

# Stabile, selbstorganisierte, äquilibrierende Katalysatoren für Grüne Chemie

Craig L. Hill\*

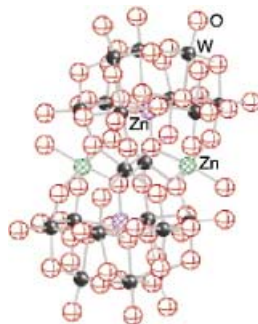
## Stichwörter:

Grüne Chemie · Homogene Katalyse · Oxidationen · Sauerstoff · Selbstorganisation

Die Entwicklung von Katalysatoren, die viele oder sogar alle Richtlinien in der umweltfreundlichen Chemie erfüllen, ist sowohl unter intellektuellen als auch praktischen Gesichtspunkten eine Herausforderung.<sup>[1]</sup> In letzter Zeit wurde häufig über homogene Katalysatoren für die selektive Oxidation organischer Substrate unter umweltfreundlichen Bedingungen berichtet.<sup>[2]</sup> Viele dieser Katalysatoren oxidieren Alkohole zu den entsprechenden Carbonylverbindungen, andere locken mit praktischen Eigenschaften: Sie sind selektiv, schnell, einfach zu handhaben, sicher und kommen mit umweltfreundlichen oder ganz ohne Lösungsmittel aus. Einige Katalysatoren haben diese Eigenschaften und verwenden darüber hinaus O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel.<sup>[3–6]</sup> Optimal wären Katalysatoren, die zudem noch unendlich stabil sind, sodass mit geringen oder ohne Änderungen am System hohe Umsätze erreicht werden können. Für die Stabilität unter Oxidationsbedingungen gibt es mehrere Schlüsselkriterien: die Abwesenheit von organischen Liganden oder Phasentransfer-Kationen, die Fähigkeit des Katalysators zur Selbstorganisation unter Reaktionsbedingungen, die für hohe Umsätze nötig sind, sowie keine Desaktivierung des Katalysators durch Produkte oder Nebenprodukte.

Neumann et al. berichten über ein System, das viele dieser Kriterien erfüllt und veranschaulicht. Ihre Arbeit beschreibt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vermittelte Oxidationen

von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen in einem ungiftigen Medium (H<sub>2</sub>O), in Gegenwart eines ungiftigen Katalysators (des Polyoxometallats (POM) Na<sub>12</sub>[WZnZn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>] (1), Abbildung 1) und mit ein-



**Abbildung 1.** Das Polyoxometallat Na<sub>12</sub>[WZnZn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>] (1) (aus Lit. [7]).

facher und umweltfreundlicher Aufarbeitung (Trennung der wässrigen Phase mit dem Katalysator von der Aldehyd- oder Ketonphase ohne organisches Lösungsmittel).<sup>[7]</sup> Außerdem wird das Hauptproblem der Katalysator- und Systemstabilität, nämlich das der Nachhaltigkeit behandelt.

Die Entwicklung brauchbarer umweltfreundlicher Oxidationsprozesse ist eine äußerst ernst zu nehmende Herausforderung für Chemiker und Ingenieure.<sup>[2,8]</sup> Ein Ziel ist die Verwendung der umweltfreundlichsten und ökonomisch attraktivsten Oxidationsmittel, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder Luft. Diese Oxidationsmittel und die Stöchiometrie ihrer Reaktionen sind sowohl umweltfreundlich als auch atomeffizient,<sup>[8,9]</sup> sie sind jedoch hinsichtlich Reaktivität und Selektivität

problematisch: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist unterhalb seiner Zersetzungstemperatur nicht ausreichend reaktiv, sodass für eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich ein Katalysator benötigt wird. Dieses Oxidationsmittel ist weit weniger reaktiv als die giftigen und krebserregenden stöchiometrischen Oxidationsmittel, wie Cr<sup>VI</sup>-Verbindungen, die traditionell für Oxidationen verwendet werden.<sup>[1,5]</sup> Selektivität ist ein generelles Problem bei Oxidationen mit O<sub>2</sub> (ohne Reduktionsmittel). Unter diesen Reaktionsbedingungen dominieren Radikalketten- oder Autoxidationen. Mit Ausnahme von ein paar Spezialfällen, in denen die Strukturen der organischen Ausgangsmaterialien sowie der Produkte eine hohe Selektivität bei hohem Umsatz bewirken (wie die Oxidation von *p*-Xylol zur Terephthalsäure), sind diese Reaktionen wenig selektiv und schwer zu kontrollieren.<sup>[9,11]</sup> Außerdem werden gewöhnlich chlorierte Kohlenwasserstoffe und andere umweltschädliche Lösungsmittel in homogenen organischen Oxidationsreaktionen verwendet, weil diese die besten Selektivitäten und hohe Reaktionsgeschwindigkeiten gewährleisten.<sup>[8]</sup> Alternative umweltfreundliche Reaktionsmedien, wie überkritische Lösungsmittel, ionische Flüssigkeiten und fluorige Zweiphasensysteme, haben einzelne Vorteile; sie bringen jedoch auch Probleme mit sich, wie hohe Kosten, schlechte Löslichkeit, schwierige Entsorgung oder Kurzlebigkeit.<sup>[12]</sup> Keine Alternative ist so sicher und einfach in der Handhabung wie H<sub>2</sub>O. Dieses inhibiert jedoch häufig den katalytischen Schritt, indem es mit dem Substrat und/oder einer Zwischenstufe um freie Koordinationsstellen am Katalysator konkurriert.

