

Neue Wege der homogenen Zweiphasenkatalyse

Boy Cornils*

Mit der Zweiphasenkatalyse wird der letzte und eigentlich systemimmanente Nachteil der homogenen Katalyse gegenüber ihrer heterogenen Spielart aus der Welt geschafft. Dadurch, daß sich der metallorganische Komplexkatalysator einerseits und das Produkt (und Restedukt) andererseits, zumindest nach der Umsetzung, in verschiedenen Phasen befinden, ist das Produkt leicht durch einfache Phasentrennung vom Katalysator, der sofort wieder einen neuen katalytischen Cyclus durchlaufen kann, zu trennen^[1]. Der Katalysator ist zwar in einer mobilen Phase, die aber – da ortsfest im Reaktor – als Immobilisierungsmedium wirkt. Interessanterweise hat dieses Prinzip der Zweiphasenkatalyse bereits im Shell Higher Olefins Process (SHOP) und im Ruhrchemie/Rhône Poulenc-Oxoverfahren größere industrielle Anwendung gefunden (Produktionen in einer Größenordnung von jeweils 10^6 Jahrestonnen), ehe – ganz untypisch – die eingehende wissenschaftliche Durchdringung durch akademische Arbeitsgruppen einsetzte^[2]. Ein Signal für die wissenschaftliche Welt ist auch, daß der Standardligand der wäßrigen Zweiphasenkatalyse Triphenylphosphan-trisulfonat (TPPTS) jetzt im Laborchemikalienkatalog der Firma Aldrich angeboten wird. Die elegante Katalysatorabtrennung hat wiederum den Anstoß zu einer vertieften Beschäftigung mit reaktions- und verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Zweiphasenkatalyse und ihrer Ausdehnung auf neue Anwendungsgebiete gegeben. Eine Reihe von kürzlich erschienenen, wichtigen Arbeiten beleuchtet dies schlaglichtartig.

Naturgemäß ist die *wäßrige* Zweiphasenkatalyse, in der sich der metallorganische Komplexkatalysator in stationärer, wäßriger Lösung im Reaktionssystem befindet, aus Gründen der Reaktions- und Verfahrenstechnik sowie der Kosten und der Umweltverträglichkeit die ideale Lösung. Die Verwendung von Wasser als zweiter Phase findet allerdings dann ihre Grenzen, wenn die Edukte zu wenig wasserlöslich sind und damit der Transfer von organischem Substrat in die wäßrige Phase oder an die Grenzflächen behindert und die Reaktionsgeschwindigkeit uninteressant wird. In diesen Fällen wird die Zugabe von oberflächenaktiven Additiven (oder tensidischen Liganden) oder „mechanisch“ wirkenden Lösungsvermittlern und Cosolventien empfohlen, die die gegenseitige Löslichkeit und/oder die Mobilität durch die Phasengrenzen hindurch verbessern sollen. Die Effektivität derartiger Zusätze wird allerdings sehr kontrovers diskutiert und hängt stark von den Einzelumständen – Liganden

und ihrer Reinheit, Art und Verhalten der Substrate, Lage von Mischungslücken, Reaktionsbedingungen etc. – ab. Vom verfahrenstechnischen Standpunkt und der Prozeßökonomie her muß darüber hinaus darauf verwiesen werden, daß jeder Zusatz reaktionssystemfremder Additive natürlich den Trennaufwand und die Kosten erhöht und damit die deutlichen Vorteile der reinen Zweiphasenkatalyse mindert.

Von Chaudhari et al.^[3] liegt als erster Vorschlag der Zusatz *intern* wirkender und ausschließlich in der organischen Phase löslicher „Promotorliganden“ vor. Am Beispiel der Hydroformylierung des extrem wasserunlöslichen 1-Octens (Gleichgewichtslöslichkeit bei 298 K in Wasser 2.408×10^{-5} kmol m⁻³, zum Vergleich der Wert für Propen: ca. 7×10^{-3} kmol m⁻³) mit [HRh(CO)(TPPTS)₃] konnten die Autoren zeigen, daß der Zusatz von Triphenylphosphan (TPP) zum 1-Octen die Hydroformylierungsgeschwindigkeit um den Faktor 10–50 erhöht. Während der Umsetzung bilden sich durch Ligandenaustausch isolierbare Komplexe der Art [HRh(CO)(TPPTS)_{3-x}(TPP)_x] ($x = 0$ –3), deren Aktivität zwar höher ist als die des TPPTS-Katalysators allein allerdings geringer als die mit TPP allein erreichbaren; ein Hinweis darauf, daß noch nicht verstandene Effekte an den Grenzflächen beider Reaktionsphasen bestimend sind (vgl. Abb. 1).

