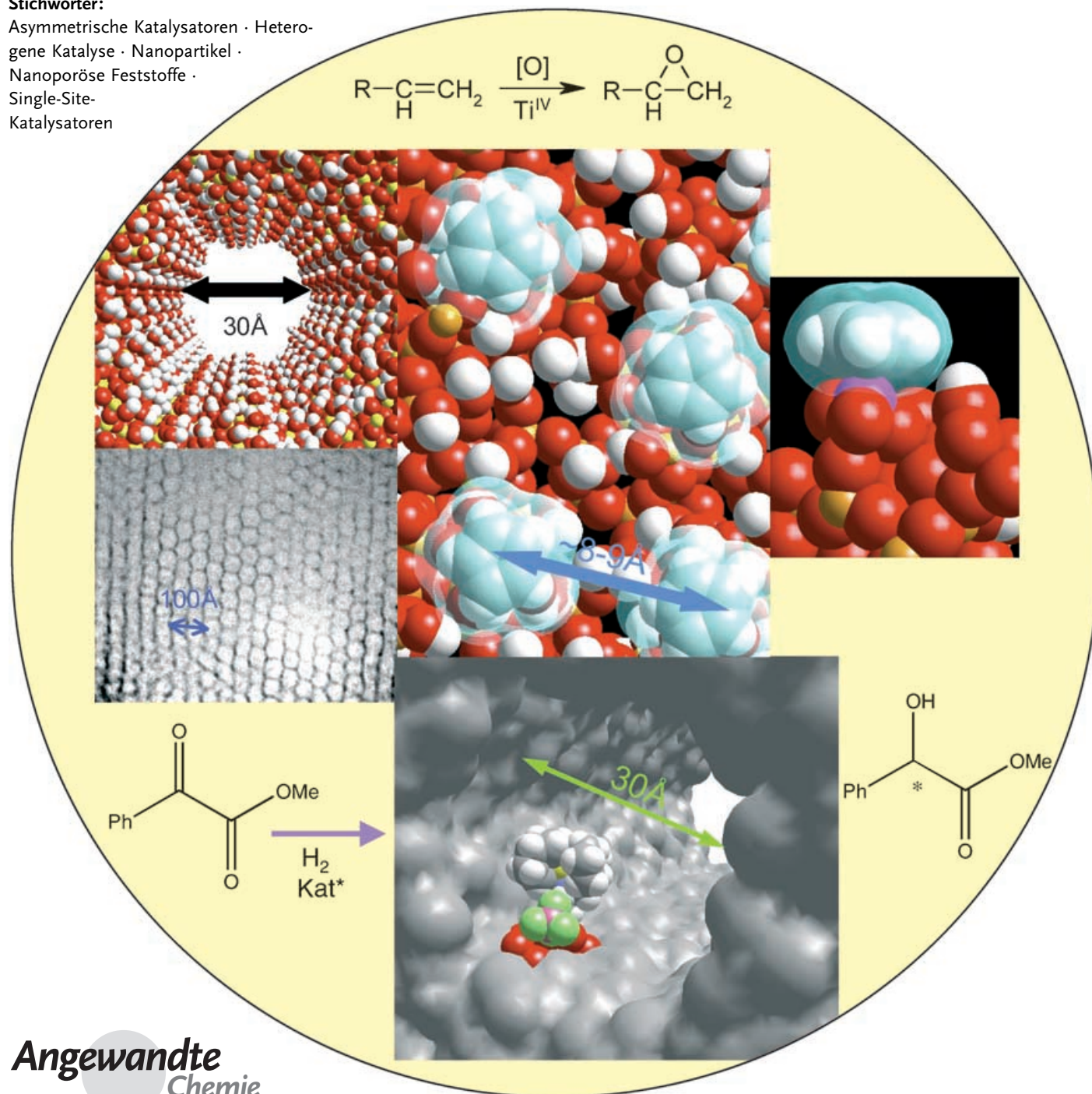


Heterogene Single-Site-Katalysatoren**

John Meurig Thomas,* Robert Raja und Dewi W. Lewis

Stichwörter:

Asymmetrische Katalysatoren · Heterogene Katalyse · Nanopartikel · Nanoporöse Feststoffe · Single-Site-Katalysatoren



Die Vorteile heterogener Single-Site-Katalysatoren (single-site heterogeneous catalysts, SSHCs) sind vielfältig. Sie ermöglichen es – sowohl experimentell als auch mit Computermethoden – den Mechanismus und die Kinetik eines katalytischen Umsatzes zu bestimmen, und sie machen die Energetik von Intermediaten einschließlich kurzlebiger Übergangsstadien zugänglich. Dies wiederum bildet die Voraussetzung für ein rationales Vorgehen bei der Verbesserung existierender und der Entwicklung neuer Katalysatoren. Man kann lösliche molekulare Bruchstücke herstellen, die das Einzelatomzentrum enthalten, sodass sich die katalytische Leistung eines aktiven Zentrums in einem heterogenen und in einem homogenen Katalysator experimentell direkt miteinander vergleichen lässt. Mit dieser Information gelingt es, sowohl die unmittelbare atomare Umgebung als auch die zentrale atomare Struktur des aktiven Zentrums zu modifizieren. In der Praxis haben die SSHCs, genauso wie ihre homogenen Analoga, sehr hohe Selektivitäten, was zu genau definierten molekularen Produkten führt. Mesoporöse Siliciumdioxide mit sehr großer innerer Oberfläche sind ideale Träger für SSHCs, und mehr als ein Viertel der Elemente des Periodensystems können als aktive Zentren auf ein solches Siliciumdioxid aufgebracht werden, sodass sich vielfältige Wege für die Erzeugung neuer katalytischer Funktionen ergeben.

1. Einleitung

Es wird oft ausdrücklich erklärt, und noch öfter stillschweigend vorausgesetzt, dass feste heterogene Katalysatoren ein breites Spektrum aktiver Zentren enthalten, von denen jedes seine eigene Energetik, Aktivität und Selektivität aufweist. Untersucht man die Topographie einer Metalloberfläche, wie sie beispielhaft in Abbildung 1 gezeigt ist, so bestätigt sich die Plausibilität einer solchen Aussage. Atome an Oberflächenstufen oder Halbkristalllagen („kinks“) unterscheiden sich stereochemisch voneinander und sind außerdem zu einem geringeren Ausmaß durch andere Atome koordiniert als Atome an Terrassenplätzen und ebenen äußeren Oberflächen.^[1] Doch selbst auf einer ebenen äußeren Oberfläche, etwa der (111)-Fläche eines kubisch flächenzentrierten Metalls wie Platin, existieren für die Bindung kleiner Moleküle wie Kohlenmonoxid drei eindeutig unterscheidbare Adsorptionsplätze: auf einer Spitze, einer Brücke und in einer Vertiefung. Es ist daher nicht überraschend, dass die Adsorptionenthalpie mit steigender Oberflächenbedeckung abnimmt und dass eine temperaturgesteuerte Desorption mehrere Peaks erkennen lässt. Dieser Befund spiegelt die Vielfalt der energetischen Situationen wider, mit denen eine adsorbierte Spezies konfrontiert wird.^[2] Man beobachtet dieses Verhalten bei allen Metall- und Legierungskatalysatoren und auch bei vielen anderen katalytischen Feststoffen, einschließlich dichtgepackten Oxiden, Halogeniden und Chalkogeniden.

Dessen ungeachtet ist das vor achtzig Jahren von Taylor^[3] in der Literatur eingeführte Konzept des katalytisch aktiven Zentrums („catalytically active site“) noch immer sehr popu-

lär. Es bildet die Grundlage für andere bedeutsame Konzepte wie das Aktivzentren-Engineering und die Aktivzentren-Modifizierung. Es ist leicht verständlich, was mit dem strukturell definierten Zentrum eines Metalloenzym (oder irgend eines anderen Enzyms) gemeint ist, oder mit dem aktiven Zentrum eines homogenen (d.h. molekularen) Katalysators, bei dem diskrete molekulare Einheiten (die das aktive Zentrum enthalten) in einer fluiden Phase, normalerweise Wasser, verteilt sind. Die Einstufung solcher Spezies als

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6615
2. Vier Kategorien von heterogenen Single-Site-Katalysatoren	6617
3. Einzelne isolierte Ionen, Atome, molekulare Komplexe und Bimetallcluster als SSHCs	6618
4. Chirale metallorganische SSHCs	6624
5. Flaschenschiff-Katalysatoren	6625
6. Single-Site-Feststoffkatalysatoren mit offener Gerüststruktur	6627
7. Anwendungsbeispiele	6630
8. Schlussbemerkungen	6638

[*] Prof. Sir J. M. Thomas

The Royal Institution of Great Britain
Davy Faraday Research Laboratory
21 Albemarle Street, London W1S4BS (Großbritannien)
und
Department of Materials Science und Metallurgie
New Museums Site
Pembroke Street
Cambridge CB23QZ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-740360
E-mail: jmt@ri.ac.uk

Dr. R. Raja
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB21EW (Großbritannien)
Dr. D. W. Lewis
Department of Chemistry
University College London
20 Gordon Street, London WC1H0AJ (Großbritannien)

[**] Dieser Aufsatz basiert auf der an der Universität Lund gehaltenen Sunner Memorial Lecture, gehalten von J.M.T. am 1. November 2004.

Single-Site-Katalysatoren wirft weder in der Theorie noch in der Praxis Probleme auf.

Bei heterogenen Katalysatoren, die aus einem Metall oder einer Legierung bestehen, ist die Beschaffenheit der aktiven Zentren weit weniger scharf definiert, als Taylor dies ursprünglich vorgesehen hatte. Er hatte argumentiert, dass die Adsorption auf der Katalysatoroberfläche bevorzugt an Atomen an Spitzen, Rissen oder anderen kristallinen Diskontinuitäten stattfinden sollte. (Zu der Zeit waren die Konzepte von Halbkristalllagen, Versetzungen und selbst Punktdefekten noch nicht formuliert worden.) Weiterhin zog er den Schluss, dass solche Atome die größte katalytische Aktivität aufweisen würden. In der Zwischenzeit hat es sich in der Tat erwiesen, dass eine Adsorption bevorzugt auf den Stufen und Halbkristalllagen von Festkörperoberflächen stattfindet (siehe Abbildung 1). Eine besonders hohe Bindungsenergie ist es jedoch nicht, was ein „gutes“ katalytisch aktives Zentrum auszeichnet; vielmehr braucht es einen



John Meurig Thomas, ehemals Leiter des Fachbereichs Physikalische Chemie an der Universität Cambridge und Direktor der Royal Institution of Great Britain, ist derzeit Honorary Professor am Fachbereich Materialwissenschaften in Cambridge. Er forscht auf den Gebieten der Feststoff-, Material- und Oberflächenwissenschaften mit Schwerpunkt auf der Entwicklung fester Katalysatoren. Für seine Arbeiten zur In-situ-Charakterisierung und seine zahlreichen Entdeckungen auf dem Gebiet der Katalyse wurde er mehrfach ausgezeichnet, unter anderem mit der Davy Medal der Royal Society und der Willard Gibbs Medal der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Für seine Verdienste um die Chemie und die Popularisierung von Wissenschaft wurde er 1991 zum Ritter geschlagen.



Robert Raja promovierte am National Chemical Laboratory in Pune (Indien). 1997 erhielt er ein „1851 Exhibition Fellowship“, das ihm die Aufnahme eines eigenen Forschungsprogrammes an der Royal Institution of Great Britain ermöglichte (bei J. M. Thomas). Er ist derzeit Senior Research Associate für Chemie an der Universität Cambridge. Schwerpunkte seiner Forschungen betreffen die Entwicklung und Synthese neuer mikroporöser und mesoporöser Feststoffe für Anwendungen als heterogene Katalysatoren in der Chemie, Pharmazie und Umwelttechnik.

Er wurde mit dem IACS Young Scientist Award (2004) und dem Barrer Award (2005) ausgezeichnet.



Dewi Wyn Lewis studierte Computerchemie an der Universität Surrey. Im Anschluss an eine einjährige Berufstätigkeit bei IBM promovierte er an der Royal Institution of Great Britain bei Prof. Richard Catlow. Danach war er Oppenheimer Research Fellow an der Universität Cambridge und wurde 1998 Lecturer (und später Senior Lecturer) für Chemie am University College London. Der Schwerpunkt seiner Forschung ist die Computermodellierung von Materialien, insbesondere von mikroporösen Feststoffen.

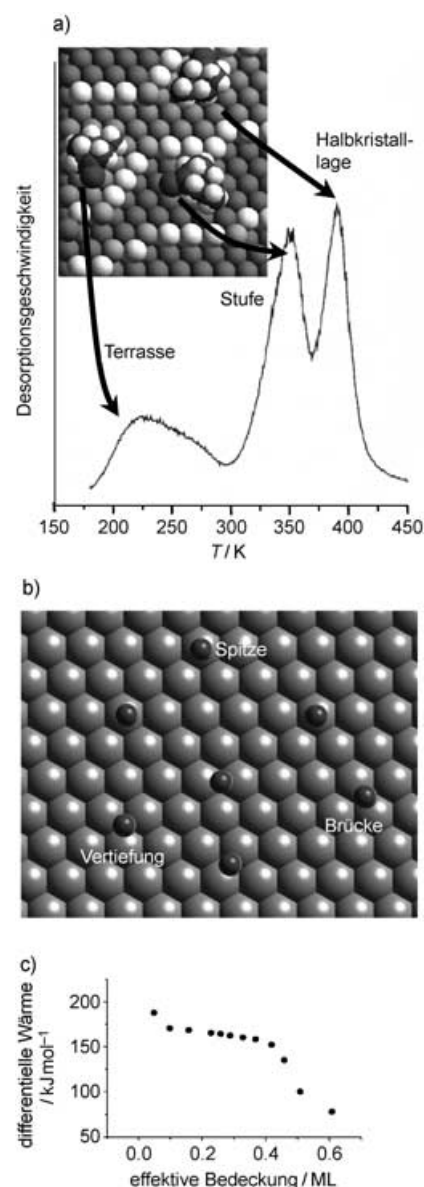


Abbildung 1. a) Ein temperaturabhängiges Spektrum der Desorption zeigt drei Peaks, die den zunehmend stärker gebundenen Zuständen des Adsorbatmoleküls (Methylcyclohexanon) auf Terrassen, Stufen und an Halbkristalllagen einer rauen Cu-Oberfläche entsprechen.^[1]

b) Selbst auf einer ebenen Oberfläche wie der Pt(111)-Fläche kann ein Molekül wie CO an drei voneinander verschiedenen Plätzen adsorbiert werden. c) Der Abfall der Adsorptionswärme mit stärkerer Bedeckung einer ebenen Einkristalloberfläche wird von der Heterogenität der Adsorptionsplätze und der gegenseitigen Abstoßung der an benachbarten Plätzen adsorbierten Spezies hervorgerufen (ML = Monolage).^[2]

Adsorbates ermöglicht, zugleich aber dessen Umwandlung in die gewünschte Produktspezies zulässt.

Bei streng stöchiometrischen (im Gegensatz zu katalytischen) Prozessen, etwa bei der eigentlichen Adsorption oder bei nichtkatalytischen Oberflächenreaktionen (z. B. Thermo-oxidation, Zersetzung, Auflösung, Vergasung), zeigen kristalline Diskontinuitäten tatsächlich eine erhöhte Reaktivität, sodass es in diesem Fall gerechtfertigt ist, sie als aktive Zentren zu betrachten.^[4] Arbeiten von Somorjai^[5] und ande-

ren erbrachten den Nachweis, dass unter besonderen Umständen die Oberflächenstufen und Halbkristalllagen auf vielen Metallen bevorzugte Plätze für die Aktivierung von C-H-, H-H-, O=O-, N≡N- oder C=O-Bindungen sein können. Ein großer Fortschritt in der Beschreibung katalytisch aktiver Zentren in anorganischen Feststoffen folgte aus der Cossee-Arlman-Interpretation von Ziegler-Natta-Katalysatoren.^[6] Cossee und Arlman gingen von der plausiblen Annahme aus, dass die prismatischen Flächen von α -TiCl₃, das ein wichtiger Bestandteil solcher Katalysatoren ist, aus thermodynamischen Gründen zwangsläufig einen geringen Anteil an Chloridionen-Leerstellen und daher auch an koordinativ ungesättigten Ti-Ionen enthalten. Sie wiesen nach, dass diese Ionen die aktiven Zentren bei der stereoregulären Polymerisation von Alkenen sind. Aus Arbeiten von Ertl et al.^[7,8] und anderen zeigte sich dagegen sehr deutlich, dass bei Metallen und Legierungen eine hohe Oberflächenmobilität (und sogar -fluidität) unter thermisch milden katalytischen Bedingungen vorliegt. Bei der Oxidation von CO auf einer Pt-Oberfläche treten ausgeprägte Standwellenmuster und periodische kinetische Oszillationen auf.^[9] Häufig werden auch Chaosphänomene mit schnellen räumlich-zeitlichen Veränderungen beobachtet, ebenso wie Veränderungen der Oberflächenmorphologie während der oberflächenkatalytischen Reaktionen.^[10] Somit wird deutlich, dass bei solchen Katalysatoroberflächen – im Unterschied zu den Feststoffen der Kategorien A–D in Tabelle 1 (siehe Abschnitt 2) – das Konzept eines strukturell fixierten aktiven Zentrums wenig hilfreich ist. Weitaus erfolgversprechender ist es, derartige Katalysatoren in energetischer (und in anderer) Hinsicht als „Multi-Site“-Katalysatoren aufzufassen. In den Fällen hingegen, in denen Metallatome fest und in gleicher Weise auf einem Träger verankert sind (Kategorie A in Tabelle 1), hat das Konzept des Single-Site-Katalysators mit Gewissheit seine Berechtigung.

Hier tritt also ein scheinbarer Widerspruch zutage. Für bestimmte Typen fester Katalysatoren scheint es nützlich zu sein, das Konzept vom aktiven Zentrum aufrechtzuerhalten, obwohl sich das Modell (im Taylorschen Sinn) eines definierten aktiven Zentrums auf einer Metalloberfläche zunehmend als nicht adäquat erweist.^[11] Ein grundlegendes Ziel dieses Aufsatzes ist es, diesen Widerspruch aufzulösen. Zudem werden wir zahlreiche Beispiele heterogener Single-Site-Katalysatoren vorstellen und klassifizieren, die bereits heute bei vielen wichtigen Prozessen in der chemischen Industrie und vor allem auch im akademischen Bereich eine bedeutende Rolle spielen. In diesem bislang nicht angemessen beachteten Zweig der heterogenen Katalyse ergeben sich fortwährend neue Entwicklungen, die immer häufiger auch zu Patenten führen. Wir werden hier Beispiele geben: 1) für die hohen Regioselektivitäten anorganischer SSHC-Mimetika von Enzymen, die unter milden Bedingungen die endständigen Methylgruppen linearer Alkane oxyfunktionalisieren; 2) für die ausgeprägte Formselektivität von SSHCs bei der Umwandlung von Methanol (durch Brönsted-Säure-katalysierte Dehydrierung) in die Hauptprodukte Ethen und Propen; 3) für die zahlreichen selektiven Hydrierungen von Polyenen, die mit hohen Umsatzfrequenzen verlaufen (unter lösungsmittelfreien Bedingungen), sowie für verschiedene

enantioselektive Hydrierungen, die sich durch hohe Enantioselektivitäten auszeichnen; 4) für die bifunktionellen offenstrukturierten SSHC-Formen, in denen „isolierte“ Säurezentren und „isolierte“ Redoxzentren gemeinsam zur In-situ-Produktion von Hydroxylamin (aus NH₃ und O₂), Cyclohexanonoxim (aus Cyclohexanon) und ϵ -Caprolactam führen.

Heterogene Single-Site-Katalysatoren sind für das Studium von Katalysevorgängen und für die Entwicklung neuer Katalysatoren noch aus zwei anderen Gründen wichtig. Erstens sind hochentwickelte und verlässliche theoretische Studien der Energetik und Kinetik katalytischer Umsetzungen sowie der dabei auftretenden Strukturen leicht möglich, wenn die Transformationen an SSHCs stattfinden. Damit gelingt es, homogene und heterogene Katalysatoren, die im Wesentlichen auf den gleichen aktiven Zentren basieren, quantitativ zu vergleichen. Zweitens ist es mithilfe dieser quantitativen Informationen möglich, Strategien zur Verbesserung und Optimierung von Katalysatoren zu entwickeln. In andere Fällen, insbesondere bei der Katalyse durch Metalle und die meisten kontinuierlichen Feststoffe, bei denen eine komplexe Wirkungsweise anzunehmen ist, sind bestimmte Entwicklungsansätze nicht tragfähig, geschweige denn implementierbar.

Um unsere Vorstellungen klar zu machen, gehen wir kurz darauf ein, was wir im allgemeinen Kontext heterogener (fester) Katalysatoren unter Single-Site-Katalysatoren verstehen. Aus der weiteren Diskussion und den aufgeführten Beispielen wird ersichtlich werden, dass das katalytisch aktive Zentrum aus einem oder mehreren Atomen bestehen kann. Diese aktiven Zentren sind räumlich voneinander getrennt, und zwischen mehreren solcher Zentren gibt es keine spektroskopische oder anderweitige Kopplung. Die Wechselwirkungsenergie mit dem Reaktanten ist für jedes einzelne aktive Zentrum die gleiche. Ebenso wie die aktiven Zentren homogener molekularer Katalysatoren ist jedes dieser Zentren strukturell definiert.

Mit der Erkenntnis, dass bestimmte Arten fester Katalysatoren als SSHCs zu beschreiben sind, gelangt man zu einem rationalen strategischen Ansatz für die Entwicklung neuer Katalysatoren. In den vergangenen Jahren sind auf diesem Gebiet beachtliche Fortschritte erreicht worden. Es wird deutlich werden, dass die 1988 in einem Übersichtsartikel diskutierten^[12] „einheitlichen heterogenen Katalysatoren“ ein Sonderfall der SSHCs sind, bei dem die aktiven Zentren in Festkörpern mit einer offenen Gerüststruktur räumlich verteilt und für Reaktionspartner frei zugänglich sind.

2. Vier Kategorien von heterogenen Single-Site-Katalysatoren

Tabelle 1 listet vier Hauptkategorien auf, in welche man die SSHCs zweckmäßigerweise unterteilt; einige dieser Kategorien lassen sich noch weiter zergliedern. Innerhalb von Kategorie A können beispielsweise bestimmte Träger, an die die katalytische Baueinheit mit dem einzelnen aktiven Zentrum bindet, noch zusätzliche Aktivität oder Selektivität auf die SSHCs übertragen. Katalysatoren der Kategorie D können mono- oder difunktionell sein.

