

Katalysator-Recycling

„Katalysatoren am laufenden Band“ – Teflon: eine neue Methode zur Applikation und Wieder- gewinnung homogener fluoriger Katalysatoren**

Long V. Dinh und J. A. Gladysz*

Die Entwicklung verbesserter Strategien zur Wiedergewinnung homogener molekularer Katalysatoren ist und bleibt eine wichtige Aufgabe.^[1] Viele entsprechende Arbeiten basieren auf Zwei- oder Mehrphasensystemen; ein besonders innovativer Ansatz stützt sich dabei auf Katalysatoren mit $(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CF}_3((\text{CH}_2)_m\text{R}_{fn})$ -Gruppen, fluorigen „Pferdeschwänzen“.^[2,3] In den ersten Anwendungen dieser mittlerweile populären Technik wurden Perfluoralkan-Lösungsmittel zur Wiedergewinnung des Katalysators verwendet – eine industrielle Nutzung in großem Maßstab wird jedoch unter anderem durch die hohen Kosten solcher fluorigen Solventien verhindert.

Bei den Anwendungen der zweiten Generation konnte auf fluorige Lösungsmittel verzichtet werden; stattdessen wurden hier die temperaturabhängigen Löslichkeiten fluoriger Katalysatoren in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln genutzt.^[4,5] Entsprechend maßgeschneiderte fluorige Moleküle sind nur bei höheren Temperaturen löslich, praktisch unlöslich dagegen bei niedrigen Temperaturen. Solch ein thermomorpher Charakter ermöglicht eine homogene Katalyse bei maximal möglicher Temperatur, nach welcher der Katalysator bei niedriger Temperatur durch einfache Trennung der flüssigen von der festen Phase wiedergewonnen werden kann. Positive Auswirkungen hat dabei die Zugabe

[*] Dr. L. V. Dinh, Prof. Dr. J. A. Gladysz
Institut für Organische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26865
E-mail: gladysz@organik.uni-erlangen.de

[**] Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. A. Behr und Dr. R. Roll (Universität Dortmund) für Rhodium-Messungen und Prof. Dr. D. Curran (University of Pittsburgh) für wertvolle Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

eines unlöslichen, fluorigen Trägers, besonders bei kleinen Substanzmengen. In den ersten Versuchen kamen Teflonspäne^[4] und fluoriges Kieselgel^[6-8] zum Einsatz.

Wir wollten nun das Spektrum an entsprechenden Katalysatoren und fluorigen Trägern erweitern. Hier beschreiben wir einen erstaunlich effizienten Prozess, basierend auf kommerziell erhältlichem Teflonband, mit dem ein Katalysator nicht nur auf einfache Weise wiedergewonnen, sondern auch in die Reaktionslösung eingeführt werden kann. Solche Bänder haben vom technischen Standpunkt aus eine Reihe einzigartiger Eigenschaften und für die Zukunft ist auch die Herstellung von Gitternetzen und/oder Reaktorteilchen, wie der Auskleidung oder der Röhreinheit, aus einem solchen Material denkbar.

Als Testreaktion entschieden wir uns für die in Abbildung 1 gezeigte Hydrosilylierung von Ketonen, die wir bereits

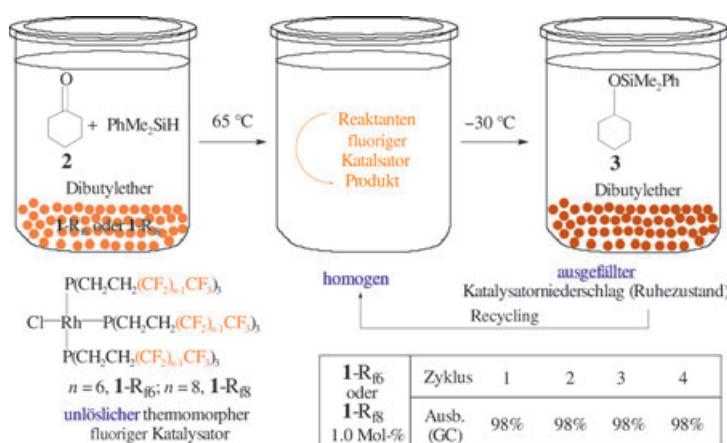


Abbildung 1. Wiedergewinnung eines thermomorphen fluorigen Rhodium-Hydrosilyierungskatalysators durch Flüssig-fest-Phasentrennung.