Im Hinblick auf eine Verfahrensentwicklung zur Hydroformylierung höherer Olefine – ein technisch noch nicht gelöstes Problem – gilt natürlich auch in bezug auf den Vorschlag von Chaudhari et al., daß der Promotorligand ein „Fremdstoff“ ist, dessen Abtrennung eine zusätzliche und kostenerhöhende

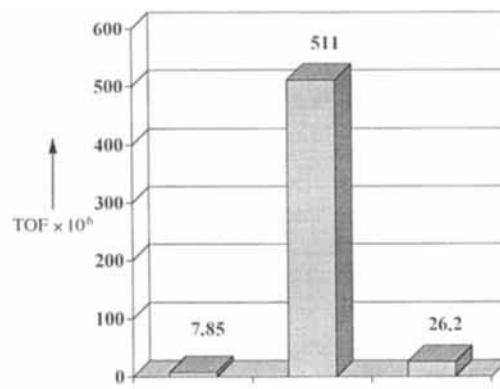
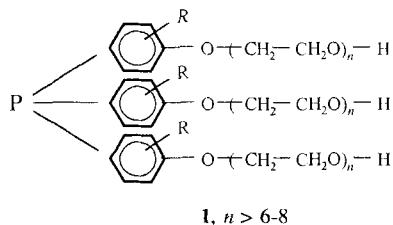


Abb. 1. Zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen. Turnoverfrequenzen (TOF) von drei Betriebszuständen: Säule 1: Hydroformylierung mit [HRh(CO)(TPPTS)₃], Säule 2: Zusatz von 3.33×10^3 kmol TPP pro m³ organische Phase zu 1, Säule 3: [HRh(CO)(TPPTS)_{3-x}(TPP)_x]. Die TOF-Werte geben an, wieviel kmol Produkt pro kg Rhodium pro Sekunde gebildet werden.

* Prof. Dr. B. Cornils
Hoechst AG
D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/305-301954

Trennstufe bedingen würde. Allerdings belegen die Versuche, daß die Suche nach Liganden mit abgestimmtem Verhältnis hydrophiler und hydrophober Eigenschaften zur Lösung des Problems führen kann, wenn gleichzeitig die elektronischen Eigenschaften des Oxokatalysators optimiert werden.

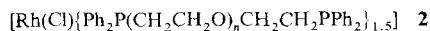
Der Einwand, ein systemfemder Zusatzstoff bringe Nachteile, gilt nicht für den Vorschlag von Jin, Fell et al.^[4, 5]. Von ihnen wird zur Zweiphasenhydroformylierung höherer Olefine bis zum 1-Dodecen die Ligandenmodifizierung von $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ mit ethoxylierten Tris(*p*-hydroxyphenyl)phophanen der Struk-



tur 1 vorgeschlagen. Während das Chemical - Abstracts - Zitat der chinesischen Arbeit^[4] die Brisanz des Vorschlages nicht erkennen läßt, macht der deutsche Text deutlich, daß bei die-

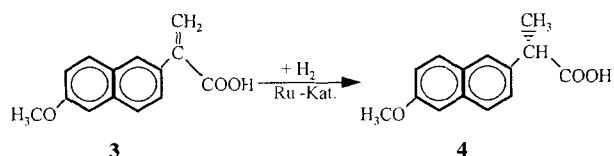
sem Oxokatalysator der temperaturabhängige Trübungspunkt (engl. cloud point) der P-gebundenen Polyalkylenlykoletherliganden genutzt wird: Oberhalb dieses Punktes verliert der Ligand (und damit der Komplexkatalysator), wie alle ähnlichen Verbindungen dieser Art, seine Hydrathülle, wird das an sich zweiphasige Reaktionsgemisch aus Katalysatorlösung und Einsatzolefin einphasig und ermöglicht so ohne Stofftransporthemmung die rasche (weil einphasige) Umsetzung. Bei nachfolgender Senkung der Temperatur wird reversibel wieder die Hydrathülle gebildet, und die Katalysatorkomplexbildung trennt sich zweiphasig vom Reaktionsprodukt, den gewünschten höheren Aldehyden. Da das die Phasenvereinigung und -trennung herbeiführende Agens der entsprechend maßgeschneiderte, system-eigene Ligand selbst ist, würde bei einer Verfahrensentwicklung kein gesonderter Aufwand für Trennung und Kreislaufführung eines artfremden Additivs zu treiben sein: gute Voraussetzungen für weitere erfolgversprechende Arbeiten.

Ähnliche Effekte nutzen zwei Arbeiten von Bergbreiter et al.^[16] sowie Wan und Davis^[17]. Bergbreiter et al. beschreiben als „smart ligands“ P-gebundene Polyalkylenoxid-Oligomere, die mit Rh-Katalysatorvorläufern hydrier- und oxoaktive Rh-Komplexkatalysatoren der Struktur **2** bilden. Auch hier führt die inverse Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit dieser Komplexkatalysatoren bei höherer Temperatur zur Einphasigkeit und zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten.