Tabelle 1: Vier Kategorien heterogener Single-Site-Katalysatoren.

A: Einzelne isolierte 1) Ionen, 2) Atome, 3) molekulare Komplexe und 4) Bimetallcluster, die auf Trägern mit einer großen Oberfläche (im Allgemeinen Siliciumdioxide) verankert sind.

B: Immobilisierte asymmetrische metallorganische Spezies auf mesoporenen Feststoffen mit großer Oberfläche und Porendurchmessern im Bereich von 15 bis 500 Å.

C: „Flaschenschiff“-Strukturen, in denen isolierte katalytische molekulare Einheiten (oder metallorganische Komplexe) in zeolithischen Käfigen eingeschlossen sind, die für bestimmte Reaktanten und einige der möglichen Produkte durchlässig sind.

D: Mikroporene Feststoffe mit einer offenen Struktur (Molekularsiebe) mit Porendurchmessern zwischen 3.5 und etwa 10 Å. Die räumlich gleichmäßig verteilten isolierten aktiven Zentren sind entweder Ionen, die Gerüsten der Ausgangsstruktur ersetzen, oder sie befinden sich in deren Nachbarschaft.

Eine Gemeinsamkeit der vier Kategorien ist das Vorhandensein strukturell wohldefinierter aktiver Zentren, deren atomare Eigenschaften durch verschiedene experimentelle und Computertechniken untersucht werden können – neuerdings immer häufiger unter Reaktionsbedingungen.^[13,14] Bei solchen Zentren sind kontrollierte, feine Modifikationen der Struktur möglich, die weitreichende katalytische Effekte haben können.

3. Einzelne isolierte Ionen, Atome, molekulare Komplexe und Bimetallcluster als SSHCs

Die vier Unterkategorien einzelner isolierter Ionen, Atome, molekularer Komplexe und Bimetallcluster sind in ihren Eigenschaften recht klar voneinander zu trennen. Die erste Kategorie umfasst Übergangsmetallionen, die auf Trägern mit einer großen spezifischen Oberfläche aufgebracht werden. Siliciumdioxid, das mit dem Adsorbat Metall-Oxo-Einheiten bildet, ist das am besten geeignete und am häufigsten verwendete Trägermaterial. Die zweite Gruppe beinhaltet einzelne Metallatome, z.B. Palladiumatome, die an einem Strukturdefekt auf der Oberfläche eines Oxidträgers, typischerweise Magnesiumdioxid, verankert werden. Als Drittes sind isolierte metallorganische Komplexe zu nennen, die auf Silicium- oder Aluminiumoxidoberflächen verankert sind. Schließlich können kleine Cluster (von einheitlicher Größe) aus Metallatomen oder aus Bimetallclustern oder ihren Carbiden auf einem mesoporenen Siliciumdioxid stabil verankert vorliegen. Solche Spezies verhalten sich als mehrkernige Single-Site-Katalysatoren.

3.1. Single-Site-Übergangsmetallionen auf mesoporesem Siliciumdioxid

In der heterogenen Katalyse ist Siliciumdioxid von Beginn an häufig als Trägermaterial eingesetzt worden. Dieses Material weist zahlreiche Vorzüge auf: Es ist robust,

leicht herzustellen, hat eine große spezifische Oberfläche, quillt beim Kontakt mit organischen Lösungsmitteln nicht auf, zeigt sowohl eine beachtliche thermische Stabilität als auch strukturelle Flexibilität und geht bereitwillig Bindungen mit vielen Elementen des Periodensystems ein. Darüber hinaus sind lösliche Analoga, die Silsesquioxane (siehe z.B. Abbildung 2), verfügbar.^[15,16] Diese bieten die Möglichkeit, neue Funktionalitäten von Siliciumdioxidoberflächen auf einfache Weise zu charakterisieren. Ein in ein Siliciumdioxid

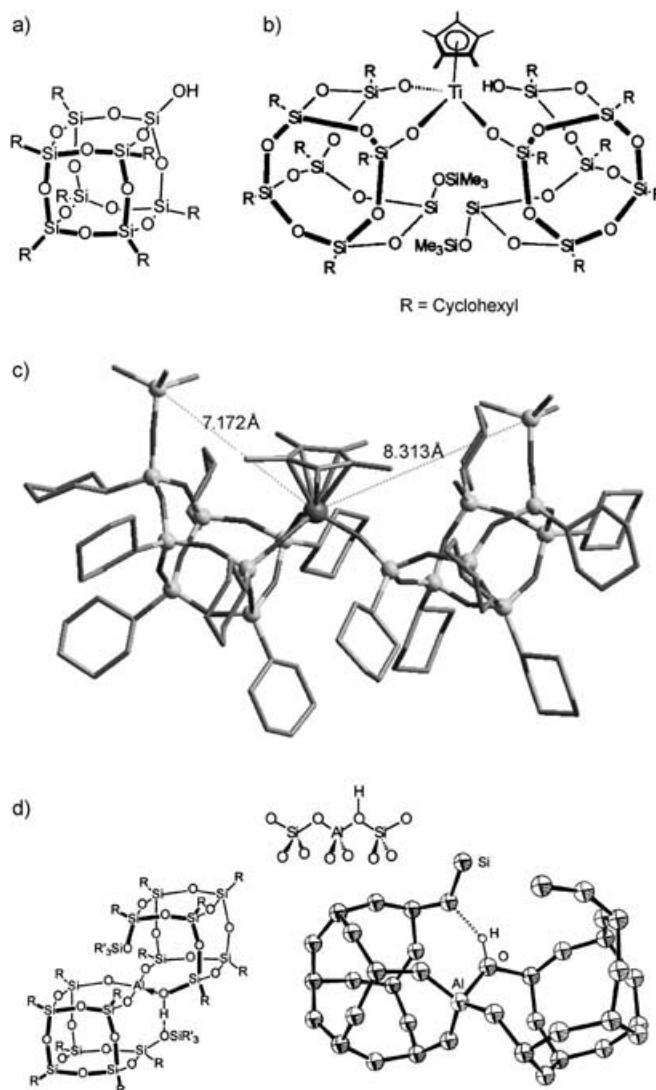


Abbildung 2. a) Silsesquioxane [allgemeine Formel $(R\text{SiO}_{1.5})_n$; hier gezeigt ist $\text{Cy}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (Cy = Cyclohexyl)] ähneln strukturell dem β -Cristobalit und dem β -Tridymit und können als lösliche Analoga von Siliciumdioxid betrachtet werden. Ein an Silsesquioxan gebundenes Heteroatom (gewöhnlich ein Übergangsmetall oder Germanium) simuliert das Verhalten (in Lösung) eines an mesoporesem Siliciumdioxid befestigten Atoms des heterogenen Katalysators. b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur (schematisch) eines Ti^{IV} -Cyclopentadienylkomplexes, der an zwei Silsesquioxaneinheiten gebunden ist (nach F. T. Edlmann et al., Lit. [146]). c) Tatsächliche Struktur des Komplexes in (b); zu erkennen ist die isolierte Lage des Ti^{IV} -Zentrums (Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt). d) Ein lösliches, aus Silsesquioxanen gebildetes Brønsted-Säure-Zentrum.^[15b]

eingeführtes Hetero-Ion (z.B. aktive Ti-, Fe- oder Cr-Zentren) lässt sich auf seine katalytische Leistung als homogenes sowie als heterogenes Katalysatorzentrum hin untersuchen.^[17]

Aufbauend auf vorangehenden Arbeiten^[19] begannen Basset et al.^[18] vor 25 Jahren mit systematischen Studien,^[20] die zum Ziel hatten, die Oberflächen von Aerosilen (einer Klasse von nichtporösen Siliciumdioxiden) zu funktionalisieren. Bei diesen Ansätzen, die häufig unter „metallorganischer Oberflächenchemie“ firmieren, werden SSHCs durch Funktionalisierung der anhängenden Silanolgruppen ($\equiv\text{SiOH}$) an der Aerosiloberfläche hergestellt (die Oberfläche von Aerosilen beträgt typischerweise $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und die Oberflächenkonzentration der Silanolgruppen ist $0.7 \pm 0.2\text{ pro nm}^2$, entsprechend $0.23\text{ mol(OH) g}^{-1}$). Ein herausragendes Beispiel ist das tripodal adsorbierte Zirkoniumhydrid, das Alkane unter milden Bedingungen aktiviert (Abbildung 3). Auch andere Übergangsmetallionen konnten durch diesen Ansatz an Siliciumdioxidoberflächen befestigt werden.

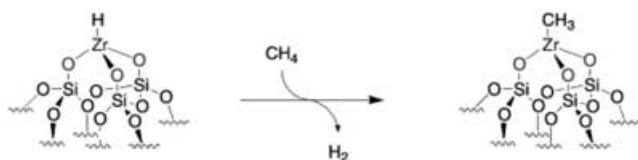


Abbildung 3. Ein isoliertes Zentrum, wie ein tripodal auf einer Siliciumdioxidoberfläche gebundenes Zirkoniumhydrid, aktiviert Methan bei milden Temperaturen.^[20]

Eine Bandbreite von SSHCs mit ionischen Zentren wurde dank der Entwicklung von Verfahren zur Herstellung mesoporöser Siliciumdioxide mit kontrollierbaren Porendurchmessern zwischen 20 und 100 Å oder darüber zugänglich.^[21,22] Später gelang sogar die Herstellung mesoporöser Siliciumdioxide mit Porendurchmessern von bis zu 500 Å. Solche Siliciumdioxide haben eine außerordentlich große Oberfläche (typischerweise $600\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), und auf der inneren und der äußeren Oberfläche befindet sich eine große Zahl anhängender Silanolgruppen (ca. 1–2 pro nm^2) (Abbildung 4).

Dass die großporigen Siliciumdioxide Vorteile für die Herstellung heterogener Single-Site-Katalysatoren mit ionischen Zentren mit sich bringen, ist von Corma,^[23] Thomas^[24,25] und anderen^[26] schnell erkannt worden. Ein bedeutender Fortschritt wurde durch Maschmeyer et al. erreicht, die aktive Ti^{IV} -Zentren mithilfe metallorganischer Vorstufen (in diesem Fall $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$) an den Innenwänden mesoporöser Siliciumdioxide befestigten.^[27] Abbildung 5 zeigt die Schlüsselschritte bei der Einführung von isolierten aktiven Zentren an den Innenwänden von MCM-41-Siliciumdioxiden. Der genaue Verlauf dieser „Heterogenisierung“ eines aktiven Ti^{IV} -Zentrums wurde durch In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kombination mit In-situ-Röntgendiffraktometrie verfolgt.^[28] Wichtige zusätzliche Informationen wurden aus DFT-Rechnungen gewonnen. Diese zeigen insbesondere, dass die früher als aktives Zentrum für die Epoxidierung

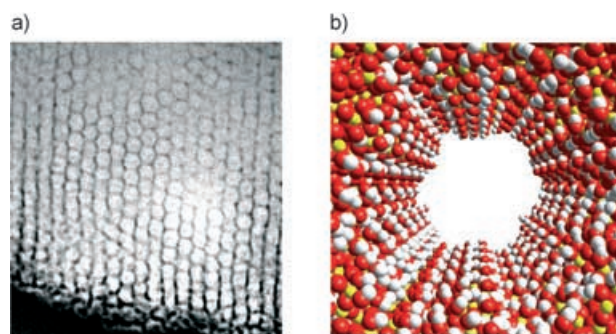


Abbildung 4. a) Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines geordneten mesoporösen Siliciumdioxids mit einem Porendurchmesser von ca. 100 Å und einer Wandstärke von wenigen Atomen. b) Jede Pore ist mit anhängenden Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) ausgekleidet; gelb Si, rot O, weiß H.

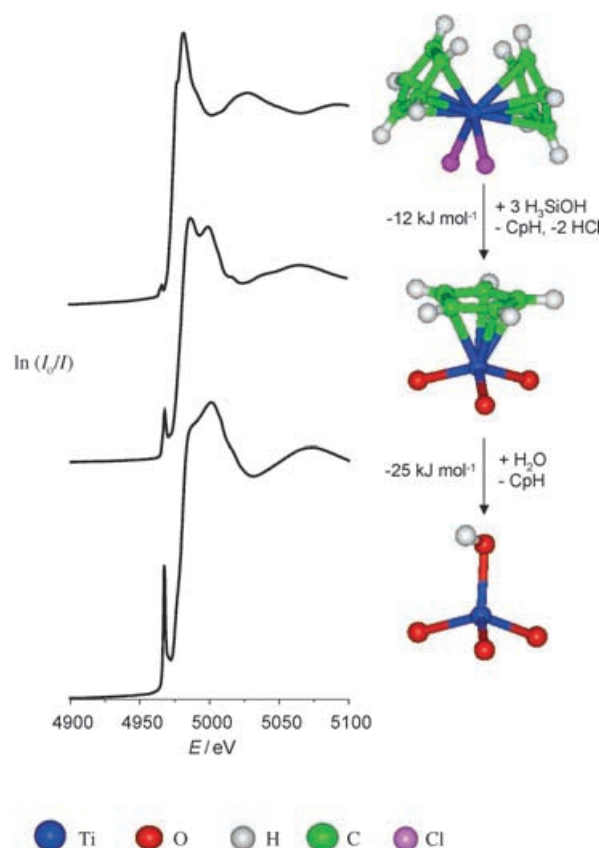


Abbildung 5. Die Umwandlung eines freien Titanocendichlorid-Moleküls (rechts oben) in ein tripodal gebundenes isoliertes $\equiv\text{TiOH}$ -Zentrum (rechts unten) kann mit In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie verfolgt werden.^[27a,28] In den XANES-Spektren ist der ausgeprägte Voran-Peak für vierfach koordiniertes Ti^{IV} zu erkennen (links unten). Die Bindungslängen wurden aus den EXAFS-Spektren erhalten (K-Kante Ti), die Energien aus DFT-Rechnungen.^[27b]

von Alkenen postulierte Titanylgruppe ($>\text{Ti=O}$)^[29] energetisch ungünstig ist.

Die tripodal befestigte Ti(OH) -Gruppe bildet das isolierte aktive Zentrum und ist im vorliegenden Fall außerdem sehr

widerstandsfähig gegen Auswaschung. Die Van-der-Waals-Hülle der Cyclopentadienylgruppen des oberflächengebundenen Halbsandwich-Intermediates sorgt dafür, dass der Abstand zwischen zwei aktiven Ti^{IV} -Zentren nicht geringer als etwa 7 Å ist (siehe Abbildung 6). Damit wird sicherge-

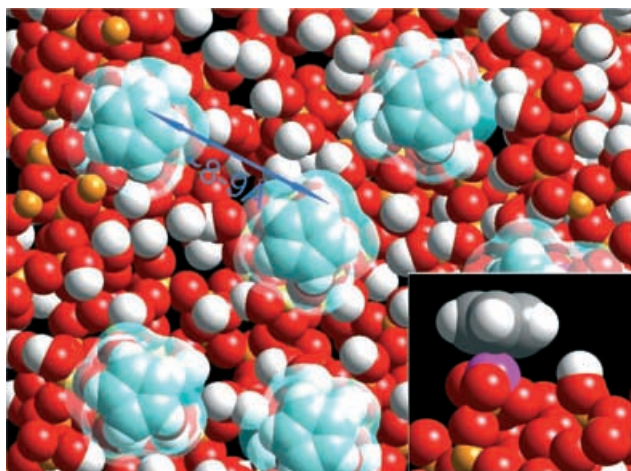


Abbildung 6. Die Van-der-Waals-Hülle der Cyclopentadienylliganden des Zwischenproduktes mit Halbsandwich-Oberfläche (mittlere Struktur in Abbildung 5) stellt sicher, dass die tripodal befestigten Ti^{IV} -Zentren räumlich isoliert entstehen. EXAFS-Daten belegen, dass in keiner der Verbindungen Ti-O-Ti-Brücken vorhanden sind.

stellt, dass ein echter Single-Site-Katalysator mit isolierten katalytischen Zentren entsteht. (Bei anderen Methoden zur Einführung aktiver Ti^{IV} -Zentren, die von Titansalzen oder Zusätzen von Titanalkoxid zu silicatischen Vorstufen ausgehen, ist nicht sicherzustellen, dass isolierte tetraedrische Ti^{IV} -Zentren entstehen. Bei solchen Methoden besteht eine Tendenz zur Bildung von Ti-O-Ti-Einheiten.) Dieser Katalysator ist, wie wir später noch beschreiben werden, außerordentlich wirksam in Epoxidierungen mit Alkylhydroperoxiden.

Mit der Metallocen-Methode lassen sich auch andere Übergangsmetallionen auf mesoporösen Siliciumdioxiden befestigen. Aktive Zentren bestehend aus isoliertem Mo^{VI} , Cr^{VI} und VO^{IV} sind beschrieben worden.^[30,31]

Tilley et al.^[32–35] haben als erste über eine gänzlich andere, aber ebenso wirksame Methode berichtet, bei der eine molekulare Vorstufe eingesetzt wird, um aktive Katalysatoren auf mesoporösen (und bestimmten anderen) Trägern zu erzeugen. Für diese Methode geeignete Metallionen sind Ti, Cr, Fe sowie VO. Der Kern dieses Verfahrens ist, dass die gewünschte atomare Umgebung des fertigen Katalysators (z. B. $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ oder $\text{Ti}(\text{OSi})_3$) bereits in der thermolytischen Vorstufe vorhanden ist. Der Tris(*tert*-butoxy)siloxytitan-Komplex $(i\text{PrO})\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OrBu})_3]_3$ bildet somit im resultierenden Single-Site-Katalysator die Umgebung $\text{Ti}(\text{OSi})_3$, und $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OrBu})_3]_4$ als Vorstufe führt zu $\text{Ti}(\text{OSi})_4$. Als typische Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche wurden die mesoporösen Siliciumdioxide MCM-41 und SBA-15 genutzt, wobei letzteres thermisch wesentlich stabiler ist. In Abbildung 7 ist diese Präparationsmethode illustriert. Die

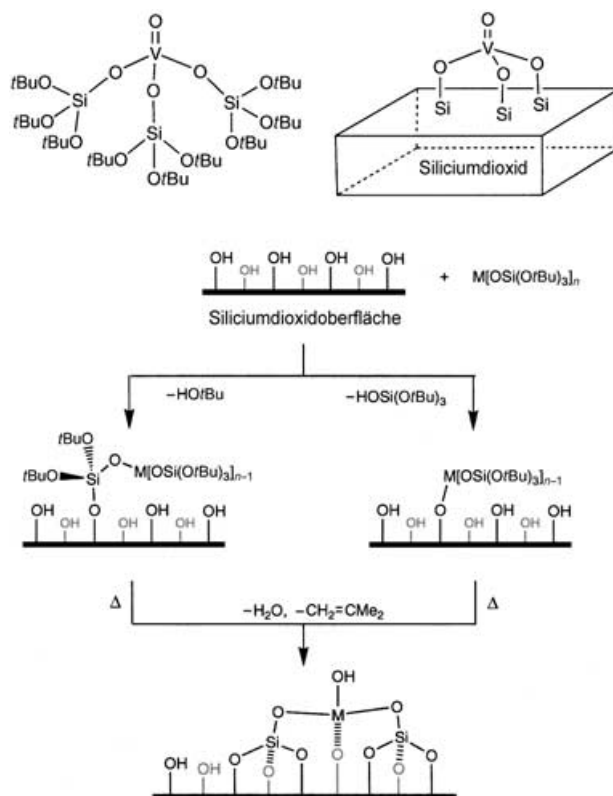


Abbildung 7. Die Tilley-Methode^[32,33] zur Herstellung von Single-Site-Katalysatoren auf mesoporösem Siliciumdioxid aus molekularen thermolytischen Vorstufen wie $\text{M}[\text{OSi}(\text{OrBu})_3]_n$.

Vorstufe wird an den Hydroxygruppen auf der Oberfläche des Siliciumdioxids durch Protonolyse befestigt (Abbildung 7, untere Hälfte). Im Fall von Alkoxy- oder Siloxyspezies vom Typ $\text{M}[\text{OSi}(\text{OrBu})_3]_n$ (mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \dots$) verläuft dieser Prozess unter Verlust von HOtBu oder $\text{HOSi}(\text{OrBu})_3$, und es entstehen Bindungen vom Typ M-O-Oberfläche bzw. Si-O-Oberfläche. (Die Calcination führt zum Verlust aller Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, wobei ein Single-Site-Katalysator der formalen Zusammensetzung $\text{MO}_x(\text{n}-1)\text{SiO}_2$ gebildet wird. Analysen des Produkts, z. B. mit diffuser UV-Reflexionsspektroskopie und ESR-Spektroskopie, belegen eine tetraedrisch-verzerrte Geometrie der Metallionenzentren, z. B. Fe^{III} . Versuche, isolierte Fe^{III} -Plätze aus FeCl_3 , FePO_4 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ als Vorstufen zu erzeugen, führen nicht zum Erfolg, und nach der Calcination werden fast ausnahmslos Eisenoxid-Cluster erhalten.) Isolierte Cu^{I} -Spezies, die gute Katalysatoren für die Herstellung von Dimethylcarbonat aus Methanol und CO_2 sind,^[34b] können auf Siliciumdioxid mit $[\text{CuOSi}(\text{OrBu})_3]_4$ als Vorstufe gebildet werden.

