

Anwendung von Übergangsmetallkomplexen zum Bleichen von Textilien und Holzpulpe

Ronald Hage* und Achim Lienke*

Stichwörter:

Bleichen · Flecken · Katalysatoren ·
Lignin · Peroxide



Aus wirtschaftlicher Sicht gehört das Bleichen von Textilien und Papier zu den wichtigsten Oxidationsprozessen. Das Entfernen unerwünschter Chromophore, sei es in Flecken auf Textilien oder bei Ligninrückständen in Holzpulpe, verbraucht mehr als 60 % der weltweiten Produktion an Wasserstoffperoxid. Die bestehenden Technologien stoßen jedoch an Grenzen: Bei Raumtemperatur hat Wasserstoffperoxid nur eine geringe Bleichwirkung auf Flecken und wird zudem nur ineffizient genutzt. Die hohe Dosierung und die hohe Temperatur, die daher für eine gute Fleckbleiche erforderlich sind, schränken den Gebrauch von Wasserstoffperoxid ein. Bei der Papierherstellung entstehen beim Gebrauch chlorbasierter Bleichmittel chlorierte Abfallprodukte, die nur sehr schwer biologisch abbaubar sind. Wasserstoffperoxid wiederum erfordert höhere Temperaturen, längere Reaktionszeiten und ist zudem teurer. Hier bieten Übergangsmetallkomplexe eine Alternative. Dieser Aufsatz diskutiert die Hauptklassen bekannter Bleichkatalysatoren und ihre möglichen Wirkungsweisen.

1. Einleitung

Bleichmittel werden weithin zum Bleichen von Papier, Pulpe, Rohbaumwolle und Flecken eingesetzt.^[1] All diese sehr unterschiedlichen Substrate haben gemein, dass sie Chromophore enthalten, die farblos werden müssen. Ein Bleichmittel entfärbt ein Substrat durch oxidative oder reduktive Prozesse, entweder indem der Chromophor abgebaut und damit wasserlöslich gemacht wird oder indem sein Absorptionsspektrum in den nicht sichtbaren Bereich verschoben wird. Die am häufigsten verwendeten Bleichverfahren für Wäsche, Baumwolle und Papier setzen chlorbasierte Oxidationsmittel, Wasserstoffperoxid, Ozon und Persäuren ein. Bleichprozesse haben eine enorme wirtschaftliche Bedeutung: Weltweit werden jährlich 2,2 Millionen Tonnen Wasserstoffperoxid hergestellt, von denen 50 % für die Papier/Pulpe-Bleiche und 10 % zum Bleichen von Textilien verwendet werden.

Es gibt eine ganze Reihe von Gründen für die Suche nach verbesserten Bleichmethoden für Flecken und Pulpe: 1) Eine verringerte Bleichtemperatur führt zu niedrigerem Energieverbrauch. Im Waschmittelsektor könnten sich neue Märkte erschließen, weil die große Mehrheit der Haushalte weltweit die Wäsche noch bei Umgebungstemperatur wäscht. 2) Durch den Austausch chlorbasierter Oxidationsmittel gegen Wasserstoffperoxid beim Bleichen von Pulpe lässt sich der Ausstoß halogener Abfallprodukte vermeiden. Weil Wasserstoffperoxid viel langsamer reagiert, empfiehlt es sich allerdings, dieses zunächst durch Übergangsmetallkomplexe zu aktivieren. 3) Ersetzt man eine Persäure durch eine Kombination von Wasserstoffperoxid und Katalysator, reduziert sich die Gesamtmenge der verwendeten Chemikalien. Der Gebrauch von atmosphärischem Sauerstoff würde den Chemikalienverbrauch und die Kosten noch weiter senken.^[2a] Ein Bleichsystem, das atmosphärischen Sauerstoff aktiviert, würde vielen Menschen das Waschen ihrer Wäsche erleichtern. Der größte Teil der derzeit verkauften Waschmittel

enthält keine Bleichstoffe, weil diese für die meisten Verbraucher in Entwicklungs- und Schwellenländern zu teuer sind.

Es sind mehrere Techniken bekannt, die den Gebrauch von Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff effizienter machen. Wir betrachten hier keine Techniken, die Laccasen, Peroxidasen^[3,4] oder aktivierte Imine nutzen.^[5] Dieser Aufsatz konzentriert sich vielmehr auf den möglichen Gebrauch von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren beim Bleichen von Pulpe und beim Waschen. Wir diskutieren im Detail diverse Eisen- und Manganverbindungen, die als Bleichkatalysatoren patentiert sind und über die bereits mechanistische Studien veröffentlicht wurden. Zudem besprechen wir Cobaltkatalysatoren, die Wasserstoffperoxid beim Wäschewaschen und beim Reinigen glatter Oberflächen aktivieren. Auch befassen wir uns mit vanadiumbasierten Polyoxometallaten, die die Entfernung von Lignin mit molekularem Sauerstoff unterstützen. Erst kürzlich wurde eine Übersicht von Papier/Pulpe-Bleichkatalysatoren veröffentlicht; die Entwicklung von Bleichkatalysatoren in Waschmitteln ist bisher jedoch noch nicht beschrieben worden.^[6]

2. Die traditionellen Bleichverfahren

2.1. Bleichen von Flecken

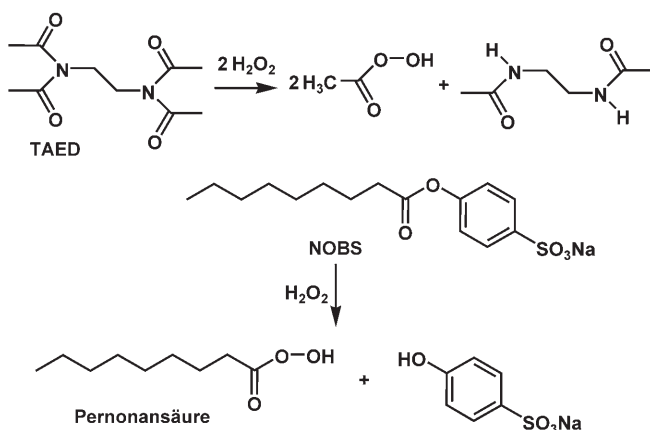
Für die Fleckentfernung werden diverse Bleichen verwendet. Seit der Einführung von Natriumperborat im frühen 20. Jahrhundert wurde Wasserstoffperoxid weithin in

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	213
2. Die traditionellen Bleichverfahren	213
3. Manganbleichkatalysatoren	217
4. Eisenbleichkatalysatoren	222
5. Cobaltkatalysatoren für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid	225
6. Katalysatoren für O₂-basierte Delignifizierung	225
7. Ausblick	226

[*] Dr. R. Hage, Dr. A. Lienke
Unilever R&D Vlaardingen
Olivier van Noortlaan 120, 3133 AT Vlaardingen (Niederlande)
Fax: (+31) 10-460-5166
E-mail: ronald.hage@unilever.com
achim.lienke@unilever.com

(bleichmittelhaltigen) Waschmitteln eingesetzt. Erst 90 Jahre später ersetzte Natriumpercarbonat das Perborat in Waschmitteln. In Wasser aufgelöst, setzt Natriumpercarbonat schnell den Carbonatpuffer und das Wasserstoffperoxid frei. Gute Bleichresultate ergeben sich nur bei hoher Temperatur (70–90 °C).^[2a] Die Temperatur lässt sich jedoch auf 40–60 °C reduzieren, wenn man Persäuren hinzufügt, die heutzutage in vielen Waschmitteln für Privathaushalte enthalten sind. Häufig werden allerdings Vorstufen von Persäuren verwendet, die erst während des Waschvorgangs die eigentliche Persäure bilden, da Persäuren selbst oft nicht stabil genug sind. Tetraacetythyldiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS) gehören zu den gebräuchlichsten Vorstufen für Persäuren (Schema 1). Dabei können Persäu-



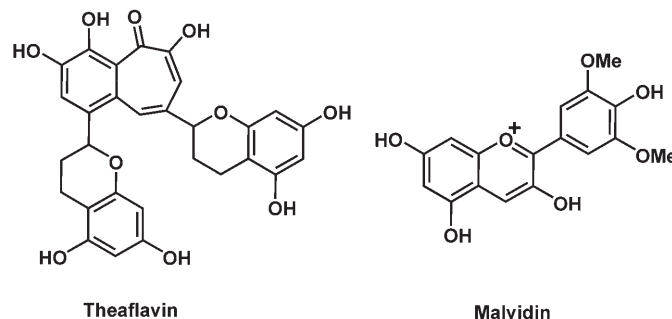
Schema 1. Vorstufen von Bleichmitteln: TAED und NOBS.

ren mit unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlänge und daher verschieden stark ausgeprägter Hydrophobie verwendet werden, was vor allem das Bleichen öligter Flecken entscheidend verbessern kann.^[2a]

Auch Bleichmittel auf der Basis von Hypochlorit können gute Resultate liefern. Sie haben allerdings den Nachteil, dass die Textilfaser selbst oder der Farbstoff des Textils angegriffen werden können, und werden deshalb nicht häufig verwendet.^[1]