Wan und Davis wiederum vereinigen die Möglichkeiten der SLPC- und SAPC-Technik (Supported Liquid- bzw. Supported Aqueous Phase Catalysis) mit in Ethylenglykol gelösten, was-serlöslich modifizierten und damit hydrophilen Ru-Katalysato-ren zur enantioselektiven Hydrierung von 2-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)acrylsäure **3** zu (*S*)-Naproxen **4** mit *ee*-Werten von immerhin 96 %. Zur Ligandenmodifizierung dient vierfach sul-foiniertes BINAP [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaph-thyl], das mit Rutheniumchlorid den hydrieraktiven Komplex $[\text{Ru}(\text{BINAP}-4\text{-SO}_3\text{Na})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}] \text{Cl}$ bildet (Schema 1).

Das Substrat ist in dem hydrophoben Lösemittelgemisch Cyclohexan/Chloroform gelöst; die zweite Phase ist die hoch-



Schema 1. Homogene Hydrierung des Acrylsäurederivats **3** zu (*S*)-Naproxen **4**.

polare, geträgerte, und mit organischen Flüssigkeiten nicht mischbaren Katalysatorlösung. Wan und Davis strebten also eine doppelte „Heterogenisierung“ oder „Immobilisierung“ der an sich homogen wirkenden Komplexkatalysatoren an: Das Aufziehen auf den gewählten Träger CPG (controlled-pore glass) heterogenisiert den Katalysor, der darüber hinaus durch die Zweiphasentechnik zusätzlich immobilisiert wird. Der Erfolg dieses erstaunlichen Versuches ist frappierend. Es wird abzuwarten sein, ob die Erfolge (siehe auch^[81]) an anderen Substraten bestätigt werden können, und ob die erwähnten indirekten „Beweise“ für die Ortsstabilität des Ru-Katalysators einer Nachprüfung standhalten: gemessen an allen früheren Erfahrungen mit Solid-Liquid-Phase-Katalysatoren und ihrem nachteiligen „leaching“ ist dies eher unwahrscheinlich.

Einen anderen Weg der Zweiphasenkatalyse und der Immobilisierung homogener Katalysatoren schlagen Horváth und Rábai von der Firma Exxon vor. Nach ersten Tagungsberichten^[9] und der Publikation in *Science*^[10] liegt jetzt auch die entsprechende EP-Anmeldung vor^[11]. Horváth und Rábai beschreiben ihr neues „Fluorous Biphase System“ („Fluorous Multiphase System“, wie es im umfassenderen Anspruch die EP-Anmeldung nennt) ebenfalls am Beispiel der Hydroformylierung: In mit normalen organischen Substraten und Lösemitteln nicht mischbaren per- oder teilfluorierten Lösungsmitteln befindet sich ein mit P-gebundenen, ebenfalls teilfluorierten Liganden modifizierter Oxokatalysator, beispielsweise **5**.



Das Maßschneidern der Liganden wird als außerordentlich wichtig beschrieben. Die Rolle der Methylengruppen zwischen dem Phosphoratom und den Perfluoralkylend gruppen im Beispiel 5 wird so gedeutet, daß sie den Einfluß der elektronenziehenden Endgruppen („fluorous ponytails“^[12]) kontrolliert und auf den benötigten Wert einstellt. Das Zweiphasengemisch aus Katalysatorphase und Olefinen wird bei höherer Temperatur einphasig, so daß die eigentliche katalytische Umsetzung in homogener Phase und mit entsprechend hoher Reaktionsgeschwindigkeit stattfinden kann. Nach der Umsetzung wird abgekühlt, wodurch es unter Nutzung der thermogeregelten Mischungslücke zur Trennung zwischen der sofort wieder einsetzbaren Katalysatorlösung und den Reaktionsprodukten kommt.

Dieses elegante, wenn auch etwas exotische Zweiphasensystem muß seine Eignung im *technischen* Einsatz noch nachweisen. Dabei werden Grundfragen wie Aktivitäten, Kosten, Standzeiten (und damit Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit), Toxizitäten, Probleme mit den ODP- und GWP-Werten („Ozone Depletion Potential“ und „Greenhouse Warming Potential“) der beteiligten fluorierten Verbindungen etc. zu klären sein, desgleichen die mögliche gegenseitige Extraktion der Fluorkohlenwasserstoffe durch die Aldehydphase der Oxoreak-

tion (und damit Schwierigkeiten bei der anschließenden Hydrierung zu den eigentlich gewünschten Weichmacheralkoholen).