3.2. Trägerfixierte isolierte Atome als heterogene Single-Site-Katalysatoren

Neuere experimentelle Arbeiten haben zweifelsfrei ergeben, dass einzelne Palladiumatome auf einem Magnesiumoxidträger (MgO) die Cyclotrimerisierung von Acetylen^[36]

und die Oxidation von CO durch O₂ zu CO₂ ermöglichen.^[37] Mithilfe massenselektierender Techniken erzeugten Heiz und Mitarbeiter aktive Zentren, wie z.B. in Abbildung 8 ge-

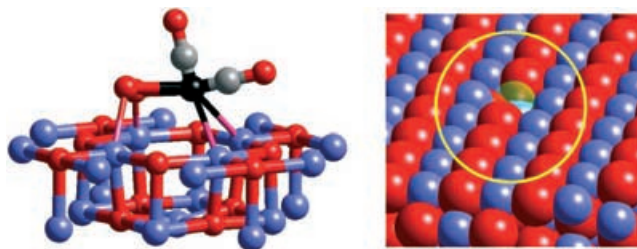


Abbildung 8. Links: Ein isoliertes Pd-Atom (schwarz), das (durch Ladungstransfer) an ein Farbzentrum der MgO-Oberfläche gebunden ist.^[36] Rechts: Sicht von oben auf ein Farbzentrum.

zeigt.^[36,37] In diesem Fall immobilisiert ein Farbzentrum im MgO (d.h. ein auf einer Sauerstoffanionen-Leerstelle eingefangenes Elektron) ein einzelnes Pd-Atom. Die Immobilisierung ist mit einem Ladungstransfer zum Pd verbunden. Eine Umsetzung findet statt, wenn dieses aktive Einzelatomzentrum nacheinander O₂ und CO (bei 90 K) ausgesetzt wird und man anschließend die Temperatur linear ansteigen lässt. Die adsorbierten Gase vereinigen sich zu CO₂, und der überschüssige Sauerstoff wird durch das Farbzentrum aufgenommen, das auf diese Weise seine Fähigkeit verliert, Pd zu immobilisieren. Die optimierte Struktur des aktiven MgO-Pd(CO)₂O₂-Zentrums mit seinen gebundenen Reaktanten wurde aus Ab-initio-Rechnungen erhalten (Abbildung 9). Mithilfe dieses SSHC-Modells wurde außerdem die Cyclotrimierung von Acetylen zu Benzol durch kombinierte experimentelle und theoretische Studien untersucht.^[36] Es ist anzumerken, dass in keinem dieser beiden Fälle ein katalytischer Umsatz vorliegt. Im ersten Fall wird das Farbzentrum während der Reaktion zerstört, im zweiten Fall aggregieren die Pd-Atome zu größeren Gruppen (Pd_n, 3 < n < 30). In diesem Sinne handelt es um Modellstudien von stöchiometrischen, nicht katalytischen Reaktionen.

3.3. Verankerte metallorganische Komplexe als SSHCs

Mit ihrem metallorganischen Ansatz haben Basset et al. eine Anzahl von Single-Site-Katalysatoren auf nichtporösen Siliciumdioxidoberflächen hergestellt^[20] und die auf diese Weise verankerten molekularen Komplexe mit spektroskopischen und chemischen Methoden charakterisiert. In Abbildung 10 sind drei eindrucksvolle Beispiele von Metathesereaktionen an solchen Einzelmolekülzentren gezeigt. Auch die Verwendung von Metallocenen zur Herstellung heterogener Single-Site-Katalysatoren für die Alken-Polymerisation wurde durch die Gruppen von Basset sowie Marks beschrieben (siehe Abschnitt 7.5.2).^[38–40]

Mikrokristalline α-TiCl₃-Ziegler-Natta-Katalysatoren ergeben Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung. Dies liegt daran, dass die katalytisch aktiven Zentren ver-

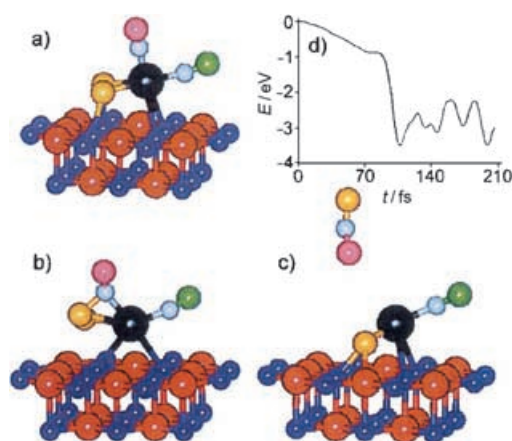


Abbildung 9. a) Computeroptimierte Struktur des MgO(Farbzentrum)-Pd(CO)₂O₂-Komplexes.^[37] b, c) Ausgewählte Konfigurationen und d) die in einer Ab-initio-MD-Simulation erhaltene potentielle Energie für die Bildung von CO₂ aus dem in (a) gezeigten Komplex in Abhängigkeit von der Zeit. Die Simulation beginnt mit dem in (b) dargestellten Übergangszustand. Die potentielle Energie des Übergangszustandes ist 0.84 eV höher als die der in (a) dargestellten optimierten Konfiguration. c) eine Momentaufnahme bei 210 fs, bei der das gebildete CO₂ desorbiert und das verbleibende O-Atom des O₂ sich hin zum Farbzentrum bewegt. schwarz: Pd, blau und rot: Mg- und O-Atome von MgO, gelb: adsorbiertes O, hellblau: C, rosa und grün: O-Atome von CO.

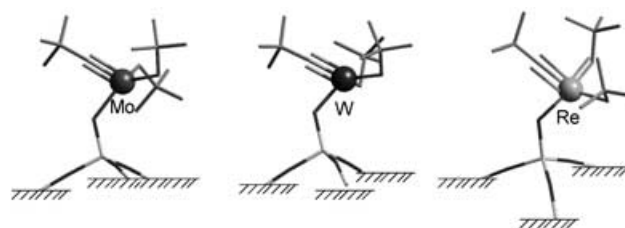


Abbildung 10. Von Basset et al.^[20] entworfene aktive Einzelmolekülzentren für heterogen katalysierte Metathesereaktionen.

schiedene Atomumgebungen haben: Die Chloridionen-Leerstelle kann sich entweder an einem regulären Platz, auf einer Stufe oder an einer Ecke befinden. Demgegenüber führen homogene Metallocenkatalysatoren zu sehr einheitlichen Homopolymeren und Copolymeren, weil die Koordinationsumgebung des aktiven Zentrums im homogenen Metallocenkatalysator stets gleich ist. Die Vorteile homogener und heterogener Spezies können miteinander vereinigt werden, wenn es gelingt, die Polymerisationskatalysatoren des Metallocentyps so zu verankern, dass nur eine einzige Art von aktivem Zentrum entsteht. Mit den nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurde dieses Ziel erreicht.

Als erstes zu nennen sind die Arbeiten von Marks et al.,^[38–40] die eine Anzahl oxidischer Träger einsetzten. Teildehydroxyliertes Aluminiumoxid enthält pro nm² Oberfläche etwa vier Brönsted-saure OH-Gruppen, etwa 5.5 Lewis-saure Al^{III}-Zentren und etwa 5.5 Lewis-basische Oxidzentren. Wesentlich geringer (etwa 0.12) ist die Oberflächenkonzentration der Brönsted-Säure im vollständig dehydroxylierten Aluminiumoxid, während die Konzentrationen der

anderen Zentren im Wesentlichen gleich bleiben. Noch saurer ist die Oberfläche des „supersauren sulfatierten Zirconiumoxides“. (Jüngste Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, dass diese Oberfläche nicht wirklich „supersauer“ ist.) Wenn ein Zirconocen der allgemeinen Formel L_nZrR_2 (L ist ein Cyclopentadienylligand, R eine Alkylgruppe) die „supersaure“ Oberfläche erreicht, so bildet sich, wie in Gleichung (1) gezeigt, eine kationenartige Struktur.



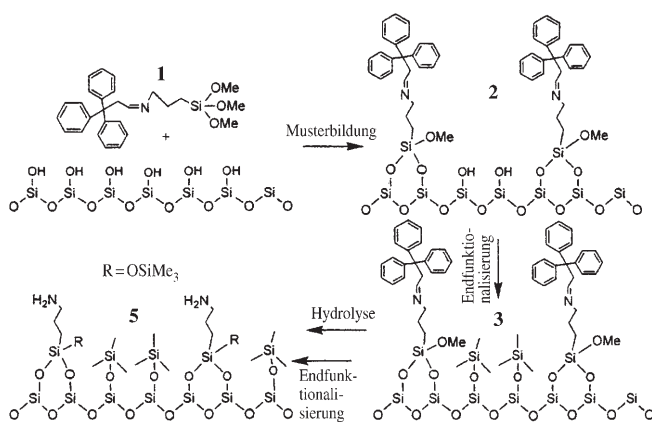
Hierbei handelt es sich im Grunde um ein Ionenpaar aus einem kationischen Metallocen und einer schwachen konjugierten Base eines starken Brönsted-Säure-Zentrums. Die negative Ladung der konjugierten Base ist so stark delokalisiert, dass die Koordination zum kationischen Zr-Zentrum nur sehr schwach ist und die Alkene deshalb leicht Zugang zum aktiven Zentrum finden.

Marks et al.^[40] haben noch weitere metallorganische Single-Site-Elektrophile auf „supersaurem“ sulfatierten Zirconiumoxid untersucht, z.B. $[Cp'_2Th(CH_3)_2]$ und $[CpTi(CH_3)_2]$ (mit $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ und $Cp = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). Die Protonolyse an einem stark sauren Brönsted-Zentrum ($-OH$) auf sulfatiertem Aluminiumoxid führte ebenfalls zu „kationenähnlichen“ und (bei Polymerisation) hoch reaktiven Zirconocen-Elektrophilen, $[Cp'_2ZrCH_3]^+$. Auf einer dehydroxylierten Siliciumdioxidoberfläche bildet sich hingegen kein „kationenähnliches“ aktives Zentrum.

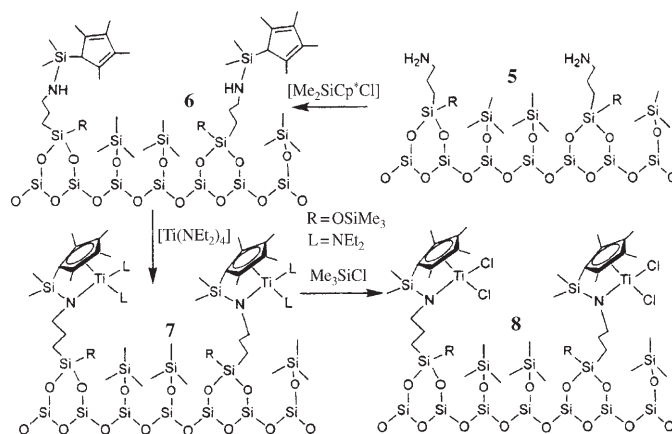
In einer neueren Studie schließlich beschrieben McKittrick und Jones^[41] eine allgemeine Methode zur Herstellung eines Polymerisationskatalysators mit isoliertem Titanzentrum auf porösem Siliciumdioxid. Die Schemata 1 und 2 veranschaulichen die wesentlichen Präparationsschritte. Die katalytische Leistung des heterogenen isolierten Polymerisationskatalysators mit Ti-Zentrum (**8** in Schema 2) übertrifft sogar die seines homogenen Analogons.

3.3.1. Durch nichtkovalente Wechselwirkungen verankerte, metallorganische Single-Site-Komplexe

Molekulare Single-Site-Katalysatoren lassen sich nicht nur durch kovalente Bindung (wie von McKittrick und Jones



Schema 1.



Schema 2.

ausgeführt),^[41] sondern auch auf nichtkovalentem Wege an festen Oberflächen fixieren. Mithilfe starker Wasserstoffbrücken unter Beteiligung von Triflat-^[46] oder Sulfonat-Ketten^[42] gelang es Bianchini et al.^[42] sowie unserer Gruppe^[31, 43–45] ionische (oder zwitterionische) Komplexe auf einer silanolreichen Siliciumdioxidoberfläche anzuheften (Abbildung 11,

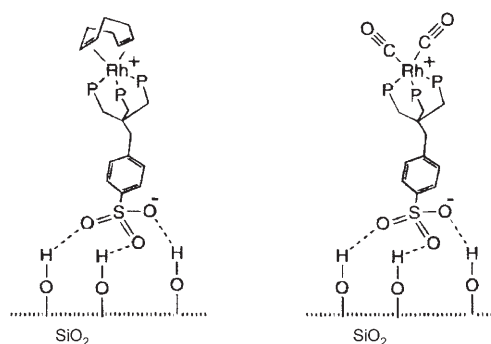


Abbildung 11. Links: Nichtkovalent immobilisierter molekularer Rh^+ -Komplex für Hydroformylierungen. Rechts: katalytisch inaktiver Komplex, der entsteht, wenn die links gezeigte Spezies über längere Zeit dem Synthesegas ausgesetzt ist.^[42]

links). Ein auf diese Weise auf Siliciumdioxid verankerter Rh^+ -Katalysator, $[(sulfos)Rh(cod)]$, dient als heterogener Single-Site-Katalysator für die Alken-Hydrierung in organischen Lösungsmitteln und kann Alkene wie 1-Hexen in Festflüssig-Systemen hydroformylieren. Bei der Hydroformylierung in Fest-Gas-Systemen dagegen inaktiviert das Synthesegas ($CO + H_2$) den Katalysator, wobei das Dicarbonylderivat $[(sulfos)Rh(CO)_2]$ entsteht (Abbildung 11, rechts).^[42] Wasserstoffbrücken einer Triflatgruppe wurden auch von de Rege et al.^[46] genutzt, um einen aktiven Komplex auf einem Siliciumdioxidträger zu befestigen.

3.4. Isolierte Bimetallcluster als SSHCs

Gemeinsam mit der Arbeitsgruppe Johnson^[47–50] haben wir gezeigt, dass monodisperse gemischtmetallische Carbonyl-

latcluster gleichmäßig in mesoporösem Siliciumdioxid verteilt und schonend decarbonyliert werden können. Zurück bleiben die nackten Cluster, die fest auf dem Träger verankert sind (Abbildung 12). Entscheidend bei diesem Verfahren ist, dass

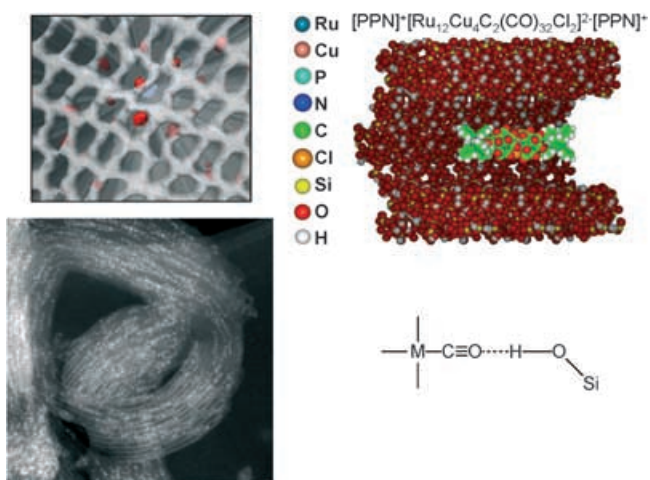


Abbildung 12. Oben rechts: In Gegenwart des molekularen Kations PPN^+ (Bis(triphenylphosphan)iminium) wird der gemischtmetallische Carbonylatcluster $[\text{Ru}_{12}\text{Cu}_4\text{C}_2(\text{CO})_{32}\text{Cl}_2]^{2-}$ leicht in den Mesoporen eines Siliciumdioxids abgeschieden. Die Carbonylgruppen werden durch Wasserstoffbrücken (unten rechts) an der silanolreichen inneren Oberfläche fixiert. Durch milde Thermolyse werden alle organischen Komponenten eliminiert (In-situ-FTIR), sodass in den Mesoporen monodisperse gemischtmetallische Cluster $\text{Ru}_{12}\text{Cu}_4\text{C}_2$ übrig bleiben. Links oben: einzelne gemischtmetallische Cluster (rot), die in den Poren (Durchmesser etwa 35 Å) des Siliciumdioxidträgers verankert sind. Links unten: hochaufgelöste elektronenmikroskopische Abbildung; jeder weiße Punkt entspricht einem einzelnen gemischtmetallischen Cluster.^[51]

1) Cluster einheitlicher Stöchiometrie und Größe entstehen (monodisperse Cluster) und 2) die Cluster auf den Innenwänden des mesoporösen Trägers eine gleichmäßige räumliche Verteilung einnehmen. Gestützt werden diese Befunde durch Analysen mit zerstörungsfreier Elektronentomographie, bei denen virtuelle Querschnitte des mesoporösen Siliciumdioxidträgers sichtbar gemacht werden (Abbildung 13).^[51,52] Die Größe der Cluster hängt von ihrer Stöchiometrie ab und liegt etwa zwischen 0.5 und 0.8 nm. Bei dieser geringen Größe fungieren fast alle Atome mehr oder minder als „Oberflächenatome“. Solche Bimetallnanopartikel zeigen bei vielen Arten von Hydrierungsprozessen eine sehr hohe katalytische Aktivität und sind dabei hoch selektiv.

In Abschnitt 7 werden einige wichtige Beispiele möglicher kommerzieller Anwendungen genannt, insbesondere im Zusammenhang mit lösungsmittelfreien Prozessen. Die bei der Hydrierung eines typischen Alkens mit Pd_6Ru_6 -Nanoclustern erreichten Umsatzfrequenzen übertreffen die der Pd- oder Ru-Monocluster um eine Größenordnung.^[48] Die Struktur dieser Bimetallnanopartikel wurde durch Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt (gewöhnlich unter katalytischen Bedingungen in situ). Zwei Beispiele sind in Abbildung 14 gezeigt.

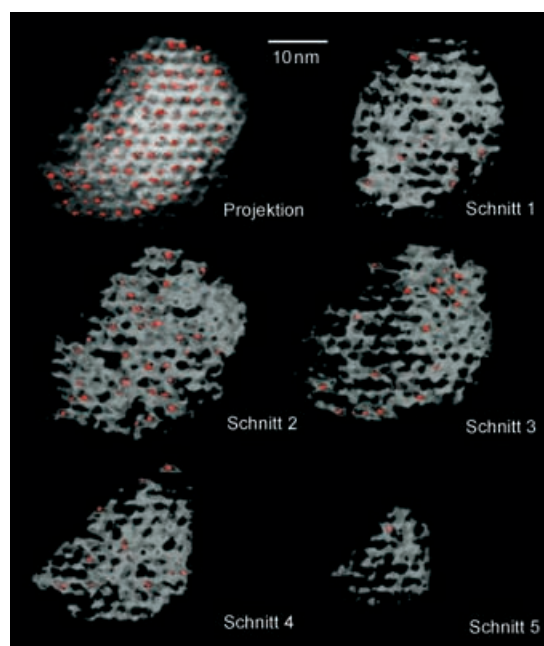


Abbildung 13. Axiale Projektion einer 30 nm dicken Probe und fünf aufeinander folgende 3 nm dicke Querschnitte eines Elektronentomogramms^[52] von $\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2\text{C}_2$ auf einem Siliciumdioxidträger. Die Nanopartikel sind rot dargestellt, das mesoporöse Siliciumdioxid weiß.

Der Mechanismus, durch den die beiden Metalle eines Bimetallnanopartikels zusammenwirken, ist noch ungeklärt. Es ist bekannt, dass Ruthenium molekularen Wasserstoff und Palladium olefinische Bindungen aktiviert. Einigen Aufschluss über die allgemeinen Zusammenhänge geben neuere Untersuchungen zu Pt-Ru-Carbonylclustern durch Adams et al.^[53,54] In diesen Studien wurde nachgewiesen, dass Pt-Ru-Bindungen direkt an der katalytischen Hydrierung beteiligt sind (in diesem Fall von Alkinen wie substituierten Acetylenen). Mithilfe von DFT-Rechnungen, die auch schon zur Struktur von gemischtmetallischen Carbidclustern wie $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Ru}_{12}$ geführt haben (siehe Abbildung 14), sollte es

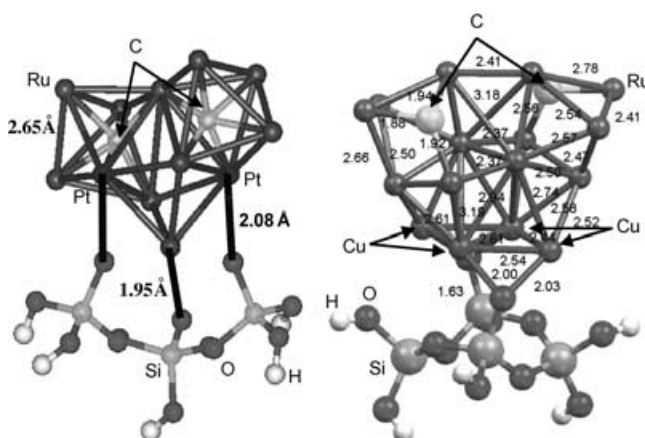


Abbildung 14. Links: Struktur eines $\text{Ru}_{12}\text{Cu}_4\text{C}_2$ -Nanopartikels des Hydrierkatalysators laut EXAFS-Analyse.^[49] Rechts: Struktur des gleichen Nanopartikels, abgeleitet aus einem kombinierten EXAFS-DFT-Ansatz (aus Lit. [147]).

zukünftig möglich sein, die Zahl der Substratmoleküle anzugeben, die gleichzeitig an einem einzigen Cluster katalytisch umgesetzt werden können. (Es ist anzumerken, dass bei der in Abschnitt 3.2 erwähnten Studie von Heiz et al.^[36,37] zur Cyclotrimerisierung von Acetylen auf Pd_n-Clustern (in einer temperaturgesteuerten Reaktion) die trägerfixierten Single-Site-Einheiten, die aus ein bis drei Pd-Atomen bestehen, lediglich ein Benzolmolekül freisetzen, während bei Clustern aus vier bis sieben Pd-Atomen zwei Benzolmoleküle entstehen)

Obwohl nicht alle Atome der Bimetallnanopartikel geometrisch gleichwertig sind, deutet vieles darauf hin, dass sich die mehrkernigen Bimetalleinheiten gemäß der Definition in Abschnitt 1 als ein Single-Site-Katalysator verhalten (was aber noch weiter verifiziert werden muss). Die Situation erinnert an bestimmte Metalloenzyme, bei denen das katalytisch aktive Zentrum mehrere verschiedene Metallionen beherbergt.

4. Chirale metallorganische SSHCs

In einer umfassenden Analyse zur enantioselektiven Hydrierung prochiraler Reaktanten kam Brunner zu der Feststellung, dass „der begrenzte Erfolg beim Einsatz heterogener Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass auf der Oberfläche eines heterogenen Katalysators viele unterschiedliche katalytisch aktive Zentren existieren. Jedes dieser Zentren hat seine eigene Selektivität, und die Gesamtlektivität ist gewöhnlich niedrig.“^[55] Diese 1996 getroffene Aussage nahm unsere eingangs gemachten Bemerkungen vorweg. Dennoch gab es in der Zwischenzeit große Fortschritte bei der Entwicklung effizienter und hochwirksamer SSHCs für enantioselektive Umwandlungen; einige wurden vor kurzem in einer Spezialausgabe von *Topics in Catalysis* besprochen.^[56]

Betrachten wir zunächst die grundlegenden Arbeiten über nicht enantioselektive Umwandlungen mit immobilisierten metallorganischen Katalysatoren (siehe Marks,^[38–40] Bianchini^[42] und Jones et al.^[57]), bei denen es sich ausnahmslos um heterogene Single-Site-Reaktionen handelt (Polymerisationen, Hydrierungen und Hydroformylierungen). Es sei auch auf eine Arbeit von Hutchings hingewiesen,^[58] der Zeolith-Y mit chiralen Molekülen (wie 1,3-Dithian-1-oxid) modifizierte und bei der katalytischen Dehydrierung von racemischem Butan-2-ol eine effiziente Enantioselektion erreichte. Wir werden im Abschnitt 7 näher betrachten, wie ein auf einer Siliciumdioxidoberfläche verankerter chiraler Cr^{III}-Salen-Komplex bei der asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden als enantioselektiver Katalysator fungiert.^[59]

Es besteht somit kein Zweifel, dass Umsetzungen an heterogenen Single-Site-Katalysatoren auf der Grundlage immobilisierter metallorganischer (oder enantiomerer organischer) Spezies eine tragbare Synthesemethode sind. Im Folgenden zeigen wir auf, wie man ausgehend von mesopören Siliciumdioxidträgern zu leistungsfähigen chiralen heterogenen Single-Site-Katalysatoren gelangen kann; die Methoden wurden von uns bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben.^[43–45,57] (Der Trend hin zu enantiomerenreinen

Produkten für pharmazeutische, agrochemische und andere Anwendungen ist einerseits das Ergebnis einer verschärften Gesetzgebung, folgt aber auch unmittelbar aus den Fortschritten bei der Entwicklung effizienter, wiederverwendbarer Katalysatoren wie SSHCs.)

