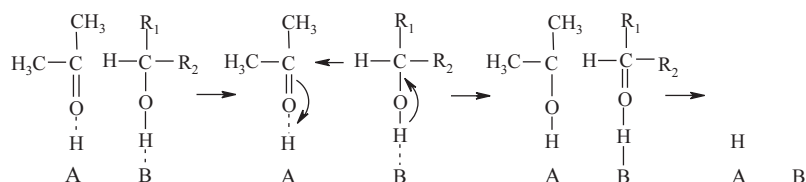


Schéma 3. Koordinace substrátu a reduktantu či oxidantu k bazickému centru

tanty v odpovídající orientaci<sup>4</sup>. Vzniklý alkoxydový produkt může opustit komplex prostřednictvím alkoholýzy, během které je proton odštěpen z objemné molekuly alkoholu.

Jestliže jsou aktivními centry bazická centra, reakce probíhá také přes cyklický tranzitní stav<sup>28</sup> podle schématu 3. Dochází k transportu hydridového iontu z uhlíku alkoholátu na molekulu ketonu za vzniku příslušného alkoholátu. S rostoucí elektrophilitou karbonylového uhlíku vzrůstá síla adsorpce na bazických centrech.

### 2.1. Vedlejší produkty MPVO reakcí

Nejdůležitější vedlejší reakcí je aldolová kondenzace. Uplatňuje se především v případech, kdy jsou substrátem aldehydy nebo se případně aldehydy tvoří během Oppenauerovy oxidace primárních alkoholů. Po kondenzaci většinou následuje dehydratace a vzniklá voda deaktivuje alkoxydový katalyzátor. Pro alkoxydy lanthanu bylo dokázáno, že se výtěžky MPV redukce mohou podstatně zvýšit přítomností NaA zeolitu, který adsorbuje vznikající vodu<sup>6</sup>.

Aldehydy, které nemají  $\alpha$ -vodíkový atom (jako benzaldehyd) mohou reagovat Tiščenkovou reakcí<sup>4,7</sup> poskytující estery. Některé MPV redukce ketonů jsou provázeny dehydratací vzniklých alkoholů, především pokud je vzniklá dvojná vazba stabilizována konjugací<sup>8</sup>.

### 2.2. Heterogenně katalyzované MPVO reakce

Hlavní výhodou heterogenně katalyzovaných MPVO reakcí je snadné oddělení katalyzátoru od kapalné reakční směsi a v některých případech jejich vysoká *cis*-stereoselektivita. Heterogenní katalyzátory zahrnují amorfní kovové oxidy a krystalické aluminosilikáty. Jejich aktivita se vztahuje k povrchové zásaditosti nebo Lewisově kyselosti těchto materiálů.

#### 2.2.1. MPVO reakce katalyzované amorfními kovovými oxidy

Horner a Kaps<sup>9</sup> použili modifikovaný  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  s povrchově vázanými atomy chloru zvyšujícími Lewisovu kyselost, v kombinaci s malým množstvím  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ , jako katalyzátoru v MPV redukci benzaldehydu, cyklohexanonu a acetofenu propan-2-olem. Zjistili, že v nepřítomnosti  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  reakce neprobíhala. Reakční rychlost se zvyšovala až přidáním silné zásady (např. diisopropylaminu), která pravděpodobně umožnila deprotonaci povrchu aluminu za tvorby isopropoxydových komplexů vázaných na jejím povrchu.

Posner se spolupracovníky<sup>10</sup> studovali  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  v MPV redukci nenasycených karbonylových sloučenin propan-2-olem. Zjistili, že  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  se tvoří *in situ* během deprotonace propan-2-olu na alumině dehydratované za vysokých teplot

(nad 300 °C). Wismeijer, Kieboom a van Bekkum<sup>11</sup> studovali redukcí 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu s přenosem vodíku pomocí propan-2-olu v kapalné fázi při 83 °C, katalyzovanou  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Také v tomto případě se aktivita katalyzátoru zvyšovala se vzrůstající teplotou aktivace. Gargano se spolupracovníky<sup>12</sup> zkoumali předběžnou úpravu hlinitého katalyzátoru vodíkem při 270 °C. Vzniklá centra umožňovala vést reakci při nižší teplotě a vyšší selektivitě pro tvorbu alkoholu. Stejně tak byly vyšetřovány další oxidy kovů a bylo zjištěno, že  $\text{La}_2\text{O}_3$  byl nejlepší z hlediska konverze a selektivity tvorby alkoholů.