in einem Flüssig-flüssig-Zweiphasensystem aus einem fluorigen und einem weiteren organischen Lösungsmittel unter Verwendung der Katalysatoren **1-R_{f₆}** und **1-R_{f₈}** untersucht hatten.^[9] Die orangefarbenen fluorigen Rhodiumkomplexe **1-R_{f₆}** und **1-R_{f₈}** sind bei Raumtemperatur wenig bis gar nicht in organischen Solventien löslich,^[10] ihre Löslichkeit nimmt jedoch stark mit der Temperatur zu. Einige Eigenschaften dieses Katalysatorsystems machen seine Wiedergewinnung durch Ausfällen zu einer besonders anspruchsvollen Aufgabe: So sind verschiedene Ruhezustände möglich (z.B. in Form diverser $\{\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)\}$ - oder $\{\text{Rh}(\text{OR}')(\text{SiR}_3)\}$ -Spezies), die alle unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen;^[11] zudem ist während des ersten Zyklus eine Induktionsperiode zu beobachten,^[9] die auf eine fundamentale Änderung des Prökatalysators hindeutet.

Dibutylether wurde wegen seines großen Flüssigbereiches (Sdp. 142 °C) als Lösungsmittel gewählt. Eine Mischung von Cyclohexanon (**2**; 0.53 M) mit PhMe₂SiH (1.2 Äquiv.) und einem GC-Standard wurde mit **1-R_{f₆}** (1 Mol-%) versetzt und auf 65 °C erwärmt, wobei sich eine homogene Phase bildete.^[12] Nach acht Stunden wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine GC-Analyse ergab eine Ausbeute an Silylether **3** von 98%. Im Lauf einiger Stunden fiel dann

langsam ein rotbrauner Katalysator-Rückstand aus; der Überstand, in dem das Produkt enthalten war, entfärbte sich dagegen. Zur Beschleunigung dieses Vorganges wurden die Ansätze auf -30 °C gekühlt und die Überstände anschließend mit einer Spritze entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit kaltem Dibutylether gewaschen und mit frischen Reaktanten versetzt. Die Reaktionsfolge wurde noch dreimal wiederholt, wobei jeweils 98% Ausbeute an **3** erhalten wurden.

Ein Ziel war es, Träger zu finden, die eine leichte Wiedergewinnung auch geringer Katalysatormengen ermöglichen. In diesem Zusammenhang führten wir die Reaktion ähnlich wie oben beschrieben mit **1-R_{f₆}** (0.15 Mol-%) und einem Teflonband (Stärke/Breite: 0.0075:12 mm) als möglichen Träger durch. Dieses System wird bei 55 °C homogen (Photos einer typischen Sequenz sind in Abbildung 2 dargestellt). Während der Reaktion färbte sich das weiße Band zunächst leicht und wurde schließlich beim Abkühlen des Ansatzes orangerot. Die Wechselwirkungen zwischen Perfluoralkyl-Segmenten sind sehr schwach, weshalb es bemerkenswert ist, dass sich der Katalysator im Ruhezustand auf dem Band absetzte, anstatt eine zweite feste Phase zu bilden; interessanterweise blieb der Teflonrührfisch weiß.