Wir haben wiederholt gezeigt, dass an den Innenwänden mesopörer Siliciumdioxide mit anhängenden Silanolgruppen chirale Metallkomplexe und metallorganische Einheiten unterschiedlicher Größe befestigt werden können. Sowohl hoch geordnete, aber thermisch instabile Siliciumdioxide (z. B. MCM-41 und SBA-15) als auch ungeordnete, robuste Typen, die kommerziell als Trockenmittel (Davison) erhältlich sind,^[44] können verwendet werden. Als Reagentien wurden Alkylhalogenide, Amine, Carboxylate oder Phosphane eingesetzt. In Abbildung 15 ist dargestellt, wie man zu isolierten asymmetrischen metallorganischen aktiven Zentren gelangt, die sich ausschließlich auf den Innenwänden des mesopören Siliciumdioxids befinden.^[49] Die äußeren Oberflächen werden zunächst „neutralisiert“, indem man das Dichlordiphenylsilan, das sämtliche Silanolgruppen der äußeren Oberflächen funktionalisiert, unter Bedingungen einsetzt, unter denen es nicht in das Innere diffundieren kann.

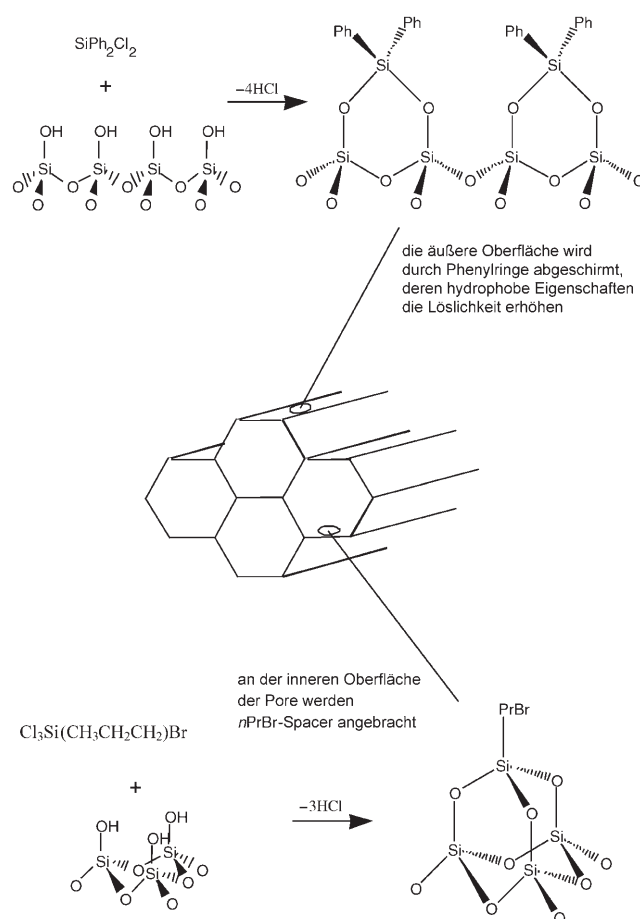


Abbildung 15. Die schrittweise Abfolge zeigt, wie die äußere Oberfläche eines mesopören Siliciumdioxidträgers durch die kovalente Bindung von SiPh₂-Gruppen desaktiviert und hydrophob gemacht wird.^[49] Die Nanopartikel werden lediglich von den Silanolgruppen an der inneren Oberfläche getragen (vgl. Abbildung 12).

Die Silanolgruppen der inneren Oberfläche werden anschließend mit Trichlorsilanpropylbromid funktionalisiert. Die chiralen metallorganischen Einheiten werden später durch Reaktionen am Bromsubstituenten verankert (Abbildung 16).

Wenn man bestimmte Arten chiraler metallorganischer Katalysatoren an den Innenwänden eines mesoporösen Siliciumdioxids befestigt, so treten zwischen dem Reaktanten (Substrat) und sowohl den Porenwänden als auch den dirigierenden chiralen Gruppen andere Wechselwirkungen auf als mit dem freien Katalysator (etwa bei der homogenen Katalyse). Da der Reaktant innerhalb der Mesopore in seiner Bewegung eingeschränkt ist, übt die dirigierende chirale Gruppe einen stärkeren Einfluss auf die Orientierung des Substrates relativ zum reaktiven katalytischen Zentrum aus. Dass diese Strategie tatsächlich anwendbar ist, konnten wir mehrfach experimentell bestätigen^[44,57] (siehe z.B. unsere Arbeiten zur allylischen Aminierung (von Cinnamylacetat und Benzylamin)^[60] und zu mehreren Fällen von Hydrierungen.^[44,61]

Die Abbildung 17 illustriert, wie sich die Enantioselektivität durch Verankerung des asymmetrischen Katalysators auf einer konkaven Oberfläche erhöht. In Abbildung 17c sind die Ergebnisse der Hydrierung von (*E*)- α -Phenylzimsäure miteinander verglichen, wenn der Katalysator, Rh^I-(*S*)-(-)-2-Aminomethyl-1-ethylpyrrolidin, einmal an einer konkaven und einmal an einer konvexen Siliciumdioxidoberfläche befestigt ist. Es ist klar zu erkennen, dass der konkave Siliciumdioxidträger eine bessere katalytische Leistung er-

reicht. Weiterhin konnten wir zeigen,^[44] dass (analog zu Bianchini et al.^[42] und de Rege et al.^[46]) die nichtkovalente Verankerung des asymmetrischen Katalysators (d.h. mithilfe von Wasserstoffbrücken statt kovalenter Bindung) eine wirksame Methode zur Erzeugung wohldefinierter, voneinander getrennter und leicht zugänglicher aktiver Zentren für enantioselektive Umwandlungen ist (Schema 3 und Abbildung 18).

Das Konzept der nichtkovalenten Verankerung chiraler metallorganischer Katalysatoren hat eine große praktische Bedeutung für die Herstellung von Feinchemikalien und Pharmazeutika.^[62]

5. „Flaschenschiff“-Katalysatoren

Zeolithische Träger für so genannte „Flaschenschiff“-Katalysatoren (Abbildung 19) wurden von Herron,^[63] Raja und Ratnasamy,^[64,65] Vasudevan,^[66] Bäckvall^[67] sowie Jacobs^[68] verwendet. Die Anwendung dieser Katalysatoren wurde lange für Fälle in Betracht gezogen, in denen vermieden werden soll, dass die katalytische Leistung eines aktiven Zentrums, z.B. eines Metalloporphyrins oder eines molekularen Metallkomplexes, durch Dimerisierung oder komplexe Nebenreaktionen verloren geht. Solche eingekapselten Single-Site-Katalysatoren haben auch den Vorteil, dass nur hinreichend kleine Substratmoleküle durch die Fenster des Zeolithkäfigs diffundieren können. Zugleich wird verhindert, dass Reaktionsprodukte, die zu groß sind, um die Reaktions-

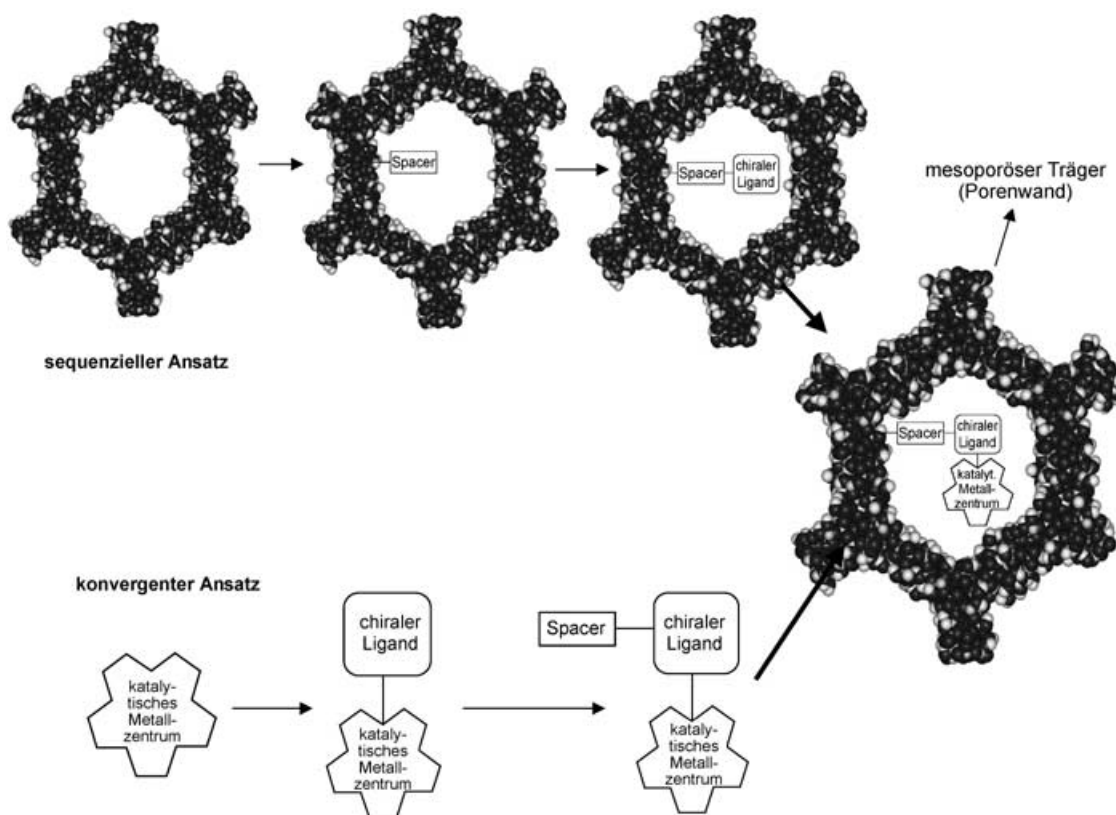


Abbildung 16. Zwei Ansätze zur Verankerung von chiralen (asymmetrischen) metallorganischen Einheiten in Mesoporen.^[49]

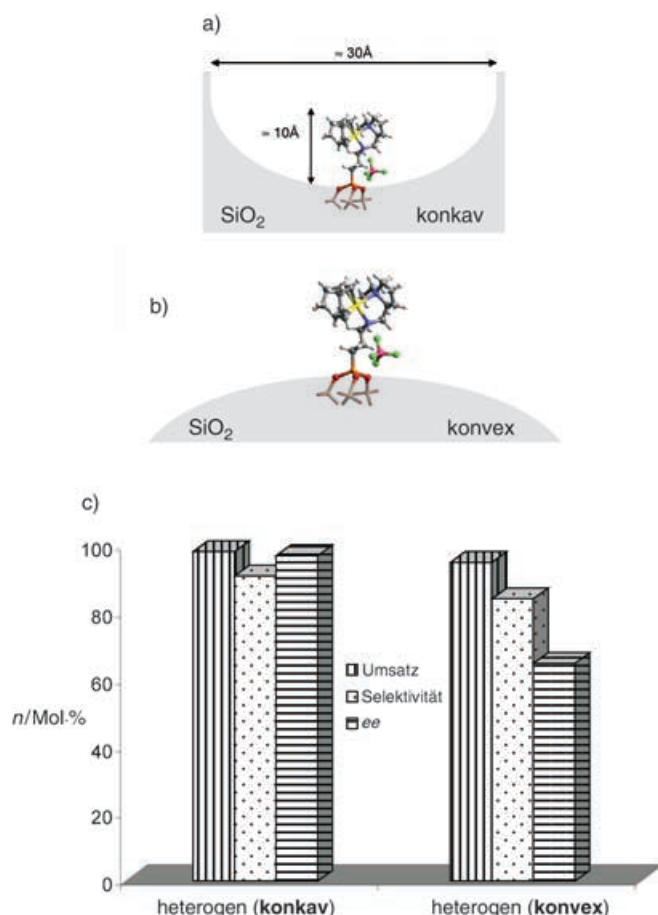
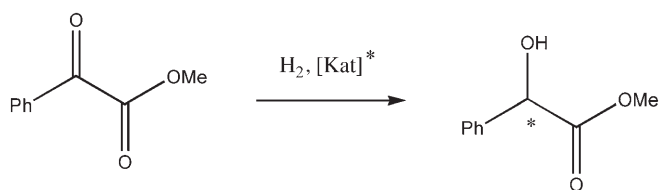


Abbildung 17. a) Ein auf einer konkaven Oberfläche verankerter asymmetrischer Katalysator ist räumlich eingeschränkt. b) Auf einer konvexen Oberfläche tritt der Effekt nicht auf. c) Die katalytische Leistung (hier die Selektivität und Enantioselektivität bei der Hydrierung von (E)- α -Phenylzimtsäure) eines räumlich eingeschränkten asymmetrischen Katalysators (a) ist größer als die eines beweglicheren Katalysators (b).^[57]



Schema 3.

umgebung zu verlassen, freigesetzt werden. Der alles entscheidende Punkt ist aber meist, dass die katalytische Aktivität der isolierten Zentren aufrechterhalten bleibt.

Katalysatoren dieses Typs, die häufig auch als Zeozyme oder Enzym-Mimetika bezeichnet werden, führten zu erfolgversprechenden und patentfähigen Ergebnissen bei der Oxyfunktionalisierung von Methan zu Methanol^[64] und von Propan zu Isopropylalkohol^[65] mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Kupferhexadecachlorphthalocyanin als aktivem Single-Site-Zentrum. Der Zeolithkäfig verzerrt die ebene CuCl_2Pc -Einheit zu einer flachen Schale, sodass eine hydro-

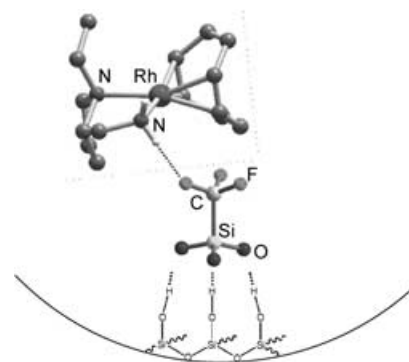


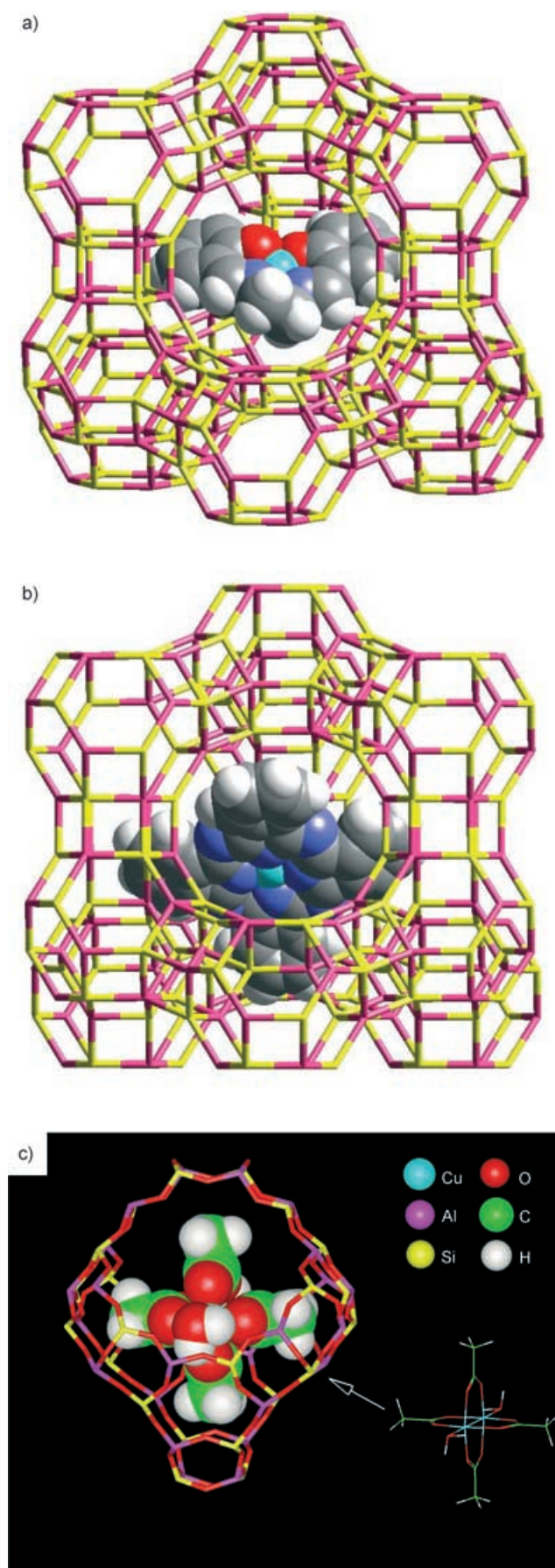
Abbildung 18. Ein Triflat-Gegenion, das über starke Wasserstoffbrücken an die Silanolgruppen des Siliciumdioxids bindet, verankert (durch ionische Kräfte) das chirale metallorganische Kation.^[44]

phobe Umgebung entsteht,^[66] die die katalytische Aktivität des zentralen Metallatoms erhöht.

Jacobs et al. verkapselten $\text{cis-}[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Komplexe (bpy = Bipyridin) in den Mikroporen von Zeolith Y und verwendeten den so hergestellten Katalysator für die Epoxidierung von Alkenen mit H_2O_2 .^[69] Die Reaktionen verliefen glatt und ohne Komplikationen durch konkurrierende Prozesse, etwa Zersetzung des Peroxides. Die Epoxide von Hex-1-en, Cyclohexen, Dodec-1-en und Cyclododecen wurden in hohen Ausbeuten erhalten. Die Katalysatoren sind relativ robust und können mehrmals ohne Verminderung ihrer Aktivität wiederverwendet werden. Es wird angenommen, dass die Leistung von verkapseltem $\text{cis-}[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ maßgeblich durch elektronische Faktoren bestimmt wird^[69] und dass die Mn-Ionen durch H_2O_2 aktiviert werden, sodass eine $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Funktion entsteht. Diese gibt ihren Sauerstoff im entscheidenden Schritt der Addition über der C-C-Doppelbindung ab, sodass das Epoxid gebildet wird. Bein et al.^[70] verwendeten ebenfalls einen Flaschenschiff-Katalysator für die Epoxidierung von Alkenen. Dieser entstand in den Käfigen von Zeolith Y, wenn Mn^{II} -Ionen mit einem Trimethyltriazocyclonon-Liganden (tmtacn) komplexiert wurden. Die vorrangige Aufgabe der Methylgruppen besteht im Schutz desamins vor einer Oxidation durch H_2O_2 . In-situ-ESR-Messungen zeigen, dass das katalytisch aktive Zentrum ein zweikerniger $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex ist.

Die großen praktischen Vorteile der Flaschenschiff-SSHs werden in neueren Arbeiten von Bäckvall et al. zur Ruthenium-katalysierten aeroben Oxidation von Alkoholen deutlich.^[67] Als aktiver Single-Site-Katalysator fungierte eingekapseltes Cobaltsalophen ($\text{H}_2\text{-Salophen} = 2,2'\text{-[Benzol-1,2-diyl-bis(nitrilomethylidyn)]diphenol}$). Neben den bekannten Vorteilen (mögliche Entfernung und Wiederverwendung durch einfache Filtration) bewirkt der Flaschenschiff-Katalysator höhere spezifische Reaktionsgeschwindigkeiten als das homogene Analogon. Außerdem ist der Zeolith (die „Flasche“) ein Acceptor für Wasser, sodass kein entsprechendes Additiv benötigt wird, und erweist sich als formselektiv für die Oxidation sekundärer Alkohole.

Ein eleganter Ansatz von Strukul et al.,^[70b] der eine „Mikroverkapselung“ des Enzyms Chloroperoxidase in einem mikroporösen Silicagel-Käfig umfasst, beruht ebenfalls



auf dem Prinzip der Isolation aktiver katalytischer Zentren (obgleich es sich strenggenommen nicht um eine Flaschenschiff-Katalyse im oben beschriebenen Sinne handelt). Diese Katalysatoren sind bei der enantioselektiven Oxidation von Sulfiden mit H_2O_2 zu Sulfoxiden wirksam.

6. Single-Site-Feststoffkatalysatoren mit offener Gerüststruktur

Alumosilicate (einschließlich natürlicher und synthetischer Zeolithe) und Alumophosphate (AIPOs) mit offener Gerüststruktur – und insbesondere ihre gerüstsubstituierten Varianten (MAIPOs mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \dots$) – sind hervorragende Beispiele für einheitliche heterogene Katalysatoren. Sie unterscheiden sich darin von den kontinuierlichen Metall-, Legierungs- und anderen binären festen Katalysatoren. Da die aktiven Zentren dieser Katalysatoren räumlich voneinander isoliert und gleichmäßig verteilt sind,^[12] trifft auf sie Langmuirs klassische Vermutung zu, dass die bei Aufnahme der Adsorbatspezies freiwerdende Energie bis zur Bedeckung mit einer Monolage konstant ist. Als Beleg dient die in Abbildung 20 gezeigte kalorimetrische Messung.^[71] Diese lässt – bis zur Neutralisation, d. h. zur Bedeckung der katalytisch aktiven Zentren mit einer Monolage – eine im Wesentlichen konstante Adsorptionsenthalpie für die Adsorption von Pyridin an die Brönsted-Säurezentren des Pentasilzeoliths H-ZSM-5 erkennen.