Kuno a jeho spolupracovníci<sup>13</sup> použili  $\text{ZrO}_2$  jako pevný katalyzátor při Oppenauerově oxidaci primárních a sekundárních alkoholů. Vsádková oxidace byly prováděna při 80 °C v benzenu nebo toluenu s 60-ti ekvivalenty acetonu jako oxidantu. U kontinuálního uspořádání byla reakce prováděna v trubkovém reaktoru s pevným ložem katalyzátoru. Primární alkoholy byly oxidovány *p*-benzochinonem nebo benzofenonem v xylenu jako rozpouštědle při 140 °C. Kaspar se spolupracovníky<sup>14-15</sup> provedli redukcí  $\alpha,\beta$ -nenasycených ketonů na allylické alkoholy s propan-2-olem v plynné fázi na  $\text{MgO}$  při 250 °C.  $\text{MgO}$  byl vytvořen při zahřívání  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  při 350 °C v proudu vzduchu. Úspěšná regenerace katalyzátoru byla uskutečněna stejnou cestou.

Kijeński, Gliński a Reinhercs<sup>16</sup> studovali (de)hydrogenační reakci různých reaktantů (redukcí karbonylových skupin a dehydrogenaci dlouhých rozvětvených alifatických alkoholů), mající odlišné funkční skupiny. Reakce byly prováděny v plynné fázi v rozsahu reakčních teplot 350–450 °C na  $\text{MgO}$ , aktivovaném při 550 °C nebo 750 °C. Všechny studované (de)hydrogenační reakce byly důležité pro přípravu vonných látek.

Ravasio se spolupracovníky<sup>17</sup> studovali přenos vodíku z různých sekundárních alkoholů na steroidní konjugované enony a nasycené ketony, katalyzovaný  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  při 90 °C. Stereoselektivita reakce záležela na použitém sekundárním alkoholu (donor vodíku). Ve všech případech byl získán přebytek ekvatoriálního alkoholu. Struktura aktivního centra však nebyla popsána.

Ivanov se spolupracovníky<sup>18</sup> studovali MPV redukci acetonu ethanolem, katalyzovanou oxidy kovů s odlišnými acidobazickými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že reakce probíhá jak na kyselých katalyzátorech s Lewisovými centry ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ ), tak i na zásaditých ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) katalyzátorech. Byly navrženy dvě varianty mechanismů, kde mechanismus probíhající přes šestičlenný tranzitní stav je analogický homogennímu průběhu reakce<sup>18</sup>.

#### 2.2.2. MPVO reakce katalyzované zeolitickými katalyzátory

U MPVO reakcí katalyzovaných krystalickými aluminosilikáty nebo dalšími metalosilikáty s vnitřní kanálovou struktu-

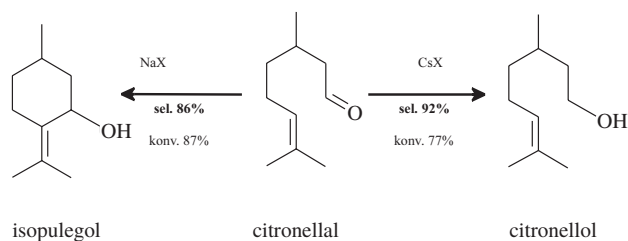


Schéma 4. Uplatnění tvarové selektivity při přeměně citronellalu za podmínek MPV reakce

rou se uplatňuje tvarová selektivita kanálové struktury zeolitu, zajišťovaná geometrickou strukturou vytvořeného přechodového reakčního komplexu. U zeolitu Beta (Si:Al = 12) jsou aktivními centry hlinité atomy, které jsou pouze částečně vázané do sítě zeolitu, avšak jejich struktura není dosud známa. Totéž platí i pro titan v titanosilikátu Ti-Beta struktury.