[\*] Prof. Dr. C. L. Hill  
Emory University  
Department of Chemistry  
1515 Dickey Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)  
Fax: (+1) 404-727-6076  
E-mail: chill@emory.edu

Die Arbeit von Neumann et al. über die selektive und schnelle Oxidation von Alkoholen geht über die Aspekte der effektiven Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  mit leichter Produktabtrennung insofern hinaus, als die Katalysatorstabilität vom konzeptionellen Standpunkt behandelt wird.<sup>[7]</sup> Die Stabilität des Katalysators bestimmt Nachhaltigkeit und Nebenkosten, beeinflusst aber auch Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität bei hohem Umsatz. Wenn sich ein Katalysator während der Reaktion auf oxidative, hydrolytische oder andere Weise zersetzt, geht die Selektivität verloren, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird häufig erniedrigt. Daher wurde versucht, organische Liganden in homogenen Oxidationskatalysatoren kinetisch zu stabilisieren. Über elektronenziehende funktionelle Gruppen an der Peripherie von Liganden, Phthalocyanine als unreaktive makrocyclische Liganden sowie innovative Ligandenstrukturen wurde mehrfach berichtet.<sup>[1,8,13–15]</sup> Unglücklicherweise sind organische Liganden im Bezug auf die Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  thermodynamisch instabil. Außerdem sind derartige Variationen generell zu teuer, wodurch die resultierenden Katalysatoren an praktischer Bedeutung verlieren; hiervon ausgenommen sind Katalysatoren, mit denen wertvolle Produkte wie chirale Moleküle hergestellt werden. Mehrzählige POM-Einheiten sind während der Reaktion thermodynamisch stabil gegenüber oxidativer Zersetzung, außerdem sind sie stark modifizierbar.<sup>[16]</sup> Seit der ersten Arbeit über die selektive homogene Oxidation von Olefinen, katalysiert durch Übergangsmetall-substituierte Polyoxometallate haben deren attraktive Eigenschaften zu beträchtlichen Forschungsaktivitäten inspiriert.<sup>[17]</sup>

Ein Katalysator mit der Fähigkeit, sich unter Katalysebedingungen durch Selbstorganisation aus einfachen, oxidationsstabilen Vorstufen zu bilden, ist eine Idee, die über den Aspekt der Stabilität von Liganden homogener Katalysatoren in Oxidationsreaktionen hinausgeht. Die Selbstorganisation eines Katalysators unter Bedingungen ähnlich den bei der Katalyse vorliegenden ist an sich kein neues Konzept und wurde in Studien über homogene Oxidationskatalysatoren angewendet.<sup>[3,4]</sup>

Dieses Konzept garantiert die kurzzeitige Stabilität eines homogenen Katalysators. Wenn das System noch zusätzlich thermodynamisch stabile Liganden aufweist, z. B. unterschiedliche POMs unter entsprechenden sauren Bedingungen, sollte langfristige Stabilität gewährleistet sein. In einem nächsten Schritt hin zu einem „unsterblichen“ Katalysator muss gezeigt werden, dass sich ein Katalysatorsystem unter Katalysebedingungen aus stabilen Vorläufern selbst zusammensetzt und darüber hinaus unter diesen Bedingungen auch im Gleichgewicht ist. Derartige Systeme passen sich den wechselnden Bedingungen an und erneuern sich selbst auf effektive Weise, nachdem sie unter Katalysebedingungen beschädigt wurden.<sup>[18]</sup>