Die aktiven Brönsted-Zentren von zeolithischen und MAIPO-Katalysatoren, die als $\equiv\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}\equiv$ und $\equiv\text{M}^{\text{II}}-\text{O}(\text{H})-\text{P}\equiv$ dargestellt werden können, sind räumlich so weit voneinander entfernt, dass sie innerhalb der Molekularsiebstruktur im Wesentlichen isoliert sind und sich gemäß der Definition in Abschnitt 1 als SSHCs verhalten. Ihr Abstand vergrößert sich bei sauren Zeolithen ($\text{H}_x\text{Si}_{n-x}\text{Al}_x\text{O}_{2n}$) mit dem Si/Al-Verhältnis und bei sauren MAIPOs mit dem P/M^{II}-Verhältnis. Am Beispiel des in Abbildung 21 dargestellten $\text{Co}^{\text{II}}\text{AIPO-18}$, der ein wirksamer Katalysator für die Dehydratisierung von Methanol zu leichten Olefinen ist, lassen sich die „isolierten“ Brönsted-Säurezentren gut erkennen.^[72] Zu sehen ist außerdem das isolierte redoxaktive Zentrum, das bei der Änderung der Oxidationsstufe von Co^{II} zu Co^{III} entsteht. Die jeweiligen Co-O-Bindungslängen der sauren und redoxaktiven Zentren sind unter In-situ-Bedingungen durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) bestimmt worden.^[28, 72]

Bei den Single-Site-Säurekatalysatoren MAIPO-18 ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \dots$), die formselektiv sind und Methanol zu leichten Olefinen, Ethen, Propen und Spuren von Buten

Abbildung 19. Drei Beispiele von Flaschenschiff-SSHCs: a) Cobalt-Salen-Komplex im Superkäfig von Zeolith Y; in Form seines Pyridinaddukts zeigt der Komplex Affinität für Disauerstoff.^[63] b) Cobalt-phthalocyanin im Innern von Zeolith Y; das Gastmolekül ist wegen der räumlichen Enge deformiert, wodurch sich seine Reaktivität und Hydrophobie erhöhen (von Lit. [66]). c) Kupferacetat-Dimer im Innern von Zeolith Y; das Molekül liegt in einem komprimierten Zustand vor, bei dem die Cu-Cu-Abstände deutlich gegenüber den normalen Werten verringert sind.^[64, 65]

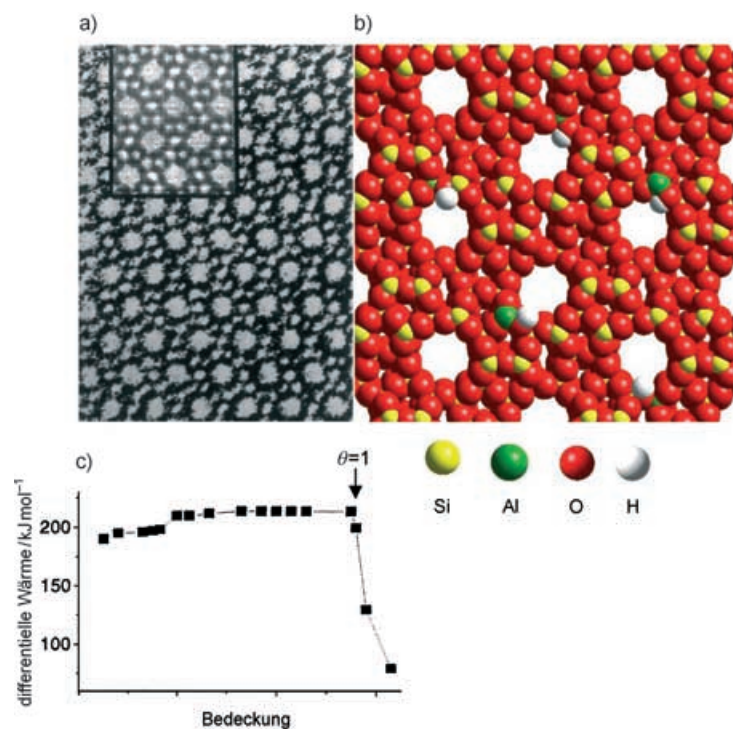


Abbildung 20. a) Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme von H⁺-ZSM-5 (Si/Al-Verhältnis etwa 25); Einschub: berechnetes Bild. b) Skalarmodell der offenen Struktur von H⁺-ZSM-5, das die isolierten Brönsted-Säurezentren zeigt (locker gebundener Wasserstoff in Nachbarschaft von Al^{III}-Plätzen). c) Die Adsorptionswärme von Pyridin bleibt im Wesentlichen konstant bis alle Single-Site-Säurezentren neutralisiert sind.^[71]

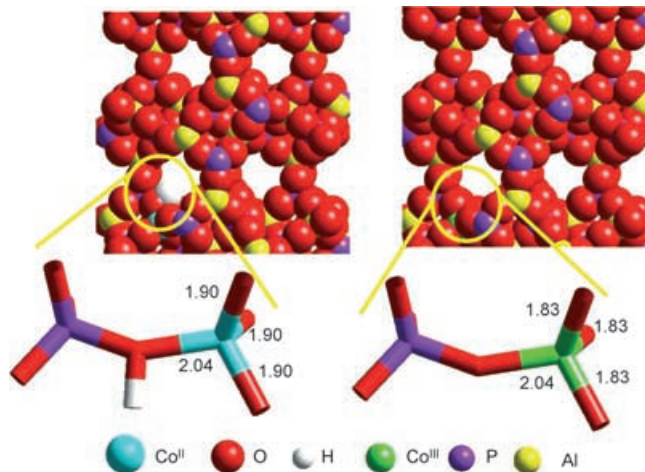


Abbildung 21. Links: Brönsted-aktiver Single-Site-Katalysator Co^{II}AlPO-18, der entsteht, wenn in AlPO-18, einem Alumophosphat mit offener Struktur, einige Al^{III}-Gerüstionen auf räumlich gleichförmige Weise durch Cobalt-Ionen ersetzt werden. Im oxidierten Zustand, Co^{III}AlPO-18 (rechts), ist der Katalysator redoxaktiv.^[72]

umwandeln,^[73] fungieren locker an Sauerstoffatome gebundene Protonen als aktive Zentren (die O-Atome koordinieren ihrerseits an die zweifach geladenen M^{II}-Ionen). Die M^{II}-Ionen besetzen eine geringe, kontrollierbare Zahl von Plätzen (bis etwa 4 Mol-%), auf denen sich normalerweise Al^{III}-

Gerüstionen befinden. Erhöht sich die Oxidationsstufe des Übergangsmetallions (z. B. auf Co^{III}), so entstehen wiederum isolierte redoxaktive Zentren, die in Gegenwart von molekularem Sauerstoff C-H-Bindungen wirksam aktivieren.^[74,75] Es handelt sich um eindeutige Beispiele für SSHCs (Abbildung 22).

Ein weiterer ganz typischer Vertreter eines SSHC ist TS-1, ein häufig verwendeter selektiver Oxidationskatalysator.^[76] In TS-1 sind einige der Siliciumatome, die die tetraedrischen Plätze im silicatischen Analogon von ZSM-5 besetzen, isomorph durch Ti^{IV}-Ionen ersetzt. Ein ähnlicher Katalysator ist (Fe)ZSM-5, den Panov et al.^[77] für die selektive Oxidation

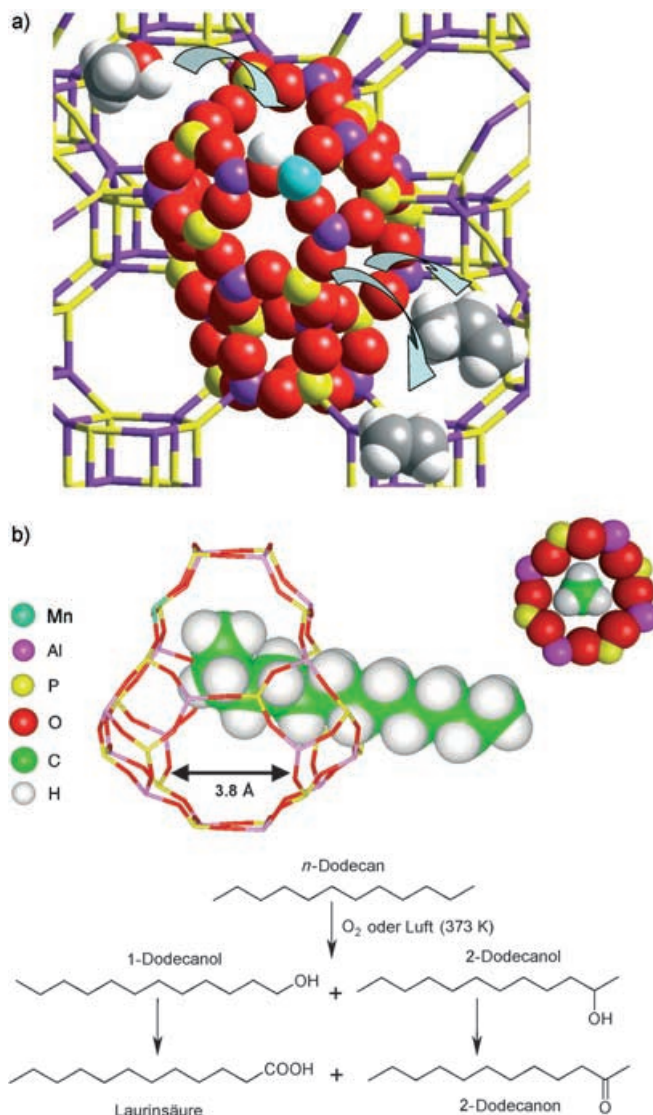
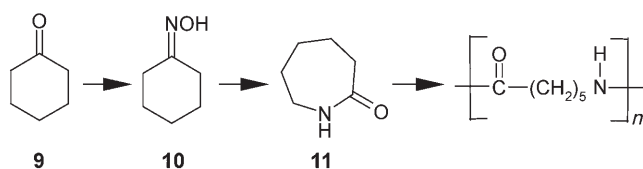


Abbildung 22. a) Die locker gebundenen Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft entweder von Co^{II}-Ionen (die Al^{III}-Gerüstionen ersetzen) oder von Si^{IV}-Ionen (die P^V ersetzen) fungieren als Brönsted-saure Zentren in AlPO-18 mit offener Gerüststruktur. CoAlPO-18 ist ein leistungsfähiger formselektiver Dehydratisierungskatalysator, der Methanol (oben links) in eine Mischung aus Ethen und Propen (unten rechts) umwandelt.^[73b] b) M^{III}AlPO-18 (M^{III} = Mn^{III}, Co^{III}) ist ein regioselektiver Oxidationskatalysator der, an Luft oder O₂, Methylgruppen bevorzugt endständig oxyfunktionalisiert (Beispiel n-Dodecan).^[74]



Schema 4.

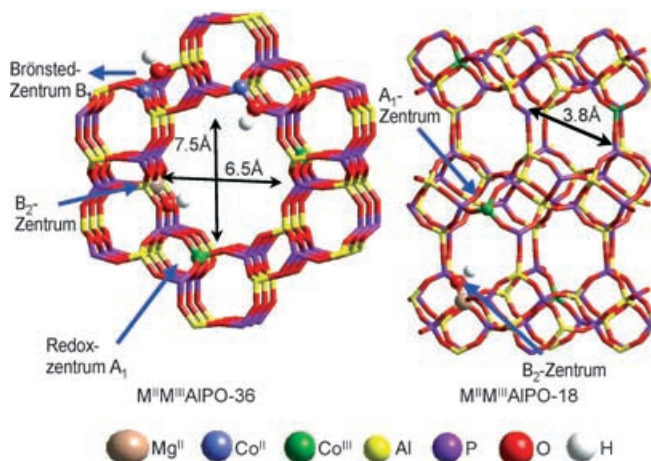


Abbildung 23. Links: In $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{AlPO-36}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) sind die M^{III} -Gerüstionen die redoxaktiven Zentren (A_1), während die M^{II} -Ionen des Gerüsts ionisierbare OH-Gruppen tragen und als Brønsted-Säurezentren (B_1) fungieren. Mg^{II} -Ionen innerhalb des Gerüsts haben ebenfalls benachbarte ionisierbare OH-Ionen (B_2 -Zentren). Rechts: In $\text{M}^{\text{II}}\text{AlPO-18}$ fungieren wiederum alle M^{III} -Gerüstionen als redoxaktive Zentren (das Gerüst enthält keine Co^{II} - oder Mn^{II} -Zentren). Auch hier befinden sich Brønsted-Zentren (B_2) in Nachbarschaft zu den Mg^{II} -Gerüstionen.^[79]

von Arenen entwickelten. Die mechanistischen Merkmale von TS-1 werden in Abschnitt 7 gemeinsam mit anderen Katalysatoren der Kategorie D mit Ti^{IV} -Kern diskutiert.

6.1. Bifunktionelle Single-Site-Katalysatoren mit offener Gerüststruktur

Während homogene Katalysatoren nur selten bifunktionell sind (wenngleich jüngst im Zusammenhang mit einer allosterischen Regulation über ein solches ungewöhnliches Beispiel berichtet wurde),^[78] ist es leicht möglich, Single-Site-Katalysatoren mit offener Struktur zu erzeugen, bei denen innerhalb einer formselektiven nanoporösen Matrix voneinander isolierte Brønsted-saure Zentren und Redoxzentren gemeinsam vorliegen.

In einem Fall^[13] modifizierten Raja et al.^[79] die Alumophosphatmatrix MAIPO-36. Hierbei entstanden sowohl starke Brønsted-Säurezentren (locker gebundene Protonen) in der Nachbarschaft von M^{II} -Ionen wie Mg^{II} oder Co^{II} als auch, durch Ersatz von Al^{III} durch Co^{III} , starke Redoxzentren.

Der als $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{AlPO-36}$ bezeichnete Katalysator ist bei der Umwandlung von Cyclohexanon in sein Oxim und anschließend in ϵ -Caprolactam in Gegenwart von O_2 und Ammoniak effektiv (Schema 4).

Die Umsetzung läuft in folgenden Schritten ab (siehe auch Abbildung 23): a) aus NH_3 und O_2 bildet sich an den aktiven M^{III} -Zentren innerhalb der Poren in situ Hydroxylamin (NH_2OH); b) NH_2OH setzt Cyclohexanon (**9**) sowohl innerhalb als auch außerhalb der Poren des Katalysators zu Cyclohexanonoxim (**10**) um; c) **10** wird an den Brønsted-Säurezentren innerhalb der Poren des Molekularsiebkatalysators zum ϵ -Caprolactam (**11**) isomerisiert.

In einer neueren Arbeit^[80] wurde die Stärke der isolierten Brønsted-Säurezentren systematisch variiert. Hierzu kombinierte man ein bestimmtes Redoxzentrum (Co^{III}) mit unterschiedlichen Säurezentren und umgekehrt ein bestimmtes Säurezentrum mit unterschiedlichen Redoxzentren. Auf diese Weise gelangte man zu einer industriell tragbaren Methode zur Herstellung von ϵ -Caprolactam.^[148]

6.2. Chirale SSH-Katalysatoren mit offener Struktur

Bisher ist es noch nicht gelungen, einen synthetischen Zeolithen oder einen MAIPO-Festkörper mit offener Gerüststruktur herzustellen, der intrinsisch chiral wäre. Allerdings zeigten Hutchings et al.,^[58,81] dass sich der Superkäfig eines sauren Zeolithkatalysators (H-Y) so verändern lässt, dass eine chirale Umgebung entsteht, die nur einen der Übergangszustände eines Diastereoisomerenpaares bevorzugt. Das Vorhandensein einer solchen Umgebung ist die Voraussetzung für eine enantioselektive Umsetzung. Einzelheiten dazu nennt Hutchings in einem Übersichtsartikel.^[58] Der entscheidende Punkt ist, dass die Zugabe eines chiralen Reagens, 1,3-Dithian-1-oxid (R oder S), zu einem unter milden Bedingungen desaluminierten Zeolithen HY ein wohldefiniertes aktives Single-Site-Zentrum ergibt (Abbildung 24, links), das (durch säurekatalysierte Dehydratisierung in der Gasphase) die kinetische Racematspaltung von Butan-2-ol bewirkt. Mit einem Cu^{II} -substituierten Single-Site-Zeolithen HY (siehe Abbildung 24, rechts) gelang Hutchings et al.^[82] auch die enantioselektive Aziridinierung von Alkenen unter Verwendung von (N -(p -tolylsulfonyl)imino)phenyliodinan ($\text{PhI}=\text{NTs}$) als Stickstoffquelle.

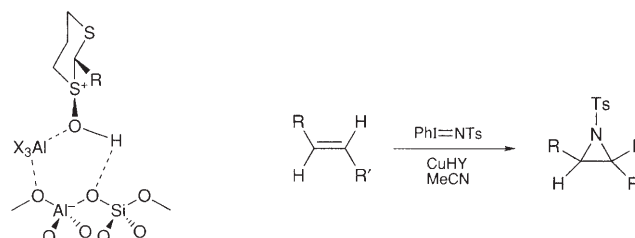


Abbildung 24. Links: Das isolierte aktive Zentrum (vorab modifiziert durch Dithianoxid) für die enantioselektive Dehydratisierung von Butan-2-ol in Gegenwart von katalytischem Zeolith Y.^[58] Rechts: Aziridinierung von Alkenen mit CuHY als Katalysator.^[58]

7. Anwendungsbeispiele

Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Beispielen für verschiedene Kategorien von SSHCs diskutieren wir Fälle für die Verwendung von festen Katalysatoren mit räumlich gleichmäßig verteilten (zwei- oder dreidimensional), isolierten aktiven Zentren. Vorgestellt werden Beispiele sowohl aus der Grundlagenforschung als auch aus der industriellen Anwendung. Viele dieser Katalysatoren sind von besonderem Interesse für die Entwicklung umweltfreundlicher Verfahren. In einigen Fällen sind die Katalysatoren selbst umweltschonend, oder aber sie ermöglichen eine umweltschonende Reaktionsführung (z.B. durch Verwendung von Sauerstoff oder Luft als Oxidationsmittel statt Salpetersäure).

Wir werden außerdem zeigen wie 1) neue computerchemische Methoden in Kombination mit In-situ-Untersuchungen von Single-Site-Katalysatoren die Aufklärung des Mechanismus der durch Ti^{IV} -Zentren katalysierten Epoxidierung von Alkenen ermöglicht haben; 2) mithilfe funktionalisierter Silsesquioxan-Fragmente ein direkter Vergleich der katalytischen Leistung aktiver Zentren in homogenen und heterogenen Situationen möglich ist.

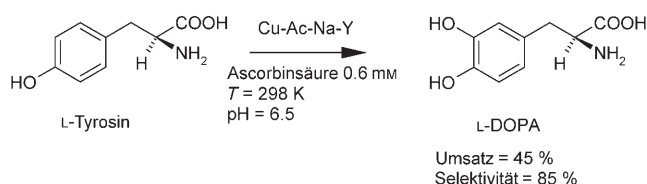
7.1. Enzym-Mimetika

Die analoge Wirkungsweise von Enzymen einerseits und von Molekularsiebkatalysatoren (Katalysatoren mit offener Gerüststruktur) sowie Flaschenschiff-Katalysatoren andererseits ist häufig erörtert worden.^[83–87] In diesen Fällen sorgen Hohlräume der Katalysatoren für eine Formselektivität, die festlegt, welche Reaktanten zur Umsetzung zugelassen werden. Die Hauptziele bei der Entwicklung anorganischer Enzym-Mimetika^[88–90] sind hohe Aktivität bei zugleich hoher Selektivität sowie der mögliche Einsatz bei Umgebungsdruck und -temperatur. Anorganische Enzym-Mimetika sind im Allgemeinen thermisch und mechanisch robust und bei sinkender Leistungsfähigkeit (z.B. durch Vergiftung der aktiven Zentren) gewöhnlich leicht zu regenerieren. Da außerdem gut bekannt ist, wie sich die molekularen Abmessungen,^[91,92] die Hydrophobie^[66] und andere Merkmale anorganischer Katalysatoren mit offener Gerüststruktur verändern lassen, ist die Herstellung originalgetreuer anorganischer Mimetika bestimmter Enzyme möglich. Viele ausgefeilte Techniken stehen zur Verfügung,^[13,14,93,94] um das Verhalten von Reaktanten und aktiven Zentren in den Hohlräumen anorganischer Feststoffe unter Betriebsbedingungen zu untersuchen.

7.1.1. Ein Tyrosinase-Mimetikum

Kupferhaltige Monooxygenase-Enzyme wie Tyrosinase (EC 1.14.18.1) binden O_2 reversibel und katalysieren zwei verschiedene Reaktionen: die Hydroxylierung von Monophenolen zu *ortho*-Diphenolen (Monophenolase-Aktivität) und die Oxidation von *ortho*-Diphenolen zu *ortho*-Chinonen (Diphenolase-Aktivität) mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Das aktive Zentrum dieser Enzyme enthält ein Paar antiferromagnetisch gekoppelter Kupferionen. Eine

Reihe von homogenen Modellen der Tyrosinase wurde bislang vorgeschlagen, keines davon katalysiert aber die Enzym-katalysierte Reaktion, d.h. die Umsetzung von L-Tyrosin zu L-DOPA; auch über heterogene feste Tyrosinase-Mimetika war bislang nicht berichtet worden. Raja und Ratnasamy^[95,96] wiesen nun nach, dass dimere Kupferacetatkomplexe, die in den Mikrohohlräumen poröser Feststoffe (Zeolithe X und Y, MCM-22) verkapselt wurden, bei der Umsetzung von L-Tyrosin zu L-DOPA in Luft wirksam sind (Schema 5). Die Katalysatoren (Enzym-Mimetika) zeigten



Schema 5.

eine hohe Substratspezifität (es wurden ausschließlich Monophenole oxidiert) und hohe Regioselektivität (Hydroxylierung in *ortho*-Position zur OH-Gruppe). Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration des verkapselten Kupferacetat-Dimers und der Umsetzung des Monophenols gefunden, was nahelegt, dass die Kupferatome die aktiven Zentren bei der Aktivierung des Sauerstoffs sind.^[95] Die Umsatzfrequenzen der verkapselten Katalysatoren sind größer als die der freien Analoga, was wiederum darauf schließen lässt, dass die Kupferdimere innerhalb der Molekularsiebmatrix isoliert vorliegen.