Shabtai a spol.<sup>2</sup> studovali MPV redukci různých nenasyčených a nasycených aldehydů a ketonů v plynné fázi propan-2-olem jako redukčním činidlem, katalyzovanou<sup>19</sup> kationtovými formami zeolitů struktury X. V případě X-zeolitů s vysokým obsahem hliníku<sup>1</sup> a kationtů kovů alkalických nebo alkalických zemin se katalytická aktivita vztahuje k jejich zásaditým vlastnostem. Při redukci lineárních aldehydů katalyzované NaX zeolity byl pozorován postupný pokles reakční rychlosti s rostoucí délkou postranního řetězce. To bylo vysvětlováno<sup>19</sup> zvyšujícím se difuzním omezením v mikropórech zeolitu. Tvarová selektivita se uplatnila při přeměně citronellalu za podmínek MPV reakce. V NaX existuje dostatek prostoru, aby mohlo dojít k intramolekulárnímu kruhovému uzavření na isopulegol, kdežto u redukce s větším Cs<sup>+</sup> kationtem byla pozorována přeměna na lineární citronellole podle schématu 4.

Reakce cyklopentanolu v přítomnosti cyklohexanonu při 350 °C na amorfních oxidech kovů a zeolitech byly studovány Berkanimem a spol.<sup>20</sup> a jejich průběh je znázorněn schématem 5.

### 2.2.3. Katalytické vlastnosti zeolitu Beta

Creyghton a spol.<sup>21,22</sup> studovali stereoselektivní redukci 4-*tert*-butylcyklohexan-1-olu v kapalně fázi na zeolitu H-Beta. Bylo zjištěno, že aktivita katalyzátoru H-Beta vzrůstá s teplotou jeho aktivace za hydrotermálních podmínek, a že katalyzátor vykazoval vysokou *cis*-stereoselektivitu. Navíc tento katalyzátor se ukázal jako zcela regenerovatelný bez ztráty aktivity a selektivity. Van der Waal, Tan a van Bekum<sup>23</sup> studovali aktivitu Ti-Beta zeolitu ve stejné MPV reakci. Byla opět nalezena velmi vysoká selektivita okolo 98 % na *cis*-izomer, která byla taktéž vysvětlena omezeným tranzitním stavem přechodového komplexu koordinovaného k Lewisovskému kyselému titanovému centru. MPV redukce 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu byly také prováděny v kapalně fázi různými sekundárními alkoholy (propan-2-ol, butan-2-ol, pentan-2-ol a hexan-2-ol). Rostoucí délka řetězce alkoholu neměla žádný vliv na aktivitu a selektivitu reakce. Výsledky získané s různými pevnými katalyzátory jsou uvedeny v tabulce I.

Katalyzátor byl po reakci izolován z reakční směsi filtrací a reaktivován při 550 °C. Bylo zjištěno, že aktivita katalyzá-

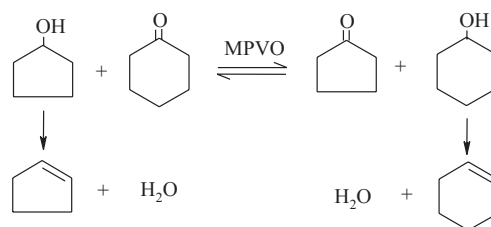


Schéma 5. Reakce cyklopentanolu v přítomnosti cyklohexanonu při 350 °C na amorfních oxidech kovů a zeolitech

Tabulka I

MPV redukce 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu propan-2-olem na 4-*tert*-butylcyklohexan-1-ol katalyzovaná různými pevnými katalyzátory