Nicht alle Flecken reagieren auf Bleichmittel. Flecken, die mit Bleiche entfernt werden können, lassen sich in zwei

Gruppen einteilen: Hydrophile Flecken wie Tee-, Wein- oder Fruchtflecken sowie hydrophobe Flecken wie ölige Lebensmittelflecken. Die Farbe hydrophiler Flecken geht auf Polyphenolverbindungen zurück. So enthält schwarzer Tee vor allem die gelborangefarbenen Theaflavine und rotbraunen Thearubigine, die während des Fermentationsprozesses entstehen (Schema 2). Das Grundgerüst von Theaflavin kann an



Schema 2. Strukturen von Theaflavin aus Tee sowie von Malvidin als Modell für Anthocyanine, die in Früchten gefunden werden.

mehreren Positionen mit Gallsäuren verestert sein. Die exakte chemische Zusammensetzung der Thearubigine ist jedoch nicht völlig aufgeklärt.^[7] Intensiv farbige Früchte wie Kirschen, schwarze Johannisbeeren und Erdbeeren enthalten eine Klasse von Chromophoren, die Anthocyanine genannt werden (Schema 2) und deren Struktur und Farbe vom pH-Wert abhängig sind. Häufig finden sich Zucker an den OH-Gruppen der 3- und/oder 5-Position, die Teil eines Polymers sein können. Stapelwechselwirkungen zwischen Anthocyaninen und vor allem Flavonoiden sowie Hydroxyzimtsäureestern können den Chromophor stabilisieren und das Absorptionsmaximum λ_{\max} verschieben. In Rotwein finden sich viele Anthocyanine, ebenso wie oligomere Procyanidine.^[7] In von Polyphenolen verursachten Flecken wird häufig Polymerisation beobachtet, was nach einiger Zeit zur Bildung chinonartiger Strukturen führt, ein Phänomen, das als Alterung bezeichnet wird. Diese Polymerisation kann die Textilfasern mit einbeziehen, sodass der Chromophor des Flecks chemisch an das Textil gebunden wird.

Es sind nur wenige Studien zum Mechanismus veröffentlicht worden, durch den die derzeit gebräuchlichen



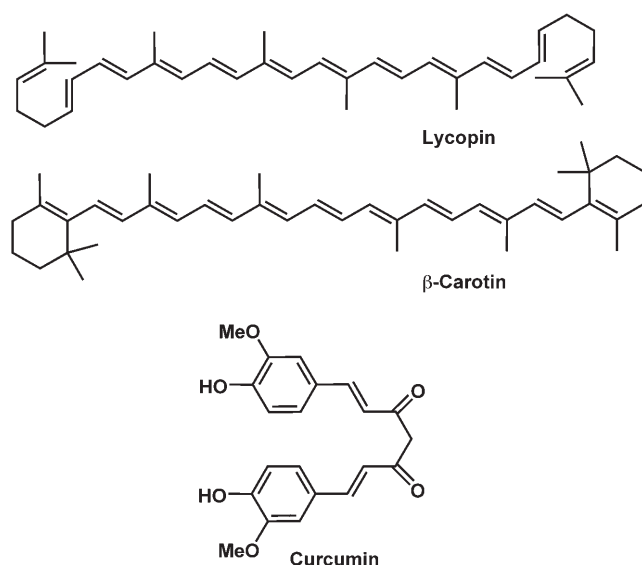
Ronald Hage studierte an der Universität Leiden (Niederlande) und promovierte dort 1991. Seit 1990 erforscht er bei Unilever (Niederlande) das Bleichen und Bleichkatalysatoren für Waschmittel. Sein Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung industriell anwendbarer Mangan- und Eisenoxidskatalysatoren. Auf dem Gebiet der biomimetischen Oxidationskatalyse arbeitet er mit dem Stratingh Institute (Universität Groningen) sowie dem Institut für Chemie in Leiden zusammen. Seit 2003 ist er auch Dozent an der Universität Leiden. Ronald Hage ist Coautor von mehr als 80 Originalpublikationen und hält 59 Patente.



Achim Lienke studierte in Heidelberg und Canterbury (Großbritannien) und promovierte 1998 an der Universität Heidelberg. Nach einem Postdoktoranden-Aufenthalt an der Universität Kapstadt (Südafrika) kam er 2000 zu Unilever nach Vlaardingen (Niederlande). Er beschäftigt sich mit dem Gebrauch von schnellen experimentellen Methoden zur Beurteilung, Optimierung und zum Verständnis von katalytischer Aktivität in technischen Anwendungen.

Techniken diese hydrophilen Flecken entfernen. Es gibt bislang keine Hinweise darauf, dass die Bleichreaktionen über $^1\text{O}_2$ verlaufen; auch die Beteiligung von Radikalen ist unwahrscheinlich.^[2b] Dagegen können Wasserstoffperoxid und Persäuren deprotoniert werden und dann den Chromophor als Nucleophil angreifen;^[2a,b] dies würde zur Entstehung von Epoxiden führen, die nach Ringöffnung Diole ergeben. Griffith und Mitarbeiter haben einen solchen Mechanismus vorgeschlagen.^[2b]

Ölige Lebensmittelflecken und Polyphenolflecken sind chemisch sehr unterschiedlich. Ölige Lebensmittelflecken entstehen auf verschiedenste Weise und können dementsprechend sehr unterschiedliche Chromophore enthalten. Viele hartnäckige hydrophobe Flecken erhalten ihre Farbe durch Carotinoide wie β -Carotin und Lycopin oder durch Curcumin (Schema 3). Carotinoide kommen in Tomaten,



Schema 3. Strukturen von Lycopin (Bestandteil von Tomaten), β -Carotin (kommt in Karotten vor) und Curcumin (Farbstoff in Curry).

roten Paprika, Karotten und einigen Currys vor. Curcumin ist Bestandteil von (gelbem) Curry und von Senf. Interessanterweise sind sowohl Carotinoide als auch Curcumin relativ labile Substanzen: Carotinoide sind lichtempfindlich und werden schnell durch molekularen Sauerstoff oxidiert, auch im Dunkeln. Die Oxidation verläuft autokatalytisch, möglicherweise unter Einbeziehung von Peroxylradikalen, und führt unter anderem zur Bildung von Ketonen mit reduziertem Molekulargewicht.^[8,9] Diese Reaktivität unterscheidet sich stark von der nucleophilen Reaktivität von deprotoniertem Wasserstoffperoxid, das man beim Bleichen hydrophiler Flecken benötigt. Allerdings wurde ein nucleophiler Angriff für das Carotinderivat Crocetin (8,8-Diapo- ψ,ψ -carotindisäure) vorgeschlagen, eine Dicarbonsäure, die elektronenarme Doppelbindungen enthält, die mit der Carboxygruppe konjugiert sind.^[2b] Ob eine solche Reaktivität auch für die neutralen Substrate vom Typ Lycopin, die sich in verschiedenen öligen Lebensmittelflecken finden, relevant ist, bleibt allerdings unklar.

Curcumin wirkt als Antioxidans, sehr wahrscheinlich durch Abfangen reaktiver sauerstoffbasierter Radikale oder durch Chelatisierung von Übergangsmetallionen.^[10] Es wird beim pH-Wert von Waschlauge sehr schnell hydrolysiert und ergibt Feruloylmethan, Ferulasäure und Vanillin;^[11] weitere Experimente haben ergeben, dass auch Spuren von Metallionen den chemischen Abbau von Curcumin bei hohen pH-Werten verursachen.^[12a] In einer hydrophoben Speiseölmatrix können Curcumin und Carotinoide äußerst hartnäckige Chromophore sein, die kaum auf Wasserstoffperoxid oder kurzkettinge Persäuren wie Peressigsäure reagieren. Die meisten Speiseöle wie Sonnenblumen-, Soja- oder Olivenöl enthalten langkettige Ester, die sich kaum in Wasser lösen. Diese Öle enthalten eine oder mehrere ungesättigte Doppelbindungen, die leicht zu oxidieren sind.^[7] Hydrophobe Persäuren wie Pernonansäure (Schema 1) haben eine bessere Bleichwirkung auf derartige Flecken.^[13]

Für das Testen von Bleichmitteln werden häufig standardisierte Testflecken verwendet, etwa der BC-1-Fleck. Dieser Fleck wird hergestellt, indem man einen Baumwollstoff ausgiebig mit Tee kocht. Der Fleck lässt sich mit herkömmlichen Waschmitteln nur schwer entfernen, reagiert aber gut auf Bleichmittel wie Wasserstoffperoxid und Persäuren. Auch andere Flecken wurden standardisiert und werden kommerziell vertrieben. Diese Flecken entsprechen allerdings nicht notwendigerweise den Flecken, mit denen Verbraucher konfrontiert sind. In der Forschung werden oft selbstgemachte Flecken bevorzugt; sie werden in einigen der im Folgenden diskutierten Patente erwähnt. Der Grad der Fleckentfernung wird häufig dadurch bestimmt, dass die Farbveränderung oder die Reflexion eines Textils bei 460 nm vor und nach dem Waschen gemessen wird.