Neumann et al. legen dar, dass **1** sich im Reaktionsmedium  $\text{H}_2\text{O}$  durch Selbstorganisation bildet und dass dieses POM die gleiche Reaktivität hat wie mit konventionellen Methoden hergestelltes und gereinigtes **1**.<sup>[7]</sup> Ob der Katalysator auch in Gegenwart anderer Spezies durch Selbstorganisation entsteht und sich im Gleichgewicht befindet beschreiben die Autoren jedoch nicht. Hierfür müsste die Selbstorganisation in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , dem Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$ , einem Alkohol als Substrat sowie einem Aldehyd oder Keton als Produkt gezeigt werden und der Beweis dafür erbracht werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten des Katalysators bildet. Dennoch ist diese Arbeit bemerkenswert, einerseits wegen der Kombination vieler umweltfreundlicher Aspekte, andererseits wegen der Herstellung eines homogenen Katalysators durch Selbstorganisation aus stabilen Vorstufen nahe den Reaktionsbedingungen.<sup>[7]</sup> Solche innovativen Bemühungen sollten Forscher in den vielen Unterdisziplinen der Chemie, die sich der Entwicklung und Herstellung von Katalysatoren widmen, ermutigen, andere Aspekte dieses interdisziplinären Abenteuers anzugehen.

[1] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, S. 160.

[2] Ausgewählte neuere Arbeiten zu homogenen oder immobilisierten homogenen Katalysatoren für selektive Oxidationen: a) C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Nature* **1997**, 388, 332; b) R. Neumann, M.

Dahan, *Nature* **1997**, 388, 353; c) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijkman, *Catal. Today* **2000**, 57, 157; d) T. Nishimura, Y. Maeda, N. Kaikiuchi, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4301; e) P. A. Shapley, N. Zhang, J. L. Allen, D. H. Pol, H.-C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1079; f) T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Ketitoku, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6502; g) R. Ben-Daniel, P. Alsters, R. Neumann, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8650; h) M. Fabbri, C. Galli, P. Gentili, D. Macchitella, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4551; i) A. Cecchetto, F. Fontana, F. Minisci, F. Rucupero, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6651; j) A. Dijkman, A. Marino-Gonzalez, I. Mairata, A. Payeras, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6826; k) N. d'Alessandro, L. Liberatore, L. Tonucci, A. Morvillo, M. Bressan, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 175, 83; l) Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 393; m) J. T. Rhule, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, B. T. Do, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12101; n) B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 766; o) B. A. Steinhoff, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4179; p) M. Hasan, M. Musawir, P. N. Davey, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 180, 77; q) A. Wolfson, S. Stijn, D. E. de Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8107; r) G. Ragagnin, B. Betzemeier, S. Quici, P. Knochel, *Tetrahedron* **2002**, 58, 3985; s) F. Minisci, C. Punta, F. Recupero, F. Fontana, G. F. Pedulli, *Chem. Commun.* **2002**, 688; t) G. Csornyik, A. H. Éll, L. Fadini, B. Pugin, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1657; u) N. M. Okun, T. M. Anderson, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3194; v) C. Li, P. Zheng, J. Li, H. Zhang, Y. Cui, Q. Shao, X. Ji, J. Zhang, P. Zhao, Y. Xu, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5063.

[3] O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2661.

[4] K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12386.

[5] G. J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, 287, 1636.

[6] Y. Uozumi, R. Nakao, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 194.

[7] D. Sloboda-Rozner, P. L. Alsters, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5280.

[8] Repräsentative Übersichtsartikel über katalytische Oxidationen: a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, New York, **1981**; b) R. A. Sheldon in *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: L. I.

- Simandi), Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 573; c) *Catalytic Oxidation: Principles and Applications* (Hrsg.: R. A. Sheldon, R. A. van Santen), World Sci, Singapore, **1995**; d) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879; e) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, H. E. B. Lempers, *Catal. Today* **1998**, *41*, 387; f) F. Luck, *Catal. Today* **1999**, *53*, 81; g) W. A. Herrmann, J. Fridgen, J. J. Haider, *Peroxide Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 406–432; h) W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3499; i) D. E. De Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 1–87; j) P. Gamez, P. G. Aubel, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 376; k) W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 259; l) J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, *17*, 3289.
- [9] C. L. Hill, *Nature* **1999**, *401*, 436.
- [10] *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer, Boston, **1992**, S. 283.
- [11] C. A. Tolman, J. D. Druliner, M. J. Nappa, N. Herron in *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**, S. 303.
- [12] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment* (Hrsg.: P. T. Anastas, T. C. Williamson), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, S. 251.
- [13] B. Meunier, A. Sorokin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 470.
- [14] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411.
- [15] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782.
- [16] C. L. Hill in *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**, S. 243.
- [17] Repräsentative Übersichtsartikel: a) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407; b) R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317; c) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113; d) I. V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates, Vol. 2*, Wiley, Chichester, **2002**, S. 216.
- [18] I. A. Weinstock, E. M. G. Barbuzzi, M. W. Wemple, J. J. Cowan, R. S. Reiner, D. M. Sonnen, R. A. Heintz, J. S. Bond, C. L. Hill, *Nature* **2001**, *414*, 191.