Katalyzátor <sup>a</sup>	Si:Al	Konverze [%]	Selektivita <sup>b</sup> [%]	<i>cis:trans</i>
Na-Beta	12,5	32	>95	96:4
NH <sub>4</sub> -Beta	12,5	30	>95	95:5
Si-Beta	>5000	0	–	–
Na-Y	2,5	0	–	–
NH <sub>4</sub> -Y	2,5	0	–	–
USY	2,5 (objemově)	24,4	ca 85	9:91
NH <sub>4</sub> -MOR <sup>c</sup>	6,5	0	–	–
deal-MOR <sup>c</sup>	32	0	–	–
H-MCM-41 <sup>c</sup>	15	10	ca 80	10:90
Na-MCM-41 <sup>c</sup>	15	10	>95	10:90
H-MCM-22	15	33	ca 25	24:76
HA-HPV	2	19	>95	9:91
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	45	>95	9:91

<sup>a</sup> Teplota aktivace 500 °C, <sup>b</sup> selektivita na alkohol, <sup>c</sup> teplota aktivace 430 °C

toru se po reaktivaci mírně zvýšila při zachování selektivity<sup>3</sup>, což indikovalo tvorbu dalších aktivních center během kalcinace katalyzátoru.

Z tabulky I je patrné, že mordenit (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nebo dealuminované formy) nebo Y (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nebo Na<sup>+</sup>-forma) nejsou aktivní pro tuto reakci. Pro mordenit je toto vysvětlováno limitní velikostí pórů tohoto typu zeolitu (7,0×6,5 Å) v kombinaci s jednorozměrnými kanály. Adsorpční experimenty ukázaly, že molekula 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu (6,4×5,8×9,6 Å) nebyla schopna dosáhnout potřebné koncentrace v mikropórech zeolitu při použitých teplotách<sup>24</sup>. Avšak butan-2-ol, který mohl vstoupit do pórů mordenitu, nebyl propan-2-olem také redukován. Z toho vyplynulo, že mordenit nemá schopnost vytvořit aktivní strukturu Al center katalyzující MPV redukci, případně, že v monodimenzionálních kanálech mordenitu není možné lokalizovat tranzitní reakční komplex. Také Na-Y, NH<sub>4</sub>-Y nejsou aktivní v MPV redukci, přestože mají vstupní otvory dostatečně veliké (7,4 Å) jak pro vstupující 4-*tert*-butylcyklohexan-1-on, tak pro vystupující 4-*tert*-butylcyklohexan-1-ol. To je vysvětleno nepřítomností specifických Lewisových kyselých míst<sup>21,25</sup>, které jsou tvořeny pouze určitými strukturami hliníkových center.

Tabulka II  
MPV redukce cyklických ketonů katalyzovaná zeolitem Ti-Beta

Substrát	TOF <sup>a</sup>	Konverze <sup>b</sup> [%]	Selektivita <sup>b</sup> [%]
Cyklopentanon	0,46	11,0	
Cyklohexanon	0,80	26,9	
2-Methylcyklohexan-1-on	0,28	8,8	60:40
3-Methylcyklohexan-1-on	0,74	25,8	30:70
4-Methylcyklohexan-1-on	1,04	33,7	99:1
2- <i>terc</i> -Butylcyklohexan-1-on	0,00	0,0	
4- <i>terc</i> -Butylcyklohexan-1-on	2,26	64,9	98:2

<sup>a</sup> Turn-over-frequency, tj. počet reakčních obrátů na jednom aktivním centru za časovou jednotku, <sup>b</sup> konverze a selektivita po 6 hodinách reakce

Tabulka III  
MPV redukce 4-*terc*-butylcyklohexan-1-onu, katalyzovaná katalyzátory obsahující Ti při refluxu propan-2-olu