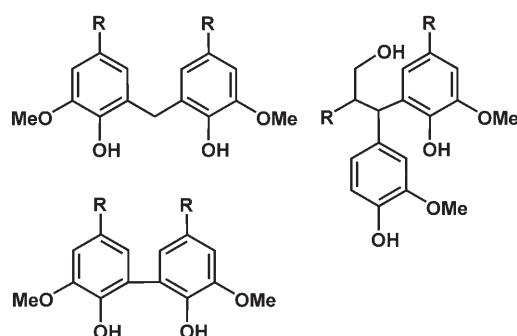
Konventionelle Bleichen haben den Nachteil, dass sie die Farbe oder die Fasern des Textils beschädigen können, vor allem bei wiederholtem Waschen.^[14,15] Die am häufigsten gebrauchte Textilfaser ist Baumwolle; sie besteht aus Cellulose, einem Polymer von Anhydro-D-glucose.^[16,17] Beschrieben sind oxidative Prozesse, wie H^\bullet -Abstraktion durch freie Radikale, die Glucopyranoseeinheiten liefern, die mit O_2 reagieren. Nach β -Eliminierung kommt es zu einer Depolymerisation der Kette.^[16,17] Verschiedene weitere oxidative Abbauprozesse wurden ebenso beschrieben.^[16] Die Depolymerisation von Cellulose wird häufig in alkalischer Umgebung beschleunigt.^[16] Dieser oxidative Abbau der Cellulose schwächt das Gewebe, was letztlich zu mechanischen Schäden führen kann.^[16,17]

Die Gegenwart von Übergangsmetallionen in Leitungswasser, im Gewebe und/oder im Waschmittel beeinflusst die Reaktivität von Wasserstoffperoxid und Persäuren. Die Ionen können bei Reaktion mit Wasserstoffperoxid sauerstoffbasierte Radikale wie Superoxid- und Hydroxylradikale und/oder hochoxidierte Oxometallverbindungen bilden.^[15] Diese sind sehr reaktiv und bleichen Flecken durch elektrophile Reaktionen (Hydroxylierung der aromatischen Ringe), aber sie führen auch zu größeren Schäden an Farbe und Gewebe. Häufig werden so genannte Sequestranten zugegeben, die Eisen- und Kupferionen binden und dadurch die Schäden reduzieren, die durch freie Übergangsmetallionen hervorgerufen werden. Sequestranten sind häufig polyphos-

phonat- oder polycarboxylatbasierte Liganden wie EDTA. Das selektive Bleichen von Flecken bleibt aber in jedem Fall eine technisch schwierige Aufgabe, da etliche Textilfarben Phenolgruppen enthalten, die den Chromophoren von Flecken ähneln.

2.2. Bleichen von Pulpe

Die Papierindustrie stellt qualitativ hochwertige lignin-freie Pulpe her, unter anderem für den Zeitschriftendruck und Bürobedarf.^[1,18] Holzpulpe ist das wichtigste Rohmaterial; es besteht vor allem aus Polysacchariden (Cellulose und Hemicellulose) und zu 20–30 % aus Lignin. Lignin entsteht in Pflanzen vor allem aus Coniferylalkohol (4-Hydroxy-3-methoxyzimtalkohol), der durch oxidative Kupplung ein Polymer von nicht genau aufgeklärter Struktur bildet, das aus hydroxylierten und methoxylierten Phenylpropaneinheiten besteht. Chemische Pulpe ist Holzpulpe, die einem Delignifizierungsprozess unterzogen wurde. Die Extraktion von Lignin erfolgt meistens bei hohen Temperaturen (150–180 °C) in einem hochalkalischen Milieu, dem Natriumsulfid zugesetzt wurde (Kraft-Verfahren), oder in saurer Lösung mit Natriumsulfit. Das Kraft-Verfahren verringert den Ligninanteil auf 2–5 % und verändert dabei merklich die chemische Struktur des verbleibenden Lignins. Einige der wichtigsten Strukturmerkmale von Lignin nach dem Kraft-Prozess sind in Schema 4 dargestellt; diese Strukturen sind häufig Teil größerer Einheiten.



Schema 4. Einige repräsentative Fragmente, die nach dem Delignifizierungsschritt in Lignin vorkommen. R steht für verschiedene Seitengruppen einschließlich Ligninpolymeren.

Zum Bleichen von Kraft-Pulpe sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. So wendete man seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts chlorbasierte Oxidationsmittel an. Ursprünglich wurden dabei Bleichmittel auf der Basis von Hypochlorit verwendet. Später fand man heraus, dass die Menge an Bleichchemikalien reduziert werden kann, wenn man in mehreren Stufen bleicht, zuerst mit elementarem Chlor und anschließend mit Hypochlorit. Verfahren, die diese Bleichmittel verwenden, werden mittlerweile aus Umweltschutzgründen infrage gestellt, denn es gibt Bedenken gegen die Freisetzung chlorierter organischer Verbindungen als Abfallstoffe. Chlordioxid hat sich als hervorragendes Mittel zur Pulpbleiche erwiesen, da es gut entfärbt, während die

Cellulose kaum geschädigt wird und die Menge an chlorierten Substanzen im Abwasser wesentlich geringer ist als bei Verwendung von Cl_2 oder ClO^- . Folgerichtig wurde Chlordioxid seit den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts als Bleichmittel eingesetzt.

Sauerstoffbasierte Bleichverfahren wurden entwickelt, um die Menge der chlorbasierten Chemikalien weiter zu verringern, und auch sie werden in großem Umfang eingesetzt. Die hauptsächlich verwendeten Chemikalien sind molekularer Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxid. Molekularer Sauerstoff wird verwendet, um die Ligninentfernung direkt im Anschluss an das Kraft-Verfahren zu verbessern. Diese weitere Delignifizierung findet unter recht hohem Druck (5–10 atm) und bei hoher Temperatur (80–120 °C) statt; so werden rund 50 % des verbliebenen Lignins entfernt, weshalb im Verlauf der folgenden Stufen weniger Bleichchemikalien benötigt werden. Eine noch weiter gehende Delignifizierung im O_2 -Verfahren führt zu größeren Schäden an der Cellulose und damit zu Papier von schlechterer Qualität. Man geht davon aus, dass der Abbau der Cellulose durch Übergangsmetalle verursacht wird, die eine autoxidative, radikalische Reaktion in Gang setzen – sehr ähnlich den Reaktionen, die für den chemischen Zerfall von Baumwollfasern durch Waschmittel beschrieben wurden. Ozon ist ein sehr effizientes Oxidationsmittel und wirkt schon bei relativ niedrigen Temperaturen (20–40 °C). Die Prozessvariablen dieses Verfahrens müssen genau beobachtet werden, weil bei höheren Temperaturen nichtselektive Hydroxylradikale entstehen, die die Pulpe schwächen.

Wasserstoffperoxid wird bei höheren Temperaturen verwendet als die anderen Bleichchemikalien (90–110 °C). In alkalischer Lösung eliminiert das Hydroperoxidanion verschiedene Chromophore in der Ligninstruktur. Besonders Carbonylgruppen neigen zur Reaktion mit HOO^- . Während dieser Reaktion, die dem Bleichen von Teeflecken gleicht, bilden sich weitere Abbauprodukte von Lignin, wobei Carbonsäuren entstehen, die besser wasserlöslich sind. Auch Spuren von Metallionen in der Pulpe spielen möglicherweise eine Rolle. Es wurde vorgeschlagen, dass infolge der Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Kupfer- und Eisenionen Hydroxylradikale entstehen, die zu Bleicheffekten und – in schlecht stabilisierten Bleichsystemen – zu Schäden an der Cellulose führen.^[18]

Der Ligninanteil in Pulpe wird heutzutage durch Titration des Lignins mit Kaliumpermanganat bestimmt, wodurch man den so genannten Kappa-Wert erhält.^[18] Die Helligkeit von Pulpe/Papier bestimmt man durch Messung der Reflexion bei 457 nm.^[18] Die chemische Schädigung der Cellulose wird typischerweise anhand der Viskosität bestimmt, die einen Hinweis auf die Länge der Polymerkette liefert. Im Allgemeinen ergibt Cellulose mit niedriger Viskosität ein Papier von geringerer Stärke.^[18]

Außer chemischer Pulpe gibt es noch zwei weitere wichtige Quellen für die Papierherstellung: Mechanische Pulpe ist ein anderer Typ von Holzpulpe, in der das Lignin noch weitgehend enthalten ist. Mechanische Pulpe muss gebleicht werden, wobei man meist Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Recyclingpulpe wird aus Altpapier und Kartons hergestellt. Neben farbigen Ligninresten aus

chemischer und mechanischer Pulpe müssen hier auch Druckfarben entfernt werden. Dazu wird häufig eine Kombination von Wasserstoffperoxid und reduktiven Bleichschritten (mit Natriumdithionit) verwendet.

