

Materialien sind die ersten templatgesteuerten Nanostrukturen mit Periodizitäten im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichts, daher sind sie vielversprechend für photonische Kristalle.^[12]

Wissenschaftler haben diese phantasievolle, einfache und erfolgreiche Methode zur Strukturierung von Materialien etabliert, jetzt ist es Zeit, an die Anwendungen zu denken und das vielversprechende und vielfach versprochene Prinzip der „porösen Nanostruktur“ auf den Prüfstand zu schicken. Die Autorin freut sich darauf, auch dies bald in der hochrangigen Fachliteratur dokumentiert zu finden.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3155–3156

Stichwörter: Kolloide • Materialwissenschaften • Nanostrukturen • Templatsynthesen

- [1] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [2] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431.
- [3] H. Deng, D. L. Gin, R. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3522.
- [4] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1998**, 389, 447.
- [5] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 284, 538.
- [6] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 795.
- [7] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802.
- [8] C. G. Göltner, M. C. Weißenberger, *Acta Polym.* **1998**, 49, 704.
- [9] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, 283, 963.
- [10] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1045.
- [11] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Rachenko, *Science* **1998**, 282, 897–901.
- [12] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, 386, 143.

Neue Wege zu Wasserstoffperoxid: Alternativen zu etablierten Prozessen?

Werner R. Thiel*

Wasserstoffperoxid ist eine im Megatonnenmaßstab industriell produzierte Grundchemikalie. Wäßrige Lösungen (3–85 Gew.-% H_2O_2) kommen in zahlreichen technischen Prozessen zum Einsatz, wobei der mengenmäßig größte Anteil bei der Papierherstellung verbraucht wird. Wasserstoffperoxid ersetzt hier in zunehmendem Maße das ökologisch problematische Chlor und Chloroxide. Weitere Anwendungen findet es bei der Synthese von Zwischen- und Endprodukten, bei der Trink- und Abwasserreinigung, als Ätz- und Reinigungsmittel in der Elektronikindustrie, als Bleichmittel in der Textilverarbeitung sowie als Hilfsmittel in der Metallurgie und als Antiseptikum in der Kosmetik und Arzneimittelherstellung.^[1] All diese Einsatzgebiete wurden erst in den letzten Jahrzehnten erschlossen, obschon Wasserstoffperoxid seit mehr als 180 Jahren bekannt ist.

Von seiner Entdeckung durch Thénard im Jahre 1818^[2] bis kurz nach der Jahrhundertwende konnte man 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösungen nur durch die Hydrolyse von Bariumperoxid mit Schwefelsäure erhalten (Weltjahresproduktion um 1900 ca. 2000 t). Erst Untersuchungen am Consortium für Elektrochemische Industrie über die Elektrolyse von Schwefelsäure, bei der Peroxomono- und Peroxodischwefelsäure gebildet werden, führten zu einem ökonomisch rentablen Kreisprozeß und eröffneten den Zugang zu stabilen, höherkonzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen.^[3] Basierend

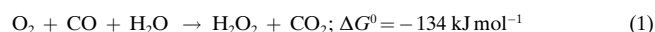
auf Arbeiten von Manchot^[4] entwickelten Riedel und Pfeiderer bei der Firma BASF in den Jahren 1935–1945 das Anthrachinon-Verfahren, mit dem heute weltweit das meiste Wasserstoffperoxid produziert wird.^[5] Dieses Verfahren ermöglicht es, große Mengen sehr reines (und somit stabiles) und hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid zu günstigen Preisen auf den Markt zu bringen. Darüber hinaus gab es verschiedene weitere Versuche, Wasserstoffperoxid auf alternativen Routen herzustellen: Autoxidation von Isopropylalkohol, direkte Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in stillen elektrischen Entladungen oder in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, kathodische Reduktion von Sauerstoff.^[1] Diese Methoden konnten jedoch das etablierte Anthrachinon-Verfahren nicht verdrängen. Von einer technischen Realisierung ebenfalls noch weit entfernt sind zwei neue Ansätze zur katalytischen Synthese von Wasserstoffperoxid.