7.1.2. Mimetika der Methanmonooxygenase

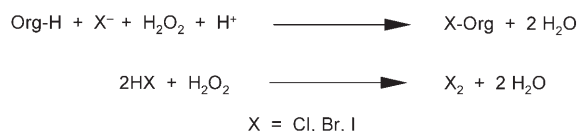
Methanmonooxygenasen sind eine Gruppe von Enzymen (Molmassen etwa 300 kDa), die aus methanotropen Bakterien gewonnen werden können. Sie hydroxylieren Methan zu Methanol (das industriell hauptsächlich durch Dampfreformierung von Erdgas produziert wird). Raja und Ratnasamy^[64] verwendeten Flaschenschiff-SSHCs aus verkapselten Fe- und Cu-Komplexen des Phthalocyanins (siehe Abbildung 19), bei denen alle oder die meisten Wasserstoffatome durch elektronenziehende Substituenten (Halogene oder Nitrogruppen) ersetzt waren, zur Umsetzung von Methan zu den Hauptprodukten Methanol und Formaldehyd bei 273 K an Luft (Schema 6). Das Lösungsmittel (Acetonitril) spielt eine wichtige Rolle bei dieser Umsetzung, hat aber Nachteile für eine kommerzielle Nutzung des Verfahrens.

7.1.3. Haloperoxidase-Mimetika

Haloperoxidasen kommen weit verbreitet in vielen Meeresorganismen vor. Sie katalysieren die Oxidation von Halogenidionen (Cl^- , Br^- , I^-) mit Wasserstoffperoxid und bewirken so die Halogenierung bestimmter organischer Substrate. Es wurde festgestellt, dass Halogenidionen auch bei Abwesenheit organischer Substrate von den Enzymen in molekulares Halogen umgewandelt werden (Schema 7).^[97]

	TON	CH ₃ OH	HCHO	HCOOH	CO ₂
CuCl ₁₆ Pc-Na-Y	74	54	42	3	1
CH ₄ + Luft	T = 273 K; t = 12 h				
FeCl ₁₆ Pc-Na-X	107	53	42	3	2

Schema 6.



Schema 7.

In den Superkäfigen von Zeolith X und Y verkapselte CuCl₁₆Pc-Komplexe sind in der Oxychlorierung und Oxybromierung vieler aromatischer Verbindung mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel in Gegenwart eines Alkalihalogenids wie KBr bei Umgebungstemperatur wirksam (Tabelle 2). Der verkapselte CuCl₁₆Pc-Komplex bewirkt eine

Tabelle 2: Oxyhalogenierung von Arenen an Luft mit CuCl₁₆Pc-Na-X und KBr.^[a]

Substrat	T [K]	Umsatz [%]	halogenierte Produkte [Gew.-%]			
			mono-	di-	tri-	Seitenketten-oxidation
Benzol	338	6.2	100	–	–	–
Toluol	338	16.8	69.5	5.5	–	25.0
Phenol	323	18.1	62.0	25.0	13.0	–
Anilin	338	10.3	63.0	15.5	21.5	–
Anisol	338	6.7	25.5	55.0	19.5	–
Resorcinol	323	18.2	100	–	–	–

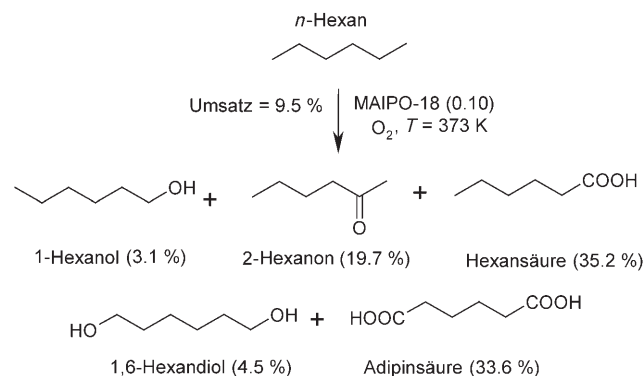
[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 g Katalysator, t = 10 h; Halogenid: KBr, 400 psig Luft, Lösungsmittel CH₃CN/H₂O 2:1, Initiator: 2 Mol-% *tert*-Butylhydroperoxid.

ortho- und *para*-Orientierung der halogenierten Produkte, während an der *meta*-Position praktisch kein Angriff stattfindet. Die Tatsache, dass in situ Br₂ aus KBr entsteht (nachgewiesen durch spektroskopische Methoden), sowie die pH-Abhängigkeit der katalytischen Aktivität lassen darauf schließen, dass das Halogenierungsreagens eine elektrophile Spezies ist.^[97,98]

7.1.4. Hydroxylasen

Die ω-Hydroxylasen bewirken eine bemerkenswerte regioselektive Hydroxylierung endständiger Methylgruppen, indem sie lineare Alkane selektiv binden und so bezüglich des aktiven Oxidationsmittels am aktiven Zentrum ausrichten. Ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung eines rein anorganischen Mimetikums der Alkan-ω-hydroxylasen gelang Herron und Tolman^[99] mit der Verwendung von in Zeolith A verkapselten Pd⁰- und Fe^{II}-Einheiten. Mit diesem

Ansatz kann Wasserstoffperoxid aus einem O₂/H₂-Gemisch hergestellt werden. Es war jedoch nicht möglich, die endständige Methylgruppe von *n*-Octan selektiv zu funktionalisieren. Dagegen wurden SSH-Katalysatoren mit offener Gerüststruktur (z. B. M^{III}AlPO-18 mit M = Co oder Mn)^[74,75,100] erfolgreich eingesetzt, um die endständigen Methylgruppen linearer Alkane (C_nH_{2n+2}, n = 6–12) an Luft oder in einer Sauerstoffumgebung bevorzugt zu hydroxylieren (siehe Abbildung 22b). Bei einem hinreichend hohen Substitutionsgrad (etwa 10 Atom-%) von Al^{III}- zu M^{III}-Ionen (Co oder Mn) innerhalb des Gerüsts ermöglicht diese Art von Katalysator sogar die Umsetzung von *n*-Hexan an Luft und unter milden Bedingungen zu Adipinsäure (Schema 8).^[101]



Schema 8.

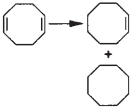
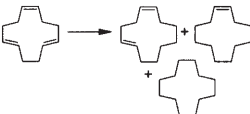


7.2. Nachhaltige Entwicklung und saubere Technologien durch SSHCs

Es zeichnet sich immer deutlicher ab, dass katalytische selektive Hydrierungen und selektive Oxidationen eine bedeutende Rolle für eine saubere („grüne“) Chemie und nachhaltige Entwicklung spielen werden.^[102,103]

7.2.1. Lösungsmittelfreie selektive Hydrierungen als mögliche Herstellungsverfahren für Grundchemikalien

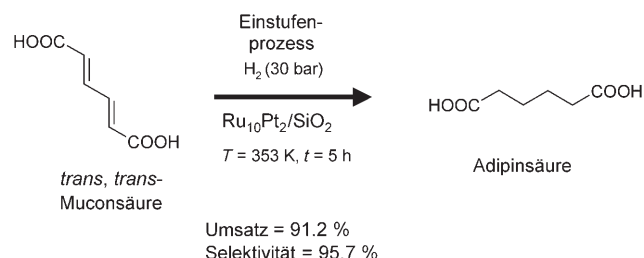
Die Entwicklung von Katalysatoren für lösungsmittelfreie Umsetzungen folgt aus dem Bemühen, den Einsatz flüchtiger Lösungsmittel einzuschränken oder durch weniger umweltschädliche Solventien wie überkritisches CO₂ zu ersetzen.^[45,49] In Tabelle 3 sind mehrkernige bimetallische Single-Site-Nanopartikelkatalysatoren für industriell wichtige selektive Hydrierungen zusammengefasst. Diese Katalysatoren erzielen unter relativ milden Bedingungen von Druck und Temperatur außerordentlich hohe Umsatzfrequenzen (TOFs). Besonders bemerkenswert ist die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen, die eine neue, umweltfreundliche Route zu Adipinsäure eröffnet, die ohne konzentrierte Salpetersäure als Oxidationsmittel auskommt und die damit verbundene Produktion riesiger Mengen des Treibhausgases N₂O vermeidet. Mit dem „richtigen“ Katalysator wird dann Cyclohexen mit H₂O₂ als Oxidationsmittel zu Adipinsäure umgesetzt.^[104,105]

Tabelle 3: Hochaktive und selektive Nanopartikelkatalysatoren für die lösungsmittelfreie Hydrierung von Polyenen.

Katalysator	Reaktion	t [h]	TOF [h^{-1}]	kommerzielle Bedeutung
$\text{Pd}_6\text{Ru}_6/\text{SiO}_2$ $\text{Ru}_6\text{Sn}/\text{SiO}_2$ $\text{Cu}_4\text{Ru}_{12}/\text{SiO}_2$ $\text{Ag}_4\text{Ru}_{12}/\text{SiO}_2$		8 8 8 8	2012 1980 690 465	Polymerzwischenstufen, Ketone, Polyester
$\text{Pd}_6\text{Ru}_6/\text{SiO}_2$ $\text{Ru}_6\text{Sn}/\text{SiO}_2$		8 8	5350 1940	Lauro lactam, Copolyamide, Nylonzwischenstufen
$\text{Pd}_6\text{Ru}_6/\text{SiO}_2$ $\text{Ru}_6\text{Sn}/\text{SiO}_2$		8 8	11 176 10 210	Beschichtungen, Lactone, Polymere
$\text{Ru}_5\text{Pt}_1/\text{SiO}_2$ $\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2/\text{SiO}_2$ $\text{Pd}_6\text{Ru}_6/\text{SiO}_2$		6 6 6	2625 1790 3216	Ausgangsstoff in der Produktion von KA-Öl

7.2.2. Adipinsäure aus nachhaltigen Quellen unter Verwendung eines trägerfixierten $\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2$ -Single-Site-Nanopartikelkatalysators

Mithilfe von Biokatalysatoren ist es leicht möglich, Muconsäure aus Mais zu erhalten.^[106a] Wir haben einen mehrkernigen $\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2$ -Single-Site-Nanopartikelkatalysator auf einem mesoporösen Siliciumdioxidträger beschrieben,^[106b] der bei der einstufigen Reaktion von Muconsäure zu Adipinsäure vielen vergleichbaren Katalysatoren wie $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 oder $\text{Pd}_6\text{Ru}_6/\text{SiO}_2$ überlegen ist (Schema 9).



Schema 9.

7.2.3. SSHCs in selektiven Oxidationen mit kommerzieller und umwelttechnischer Bedeutung

Abbildung 25 zeigt eine Auswahl wichtiger selektiver Oxidationen in Gegenwart isolierter Übergangsmetallionen auf mesoporösem Siliciumdioxid.^[31,33,35,107] Welche Reagenzien bei den selektiven Oxidationen zum Einsatz kommen, ist von der Reaktion und dem Katalysator abhängig. In einigen Fällen ist H_2O_2 das beste Oxidationsmittel,^[108] in anderen sind es Alkylhydroperoxide^[109] (wie *tert*-Butylhydroperoxid, TBHP) und in einigen Fällen Sauerstoff (etwa bei der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd).

Bei der industriellen Produktion von Feinchemikalien und verschiedenen Grundchemikalien hat die Epoxidierung von Alkenen mithilfe von Ti/SiO_2 -Katalysatoren große Bedeutung.^[110] Weltweit werden jährlich mehr als eine Million Tonnen Propylenoxid durch katalytische Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid über $\text{Ti}-\text{SiO}_2$ in Gegenwart von Alkylhydroperoxiden hergestellt. Neuere Arbeiten^[111,112] haben ein tragfähiges Verfahren aufgezeigt, um erneuerbare Pflanzenöle und -fette, die ertragreiche Quellen zweier weit verbreiteter ungesättigter Fettsäuremethylester sind (Methyl-(*Z*)-9-octadecanoat (Methyloleat, **12**) sowie Methyl-(*E*)-9-octadecanoat (Methylelaidat, **13**), auf umweltschonende Weise mithilfe eines Single-Site-Katalysators mit Ti^{IV} -Zentren durch TBHP zu epoxidieren (Abbildung 26).

Zur Epoxidierung der natürlich vorkommenden Verbindungen wurde in der Vergangenheit die umweltbelastende Persäure-Methode angewendet. Ravasio et al.^[112]

haben entdeckt, dass der Single-Site-Katalysator mit Ti^{IV} -Zentrum auch die zweifach ungesättigten Komponenten von Sojabohnenöl effektiv in nutzbare Epoxide umwandelt. Dies ist ein weiterer wichtiger Schritt hin zu einer nachhaltigen Entwicklung. Die gleichen Autoren zeigten,^[112] dass auch Terpene wie α -Terpineol, Carveol und Limonen von Ti^{IV} -SSHs auf SiO_2 -Träger unter milden Bedingungen besonders gut epoxidiert werden (Tabelle 4).

7.2.4. Weitere Beispiele für Ti^{IV} -katalysierte selektive Oxidationen von wirtschaftlicher Bedeutung

Ein als MFI bezeichnetes mikroporöses Siliciumdioxid mit offener Gerüststruktur (MFI ist die international verwendete Notation für das Gerüst ZSM-5)^[113] wirkt als ein außerordentlich guter heterogener Single-Site-Katalysator für die selektive Oxidation, wenn einige der tetraedrischen Si^{IV} -Plätze mit isolierten Ti^{IV} -Ionen besetzt werden (er wird dann als TS-1 bezeichnet).^[114] Einige Schlüsselprozesse mit H_2O_2 als Oxidationsmittel sind in Schema 10 zusammengefasst.

7.2.5. Mechanismus und Energetik von Epoxidierungen und ein Vergleich zwischen heterogenen und homogenen Prozessen

Die Abbildung 27 verdeutlicht die Verwandtschaft zwischen den vierfach koordinierten aktiven Ti^{IV} -Zentren in mikroporösen und mesoporösen Siliciumdioxidgerüsten.^[115] Mithilfe kombinierter experimenteller (Röntgenabsorption) und rechnergestützter Studien gelang es uns, die Umgebung des aktiven Ti^{IV} -Zentrums während der Epoxidierung direkt zu analysieren und so auf den Reaktionsverlauf und seine Energetik sowie den Mechanismus der Epoxidierung zu schließen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 zusammengestellt.

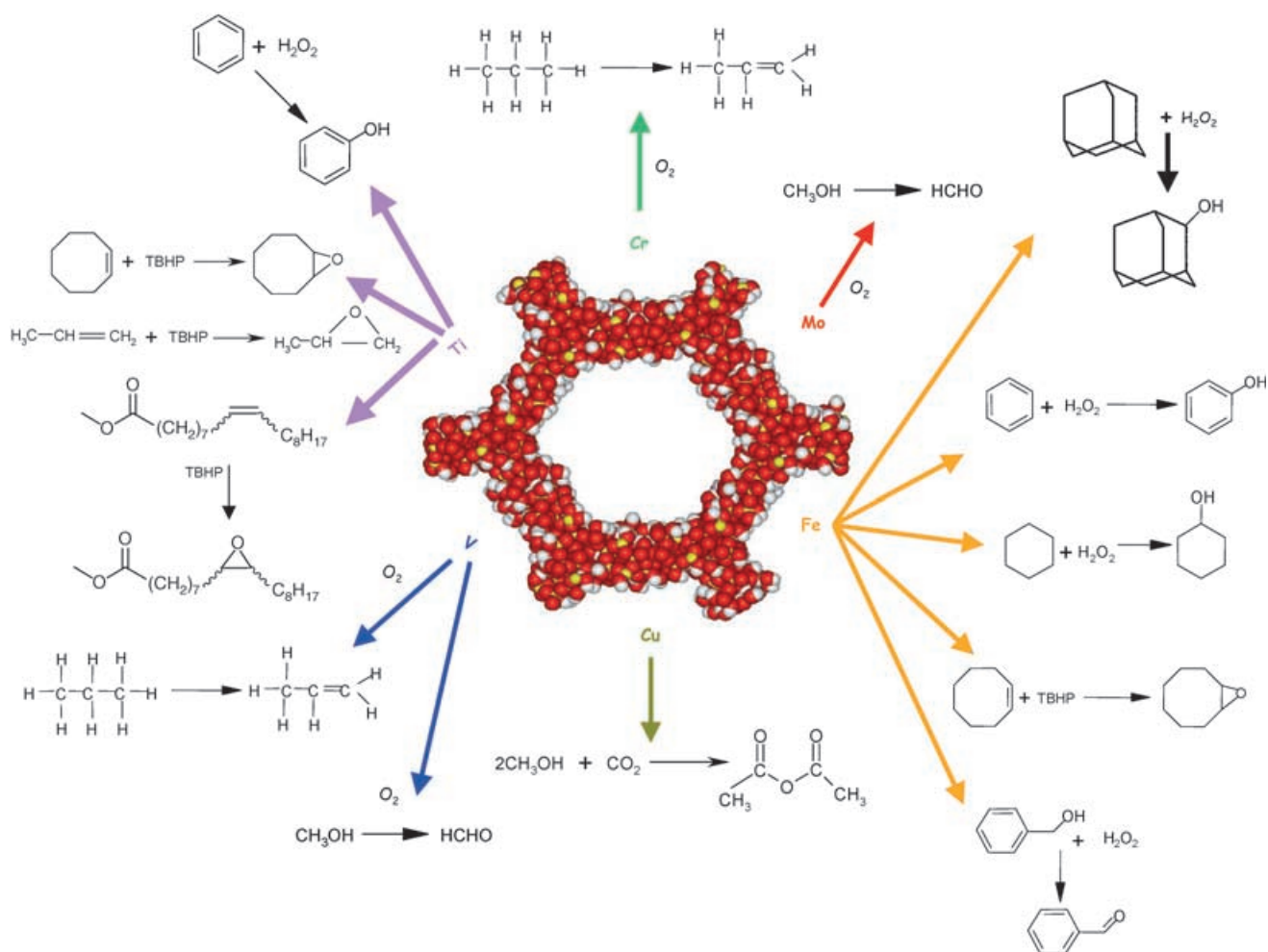


Abbildung 25. Selektive Oxidationen in Gegenwart von SSHCs, die durch Verankerung von M^{n+} -Ionen an den Oberflächen mesoporöser Siliciumdioxide erzeugt wurden.

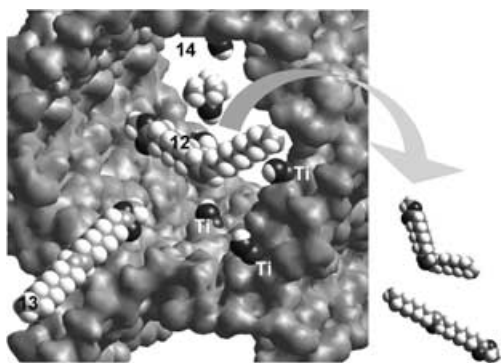


Abbildung 26. Methyloleat (12) und Methylleaidat (13) werden bei Verwendung von mesoporösen Ti^{IV}/SiO_2 -Single-Site-Katalysatoren und *tert*-Butylhydroperoxid (14) als Oxidationsmittel vollständig epoxidiert.^[111]

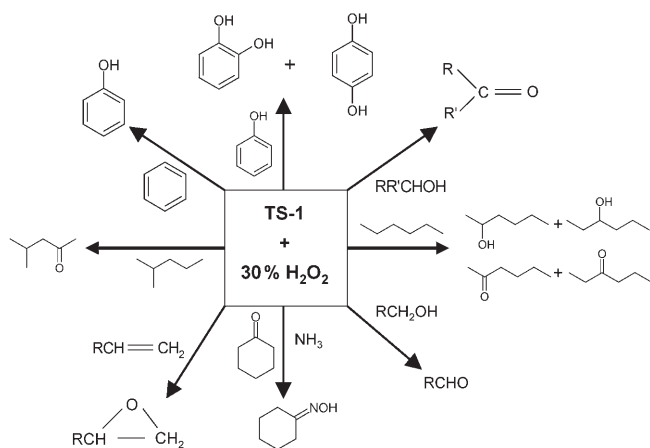
Die Koordination der Sauerstoffatome am aktiven Ti^{IV} -Zentrum verstärkt ihre elektrophilen Eigenschaften und aktiviert sie somit. Die Rechnungen belegen, dass die Sauerstoffatome leicht durch die nucleophilen Alkene abstrahiert werden, sodass die Epoxide entstehen. Wie Abbil-

Tabelle 4: Epoxidierung von Terpenen mit einem Ti^{IV} -SSHC auf SiO_2 ^[112] unter milden Bedingungen.^[a]

Substrat	TOF [h^{-1}]	
	$Ti \rightarrow$	$Ti \uparrow$
α -Terpineol	2	20
Carveol	15	33
Limonen	4	20

[a] $T = 85^\circ C$, Lösungsmittel CH_3CN ; 30 Gew.-% Katalysator, Molverhältnis TBHP/Terpen = 1. $Ti \rightarrow$ und $Ti \uparrow$ kennzeichnen Ti^{IV} -Ionen, die innerhalb der SiO_2 -Oberfläche (oder parallel dazu) bzw. senkrecht auf der Oberfläche verankert sind.

dung 28 zeigt, wird das ursprüngliche, tripodale (vierfach koordinierte) aktive Ti^{IV} -Zentrum beim anschließenden Verlust des Wassermoleküls wiederhergestellt. Dieser Mechanismus ist mit einer unabhängig von Roesky et al.^[116] durchgeführten Untersuchung (der Bildung von Titanalkylhydroperoxid) konsistent. Er erklärt auch, warum die Epoxidierung beschleunigt wird, wenn man eines der drei Siliciumatome, an die das Ti^{IV} -Zentrum tripodal über Sauerstoff gebunden ist, gegen Germanium austauscht.^[117]



Schema 10.