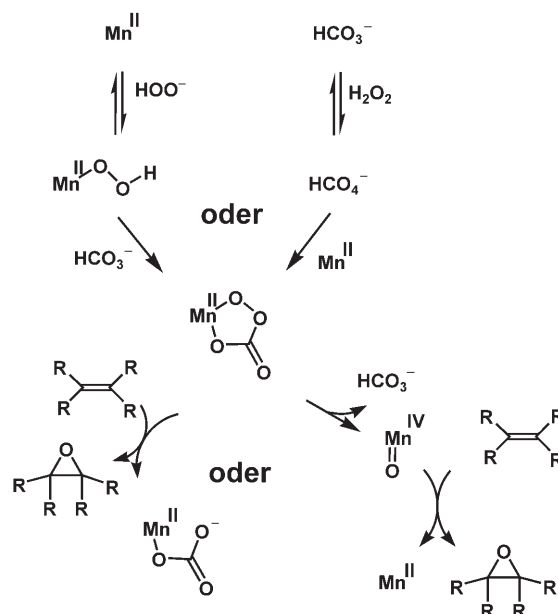
Das Bleichen von Rohbaumwolle ähnelt dem Bleichen von Papier und Flecken.^[1,17,19] Chlorbasierte Bleichmittel (elementares Chlor oder Hypochlorit), Chlordioxid, Wasserstoffperoxid oder Ozon werden zur Herstellung von weißer Baumwolle eingesetzt. Wir werden diese Anwendung hier nicht weiter diskutieren, weil bislang nur wenige Patente veröffentlicht wurden, die die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren beim Bleichen von Rohbaumwolle beschreiben.

3. Manganbleichkatalysatoren

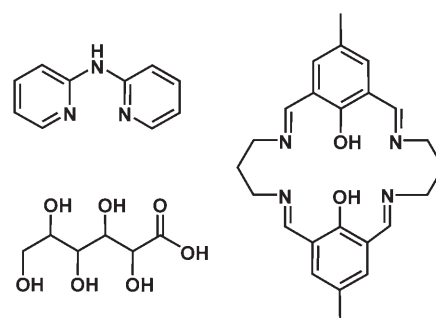
3.1. Mangansalze

Seit Mitte der 80er Jahre wurden einige Patente veröffentlicht, die sich mit der Verwendung von Metallsalzen beim Wäschewaschen befassen. Es wurde Anspruch auf die Erfindung erhoben, dass Mangansalze Wasserstoffperoxid in natriumcarbonathaltigen Waschmitteln aktivieren.^[20] Am Modellfleck BC-1 beobachtete man eine relativ gute Bleichwirkung bei 40°C. Allerdings ist eine Anwendung nur eingeschränkt möglich, vor allem wegen gelegentlicher Fleckenbildung, die auf die Ablagerung von Braunstein auf dem Textil zurückgehen. Interessanterweise berichteten Burgess et al. viele Jahre später, dass Mangansalze eine hohe katalytische Aktivität bei der Epoxidierung einer großen Bandbreite von Alkenen zeigen, wenn Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in einem Bicarbonatpuffer verwendet wird.^[21] Gibt man Zusatzstoffe wie Natriumacetat hinzu, werden sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Alkene epoxidiert. Burgess schlug die Bildung einer Peroxocarbonatomanganspezies vor. Diese greift das Alken entweder direkt an oder bildet eine hochvalente Oxomanganzwischenstufe, die dann das Sauerstoffatom überträgt (Schema 5).

Die Ablagerung von Mangandioxid auf Textilien kann unterdrückt werden, indem man mit Mangan beladene Zeolithe verwendet,^[22] die Manganionen nur langsam freisetzen. Ursprünglich prüfte man auch die Verwendung von Übergangsmetallsalzen in Kombination mit Sequestranten wie EDTA, Heptonsäure und Gluconaten – entweder um für geeignete Mengen freier Metallionen in der Waschlauge zu sorgen oder um den Komplex zu verwenden, der schließlich in der Waschlauge entsteht.^[23] In der Folge wurden weitere Patente publiziert, in denen Mangan-, Eisen-, Kupfer- und Cobaltverbindungen beschrieben sind, die durch verschiedenste organische Liganden komplexiert sind und allesamt Wasserstoffperoxid aktivieren sollen (Schema 6).^[24–26] Die Aktivität bei der Fleckentfernung war allerdings durchweg niedrig und keiner dieser patentierten Komplexe wurde schließlich verwendet.



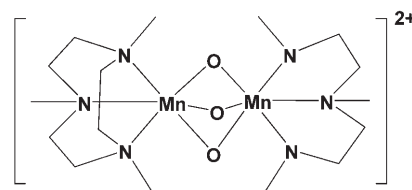
Schema 5. Postulierte Mechanismen für die Epoxidierung von Alkenen mit dem Mangan-Carbonat-Wasserstoffperoxid-System.^[21]



Schema 6. Liganden, die in Kombination mit Mangan, Eisen, Kupfer und Cobalt als Bleichkatalysatoren patentiert sind.

3.2. Mangankomplexe von Triazacyclononan

Der erste Bleichkatalysator, der in kommerziellen Waschmitteln verwendet wurde, war ein zweikerniger Mangankomplex, der Me₃tacn als Liganden enthielt (Schema 7).^[27] Der Komplex wurde 1988 von Wieghardt und Mitarbeitern als Modell für manganhaltige Enzyme publiziert.^[29–32] Laut den Beispielen im Originalpatent ist die Bleichaktivität bei 40°C auf standardisierten Teeflecken sehr hoch.^[27] Auch andere Flecken wie Wein-, Obst- und Curry-

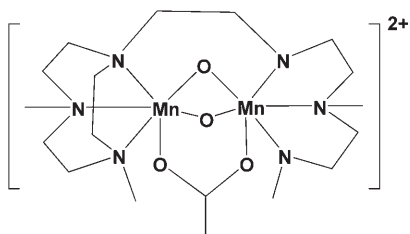


Schema 7. Zweikerniger Mn-Me₃tacn-Katalysator. Me₃tacn = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.

flecken werden effizient gebleicht, wobei in allen Fällen Wasserstoffperoxid eingesetzt wurde. Am effizientesten ist die Bleiche bei einem pH-Wert zwischen 9 und 11. Allerdings wurde das Waschmittel mit diesem Katalysator wieder vom Markt genommen, nachdem behauptet worden war, dass dieses Produkt zu größeren Schäden an Textilien und Farben führe.^[28] Der Katalysator findet noch in diversen Spülmitteln für Geschirrspülmaschinen Verwendung, wo er Teeablagerungen hervorragend entfernt.

Der Mechanismus des Oxidationsprozesses wurde anhand von Phenolderivaten und Catechol studiert, die als Modellverbindungen für Teeflecken dienen.^[33,34] Auf der Basis von EPR-spektroskopischen Messungen wurde vorgeschlagen, dass der erste Schritt einen Einelektronentransfer vom Phenolation zum EPR-inaktiven $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ enthält, wodurch eine EPR-aktive $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spezies gebildet wird.^[33,34] Nach dieser ersten Reduktion werden weitere EPR-Signale beobachtet, die typisch für einkernige Mn^{IV} -Verbindungen sind.^[33] Diese Interpretation wird durch Elektrospray-Massenspektrometrie (ESMS) gestützt.^[35] Der zweikernige Komplex selbst ist hydrolysestabil, weshalb für die Monomerbildung zunächst eine Reduktion erforderlich ist. Der erste Reduktionsschritt scheint ein Elektron oder Wasserstoffatom mit einzubeziehen. Verwendet man als Reduktionsmittel Trolox, ein wasserlösliches Phenolderivat, werden Phenoxyradikale gebildet. Dies geschieht sowohl mit als auch ohne Wasserstoffperoxid.^[34a]

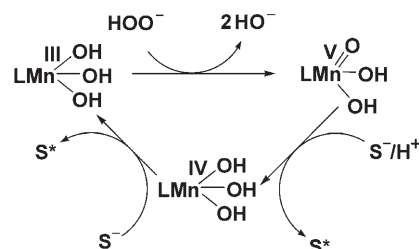
Für den zweiten Schritt geht man von einer Oxidation zu Mn^{IV} - oder Mn^{V} -Spezies aus, die ein- oder zweikernig sein können. Vergleiche mit der pH-abhängigen Bleichaktivität von $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{dtne})]^{2+}$, das ein stabiles zweikerniges $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum hat (Schema 8),



Schema 8. Zweikerniger Mangankomplex mit Me_4dtne für das Bleichen von Flecken und Pulp; Me_4dtne = 1,2-Bis(4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan.

führen zu dem Schluss, dass sowohl ein- als auch zweikernige Mn - Me_3tacn -Spezies eine Rolle spielen.^[33] Dieser Komplex wurde ursprünglich von Wieghardt und Mitarbeitern synthetisiert und untersucht.^[37] Andererseits ergaben ESMS-Versuche, dass nur ein einkerniger Komplex entsteht, formuliert als $[(2,2\text{-Bisphenolato})(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}]$, wenn $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ mit Wasserstoffperoxid und 4-Methoxyphenol umgesetzt wird.^[34b,35] Eine neuere Veröffentlichung von derselben Gruppe diskutiert die Oxidation von Azofarbstoffen, katalysiert durch $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$.^[36] Dabei wurde erneut die Beteiligung einkerniger $\{\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}\}$ -Spezies postuliert. Die Autoren wiesen darauf hin, dass die

Oxomanganspezies zweimal jeweils ein Elektron vom Azofarbstoff aufnehmen kann und damit die Reaktionsweise von Hämperoxidasen imitiert (Schema 9). EPR-empfindliche Spinfallen ergaben keine Hinweise auf die Bildung von Hydroxylradikalen.^[36]



Schema 9. Postulierter Katalysezyklus für die Oxidation von Azofarbstoffen durch den Mn - Me_3tacn -Katalysator in Gegenwart von Wasserstoffperoxid.^[36]

Meunier und Mitarbeiter kamen dagegen zu dem Schluss, dass Hydroxylradikale sehr wohl für die Oxidation verantwortlich sind. Sie untersuchten die Reaktivität von $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ und Wasserstoffperoxid mit Catechol in Gegenwart und bei Fehlen von Mannit und fanden, dass sich das entstandene Chinon ohne Mannit schneller abbaut als mit.^[38] Sie deuteten dies so, dass Hydroxylradikale von Mannit abgefangen werden, obgleich keine zusätzlichen Messungen wie etwa Experimente mit EPR-Spinfallen vorgenommen wurden. Daher könnten auch andere Erklärungen zutreffen, so etwa die Bindung von Mannit an katalytisch aktive Spezies, was möglicherweise die Oxidation verhindert.