Katalyzátor	TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ]	Konverze <sup>b</sup> [%]	Selektivita <i>cis:trans</i> <sup>b</sup>
Ti-Beta (69) <sup>c</sup>	2,26	64,9	98:2
Ti(OiPr) <sub>4</sub> <sup>d</sup>		0,0	
Ti-MCM-41 (66) <sup>c</sup>		0,0	
Al-Beta (11,2) <sup>c,d</sup>	>12	100,0	95:5
Si-Beta		0,0	

<sup>a</sup> Turn-over-frequency, tj. počet reakčních obrátů na jednom aktivním centru za časovou jednotku, <sup>b</sup> konverze a selektivita po 6 hodinách reakce, <sup>c</sup> hodnota v závorce určuje buď poměr Si:Ti nebo Si:Al, <sup>d</sup> použito 0,25 mmol katalyzátoru

Tabulka IV  
Vliv kationtů zeolitu Beta na stereoselektivitu MPV redukce 4-*terc*-butylcyklohexan-1-onu propan-2-olem na *cis*-4-*terc*-butylcyklohexan-1-ol

Kation v zeolitu Beta	Poloměr kationtu <sup>a</sup> [Å]	<i>cis:trans</i> <sup>b</sup>
Li <sup>+</sup>	0,90	95:5
Na <sup>+</sup>	1,16	96:4
K <sup>+</sup>	1,52	98:2
Rb <sup>+</sup>	1,66	99:1
Cs <sup>+</sup>	1,81	99:1

<sup>a</sup> Koordinační číslo<sup>27</sup> je 6, <sup>b</sup> selektivita na 4-*terc*-butylcyklohexan-1-ol >95 % ve všech případech; konverze >95 %

Pro aktivitu katalyzátoru v MPV reakci jsou potřebná koordinačně nenasycená hlinitá centra, která mohou reagovat s alkoholem za tvorby aktivního alkoxidu a zároveň umožňují koordinaci molekuly ketonu. Předpokládá se, že koordinačně

nenasycená hlinitá centra vytváří mimomřížkový hliník, který je částečně hydrolyzován ze skeletu zeolitu a způsobuje jednak defekty uvnitř zeolitu, jednak specifická Al centra. To vysvětluje, proč zeolit USY, který byl vytvořen hydrotermálním postupem, při kterém je Al uvolňován ze skeletu je aktivním katalyzátorem. Toto platí i pro méně krystalické materiály jako MCM-41, pokud obsahují Al ve skeletu syntetizovaných mesoporezních materiálů.

Výhodou zeolitu Al-Beta je vysoká selektivita pro termodynamicky méně stabilní *cis*-alkohol, který je obvykle žádanějším izomerem. Oba katalyzátory<sup>1,21</sup> (Al-Beta, Ti-Beta) projevily vysokou stereoselektivitu na *cis*-4-*terc*-butylcyklohexan-1-ol. Tato stereoselektivita může být vysvětlena předpokladem dvou různých tranzitních stavů v pórech zeolitu Beta. Bylo zjištěno, že aktivita zeolitu Al-Beta vzrůstá s teplotou aktivace. V podstatě úplná konverze ketonu na 4-*terc*-cyklobutylhexan-1-ol a vysoká selektivita (*cis:trans* = 95:5) byla získána s Beta zeolitem aktivovaným při 600 °C. Vzrůst katalytické aktivity s rostoucí teplotou aktivace ukazuje, že aktivní katalytická místa nejsou pouze koordinačně nenasycená hlinitá centra, ale speciální Lewisova kyselá centra, vytvořená vysokou kalcinační teplotou. Z IČ měření bylo patrné, že pro Al-Beta jsou tato centra tvořena z částečně hydrolyzovaných Al atomů a mohou se tvořit již během odstranění templátu ze syntetizované formy zeolitu. Koncentrace a struktura těchto center záleží na podmínkách aktivace, tj. teplotě a hydrotermálních podmínkách.