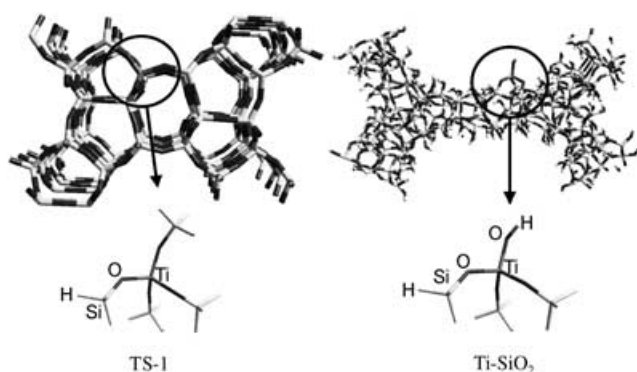


Abbildung 27. Links: TS-1, ein selektiver Single-Site-Oxidationskatalysator (siehe Schema 11), hat die gleiche offene Gerüststruktur wie H-ZSM-5 (siehe Abbildung 20), außer dass keine Al^{III} -Ionen vorhanden sind, sondern lediglich isolierte Ti^{IV} -Zentren, die Si^{IV} -Zentren ersetzen. Rechts: Die tripodal verankerten Ti^{IV} -Redoxzentren in einem Ti-SiO_2 -Epoxidierungskatalysator (siehe Abschnitt 7.2.3) in mesoporösem Siliciumdioxid (siehe Abbildung 5) sind den aktiven Ti^{IV} -Zentren in TS-1 sehr ähnlich.^[115]

XAFS- und kinetische Experimente mit löslichen, molekularen (homogenen) Analoga des heterogenen Ti/SiO_2 -Epoxidierungskatalysators, die unter Verwendung von Silsesquioxanen vom Typ $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOXPh}_3$ (mit $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$) ausgeführt wurden, bestätigten, dass der Ersatz des Siliciums in den aktiven Zentren durch Germanium oder Zinn die Epoxidierung beschleunigt. Die Untersuchungen zeigten auch, dass die aktiven „heterogenen“ und „homogenen“ Zentren ähnliche Umsatzfrequenzen haben.^[117]

7.3. SSHCs mit offener Gerüststruktur zur In-situ-Erzeugung gefährlicher Reagentien

SSHCs mit offener Gerüststruktur, etwa die in Abschnitt 6 vorgestellten gerüstsubstituierten MAPOs, sind interessant für die In-situ-Erzeugung und Verkapselung aggressiver und gefährlicher Reagentien (und für die Vermeidung von umweltschädigenden Stoffen). Wir haben in der

Vergangenheit eine ganze Reihe solcher nanoporöser Katalysatoren beschrieben,^[13,100,118] wollen uns hier aber auf zwei Beispiele beschränken: 1) einen Baeyer-Villiger-Prozess zur Umsetzung cyclischer Ketone zu Lactonen; 2) die Herstellung von Hydroxylamin in den Poren und Kanälen bifunktioneller SSHCs.

Im ersten Fall wird eine Verwendung der aggressiven Peroxomonoschwefelsäure (die Baeyer und Villiger eingesetzt hatten) oder des Methylrheniumtrioxids oder eines anderen Peroxids vermieden. Stattdessen wird lediglich O_2 in Gegenwart von Benzaldehyd eingesetzt (Schema 11).^[119] Im zweiten Fall wird an den aktiven Redoxzentren des bifunktionellen Katalysators Hydroxylamin aus Ammoniak und Sauerstoff erzeugt (Schema 12).

Bifunktionelle SSHCs mit offener Gerüststruktur, wie der in Abbildung 23 links gezeigte Katalysator, bieten sich für kommerzielle Anwendungen an, da sie eine sehr direkte Route zu Cyclohexanonoxim und seinem Isomer ϵ -Caprolactam ermöglichen.^[120]

Ein weiteres Beispiel für die Vorteile von SSHCs ist das in Abschnitt 7.1.3 beschriebene Enzym-Mimetikum von Haloperoxidase, das einen Einsatz von elementarem Halogen überflüssig macht.

7.4. Enantioselektive Umsetzungen mit SSHCs

Es besteht eine steigende Nachfrage nach hochleistungsfähigen und wiederverwendbaren asymmetrischen heterogenen Katalysatoren, die, wie in anderen Bereichen katalytischer Umsetzungen auch,^[121] gegenüber ihren homogenen Analoga den praktischen Vorteil einer einfachen Produkttrennung bieten sollten. Viele neue Strategien sind in letzter Zeit für die Entwicklung verlässlicher, robuster, heterogener asymmetrischer Katalysatoren vorgeschlagen worden. Mögliche Ansätze, die dazu geeignet sind, einer Oberfläche Chiralität „aufzuprägen“, wurden in einer neueren Monographie^[56] und weiteren Veröffentlichungen^[62,122,123] skizziert.

Wir waren bereits auf die elegante Methode von Hutchings et al. eingegangen,^[58] die ihrerseits auf Arbeiten von Bianchini^[42,124] und anderen basiert (Corma und Garcia^[125] sowie Xiang et al.,^[126] die das Sharpless-Titandietyltartrat immobilisierten). Um das Konzept zu verdeutlichen, stellen wir zunächst eine Arbeit von Jacobs vor, die sich mit der Koordination eines Cr^{III} -Salen-Komplexes auf funktionalisiertem Siliciumdioxid für die asymmetrische Ringöffnung (ARO) von Epoxiden beschäftigt,^[127a] und diskutieren anschließend eine Studie von Maschmeyer und Sheldon^[127b] über die Verwendung von immobilisiertem $[\text{Rh}(\text{MonoPhos})]$ (MonoPhos ist ein chiraler einzähniger Ligand). Schließlich werden wir die praktischen Vorteile unseres eigenen Ansatzes^[43–45,57] für die Entwicklung bewegungseingeschränkter chiraler Single-Site-Katalysatoren erörtern.

Die heterogene ARO von *meso*-Epoxiden mit Trimethylsilylsäure (TMSN_3) in Gegenwart von katalytischem Cr^{III} -Salen auf Aminopropyl-funktionalisiertem Siliciumdioxid (mit großer Oberfläche) verbindet die Vorzüge von hoher Enantioselektivität und hohen Umsätzen mit dem zusätzlichen Vorteil, dass der Katalysator nur geringfügig oder

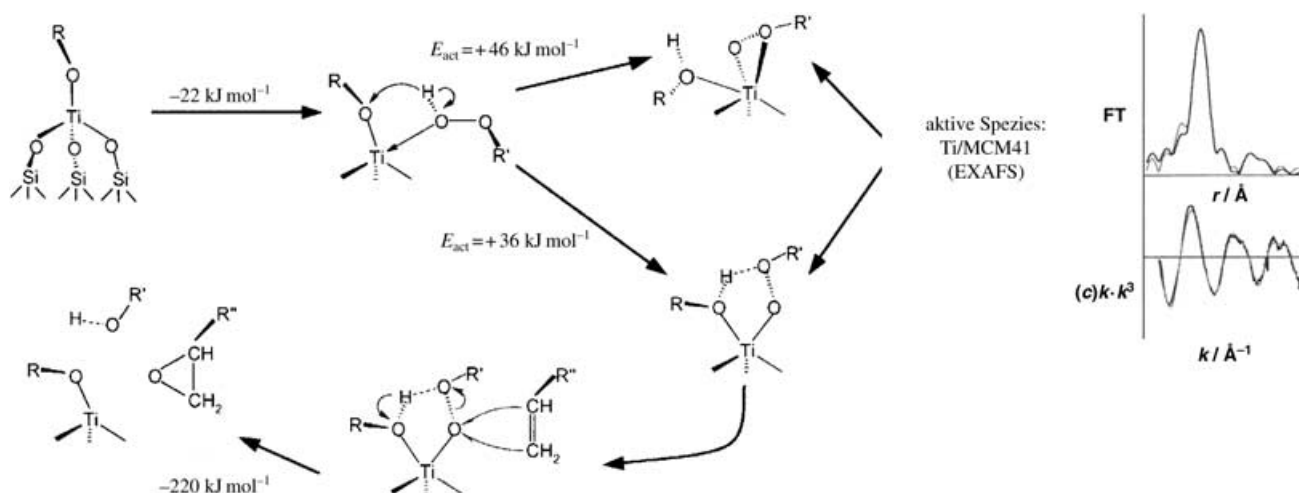
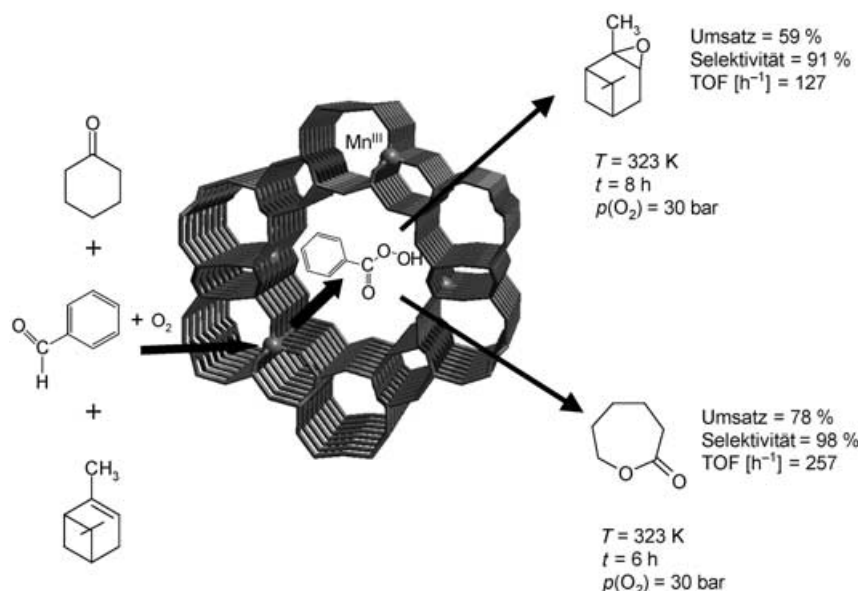


Abbildung 28. Katalytischer Zyklus mit berechneten Energien für die Epoxidierung von Alkenen durch Katalysatoren mit Ti^{IV} -Zentrum. Rechts sind die beobachteten und berechneten Werte der Radialverteilungskurve und des Röntgenabsorptionsspektrums dargestellt.^[115b]



Schema 11.

überhaupt nicht vom Träger ausgewaschen wird (Tabelle 5). Bei der Ringöffnung von Cyclohexenoxid lag der Umsatz bei den unter Tabelle 5 gegebenen Bedingungen stets über 99 %, die Enantioselektivitäten (aus zehn aufeinander folgenden Zyklen, die zum Testen der Auswaschbarkeit dienen) betrugen zwischen 65 und 77 %.

Feringa und Mitarbeiter konnten zeigen,^[127c] dass Rhodium-Komplexe mit einzähnigen chiralen Phosphoramidit-Liganden (MonoPhos) wirkungsvolle Reduktionsmittel sind und dass auf diesen Liganden basierende homogene Katalysatoren hoch enantioselektiv wirken. Maschmeyer et al.^[127b] verankerten durch ionische Bindung Rh-Phosphoramidit auf dem mesoporösen Siliciumdioxid TUD-1, wobei sie einige Si^{IV} - durch isolierte Al^{III} -Ionen ersetzen, sodass ein Festkörper mit großer spezifischer Oberfläche (AITUD-1) erhalten

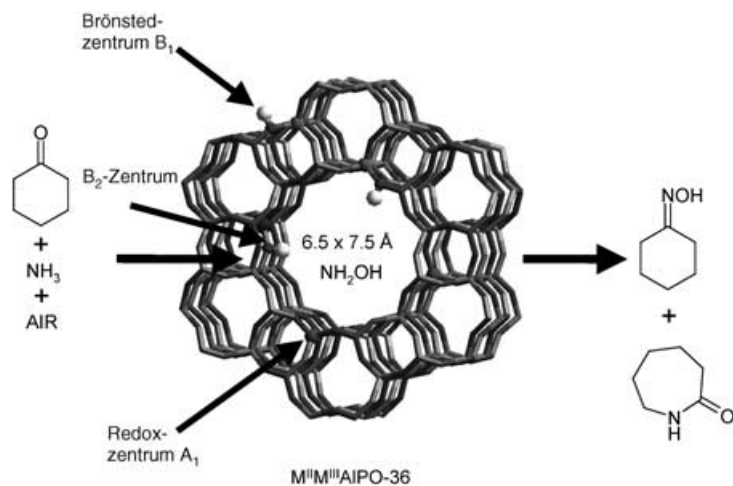
wurde. Der so erzeugte trägerfixierte Katalysator zeigte eine ausgezeichnete Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrierung von Methyl-2-acetamidoacrylat (Schema 13). Diese von Rege et al.^[46] beschriebene Methode der ionischen Bindung, die auch von uns angewandt wurde,^[44] ist ein schneller und einfacher Weg zu hoch effizienten, robusten und wiederverwendbaren SSH-Katalysatoren für enantioselektive Hydrierungen, die sich sogar in Wasser als Lösungsmittel ausführen lassen.

Auch unser Ansatz der bewegungseingeschränkten chiralen Katalyse ermöglichte hoch effiziente enantioselektive Hydrierungen prochiraler

Moleküle, deren Produkte beträchtliche kommerzielle Bedeutung haben. Folgende Fortschritte wurden bislang beschrieben:

- zwei unterschiedliche Metallzentren (Rh^{I} und Pd^{II});
- drei unterschiedliche Diaminoliganden (siehe Tabelle 6);
- zwei Methoden zur Herstellung eines metallorganisch (kovalent oder ionisch) immobilisierten Single-Site-Zentrums;
- zwei spezielle Beispiele von Hydrierungen.

Tabelle 6 zeigt die katalytische Aktivität, die Selektivität und den Enantiomerenüberschuss der asymmetrischen Hydrierung von Methylbenzoylformiat mit verschiedenen homogenen und heterogenen Rh^{I} -Katalysatoren. Tabelle 7 fasst die katalytische Leistung von asymmetrischen Katalysatoren



Schema 12.

Tabelle 5: Asymmetrische Ringöffnung von Cyclohexenoxid in Gegenwart von katalytischem trägerfixiertem Cr^{III}-Salen.

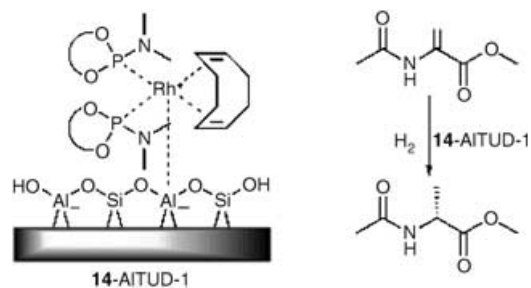
Versuch	t [h]	Umsatz [%]	ee [%]	Auswaschung [%]
1	1	99.5	65.4	0.9
2	18	100	67.9	0.8
3	18	100	68.7	0.5
4	18	100	73.3	1.0
5	19	99.3	73.1	1.0

mit Pd^{II}-Zentrum bei der Hydrierung von (*E*)- α -Phenylzimtsäure (PCA) und Methylbenzoylformiat (MBF) zusammen. Mehrere dieser bewegungseingeschränkten asymmetrischen heterogenen Single-Site-Katalysatoren wurden unlängst namens der Erfinder durch deutsche Unternehmen patentiert.^[128–130]

Tabelle 6: Aktivitäten, Selektivitäten (für Methylmandelat) und Enantiomerenüberschüsse homogener und heterogener Rh^I-Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung von Methylbenzoylformiat.^[a]

Ligand	Phase	Art der Verknüpfung	Gegenion	Umsatz [%]	Selektivität [%]	ee [%]
AMP	homogen	–	BF ₄ [–]	79	63	0
AMP	heterogen	kovalent	BF ₄ [–]	100	89	93
AMP	homogen	–	CF ₃ SO ₃ [–]	95	79	0
AMP	heterogen	ionisch	CF ₃ SO ₃ [–]	99	89	93
DED	homogen	–	CF ₃ SO ₃ [–]	70	84	0
DED	heterogen	ionisch	CF ₃ SO ₃ [–]	98	92	84
PMP	homogen	–	CF ₃ SO ₃ [–]	96	91	0
PMP	heterogen	ionisch	CF ₃ SO ₃ [–]	98	93	85

[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 g Substrat, Lösungsmittel: 30 mL Methanol, 10 mg homogener Katalysator, 50 mg heterogener Katalysator, 20 bar, 313 K, 2 h. AMP = (*S*)-(–)-2-Aminomethyl-1-ethylpyrrolidin, DED = (1*R*,2*R*)-(–)-2-Diphenylethylendiamin, PMP = (*S*)-(+)-1-(2-Pyrrolidinylmethyl)pyrrolidin.



Schema 13.

7.5. Einige weitere Beispiele

Mehrere wichtige Anwendungen heterogener Single-Site-Katalysatoren mit offener Gerüststruktur wurden oben bereits beschrieben, einige weitere Beispiele, auch möglicher großtechnischer Anwendungen wie Hydroformylierungen, Metathesen und Polymerisationen, werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Die Mehrzahl der industriell eingesetzten Zeolithe verfügt bereits über isolierte aktive Zentren, was auch auf die zunehmende Zahl metallsubstituierter Aluminosilicate zutrifft. Sie sind für viele wirtschaftlich bedeutende Katalysereaktionen relevant und eröffnen neue Möglichkeiten für die Grundlagenforschung.

7.5.1. Feste Säurekatalysatoren

Pentasilzeolithe^[83] (z. B. ZSM-5 und ZSM-11), deren Si/Al-Verhältnis selten kleiner, aber oft viel größer als 10 ist, eignen sich wie viele andere Aluminosilicate und Aluminosilicate mit offener Gerüststruktur (z. B. Faujasit (Zeolith Y), Ferrierit, Erionit und SAPO-34) für eine Anwendung in (Brønsted-)Säure-katalysierten Reaktionen. Mehrere Übersichtsartikel über diese für die Petro- und die Feinchemie wichtige Reaktionsklasse sind bereits erschienen.^[131–135] Tabelle 8 fasst einige der Reaktionen zusammen.

7.5.1.1. Formselektive zeolithische Single-Site-Säurekatalysatoren und ihre Verwandtschaft zu den Enzymen

Wie bereits in Abschnitt 7.1 erwähnt, können sich Enzyme und Flaschenschiff-SSHs hinsichtlich ihrer Wirkungsweise verblüffend ähneln. Auch bestimmte säurekatalysierte Reaktionen in zeolithischen Feststoffen zeigen eine Verwandtschaft mit der Wirkungsweise von Enzymen. So entsteht bei der Brønsted-Säure-katalysierten Cyclodimerisierung von 3-Hydroxy-3-methylbutan-2-on (HMB)^[89] über einer H⁺-Form von (synthetischem) Ferrierit (Si/Al-Verhältnis 40) nur ein einziges Produkt (Schema 14a), während in saurer Lösung eine Vielzahl von Produkten beobachtet wird.

Die katalytische Umsetzung von Acetaldehyd in saurer Lösung ergibt auf ähnliche Weise eine breite Produktpalette.^[90] Wird

Tabelle 7: Kenndaten der asymmetrischen Hydrierung von (*E*)-(α)-Phenylzimtsäure (PCA) und Methylbenzoylformiat (MBF) mit Pd^{II}-Katalysatoren.^[a]

Ligand	Phase	Art der Verknüpfung	Gegenion	Substrat	Umsatz [%]	Selektivität [%]	ee [%]
AMP	homogen	–	BF ₄ [–]	PCA	100	87	76
AMP	heterogen	kovalent	BF ₄ [–]	PCA	93	87	93
DED	homogen	–	BF ₄ [–]	PCA	95	82	79
DED	heterogen	kovalent	BF ₄ [–]	PCA	55	100	88
AMP	homogen	–	BF ₄ [–]	MBF	100	93	0
AMP	heterogen	kovalent	BF ₄ [–]	MBF	97	96	78
PMP	homogen	–	CF ₃ SO ₃ [–]	MBF	99	89	0
PMP	heterogen	ionisch	CF ₃ SO ₃ [–]	MBF	99	98	67

Die Reaktionszeiten betrugen 24 h (PCA) und 2 h (MBF). Die Reaktionsbedingungen sind in der Fußnote zu Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 8: Katalytische Umsetzungen mit industrieller Bedeutung unter Beteiligung zeolithischer Single-Site-Alumosilicate und -Alumophosphate mit offener Gerüststruktur.^[133]

Kohlenwasserstoffe aus säurekatalysierten Reaktionen (z. T. formselektiv)

Ethylbenzol aus Benzol und Ethen

Xylole aus Isomerisierungen und Disproportionierung von Toluol

Methanol zu Olefinen; Methanol zu Benzin

Cumol aus Benzol plus Propen

Oligomerisierung von Olefinen

Detergentalkylat aus Benzol plus C₆- bis C₁₄-Olefinen

Arene aus Acetylen

Isomerisierung von Methylnaphthalinen

Vinylcyclohexen durch Dimerisierung von Butadien

Reaktionen mit funktionalisierten Kohlenwasserstoffen

Alkylierung von Phenol

Esterhydrolyse

Chlorierung von Chlorbenzol

Alkylcarboxylate aus Carbonsäuren und Olefinen

primäre Amine aus Ammoniak und Olefinen

sekundäre Amine durch Eliminierung von Ammoniak aus

primären Aminen

Glycolether durch Ethoxylierung niedermolekularer

aliphatischer Alkohole

Nitrierung von Chlorbenzol^[137, 138]

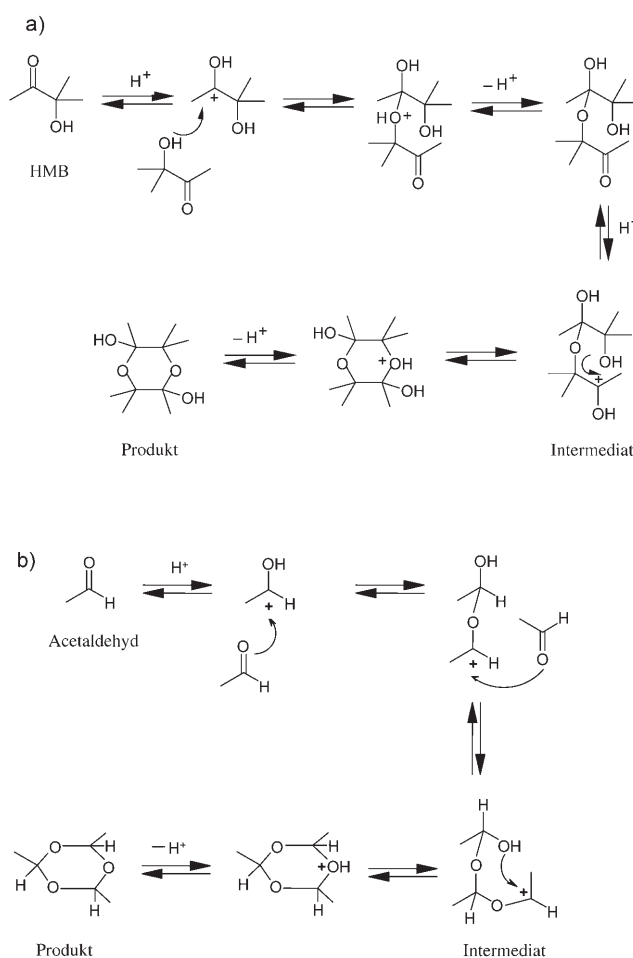
die Cyclotrimerisierung aber in den räumlich begrenzenden Käfigen von H⁺-Ferrierit bei Raumtemperatur ausgeführt, so entsteht das Hauptprodukt mit 100% Selektivität (Schema 14b).