Selektive Epoxidierung durch $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ und Wasserstoffperoxid wurde für Styrol und 4-Vinylbenzoesäure beobachtet.^[33] Zusätzlich wurden die beiden einkernigen Komplexe $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{CH}_3\text{O})_3]^+$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})]^+$ (H_3L = 1,4,7-Tris(hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan) auf ihre Epoxidierungsaktivität an den wasserlöslichen Olefinen 4-Vinylbenzoesäure und Styrolbenzoesäure untersucht.^[33,40] Bei pH 8 haben beide Komplexe einen katalytischen Umsatz von mindestens 400 TON (total turnover number) bei der Bildung des Epoxids, einhergehend mit dem Verbrauch des zugegebenen H_2O_2 . Mechanistische Studien mit $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})]^+$ ergaben, dass das Epoxid vollständig markiert ist; dies zeigt, dass ein Sauerstofftransfer von einem Komplex mit koordiniertem Wasserstoffperoxid oder einer reaktiven, daraus entstandenen Zwischenstufe stattfindet.^[41] Es wurde keine Hydroxylierung des Styrolrings beobachtet; daher ist die Bildung von Hydroxylradikalen unter diesen Umständen unwahrscheinlich.

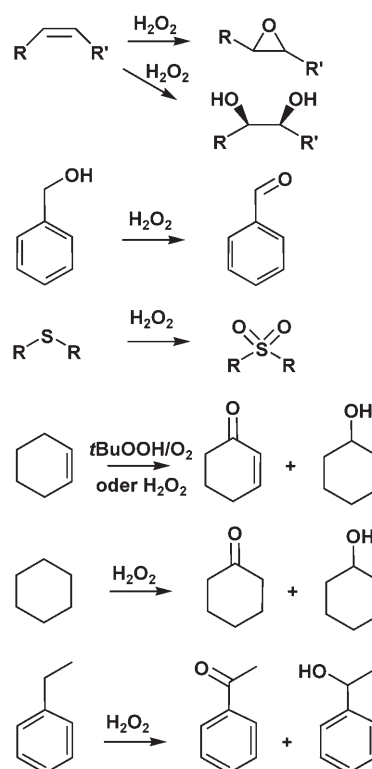
Überraschender ist die Tatsache, dass $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})]^+$ anders als $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ Fleckenbleiche nicht katalysiert.^[33] Dies deutet darauf hin, dass es keine chemische Verwandtschaft zwischen dem Bleichen von polyphenolischen Chromophoren und der Übertragung von Sauerstoffatomen auf Alkene gibt. Allerdings könnte man diese Beobachtung auch mit den unterschiedlichen pH-Werten bei den Versuchen (pH 8 gegen pH 10–10.5), der Stabilität der

Katalysatoren in der Waschlauge oder spezifischen Wechselwirkungen mit den Flecken erklären.

Auch Zimtsäure wird von $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ in einem Gemisch aus wässrigem Puffer und Aceton epoxidiert.^[42] Ebenso wie beim Mangankomplex mit Tris(hydroxyethyl)-tacn^[40] enthält das Epoxid ausschließlich ^{18}O , wenn man $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ zugibt.^[42] Erneut wurden ESMS-Signale von einkernigen Spezies detektiert, die einem $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_3]^+$ und einem $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OH})]^+$ -Komplexkation zugeordnet wurden. Die zweite Spezies hätte ein fünffach koordiniertes Mn^{IV} -Zentrum, was ungewöhnlich für einen Low-Spin- d^3 -Komplex ist. Die Untersuchungen führten zu dem Vorschlag, dass bei dieser Katalyse dieselbe $\{\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}\}$ -Spezies involviert ist wie bei der schon beschriebenen Oxidation von Phenolen und Styrol. Elektronenreiche Zimtsäurederivate werden am besten umgesetzt, was auf ein elektrophiles $\{\text{Mn}=\text{O}\}$ -Zentrum hindeutet.

Auch in nichtwässrigen Reaktionslösungen sind $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$ -Komplexe gute Epoxidierungskatalysatoren.^[48–53] Je nach den gewählten Bedingungen kann dabei ein Umsatz von bis zu 4000 TON erreicht werden. Mit Aceton als Lösungsmittel kann der Zerfall von Wasserstoffperoxid unterdrückt und die Selektivität in Richtung Epoxidierung gesteigert werden.^[48b,49] Auch in Acetonitril wird eine hohe Epoxidierungsaktivität beobachtet, allerdings nur, wenn Additive wie Oxalat oder Ascorbinsäure zugegen sind. Informationen über aktive Zwischenstufen liegen nicht vor.^[48c,50] Die enantioselektive Epoxidierung substituierter Styrole gelang Bolm und Mitarbeitern, die ein chirales tacn-Derivat, 1,4,7-S,S,S-Tris-(2-hydroxypropyl)-1,4,7-triazacyclononan, verwendeten.^[53] Andere Oxidationsreaktionen (Schema 10) umfassen *cis*-Dihydroxylierung von Cycloocten,^[52a,54] Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd,^[55] Oxidation von Sulfiden zu Sulfoniden und Sulfonen,^[56,61,62] allylische CH-Oxidation von Cyclohexan zu Alkohol und Keton^[57] und Oxidationen von Alkanen durch Radikalreaktionen.^[39,58–60] Häufig geht man vom Auftreten von $\{\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}\}$ -Zwischenstufen aus, noch aber fehlt ein zusammenhängendes mechanistisches Verständnis. Offensichtlich ist allerdings, dass sowohl typische Sauerstofftransfer- als auch Wasserstoffabstraktionsreaktionen katalysiert werden. Auf Basis der Reaktivität von $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ in wässrigen Lösungen geht man davon aus, dass die beobachteten Bleicheffekte vor allem aus Epoxidierung/Sauerstofftransfer herrühren – noch gibt es für diese Hypothese aber keinen eindeutigen Beleg.

Der oben bereits erwähnte zweikernige tacn-verbrückte Komplex, $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{dtne})]^{2+}$, wurde später von Patt et al. in anderem Zusammenhang in einem Patent genannt. Dieses erhebt den Anspruch auf die Erfindung, den Komplex zum Bleichen von Papierpulpe in Kombination mit Wasserstoffperoxid einzusetzen.^[43] In den aufgeführten Beispielen zeigte sich eine gute Bleichwirkung für Kraft-Pulpe bei moderaten Temperaturen (50 °C gegenüber 90 °C bei der konventionellen Bleiche mit Wasserstoffperoxid).^[44] Die Cellulose verlor nur wenig an Viskosität, was darauf hindeutet, dass dieser Katalysator ein effizientes Bleichen von Pulpe ohne Beschädigung der Cellulose ermöglicht. Dagegen wird mit $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ bei



Schema 10. Beispiel von Substratumsetzungen, die durch das $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$ -System katalysiert werden.