Nicht nur in der Technik, sondern auch in der Biosphäre ist Wasserstoffperoxid von Bedeutung. Geringe Mengen entstehen in lebenden Organismen beispielsweise bei Autoxidationsprozessen oder bei der Ein-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff. Die hierbei gebildeten Superoxid- bzw. Hydroperoxidradikale komproportionieren entweder spontan oder enzymkatalysiert (Superoxid-Dismutase) zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff. Da Wasserstoffperoxid ein starkes Zellgift ist, wurden im Lauf der Evolution effiziente Zersetzungsmechanismen entwickelt. Allerdings findet es im Zellstoffwechsel auch als Oxidationsmittel Verwendung. Zu diesem Zweck wird Wasserstoffperoxid auf enzymatischem Wege gezielt synthetisiert, meist aus Sauerstoff unter Oxidation organischer Substrate. In jüngster Zeit gelang es zwei

[*] Priv.-Doz. Dr. W. R. Thiel
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-28913473
E-mail: werner.thiel@ch.tum.de

Arbeitsgruppen, die biologische Funktion der Galactose-Oxidase durch Verwendung ein- bzw. zweikerniger Kupferkomplexe nachzuahmen.^[6,7] Da die weitreichenden biochemischen Aspekte dieser Arbeiten bereits in dieser Zeitschrift im Detail gewürdigt wurden,^[8] soll hier nur kurz auf die biomimetische Synthese von Wasserstoffperoxid mit diesen Systemen eingegangen werden. Das breite Substratspektrum der Galactose-Oxidase ermöglicht nicht nur die Oxidation der primären OH-Funktion von Galactose zur entsprechenden Aldehydgruppe, sondern auch die Oxidation einer Reihe einfacher primärer Alkohole. Das gleiche Verhalten wird bei den Modell-Komplexen beobachtet: Oxidation der Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff liefert die Carbonylverbindungen sowie ein Äquivalent Wasserstoffperoxid, wobei primäre Alkohole deutlich schneller reagieren als sekundäre Alkohole. Die Neigung zur Bildung von Nebenprodukten (vor allem durch C-C-Kupplung und Weiteroxidation) ist gering. Diese biomimetischen Prozesse beinhalten mit Sicherheit ein hohes Potential sowohl für die Synthese von Wasserstoffperoxid als auch für die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen. Eine Optimierung der Ligandensysteme wird zweifellos zu aktiveren und langzeitstabilen Katalysatoren führen, die letztendlich auch von technischem Interesse sein könnten.

Die Optimierung von chelatisierenden Liganden war das entscheidende Kriterium für den Erfolg der Arbeitsgruppe um Bianchi und Ricci bei einer neuartigen Palladiumkatalysierten Synthese von Wasserstoffperoxid.^[9] Sie geht zurück auf Arbeiten von Ermakov et al. aus dem Jahr 1979, die Wasserstoffperoxid aus Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Wasser in Anwesenheit von Palladiumacetat und Triphenylphosphan (PPh₃) erhielten.^[10] Allerdings waren die Umsatzzahlen bei diesen Systemen, bedingt durch eine rasche Oxidation der Phosphanliganden, zu gering für technische Anwendungen. Für die Verwendung von Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel spricht neben seiner guten Zugänglichkeit auch die Thermodynamik der folgenden Reaktion [Gl. (1)]:

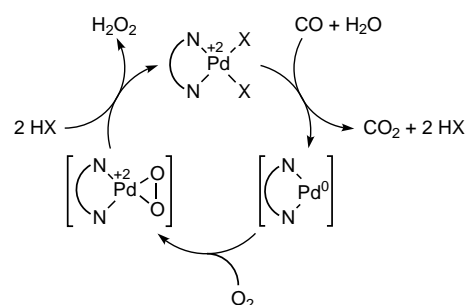


Beim neuen, in einem Zweiphasensystem (1,2,4-Trichlorbenzol oder Toluol, 2-Methyl-2-butanol/Wasser) ablaufenden Verfahren der Firma EniChem werden aromatische N,N-Chelatliganden (1,10-Phenanthroline) zur Stabilisierung des Palladiumkatalysators eingesetzt, die sich, im Unterschied zu Phosphanen, durch eine erhöhte Stabilität gegen Oxidation auszeichnen. Erhöhter Druck (6500–7500 kPa O₂ und 600 kPa CO), eine Reaktionstemperatur von 70 °C sowie der Zusatz von Säuren im Überschuß, die schwach koordinierende Anionen bilden (CF₃COOH, C₇F₁₅COOH, CH₃C₆H₄-SO₃H; [Pd]/[Säure] = 1:40), sind zum Erzielen hoher Produktausbeuten erforderlich. Unter optimierten Bedingungen lassen sich mit diesen Systemen immerhin 8proz. Wasserstoffperoxid-Lösungen herstellen.