Die wie oben beschrieben durchgeführte GC-Analyse ergab eine Ausbeute an **3** von 97%. Bei einem identischen Reaktionsansatz wurden die Konzentrationen von **2** und **3** in Intervallen von 15 min über vier Zyklen vermessen. Die Resultate sind in Abbildung 3 zusammengefasst. Wie schon in früheren Arbeiten beobachtet,^[9] zeigte der erste Zyklus auch hier eine Induktionsperiode. Die Aktivität blieb im zweiten und dritten Zyklus sehr hoch, ging dann allerdings im vierten erheblich zurück. In Anbetracht

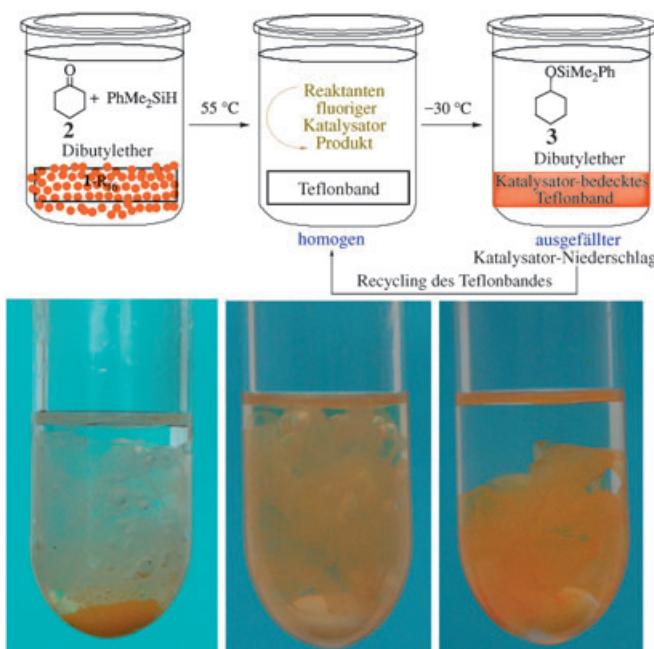


Abbildung 2. Wiedergewinnung eines thermomorphen fluorigen Rhodium-Hydrosilyierungskatalysators bei Verwendung eines Teflonbandes.

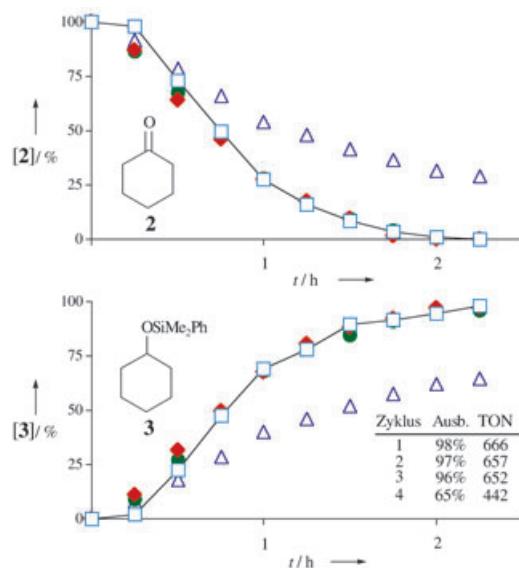


Abbildung 3. Reaktionsprofil für vier Zyklen unter den in Abbildung 2 genannten Reaktionsbedingungen: □ 1. Zyklus, ◆ 2. Zyklus, ● 3. Zyklus, △ 4. Zyklus. Oben: zeitliche Abnahme [%] von **2**; unten: zeitliche Zunahme [%] von **3**. TON = Turnover-Zahl.

der ähnlichen Umsatzraten bei den ersten drei Zyklen ist dies einer Desaktivierung des Katalysators zuzuschreiben und nicht dem Auswaschen des Katalysators oder einem sonstigen Problem unserer Recyclingmethode.