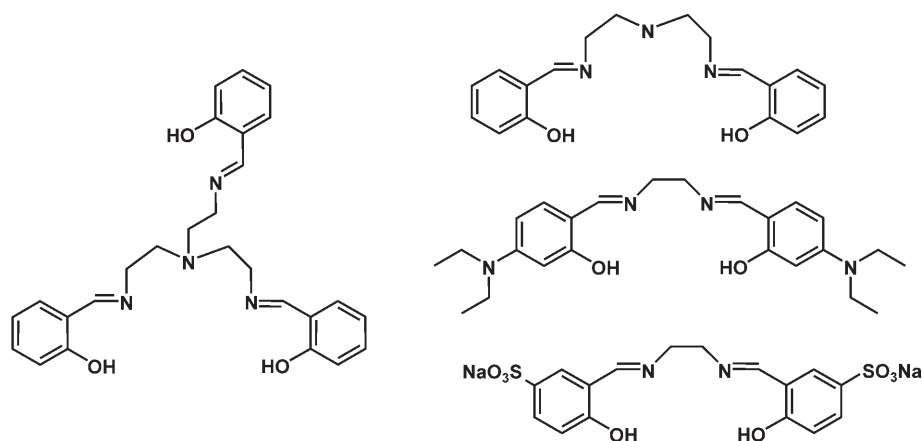
der Bleichung von Pulpe auch die Cellulose beschädigt.^[43] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ wurde weitergehend studiert. Dieser Katalysator zeigt eine ähnliche oder sogar höhere Aktivität als der verbrückte Katalysator.^[45] Eine andere Studie ergab, dass das Ausmaß der Ligninbleiche sehr stark von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt (Temperatur, Dosierung von Wasserstoffperoxid und NaOH sowie die Konzentration des Katalysators).^[47]

In weiteren Arbeiten wurden auf Basis des $\text{Mn-Me}_4\text{dtne}$ -Komplexes Reaktionsbedingungen für den Bleichprozess bei Pulpe untersucht und Vorschläge zum Mechanismus gemacht.^[44–46] Es wird vermutet, dass beim Bleichen der Pulpe ein zweikerniger Hydroperoxomangankomplex das Lignin oxidiert. Dies widerspricht allerdings verschiedenen mechanistischen Vorschlägen, die für $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$ -Komplexe diskutiert und bei denen vor allem einkernige, hochvalente Oxomanganspezies postuliert wurden. Auf der Basis von Reaktionen mit Ligninmodells substraten haben Chen und Mitarbeiter vorgeschlagen, dass als erster Schritt eine Ein-Elektronenoxidation durch den Hydroperoxomangankomplex stattfindet; im zweiten Schritt wird ein Hydroxylradikal gebildet, das zum weiteren Abbau des Lignins führt.^[45b] Allerdings wurde kein Beleg für die Beteiligung einer dieser Spezies an der Reaktion gegeben. Später wurden die Oxidationsprodukte, die man beim katalytischen Bleichen erhielt, im Detail analysiert.^[45c] Eine Kombination von Elektronentransfer und Reaktionen mit Hydroxylradikalen wurde als Erklärung für die beobachteten Abbauprodukte des Lignins vorgeschlagen;^[45c] gestützt wurde dies durch kinetische Daten.^[45d] Hydroxylradikale gelten allgemein als extrem stark

oxidierende, unselektiv reagierende Teilchen mit Geschwindigkeitskonstanten, die in der Nähe der Diffusion liegen. Daher würde ihre Beteiligung zum Abbau von Cellulose führen, wie er beim Gebrauch von unstabilisiertem Wasserstoffperoxid bei hohen Temperaturen beobachtet wird.^[12,46] Weil der Mn-Me₄dne-Katalysator die Cellulose offenbar nicht schädigt, ist es unwahrscheinlich, dass hier Hydroxylradikale eine Rolle spielen. Man machte auch einen Vergleich mit [Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃tacn)₂]²⁺.^[45e] Die beobachteten Reaktionsprodukte waren sehr ähnlich, weshalb vorgeschlagen wurde, dass es sich um einen ähnlichen Mechanismus handele. Ein Unterschied war, dass [Mn^{IV}Mn^{III}(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄dne)]²⁺ Kraft-Pulpe und Ligninmodellsstrate langsamer oxidiert als [Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃tacn)₂]²⁺.^[45e]

3.3. Mangankomplexe von Schiff-Basen

Ciba, Clariant und Henkel ließen eine ganze Reihe von Mangankomplexen, die Schiff-Basen als Liganden enthalten, zur Fleckenbleiche und zum Schutz gegen Abfärben von Textilien patentieren.^[63–65] In den meisten Fällen liegt das Manganzentrum in der Oxidationsstufe III vor. Schema 11



Schema 11. Beispiele für Liganden mit Schiff-Basen, die zusammen mit Mangan als Katalysatoren patentiert wurden.

gibt einen Überblick über die Strukturen der Liganden einiger dieser Komplexe. Im Allgemeinen aktivieren die Katalysatoren Wasserstoffperoxid und ergeben eine verbesserte Bleiche von Teflflecken. In manchen Fällen übertreffen sie sogar das konventionelle Bleichsystem TAED/Percarbonat.^[64,65] Von Ciba patentierte Komplexe verhindern zudem das Abfärben, das manchmal auftritt, wenn gefärbte Gewebe zusammen mit weißer Wäsche gewaschen werden; dies wird durch Oxidation der ausgewaschenen Farbstoffe in Lösung verhindert.^[63] Die besprochenen Mangankomplexe von Schiff-Basen sind weniger effiziente Katalysatoren als die in Abschnitt 3.2 erwähnten Mn-Me₃tacn-Komplexe, aber den Patenten zufolge verursachen sie weniger Farbverlust auf den Textilien und sind leichter zu synthetisieren.^[63] Ciba hat einen der Mangankomplexe einer Schiff-Base als Bleichkatalysator zur Marktreife gebracht (Ligand links in Schema 11), der

besonders zum Bleichen bei niedrigen Temperaturen geeignet ist,^[66] aber es gibt keine öffentlich zugängliche Information darüber, ob dieser Komplex derzeit in einem Waschmittel enthalten ist. In keinem der Patente sind mechanistische Details aufgeführt.

In keinem der Patente sind mechanistische Details erwähnt, aber die Reaktivität von Mangankomplexen von Schiff-Basen wurde in nichtwässrigen Lösungen untersucht.^[67–71] Oxidationen mit hoher Enantioselektivität wurden erzielt, indem man Hypochlorit, Iodosobenzol oder Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Stickstoffdonoren wie Imidazol verwendete. Dabei wurde die Beteiligung eines elektrophilen {Mn^V=O}-Zwischenprodukts postuliert, das als Zwischenstufe ein Substratradikal erzeugt.

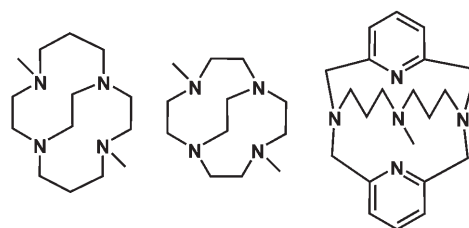
3.4. Mangankomplexe von kreuzverbrückten Makrocyclen

D. H. Busch und Mitarbeiter haben Mangan- und Eisenkomplexe mit kreuzverbrückten Tetraaza- und Pentaazamakrocyclen synthetisiert und untersucht (Schema 12),^[72–74] einer Klasse von Liganden, die ursprünglich von Weisman und Mitarbeitern beschrieben worden war.^[75] Procter &

Gamble hat Mangan- und Eisenkomplexe mit beiden Ligandenklassen für die Bleichung von Flecken patentieren lassen.^[72,73a]

Ursprünglich erhoben die Patente einen Anspruch auf Waschmittelzusammensetzungen, die Peroxobleichen, z. B. Wasserstoffperoxid, enthielten. In einem späteren Patent wurde dies auf Zusammensetzungen ohne jegliche Peroxokomponente erweitert.^[73b] Es werden Beispiele von Waschmittelzusammensetzungen mit einem Katalysator erwähnt, aber keines der Patente enthält Daten zur Fleckenbleiche. Der bevorzugte Ligand, abgekürzt Biscyclam, ist in Schema 12, links, gezeigt. Die Mn^{II}- und Fe^{II}-Komplexe mit dem Biscyclamliganden sind kinetisch extrem stabil, d. h., es wurde keine Bildung von Braunstein beobachtet, auch nicht nach einwöchiger Aufbewahrung in 2 N NaOH-Lösung. Der Fe^{II}-Komplex

ist in sehr sauren (pH 1) und basischen (pH 13) Lösungen mindestens einen Monat lang stabil.^[74b] Die [MLCl₂]-Komplexe (M = Fe, Mn) tauschen in wässriger Lösung das Chloridion als Coliganden schnell gegen ein Wassermolekül aus.



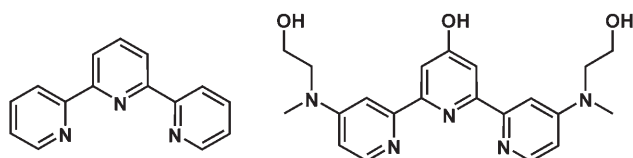
Schema 12. Kreuzverbrückte Makrocyclen, die zusammen mit Mangan als Bleich- und Oxidationskatalysatoren patentiert wurden.

Details des Bleichmechanismus wurden nicht veröffentlicht, aber Busch und Mitarbeiter berichteten, dass vermutlich eine Mn^{IV} -Spezies Carbamazepin in Methanol/Wasser in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder Monopersulfat als Oxidationsmittel epoxidiert.^[74e] Eine hohe Aktivität wurde allerdings auch mit 1,4-Cyclohexadien als Modells substrat beobachtet, was auf die Abstraktion eines Wasserstoffatoms hindeutet.^[74e] Das zeigt, dass dieser Komplex eine Vielzahl von Reaktionen katalysiert.

Reaktivitätsstudien mit dem Mangankomplex des kreuzverbrückten fünfzähligen Liganden (Schema 12, rechts) ergaben, dass sowohl mit $t\text{BuOOH}$ als auch mit Wasserstoffperoxid vor allem Radikale entstehen. Wurden EPR-empfindliche Radikalfänger hinzugegeben, wurden $t\text{BuOO}^\bullet$ -Radikale eingefangen, während mit H_2O_2 das Hydroperoxyradikal gefunden wurde. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung hochvalenter Oxometall- oder Peroxometallspezies gefunden,^[74a] was aber deren Auftreten nicht völlig ausschließt.