Následující složení produktů z kinetického hlediska bylo získáno v MPV redukci 2-, 3- a 4-methylcyklohexan-1-onu (tabulka II) na Ti-Beta katalyzátoru. Při redukci methylcyklohexanonů bylo pozorováno, že 4-izomer reagoval relativně rychle a poskytoval produkt řízený termodynamicky. 2- a 3-Methylcyklohexan-1-ony reagovaly velmi pomalu a poskytovaly produkty řízené kineticky (*cis:trans* = 60:40, 30:70). To je pravděpodobně způsobeno blízkostí methylové skupiny a katalytického místa<sup>1</sup>. Dochází k deformaci *cis*-tranzitního stavu a k nízké selektivitě a aktivitě. Objemnější 2-*terc*-butylcyklohexan-1-on nemohl být za těchto podmínek vůbec redukován vzhledem ke sterickému bránění aktivních poloh<sup>3</sup>.

Vzhledem k tomu, že MPV reakce jsou katalyzovány Lewisovými kyselinami, byly studovány jako katalyzátory redukce 4-*terc*-butylcyklohexan-1-onu také další zeolity obsahující titan<sup>26</sup> (tabulka III).

Jak je vidět z tabulky III, Ti-Beta je schopen katalyzovat MPV redukci, ale s menší aktivitou (nižší hodnota TOF) než Al-Beta. Je zajímavé, že další materiály obsahující Ti byly v MPV redukci zcela neaktivní. Vysoká selektivita Ti-Beta na termodynamicky méně stálý *cis*-alkohol vypovídá o skutečnosti, že reakce probíhala uvnitř kanálové struktury zeolitu Beta. To také indikuje, že titanové centrum v Ti-Beta má značně kyselá Lewisovská vlastnosti.

### 2.3. Tvarová selektivita MVPO reakcí

Tranzitní stavy, které vedou k *cis*- a *trans*-alkoholům se značně liší také podle jejich umístění v pórech zeolitu Beta (obr. 1).

V tranzitním stavu, vedoucímu k *cis*-izomeru, má alkoxidový intermediát lineární tvar, který se dobře uspořádá v kanálu zeolitu, zatímco tranzitní stav *trans*-izomeru je prostorově velmi náročný. Tato tvarová selektivita tranzitního stavu

vede při redukci 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu převážně ke vzniku *cis*-4-*tert*-butylcyklohexan-1-olu.

Stereoselektivita zeolitu Beta<sup>3</sup> v MPV redukci 4-*tert*-butylcyklohexan-1-onu na odpovídající *cis*-alkohol odpovídala také velikosti kationtu iontově vyměněného v zeolitu (tabulka IV), což svědčí o tom, že reakce probíhala v mikropórech zeolitické struktury.

Alkalické kovy a kovy alkalických zemin zvyšují *cis:trans* stereoselektivitu v důsledku snížení volného objemu vnitřní kanálové struktury<sup>19</sup>.

### 3. Závěr

Heterogenní katalyzátory MPVO reakcí zahrnují kovové amorfní oxidy a zeolity. Jejich aktivita se vztahuje k jejich povrchové zásaditosti nebo Lewisově kyselosti. V práci jsou diskutovány především katalytické vlastnosti alumosilikátů a titanosilikátů zeolitické struktury Beta, jejichž aktivita v MPVO reakcích byla teprve nedávno publikována. Bylo zjištěno, že Al-Beta a Ti-Beta jsou regenerovatelné vysoce *cis*-stereoselektivní katalyzátory MPV redukce a doplňkové Oppenauerovy oxidace. Stereoselektivní vlastnosti jsou způsobeny selektivitou tranzitního stavu v mikropórech zeolitu. Aktivní místa Al-Beta jsou tvořena hliníkovými nebo titanovými kationty, které nejsou zcela vázány ve skeletu zeolitické struktury, avšak jsou lokalizovány v mikropórech zeolitu. Titanová centra s Lewisovými vlastnostmi v zeolitu Ti-Beta vykazují analogii s hliníkovými centry v zeolitu Al-Beta. Vzhledem k nižší kyselosti Ti-Beta je vhodnějším katalyzátorem než Al-Beta pro Oppenauerovu oxidaci, protože je snížena pravděpodobnost aldolové kondenzace ketonu a rozpouštědla.