Das Auswaschen wurde auf zwei Arten untersucht: Zunächst wurden die Dibutylether-Überstände der ersten drei Zyklen der in Abbildung 3 dargestellten Versuchsreihe vereint, anschließend wurde ein fluorhaltiger Standard zugesetzt und schließlich ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ -Signale sind unabhängig vom weit entfernten Substituenten, und die Integration ergab ein Auswaschen von insgesamt 11.4% der Phosphanliganden von **1-R_{f6}**. Da wahrscheinlich sowohl der aktive Zustand als auch der Ruhezustand des Katalysators nur zwei koordinierte Phosphanliganden enthalten, überrascht ein gewisser Phosphanaustrag nicht. Zusätzlich wurde der Überstand des ersten Zyklus mittels AAS/ICP (Atomabsorptionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) auf Rhodium überprüft; der Mittelwert aus drei Bestimmungen ergab, dass 0.57% des ursprünglichen Materials ausgewaschen waren. Für den zweiten Zyklus ergab sich ein Wert von 5.3%.

Eine Verbesserung des Procedere könnte durch die Zugabe eines bereits auf Teflonband immobilisierten Katalysators erreicht werden. Bei gleichmäßiger Bedeckung der Oberfläche mit Katalysator wäre dann die Applikation geringer Katalysatormengen in Längeneinheiten möglich, und ein Abwiegen wäre nicht mehr erforderlich. Dementsprechend wurden zwei Streifen des Teflonbandes mit den Abmessungen $50 \times 12 \times 0.0075$ mm zu einer Lösung von **1-R_{f6}** (0.013 g, 0.0039 mmol) in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (1.0 mL) gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels in einem Inertgasstrom resultierte gelbliches, mit Katalysator bedecktes Teflonband. Dieses wurde in einer Sequenz von drei Zyklen eingesetzt, wobei Ausbeuten ähnlich den in Abbildung 3 gezeigten

erreicht wurden (Photos hiervon finden sich in den Hintergrundinformationen).

Bei der Wiedergewinnung von Katalysatoren als Feststoffe muss ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen wie Metallpartikel, die zusammen mit dem Katalysator abgeschieden werden, ebenfalls katalytisch aktiv sind. Dies wurde auf zwei Arten untersucht: Zunächst wurde das Band nach dem ersten Zyklus entfernt, mit kaltem Dibutylether gewaschen und in ein neues Reaktionsgefäß überführt. Anschließend wurde das Teflonband mit einer zweiten Charge von **2** sowie mit Dibutylether versetzt, nicht jedoch mit PhMe_2SiH . Dieser Ansatz wurde auf 55°C erwärmt, das weiße Band entnommen und PhMe_2SiH zugegeben. Das Reaktionsprofil ähnelte dem des ersten Zyklus (ca. 20% langsamer bei größeren Umsätzen), in Übereinstimmung mit einer vorwiegend homogenen Katalyse durch desorbierte fluorige Spezies. In einem weiteren Test wurde der zweite Zyklus in Gegenwart von elementarem Quecksilber durchgeführt (Hg/Rh 500:1), das eine Katalyse durch Metallpartikel verhindert^[13] – das Umsatzprofil blieb jedoch ähnlich dem einer Zyklenreihe ohne Quecksilber (siehe Hintergrundinformationen).

Unter den gleichen Bedingungen wurden auch Hydrosilylierungen von 2-Octanon, Acetophenon und Benzophenon zu den entsprechenden Ethern durchgeführt. Wie in den Hintergrundinformationen zusammengefasst, werden dabei ähnliche Ergebnisse erhalten, allerdings mit bis zu 20% Aktivitätsverlust im dritten Zyklus. Wir untersuchen derzeit die Ursache für diese verringerte Aktivität und werden weitere Details in einer späteren, umfassenden Veröffentlichung beschreiben.