3.5. Mangankomplexe mit 2,2':6',2''-Terpyridinen

Ciba hält zwei Patente zur Anwendung von Mangankomplexen mit verschiedenen terpy-Liganden zur Fleckenbleiche, die besagen, dass diese Komplexe Wasserstoffperoxid aktivieren und das Bleichen von Teeflecken unterstützen (Schema 13).^[76] Es wird berichtet, dass die Wirkung die des



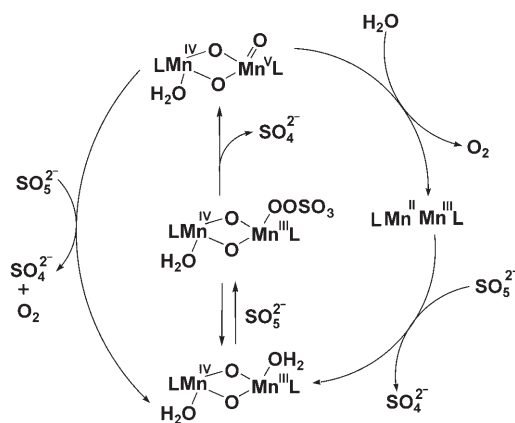
Schema 13. Struktur von 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy; links) und Beispiel eines substituierten terpy-Liganden (rechts).

TAED/Percarbonat-Bleichsystems übertreffe, und das ohne signifikantes Verblässen von Farben auf Baumwolle. Zudem wurden Beispiele für Epoxidierungsaktivität erwähnt. In einem späteren Patent wird Anspruch auf die Erfindung erhoben, dass ähnliche Komplexe auch mit molekularem Sauerstoff Flecken bleichen können. Dies wird am Beispiel der Bleichung von Teeflecken gezeigt, bei der eine Waschmittellösung eingesetzt wird, der keinerlei peroxohaltige Bleichsubstanz zugefügt wurde.^[77]

In zwei aktuellen Veröffentlichungen berichten Wieprecht et al. über mechanistische Studien, bei denen Modells substraten in homogener Lösung verwendet werden, so wie Morin (3,5,7,2',4'-Pentahydroxyflavon) als Flavonoidsubstrat und Trolox als wasserlösliches Vitamin-E-Analogon.^[78] Die Liganden mit der größten Aktivität enthalten elektronenschiebende Aminosubstituenten. Die homogenen Bleichaktivitäten dieser Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoffperoxid wurden mit jener von $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ verglichen, und im Falle von Morin wird der Mn-tacn-Katalysator von zwei der Mn-terpy-Katalysatoren übertroffen.

Setzt man Trolox ein, bleibt nur einer der beiden Katalysatoren aktiv und weist dabei eine Aktivität auf, die der von $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$ gleicht. Die Redoxpotentiale von Morin und Trolox sind ähnlich, weshalb vorgeschlagen wurde, dass sich der weniger aktive Mn-terpy-Komplex in seinem Reaktionsweg unterscheidet. Trolox kann nur durch einen Enelektronentransfer oder durch einen gepaarten Protonen/Elektronen-Transfer oxidiert werden, während Morin durch eine ganze Reihe von Mechanismen oxidiert werden kann.^[78]

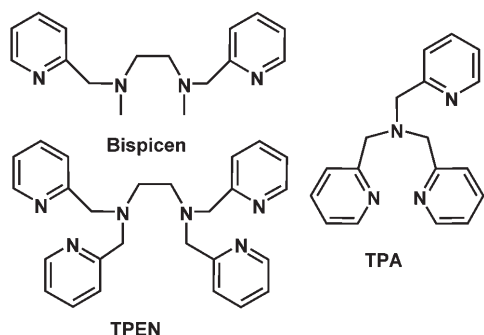
Interessanterweise katalysieren Mn-terpy-bis(μ -oxo)-Dimere die Oxidation von Wasser mit Monopersulfat als Oxidationsmittel.^[79] Dabei wurde die Bildung einer $\{\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}\}$ -Spezies als Zwischenstufe vorgeschlagen. Diese Annahme basiert auf Markierungsexperimenten, EPR-Spektroskopie, Resonanz-Raman-Spektroskopie und kinetischen Analysen. Brudvig et al. schlugen vor, dass nach der Reaktion dieses Zwischenprodukts mit Wasser eine Mn^{II} - Mn^{III} -Zwischenstufe entsteht (Vierelektronentransfer), die wiederum nach Reaktion mit zwei Äquivalenten Monopersulfat die hochvalente aktive Spezies regeneriert (Schema 14).^[79b]



Schema 14. Postulierter Reaktionsweg für die durch das Mn-terpy-Dimer katalysierte Oxidation von Wasser mit Monopersulfat.

3.6. Mangankomplexe mit Polypyridinaminliganden

Henkel hat Anspruch auf die Verwendung von Mangankomplexen mit TPA (Schema 15) zur besseren Fleckbleichung erhoben.^[80] Das Patent enthält keine Beispiele von Fleckentfernung, aber die enthaltenen Daten zeigen beschleunigtes Bleichen von Morin in homogener Lösung unter Verwendung von $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{TPA})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$. Clariant erhob Anspruch auf Mangankomplexe mit TPEN (Schema 15) für den Gebrauch in Waschmitteln.^[81] In Kombination mit Wasserstoffperoxid katalysiert dieser Komplex das Bleichen von Tee-, Rote-Bete- und Curryflecken. Eine verstärkte Bleichwirkung wurde auch in der Gegenwart von Persäuren beobachtet. Elf-Atochem ließ die Verwendung von zweikernigen Mangankomplexen mit Bispicen (Schema 15) und TPA zum Bleichen von Pulpe mit Wasserstoffperoxid patentieren.^[82] Die Beispiele zeigen eine verstärkte Delignifizierung von chemischer Pulpe beim Gebrauch von



Schema 15. Liganden, die zusammen mit Mangan für die Bleichung von Pulpe patentiert sind. TPA = (Tris(pyridin-2-ylmethyl)amin; TPEN = Tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)ethyldiamin; Bispicen = *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminoethan.

$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]^{3+}$ in sauren Lösungen. Zudem ist ersichtlich, dass bei diesen Komplexen die Depolymerisation von Cellulose nur schwach ausgeprägt ist. Dabei ist anzumerken, dass der Katalysator in großen Mengen eingesetzt wurde (z.B. 75 mmol Komplex pro Kilogramm Pulpe oder 18 g Mn-TPA pro Tonne Pulpe). Es ist völlig klar, dass diese Bedingungen sich sehr von jenen bei den Waschmittelexperimenten unterscheiden, die bei etwa pH 10 und mit einer viel geringeren Menge Katalysator durchgeführt wurden. Auf der Grundlage von elektrochemischen Untersuchungen an $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]^{3+}$ zog man den Schluss, dass Elektronentransfer vom Lignin zum oxidierten Mn-Komplex die verbesserte Aktivität bei der Bleichung der Pulpe erklärt. Kinetische Studien weisen darauf hin, dass die Diffusion des Komplexes in die Pulpefasern der limitierende Faktor im Bleichprozess sein könnte.^[83] Bisher wurden keine Studien veröffentlicht, die die Oxidationsaktivität in Waschmittellösungen erklären.

Feringa und Mitarbeiter haben berichtet, dass TPPN-Komplexe von Mangan (TPPN = *N,N,N',N'*-Tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin) die Epoxidierung von Alkenen und die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen in Aceton katalysieren und dabei effizient Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel nutzen.^[84] *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminopropan in Kombination mit Mangan(III)-acetat führt zu einer sehr viel schnelleren Alkoholoxidation, die durch eine analoge Verbindung, die an den 3-Positionen der Pyridinringe methyliert ist, noch weiter verbessert wurde. Nach Experimenten mit EPR-Spektroskopie und ESMS entstehen sowohl einkernige als auch zweikernige Komplexe, wenn man diese Liganden mit den Mangansalzen mischt, allerdings wurde keine mechanistische Erklärung geliefert.^[84b]

4. Eisenbleichkatalysatoren

4.1. Eisenkomplexe mit Tris(pyridin-2-ylmethyl)amin (TPA)

Die Erfindung wurde patentiert, dass Eisenkomplexe mit dem Liganden TPA Peroxoverbindungen aktivieren und dadurch Substrate oxidieren. Dies schließt Bleichen von Farbe

in Lösung ebenso wie mäßiges Bleichen von Flecken ein, beides in Gegenwart von Wasserstoffperoxid.^[85] Bislang wurden keine mechanistischen Details zur spezifischen Bleichwirkung des Fe-TPA-Systems in wässriger Lösung veröffentlicht. Que und Mitarbeiter untersuchten die Oxidationschemie des Fe-TPA-Systems in organischer Lösung: Mit Cyclohexan als Substrat entstehen Cyclohexanol und Cyclohexanon, wobei der Alkohol in weitaus größeren Mengen entsteht, wenn Wasserstoffperoxid sehr vorsichtig dosiert und Sauerstoff ausgeschlossen wird.^[86] Aus detaillierten mechanistischen Untersuchungen leiteten sie ab, dass die aktive Zwischenstufe ein hochvalenter Oxometallkomplex ist. Dieselben Katalysatoren wandeln auch Alkene um, sowohl in Epoxide als auch *cis*-Dirole.^[87] Auf der Basis sehr unterschiedlicher Studien schlug man vor, dass die Reaktion mit Wasserstoffperoxid $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ erzeugt, das nach Ligandenaustausch mit Wasser zu $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)(\text{OOH})]^{2+}$ wird. Heterolytische Spaltung der O-O-Bindung erzeugt eine hochvalente $\{\text{HO-Fe}^{\text{V}}=\text{O}\}$ -Spezies, die wiederum mit den Substraten reagiert (Schema 16). Vom



Schema 16. Postulierte, reaktive Zwischenstufen bei der Hydroxylierung und Epoxidierung, die mit Fe-TPA/ H_2O_2 beobachtet wird.