7.5.2. Hydroformylierungen, Metathesen und Polymerisationen mit metallorganischen SSHCs^[134, 136, 139]

Bianchini et al.^[42] haben beschrieben, wie bestimmte Nachteile homogener Rh^I-Komplexe durch Verankern auf Siliciumdioxidoberflächen (siehe Abbildung 11) beseitigt werden können. Es ist zwar gelungen, Metallkomplexe als Hydroformylierungskatalysatoren auf der Oberfläche von Siliciumdioxid zu immobilisieren, ihre Aktivitäten und Selektivitäten erreichen aber noch nicht die Werte der homogenen Katalysatoren (sie sind diesen aber dahingehend überlegen, dass sie eine leichtere Trennung der Produkte von den Reaktionspartnern ermöglichen). Ein typisches Beispiel ist der von Maschmeyer et al.^[139] untersuchte zwei-

kernige Rh^{II}-Katalysator. Die Struktur des aktiven Katalysators konnte durch kristallographische Untersuchung des löslichen Silsesquioxan-Derivats ermittelt werden (Abbildung 29).

Coperét und Mitarbeiter^[20] immobilisierten metallorganische Metathese-Katalysatoren (mit Ta, Mo, W oder Re als Zentralatom) auf nichtporösen Siliciumdioxidträgern. Beispiele für solche wohldefinierten trägerfixierten Metallo-



Schema 14.

bene und -carbine sind in Abbildung 10 gezeigt. Anders als beim Dirhodium-Hydroformylierungskatalysator kommen diese SSHCs bezüglich Aktivität, Selektivität und Lebensdauer den entsprechenden homogenen Katalysatoren nahe und übertreffen sie in einigen Fällen sogar.^[140, 141]

Die von McKittrick und Jones^[41, 142] beschriebenen Katalysatoren mit gespannter Geometrie (CGCs, „constrained geometry-inspired catalysts“; siehe Abschnitt 3.3 und Schemata 1 und 2), bei denen ein Ti-Katalysator auf einer

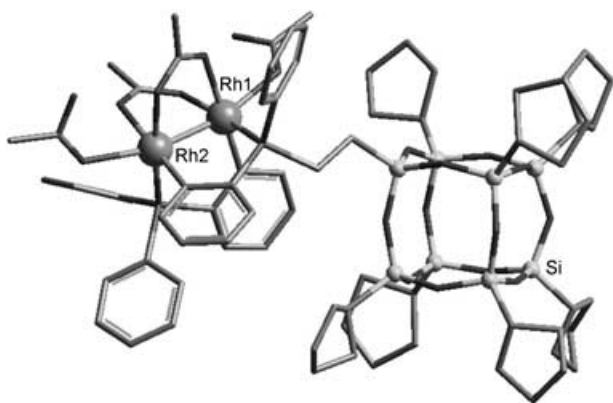
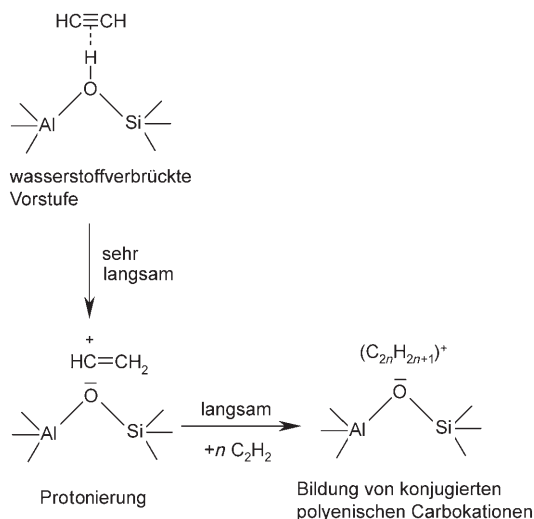


Abbildung 29. Struktur des an Silsesquioxan gebundenen zweikernigen Rh^{II}-Komplexes [Rh₂(μ-PC)₂(μ-O₂CR)₂] (μ-PC = verbrückender *ortho*-metallierter Arylphosphanligand). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Auf einem mesoporösen Siliciumdioxidträger wirkt der Komplex als effizienter Katalysator für die Hydroformylierung von Styrol.^[139]

Siliciumdioxidoberfläche isoliert wird, zeigen eine außerordentlich gute katalytische Leistung bei der Polymerisation von Ethen in Gegenwart eines Aluminiumalkyls und eines Pentafluorphenyl-Aktivators bei Raumtemperatur. Ein Lehrbuchbeispiel für die Polymerisation an einem SSHC des Brönsted-Säure-Typs wurde durch Zecchina et al. vorgestellt.^[143] Durch In-situ-FTIR wurde nachgewiesen, dass Acetylen, Methylacetylen und Ethylacetylen mit den Brönsted-Säure-Zentren von H-ZSM-5 wechselwirken, wobei wasserstoffverbrückte Vorstufen entstehen, die anhand ihrer charakteristischen IR-Spektren identifiziert wurden (Schema 15). Die Vorstufen werden durch den Katalysator



Schema 15.

protoniert und ergeben intensiv gefärbte carbokationische Spezies. Die Insertion des Monomers in das erste Protonierungsprodukt führt zunächst zu oligomeren Spezies mit

carbokationischem Charakter und anschließend zum Polymer (z. B. Polyacetylen).^[144]

In der Literatur wird über weitere Beispiele heterogener Single-Site-Katalysatoren berichtet, von denen aber kaum einer das hier besonders hervorgehobene Merkmal einer offenen Gerüststruktur aufweist, bei der die aktiven Zentren über dreidimensionale Oberflächen verteilt sind. Ein gutes Beispiel findet sich in einer Arbeit von Kaneda et al.,^[145] die isolierte monomere Ru-Spezies auf einer Hydroxyapatit-Oberfläche erzeugten und für die katalytische aerobe Oxidation von Alkoholen nutzten. Ein mesoporöses Hydroxyapatit mit einer zu den mesoporösen Siliciumdioxiden analogen Struktur ist bisher allerdings nicht bekannt.

8. Schlussbemerkungen

Die zahlreichen Vorzüge heterogener Single-Site-Katalysatoren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Sie verbinden die Vorteile von homogener und heterogener Prozessführung, insbesondere im Hinblick auf die Trennung von Produkten und Reaktanten sowie die Wiederverwendbarkeit des Katalysators.
2. Sie führen zu einer sehr selektiven Produktverteilung und eignen sich für regioselektive, formselektive und enantio-selektive Reaktionen.
3. Sie bieten viele Möglichkeiten zur Realisierung einer sauberen Technologie und nachhaltigen Entwicklung durch lösungsmittelfreie Prozesse, unschädliche Reagentien (z. B. Luft als Oxidationsmittel) und umweltverträgliche Katalysatoren sowie zur In-situ-Erzeugung gefährlicher Reagentien.
4. Molekulare Fragmente, die das aktive Zentrum der heterogenen Katalysatoren einrahmen, sind oft leicht herstellbar, sodass direkte Vergleiche zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren möglich sind. (Silsesquioxane als molekulare, dispergierte Katalysatoren eignen sich besonders für Vergleiche mit heterogenen Katalysatoren auf der Basis von Heteroatom-SiO₂.)
5. Sie lassen sich im Allgemeinen durch hochentwickelte computergestützte Methoden (DFT) untersuchen, sodass direkte Vergleiche mit dem Experiment möglich sind (z. B. Reaktionskinetik).
6. Sie verkörpern vor allem einen bewährten und vielseitig anwendbaren strategischen Ansatz für die Entwicklung neuer und für die Verbesserung existierender Katalysatoren. Dieses Prinzip ist für fast alle Feststoffe mit einer offenen Gerüststruktur gültig, insbesondere für metallsubstituierte mesoporöse Siliciumdioxide und mikroporöse Alumophosphate. Es ist sowohl für monofunktionelle als auch bifunktionelle Katalysatoren geeignet.

Die obigen Aussagen werden durch viele hier und in früheren Publikationen beschriebene Beispiele bestätigt (siehe Lit. [13,31,45,148]). Diese umfassen eine Vielzahl selektiver Oxidationen (einschließlich der Oxyfunktionalisierung von Alkanen und der umweltschonenden Epoxidierung von Terpenen und Estern natürlich vorkommender ungesättigter Fettsäuren), die selektive Hydrierung von Polyenen und

ungesättigten (prochiralen) Ketoestern, die Dehydrierungen von Alkoholen, Alkylierungen, allylische Aminierungen, Ammoximierungen, Oxyhalogenierungen, Isomerisierungen, Oligomerisierungen, die Polymerisation von Alkenen und Aldehyden sowie eine bewährte „grüne“ Methode zur Herstellung von ϵ -Caprolactam.^[148] An einem Großteil dieser katalytischen Umsetzungen sind Festkörper mit offener Gerüststruktur beteiligt, insbesondere metallsubstituierte mesopore Siliciumdioxide (Porendurchmesser 15–250 Å) und mikropore Aluminophosphate (Porendurchmesser 3.8–7.5 Å). Ein Viertel der Elemente des Periodensystems können als isolierte Einheiten – als wohlseparierte Redox- oder Säure-Base-Zentren oder beides – eingefügt werden. Die so entstehenden Festkörper mit offener Gerüststruktur, die für Moleküle zugänglich ist, weisen in drei Dimensionen ausgedehnte Oberflächen auf, über die die aktiven Zentren gleichmäßig verteilt sind.

Wir danken allen im Text genannten Kollegen, insbesondere Prof. B. F. G. Johnson für seine Anregungen, sowie einer Vielzahl von Geldgebern, darunter EPSRC, Bayer Chemicals und BP. J.M.T. dankt Prof. Viveka Alfredsson und ihren Mitarbeitern am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Lund für ihre Gastfreundschaft.

Eingegangen am 29. Oktober 2004,
veränderte Fassung am 20. April 2005
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] J. D. Horvath, A. J. Gellman, *Top. Catal.* **2003**, 25, 9.
- [2] a) O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.* **1950**, 8, 118; b) Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 392.
- [3] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **1925**, 108, 105.
- [4] J. M. Thomas, *Adv. Catal.* **1969**, 19, 293.
- [5] a) G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**; b) S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Tornqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1814.
- [6] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [7] R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 697.
- [8] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [9] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4347.
- [10] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 305.
- [11] a) C. T. Campbell, *Science* **2004**, 306, 234; b) M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, 306, 252.
- [12] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1673.
- [13] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3589.
- [14] B. M. Weckhuysen in *In Situ Spectroscopy of Catalysts* (Hrsg.: B. M. Weckhuysen), American Scientific, New York, **2004**, S. 1.
- [15] a) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741; b) H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331.
- [16] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
- [17] J. M. Thomas, G. Sankar, M. C. Klunduk, M. P. Attfield, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8809.
- [18] J. M. Basset, A. Choplin, *J. Mol. Catal.* **1983**, 21, 95.
- [19] a) D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **1973**, 23, 263; b) J. P. Candlin, H. Thomas, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, 132, 212.
- [20] C. Coperet, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156.
- [21] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [22] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680.
- [23] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
- [24] G. Sankar, F. Rey, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. Corma, B. R. Dobson, A. J. Dent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2279.
- [25] J. M. Thomas, *Nature* **1994**, 368, 289.
- [26] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- [27] a) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159; b) P. E. Sinclair, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4232.
- [28] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, 354, 465.
- [29] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1983**, 20, 1.
- [30] I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J. P. Balicdjian, M. Che, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 1495.
- [31] a) J. M. Thomas, R. Raja, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 148, 163; b) A. Sakthivel, J. Zhao, F. E. Kühn, *Catal. Lett.* **2005**, 102, 115.
- [32] J. Jarupatrakorn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8380.
- [33] K. L. Fudjald, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2003**, 216, 265.
- [34] a) C. Pak, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2002**, 206, 49; b) I. J. Drake, K. L. Fudjald, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2005**, 230, 14.
- [35] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688.
- [36] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3453.
- [37] S. Abbet, U. Heiz, H. Hakkinen, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5950.
- [38] H. Ahn, C. P. Nicholas, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 1788.
- [39] H. Ahn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7103.
- [40] C. P. Nicholas, H. S. Ahn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4325.
- [41] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3052.
- [42] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5961.
- [43] J. Rouzaud, M. D. Jones, R. Raja, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, M. J. Duer, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1753.
- [44] R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14982.
- [45] J. M. Thomas, R. Raja, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4110.
- [46] F. M. de Rege, D. K. Morita, K. C. Ott, W. Tumas, R. D. Broene, *Chem. Commun.* **2000**, 1797.
- [47] W. Z. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R. G. Bell, Q. F. Ge, *Science* **1998**, 280, 705.
- [48] R. Raja, G. Sankar, S. Hermans, D. S. Shephard, S. Bromley, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1999**, 1571.
- [49] a) J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 20; b) wenn die Oberflächendichte der verankerten aktiven Zentren in der Mesopore zu groß wird, so kommen sich die Zentren zu nahe, um noch als voneinander isoliert zu gelten. Unter solchen Umständen können Katalysatoren nicht mehr als Single-Site-Katalysatoren beschrieben werden. Falls die Spacer so lang sind, dass ein

anhängendes aktives Zentrum der gegenüberliegenden Porenwand nahekommt, dann tritt das im Text beschriebene Phänomen auf.

- [50] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2973.
- [51] J. M. Thomas, P. A. Midgley, *Chem. Commun.* **2004**, 1253.
- [52] J. M. Thomas, P. A. Midgley, T. J. V. Yates, J. S. Barnard, R. Raja, I. Arslan, M. Weyland, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6745.
- [53] R. D. Adams, B. Captain, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3042.
- [54] R. D. Adams, B. Captain, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4521.
- [55] H. Brunner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Hermann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 206.
- [56] G. J. Hutchings, J. M. Thomas, D. J. Willock, *Top. Catal.* **2003**, 25, 1.
- [57] M. D. Jones, R. Raja, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, J. Rouzaud, K. D. M. Harris, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4326.
- [58] G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **1999**, 301.
- [59] B. M. L. Dooos, W. A. Geurts, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **2004**, 97, 125.
- [60] B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M. D. Mantle, *Chem. Commun.* **1999**, 1167.
- [61] S. A. Raynor, J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, M. D. Mantle, *Chem. Commun.* **2000**, 1925.
- [62] *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. A. Sheldon, H. van Bekkum), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [63] N. Herron, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4714.
- [64] R. Raja, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* **1997**, 158, L7.
- [65] R. Raja, C. R. Jacob, P. Ratnasamy, *Catal. Today* **1999**, 49, 171.
- [66] S. Ray, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1711.
- [67] A. Zsigmond, F. Notheisz, G. Csornyik, J. E. Backvall, *Top. Catal.* **2002**, 19, 119.
- [68] R. F. Parton, R. A. Uytterhoeven, P. A. Jacobs in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* (Hrsg.: M. Guisnet), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 395.
- [69] P. P. Knops-Gerrits, D. Devos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, 369, 543.
- [70] a) D. E. de Vos, J. L. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2211; b) V. Trevisan, M. Signoreto, S. Colonna, V. Pironti, G. Strukul, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4097.
- [71] D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte, *Appl. Catal. A* **1994**, 110, 67.
- [72] J. M. Thomas, G. N. Greaves, G. Sankar, P. A. Wright, J. S. Chen, A. J. Dent, L. Marchese, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1871.
- [73] a) P. A. Barrett, R. H. Jones, J. M. Thomas, G. Sankar, I. J. Shannon, C. R. A. Catlow, *Chem. Commun.* **1996**, 2001; b) J. S. Chen, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 603.
- [74] R. Raja, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1841.
- [75] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* **1999**, 398, 227.
- [76] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 253.
- [77] G. Panov, *Appl. Catal. A* **1995**, 123, N14.
- [78] N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10508.
- [79] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8153.
- [80] W. Buijs, R. Raja, J. M. Thomas, H. Wolters, *Catal. Lett.* **2003**, 91, 253.
- [81] S. Feast, M. Rafiq, H. Siddiqui, R. P. K. Wells, D. J. Willock, F. King, C. H. Rochester, D. Bethell, P. C. B. Page, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1997**, 167, 533.
- [82] C. Langham, P. Piaggio, D. Bethell, D. F. Lee, P. McMorn, P. C. B. Page, D. J. Willock, C. Sly, F. E. Hancock, F. King, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **1998**, 1601.
- [83] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature* **1984**, 309, 589.
- [84] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature* **1985**, 318, 611.
- [85] E. G. Derouane, D. J. van der Veken, *Appl. Catal.* **1988**, 45, L15.
- [86] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913.
- [87] R. A. van Santen, *Catal. Tech.* **1998**, 2, 161.
- [88] R. Raja, P. Ratnasamy, *J. Mol. Cat. A* **1995**, 100, 93.
- [89] S. O. Lee, G. Sankar, S. J. Kitchin, M. Dugal, J. M. Thomas, K. D. M. Harris, *Catal. Lett.* **2001**, 73, 91.
- [90] S. O. Lee, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, G. Sankar, M. Dugal, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1322.
- [91] *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigan, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, zit. Lit.
- [92] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3269.
- [93] J. M. Thomas, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **1999**, 8, U1.
- [94] a) J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* **1994**, 265, 1675; b) J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557.
- [95] a) R. Raja, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 181; b) siehe auch: M. Eswaramoorthy, S. Neeraj, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1998**, 615.
- [96] R. Raja, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1037.
- [97] R. Raja, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1997**, 170, 244.
- [98] J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Rec.* **2001**, 1, 448.
- [99] N. Herron, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2837.
- [100] J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Commun.* **2001**, 675.
- [101] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2313.
- [102] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, D. W. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1087.
- [103] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2973.
- [104] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* **1998**, 281, 1646.
- [105] S. O. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1520.
- [106] Die biokatalytische Umsetzung von Stärke ergibt *cis,cis*-Mucosäure. Bei unseren Testexperimenten^[106b] haben wir der Einfachheit halber das leichter (weil kommerziell) zugängliche *trans,trans*-Isomer verwendet. a) K. M. Draths, J. W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 399; b) J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, T. J. O'Connell, G. Sankar, T. Khimyak, *Chem. Commun.* **2003**, 1126; siehe auch „Editor's Choice“ in *Science* **2003**, 300, 867.
- [107] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* **2001**, 17, 6164.
- [108] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* **2003**, 1977.
- [109] I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J. P. Balicldjian, M. Che, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 1495.
- [110] R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.
- [111] M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, L. Marchese, S. Coluccia, *Green Chem.* **2003**, 5, 421.
- [112] N. Ravasio, F. Zaccheria, M. Guidotti, R. Psaro, *Top. Catal.* **2004**, 27, 157.
- [113] D. H. Olson, W. M. Meier, *Atlas of Zeolite Structures*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.

- [114] a) P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv. Catal.* **2004**, 48, 1; b) J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 308.
- [115] Es wurde erkannt, dass der Katalysator TS-1 in selektiven Oxidationen mit H₂O₂ als Oxidationsmittel am besten wirkt. Bei Epoxidierungen hingegen wurde durch uns und Ravasio et al. festgestellt, dass Ti/SiO₂-Katalysatoren am besten mit einem Alkylhydroperoxid als Oxidationsmittel wirken. a) J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, G. Sankar, *Chem. Commun.* **2002**, 2921; b) C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **2005**, 363, 765.
- [116] M. Fujiwara, H. Wessel, P. Hyung-Suh, H. W. Roesky, *Tetrahedron* **2002**, 58, 239.
- [117] J. M. Thomas, G. Sankar, M. C. Klunduk, M. P. Attfield, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8809.
- [118] R. Raja, J. M. Thomas, *Proceedings of the 13th International Congress on Catalysis*, Paris, **2004**, P5, 103.
- [119] a) R. Raja, J. M. Thomas, G. Sankar, *Chem. Commun.* **1999**, 525; b) siehe auch: G. Strukul, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1198.
- [120] H. Oevering, R. Raja, H. Wolters, W. Buijs, J. M. Thomas, *Process for the production of an oxime from a ketone or aldehyde*, European Patent Filing No. EP 03078997, 2003.
- [121] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- [122] *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling* (Hrsg.: D. E. de Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [123] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108.
- [124] C. Bianchini, P. Barbaro, V. Dal Santo, R. Gobetto, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 41, zit. Lit.
- [125] a) M. J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* **1997**, 1285; b) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3837; c) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307.
- [126] S. Xiang, Y. L. Zhang, Q. Xin, C. Li, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 821.
- [127] a) B. M. L. Dooos, W. A. Geurts, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **2004**, 97, 125; b) C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, A. J. Minnaard, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2004**, 2830; c) M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11539.
- [128] a) R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, *Process for reducing ketocarboxylic esters*, German Patent Filing No. DE 10305946, **2003**; b) R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, *Process for preparing enantiomerically enriched α - β -hydroxycarboxylic esters*, German Patent Filing No. DE 10305943, **2003**.
- [129] R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, *Process for asymmetrically hydrogenating ketocarboxylic esters*, US Patent Filing No. US 10326915, **2004**.
- [130] R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, *Verfahren zur asymmetrischen Hydrierung von Ketocarbonsäureestern*, European Patent Filing No. EP 4001904, **2004**.
- [131] J. M. Thomas, *Sci. Am.* **1992**, 266, 112.
- [132] a) W. Hölderich, *New Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 145; b) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373; c) K. Hedden, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1983**, 55, 907; d) P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 99.
- [133] R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Avenill, *Catalysis: An Integrated Approach*, 2nd ed., Netherlands Institute of Catalysis Research, Eindhoven, **2000**.
- [134] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Kap. 8.
- [135] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts in Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, **2003**, S. 365.
- [136] C. S. John, D. M. Clark, I. E. Maxwell in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwell, Oxford, **1992**, S. 387.
- [137] Smith et al.^[138] konnten zeigen, dass die Nitrierung von Halogenbenzol mit der H⁺-Form von Zeolith Beta als Katalysator (Si/Al-Verhältnis 25) und einer Kombination von flüssigem N₂O₄ und gasförmigem O₂ als Nitrierungsreagentien mit hohen Ausbeuten und einer merklichen *para*-Selektivität (85:15 *para*/*ortho*) verläuft.
- [138] K. Smith, S. Almeer, S. J. Black, *Chem. Commun.* **2000**, 1571.
- [139] M. Nowotny, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, P. Lahuerta, J. M. Thomas, J. E. Davies, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 955.
- [140] C. Copéret, F. Lefebvre, J. M. Basset in *Handbook of Metathesis, Vol. 1* (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 190.
- [141] L. Lefort, M. Chabanas, O. Maury, D. Meunier, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 594, 96.
- [142] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1132.
- [143] S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, D. Scarano, L. Carnelli, A. Zecchina, C. O. Areán, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 1843.
- [144] C. K. Chiang, C. R. Fisher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [145] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7144.
- [146] F. T. Edelmann, S. Gießmann, A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 80.
- [147] S. T. Bromley, G. Sankar, C. R. A. Catlow, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 524.
- [148] J. M. Thomas, R. Raja, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, im Druck.