Die hier vorgestellte Recyclingstrategie ist unseres Wissens die erste, bei der gewöhnliches Teflonband genutzt wird. Zwischen dem fluorigen Katalysator und dem Teflonband treten dabei eindeutig anziehende Wechselwirkungen auf. Andere Formen von Teflon, z.B. Rührfischüberzüge, bleiben dagegen offenbar unbeeinflusst – hier muss noch weitere Forschungsarbeit investiert werden, um optimale Morphologien zu identifizieren.^[14] Vielfältige Erweiterungen dieser Methode sind denkbar, vom Einsatz anderer Fluorpolymere bis hin zur Fertigung ganzer Reaktoren oder Reaktorteile, die thermomorphe fluorige Katalysatoren je nach Temperatur entweder ins Reaktionsgemisch abgeben oder aus diesem wieder aufnehmen. Vorgefertigte „Katalysatoren vom Band“ haben eine Reihe von Vorteilen, besonders was das Einbringen kleiner Katalysatormengen in die Reaktionsmischung angeht: Weder ein Abwiegen noch eine langwierige Vorbereitung von Standardlösungen ist mehr erforderlich. Nicht zuletzt sind die unterschiedlichen Löslichkeitsprofile von **1-R_{f6}** und **1-R_{f8}**^[12] ein schönes Beispiel dafür, wie die physikalischen Eigenschaften fluoriger Verbindungen für bestimmte Anwendungen oder Reaktionsbedingungen optimiert werden können.

Eingegangen am 21. Januar 2005
Online veröffentlicht am 18. Mai 2005

Stichwörter: Fluor · Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Rhodium · Teflon

-
- [1] *Chem. Rev.* **2002**, *102*, Sonderausgabe (Nr. 10, S. 3215–3892) über rezyklierbare Katalysatoren und Reagentien (J. A. Gladysz, Editor der Ausgabe).
- [2] I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
- [3] *Handbook of Fluorous Chemistry* (Hrsg.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] a) M. Wende, R. Meier, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11490; b) M. Wende, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5861.
- [5] a) K. Ishihara, S. Kondo, H. Yamamoto, *Synlett* **2001**, 1371; b) K. Ishihara, A. Hasegawa, H. Yamamoto, *Synlett* **2002**, 1299; c) K. Mikami, Y. Mikami, H. Matsuzawa, Y. Matsumoto, J. Nishikido, F. Yamamoto, H. Nakajima, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4015; d) J. Otera, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 288, zit. Lit.; e) G. Maayan, R. H. Fish, R. Neumann, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3547.
- [6] a) C. C. Tzschucke, C. Markert, H. Glatz, W. Bannwarth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4500; b) A. Biffis, M. Braga, M. Basato, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 451, zit. Lit.
- [7] Für ähnliche Methoden mit fluorigen Katalysatoren siehe a) O. Yamazaki, X. Hao, A. Yoshida, J. Nishikido, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8791; b) C. D. Ablan, J. P. Hallett, K. N. West, R. S. Jones, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *Chem. Commun.* **2003**, 2972.
- [8] Ein anderer, aktuellerer Versuch zur Wiedergewinnung eines Katalysators durch Ausfällen findet sich bei V. K. Dioumaev, R. M. Bullock, *Nature* **2003**, *424*, 530.
- [9] a) L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8995; b) L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 173.
- [10] J. J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696.
- [11] Weitere Diskussionen zu diesem Punkt finden sich in Kap. 4 der unter Lit. [3] zitierten Literatur sowie bei J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1319.
- [12] Wird bei der in Abbildung 1 gezeigten Reaktion **1**–R₁₈ eingesetzt, resultieren die gleichen Ausbeuten. Etwas Katalysator (im Ruhezustand) fällt während der Reaktion jedoch aus, wahrscheinlich weil während der Bildung des Silylethers die Polarität der Lösung abnimmt. Ein ähnliches Phänomen findet sich in Lit. [8]. Weiterhin löst sich **1**–R₁₈ bei 55°C und bei den verwendeten Konzentrationen und Beladungen (1.00–0.15 Mol-%) nicht vollständig in Dibutylether.
- [13] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317.
- [14] Ein Gutachter hat betont, dass Absorptionsisothermen und Messungen der Oberfläche einen guten Einblick in die Art der Katalysatorbindung geben können. Solche Experimente gehen über den Rahmen dieser Zeitschrift hinaus, sind aber für eine spätere, umfassende Veröffentlichung geplant.