Ausschlaggebend für die Effizienz der Umsetzung ist die Struktur des Chelatliganden ([Pd]/[Ligand] = 1:4–1:8). Die besten Ergebnisse wurden mit 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin erzielt. Anscheinend ist eine Methylierung in 2- und 9-Position nötig, um die Bildung dimerer,

katalytisch inaktiver Palladiumkomplexe zu verhindern. Ungünstig sind sowohl elektronenziehende (Cl) als auch sterisch zu anspruchsvolle Substituenten (*n*-C₄H₉, C₆H₅) in diesen Positionen des Liganden. Die ausgeprägten sterischen Effekte überraschen, da bei der Reaktion ausschließlich kleine Substrate (CO, O₂, H₂O) umgesetzt werden. Mit 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin als Ligand ist der Katalysator in wäßrigem Medium löslich, die Bildung von Wasserstoffperoxid unterbleibt aber, was für eine Reaktion in der organischen Phase spricht. Abhilfe schafft entweder die Verwendung der langkettigen Perfluorooctansäure als Co-Reagens oder die Einführung von Phenylgruppen in 4- und 7-Position des Chelatliganden.

Als reaktionsmechanistische Basis diskutieren die Autoren die Bildung von Peroxopalladiumkomplexen aus Pd⁰-Vorstufen (Schema 1). Aus dieser Verbindungsklasse sind Beispiele



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Pd-katalysierte Reduktion von elementarem Sauerstoff zu H₂O₂. X = CF₃CO₂, C₇H₁₅CO₂, CH₃C₆H₄SO₃.

mit Phosphanliganden bekannt,^[11] ihre Chemie ist gut untersucht. Mit Stickstoffdonoren wurden solche Komplexe bis jetzt noch nicht beschrieben. Ebenso ist die Reduktion von Pd^{II} mit Kohlenmonoxid zu Pd⁰ in wäßrigen Systemen unter Bildung von CO₂ bekannt. Sie verläuft rasch in Anwesenheit schwach koordinierender Anionen.^[12]

Leider präsentieren Bianchi und Ricci keine Daten zur Selektivität ihres Prozesses. Sowohl CO^[13] als auch CO₂^[14] inserieren in die O-O-Bindung von [(PPh₃)₂Pd(η²-O₂)]. In beiden Fällen entsteht [(PPh₃)₂Pd(η²-CO₃)]. Die Insertion von CO₂ verläuft vermutlich über den Percarbonatkomplex [(PPh₃)₂Pd(η²-CO₄)], der unter Oxidation von PPh₃ zu [(PPh₃)₂Pd(η²-CO₃)] reagiert. Beide Insertionen sind prinzipiell auch für N,N-Chelatkomplexe des Palladiums möglich (als Reduktionsmittel für den Percarbonatkomplex könnte CO fungieren). Dabei wird kein Wasserstoffperoxid gebildet, sondern nur Kohlenmonoxid und Sauerstoff verbraucht (2 CO + O₂ → 2 CO₂). Die Beantwortung dieser Fragen ist, neben einer weiteren Ligandenoptimierung und reaktionsmechanistischen Untersuchungen, sicherlich ein Prüfstein für eine mögliche technische Anwendung des neuen Verfahrens.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3157–3158

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Kupfer • Palladium • Reduktionen • Wasserstoffperoxid

- [1] G. Goor, W. Kunkel, O. Weiberg in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 13 (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz), VCH, Weinheim, **1989**, S. 443.
- [2] L. J. Thénard, *Ann. Chim. Phys.* **1818**, 8, 306.
- [3] K. Elbs, O. Schönherr, *Z. Elektrochem.* **1895**, 1, 468.
- [4] W. Manchot, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, 314, 177.
- [5] O. von Schinckh, *Chem. Ing. Tech.* **1960**, 32, 462.
- [6] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wiegardt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2217.
- [7] Y. Wang, J. L. Dubois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. P. D. Stark, *Science* **1998**, 279, 537.
- [8] H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 627.
- [9] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 706.
- [10] V. N. Zudin, V. A. Likholobov, Y. I. Ermakov, *Kinet. Katal.* **1979**, 20, 1559; *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **1979**, 20, 1324.
- [11] G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 706.
- [12] V. A. Likholobov, V. N. Zudin, N. K. Eremenko, Y. I. Ermakov, *Kinet. Katal.* **1974**, 20, 1613; *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **1974**, 20, 1433.
- [13] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 136.
- [14] C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 561.

Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.