#### LITERATURA

- van der Waal J. C., Creighton E. J., Kunkeler P. J., Tan K., van Bekkum H.: *Top. Catal.* 4, 261 (1997).
- Creighton E. J., Huskens J., van der Waal J. C., van Bekkum H.: *Heterog. Catal. Fine Chem. IV*, 531 (1997).
- Creighton E. J., Ganeshie S. D., Downing R. S., van Bekkum H.: *J. Mol. Catal. A., Chem.* 115, 457 (1997).
- de Graauw C. F., Peters J. A., van Bekkum H., Huskens J.: *Synthesis* 10, 1007 (1994).
- Ashby E. C.: *Acc. Chem. Res.* 21, 414 (1988).
- Lebrun A., Namy J. L., Kagan H. B.: *Tetrahedron Lett.* 32, 2355 (1991).
- Tishchenko W.: *Chem. Zentralbl.* 77, 1309, 1556 (1906).
- Oppenauer R. V.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 56, 137 (1937).
- Honer L., Kaps U. B.: *Ann. Chem.* 1980, 192.
- Posner G. H., Runquist A. W., Chapdelaine M. J.: *J. Org. Chem.* 42, 1202 (1977).
- Wismeijer A. A., Kieboom A. P. G., van Bekkum H.: *Appl. Catal.* 34, 189 (1987).
- Gargano M., D'Oranzio V., Ravasio N., Rossi M. J.: *J. Mol. Catal.* 58, L5 (1990).
- Kuno H., Shibagaki M., Takahashi K., Matsushita H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 312 (1991).
- Kaspar J., Trovarelli A., Lenarda M., Graziani M.: *Tetrahedron Lett.* 30, 2705 (1989).
- Kaspar J., Trovarelli A., Zamoner F., Farnetti E., Graziani M.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78, 631 (1993).
- Kijeński J., Gliński M., Reinhercs J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41, 231 (1988).
- Ravasio N., Gargano M., Quatraro V. P., Rossi M. J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59, 161 (1991).
- Ivanov V. A., Bachelier J., Audry F., Lavalley J. C.: *J. Mol. Catal.* 91, 45 (1994).
- Shabtai J., Lazar R., Biron E.: *J. Catal.* 27, 35 (1984).
- Berkani M., Lemberon J. L., Marczewski M., Perot G.: *Catal. Lett.* 31, 405 (1995).
- Creighton E. J., Ganeshie S. D., Downing R. S., van Bekkum H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 1859.
- Creighton E. J., Ganeshie S. D., Downing R. S., van Bekkum H.: *J. Mol. Catal.*, v tisku.
- van der Waal J. C., Tan K., van Bekkum H.: *Catal. Lett.* 41, 63 (1996).
- Dalton A.: *Molecular and Crystal Structure Models.* Wiley, New York 1978.
- Ivanov V. A., Bachelier J., Audry F., Lavalley J. C.: *J. Mol. Catal.* 91, 45 (1994).
- van der Waal J. C., Lin P., Rigutto M. S., van Bekkum H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105, 1093 (1997).
- Shannon R. D.: *Acta Crystallogr., A* 32, 751 (1976).
- Williams E. D., Krieger K. A., Day A. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2404 (1953).

**M. Bartošová<sup>a</sup>, L. Červený<sup>a</sup>, and B. Wichterlová<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague,* <sup>b</sup>*Jaroslav Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction and Oppenauer Oxidation Catalyzed by Heterogeneous Catalysts**

The article summarizes literature findings on Meerwein-Ponndorf-Verley oxidations on heterogeneous catalysts, including amorphous metallic oxides and zeolites that exhibit surface basicity or Lewis acidity. Attention is primarily focused on catalytic properties of high-silicate zeolites of  $\beta$ -structure based on alumosilicates and titanosilicates. The reaction mechanism and high *cis* stereoselectivity of the catalysts are discussed. The reactions find use in the field of specialty chemicals.