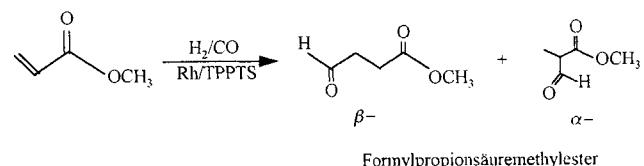
Die Fachwelt wird auch interessiert das Patenterteilungs- und gegebenenfalls -einspruchsverfahren verfolgen, wenn man davon ausgeht, daß zumindest Teile der Grundidee des Exxon-Verfahrens in einer 1991 erschienenen Dissertation von M. Vogt („Zur Anwendung perfluorierter Polyether bei der Immobilisierung homogener Katalysatoren“) vorbeschrieben sind^[13]. Vogt versuchte, auf Hexafluorpropenoxid-(HFPO)-Oligomeren basierende Liganden zur Komplexierung entsprechender Cobalt- oder Nickelkatalysator-Vorläufer zu entwickeln und mit ihnen Oligo- oder Polymerisationen durchzuführen. Grundsätzlich war es möglich, homogene Übergangsmetallkatalysatoren an HFPO-Oligomere zu binden, mit ihnen die solvophoben Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu übertragen und damit in einem Zweiphasenprozeß in einem Perfluorpolyether-Medium die Trennung von Produkt und Katalysator zu nutzen.

Zum Abschluß ein Beleg für die grenzüberschreitende Ausdehnung der Zweiphasenkatalyse auf ganz neue Anwendungsbiete. Gassner und Leitner beschrieben die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure^[14] [Gl. (a)], die mit erstaunlich



hohen Turnover-Werten in wäßrigen Lösungen an mit TPPTS modifizierten Rh-Katalysatoren abläuft. Dieses potentiell relevante Verfahren kann dann interessant werden, wenn es gelingt den Rohstoff Kohlendioxid auch in „technischer Qualität“ (d. h. ohne aufwendige Vorreinigung) und aus aus „technischen Konzentrationen“ heraus (und das bedeutet CO₂-Gehalte im Prozentbereich) selektiv umzusetzen. Die hohe Spezifität zweiphasiger Prozesse lässt auch in dieser Beziehung rasche Fortschritte erwarten.

Diese Spezifität (und übrigens auch die hohe Aktivität, die der einphasiger Systemen gleicht) zweiphasiger Katalysatorsysteme wurde jüngst sehr schön von Mortreux et al.^[15] belegt: Bei der regioselektiven Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester zu α -Formylpropionsäure wird mit dem Katalysator [HRh(CO)(TPPTS)₃] eine ähnliche Aldehydausbeute und ein in gleicher Größenordnung liegendes α/β -Verhältnis, aber ein höherer TOF-Wert erreicht als mit TPP (Schema 2).



Schema 2. Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester.

Ein als SAPC formulierter Katalysator mit [HRh(CO)(TPPTS)₃] auf SiO₂ ergab sogar TOF-Werte, die je nach Versuchsbedingungen um den Faktor 2 bis 20 höher lagen als mit dem homogenen, einphasigen System [HRh(CO)(TPP)₃], was eindrucksvoll belegt, daß Voraussetzungen über die Reaktionsgeschwindigkeit zweiphasiger Katalysatorsysteme schwierig sind und diese die Natur der beteiligten Substrate berücksichtigen müssen.

Stichworte: Hydrierungen · Hydroformylierungen · Katalyse · Zweiphasenkatalyse

- [1] Einführung in die Thematik: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [2] Im August/September 1994 fand ein NATO Advanced Research Workshop über „Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis“ in Debrecen (Ungarn) statt; im April 1995 gab es beim Spring ACS Meeting in Anaheim (CA) einen Workshop über Zweiphasenkatalyse.
- [3] R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Delmas, *Nature* **1995**, *373*, 501.
- [4] Y. Yan, H. Zhuo, Z. Jin, *Fenzi Cuihua* **1994**, *8*(2), 147 [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 111.875 a].
- [5] Z. Jin, Y. Yan, H. Zuo, B. Feil, *Z. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **1995**, im Druck.
- [6] D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295.
- [7] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449.
- [8] J. M. Brown, S. G. Davies, *Nature* **1994**, *370*, 418.
- [9] *NATO Advanced Research Workshop* (siehe Lit. [2]), Preprints S. 35.
- [10] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72.
- [11] Exxon Research and Engineering Company (I. T. Horváth, J. Rábai), EP-Appl. 0.633.062 (1994).
- [12] J. A. Gladysz, *Science* **1994**, *266*, 55.
- [13] M. Vogt, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 26. August 1991.
- [14] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465.
- [15] G. Fremy, E. Montflier, J.-F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1474.