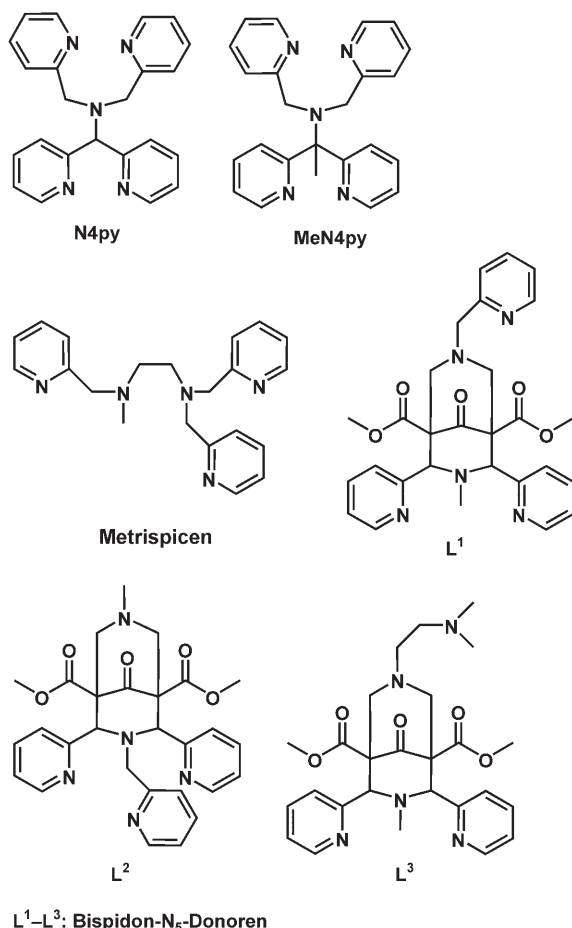
analogen Katalysator mit dem Liganden Tris(6-methylpyridin-2-ylmethyl)amin wird vermutet, dass er eine nucleophile Side-on-Peroxo- Fe^{III} -Zwischenstufe erzeugt, die mit elektronenarmen Alkenen effizient zu Diolen führt (Schema 16).^[87b-d] Ein zweikerniger Komplex, $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPA})]^{3+}$, reagiert wiederum völlig anders, da Phenolsubstrate zu Phenoxylradikalen reagieren und Cumol über radikalische Zwischenprodukte Cumolhydroperoxid bildet.^[88]

Der Reaktionsweg verläuft anders, wenn als Oxidationsmittel nicht Wasserstoffperoxid, sondern ein Alkylhydroperoxid verwendet wird. Man nimmt an, dass Fe-TPA-Komplexe mit *t*BuOOH eine Alkylhydroperoxozwischenstufe bilden,^[89] die die O-O-Bindung homolytisch spaltet, wodurch ein Alkoxylradikal und eine möglicherweise als Oxo- Fe^{IV} zu formulierende Spezies gebildet werden. Als Folge davon verläuft der weitere Reaktionsweg über organische Radikale ab.^[89a] Charakteristisch für einen radikalischen Reaktionsweg ist die Bildung von Ketonen und Alkoholen, in einem Verhältnis von etwa 1:1 ausgehend von Cyclohexan. Allerdings soll außer den Alkoxylradikalen auch die einkernige $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ -Spezies eine Rolle spielen. Reaktivitätsstudien haben ergeben, dass diese Spezies mit Substraten reagiert, darunter Thioanisol, Cyclohexanol und Cycloocten. Diese Reaktion verläuft über eine Zweielektronenoxidation, vorausgesetzt, das hochvalente Metallzentrum befindet sich in unmittelbarer Nähe zum Substrat.^[89b] Erst kürzlich wurden unter Verwendung mehrerer Techniken spektroskopische Belege für die Bildung einer $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ -Spezies erhalten.^[90] Bei Verwendung von TPA-Liganden mit aromatischen Substituenten zeigte sich, dass die postulierte $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ -Zwischenstufe als elek-

trophiles Oxidationsmittel reagiert, da Hydroxylierung an der *ortho*-Position des Phenylrings beobachtet wurde.^[91]

4.2. Eisenkomplexe mit fünfzähligen Stickstoffliganden

In den letzten Jahren wurden Eisenkomplexe von fünfzähligen Stickstoffliganden mit unterschiedlichsten Grundgerüsten untersucht. Es gibt ein Unilever-Patent auf die Verwendung der Eisenkomplexe von N4py (Schema 17) in



Schema 17. Einige repräsentative Strukturen von fünfzähligen Stickstoffliganden, die im Text diskutiert werden.

Kombination mit Wasserstoffperoxid.^[92] Das Fe-N4py-System ist ein besserer Katalysator als die Fe-TPA-Komplexe, wie am Beispiel von Modellteeflecken gezeigt wurde.^[92] Zudem sind im Patent die Bleichung von Azofarbstoffen in homogener Lösung und die Funktionalisierung von Alkanen erwähnt. Das Derivat Fe-MeN4py (Schema 17) ist beim Bleichen von Teeflecken noch aktiver,^[93] was sehr wahrscheinlich auf seine höhere Stabilität zurückgeht, denn die oxidationsempfindliche Benzylposition ist hier durch eine Methylgruppe geschützt.^[94] In anderen Patenten wurde auch Anspruch auf die Erfindung erhoben, dass die gleichen Komplexe nur atmosphärischen Sauerstoff als Oxidationsmittel bei der Fleckentfernung benötigen.^[95a,b] In den Paten-

ten werden Beispiele für die völlige Entfernung von Tomatenflecken und ein verbessertes Bleichen von Curryflecken erwähnt. Wie bei den meisten Patenten werden allerdings auch hier keine mechanistischen Informationen angegeben. In jedem Fall ist dieser Anspruch für diese Art von Komplexen neu, da die meisten veröffentlichten Reaktivitätsstudien mit Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxid ausgeführt wurden.

Später ließ Unilever die Kombination von Katalysatoren mit ungesättigten Seifen schützen. Dieses Patent schützt die Erfindung, dass das Bleichen mit atmosphärischem Sauerstoff auch auf hydrophile Flecken erweitert werden kann.^[95c] In einem späteren Patent ist erwähnt, dass die Reaktivität gegen Flecken, die ungesättigte Fette enthalten, auf Hydroperoxide zurückgeht, die durch natürliche Oxidation in diesen Fetten gebildet werden.^[95d] Obwohl die Waschmittel kein Wasserstoffperoxid oder Vorstufen davon (Percarbonat oder Perborat) enthalten, kann die beobachtete Reaktivität auf der Basis von Wasserstoffperoxidchemie erklärt werden, was weiter unten erläutert wird.^[95e] Weiterhin wurden Eisenkomplexe von fünfzähligen Liganden patentiert, die 1,4,7-Triazacyclononan als Grundgerüst aufweisen und zusätzlich über zwei heteroaromatische Substituenten wie Picolyl oder Chinolin-2-ylmethyl verfügen, und zwar in Waschmitteln sowohl mit als auch ohne Peroxokomponente.^[95f-h]

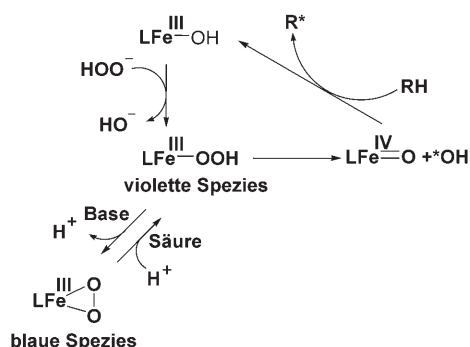
Elf-Atochem hält ein Patent auf die Anwendung von Eisen- und Mangankomplexen mit Liganden auf der Basis von Metrispicen (Schema 17). Es geht dabei um die Katalyse von Pulpbleiche in Kombination mit Wasserstoffperoxid (Abschnitt 3.6).^[82] Die gleichen Wissenschaftler haben die Erfindung beansprucht, dass ähnliche Komplexe auch andere Oxidationen katalysieren, z. B. die Hydroxylierung von Alkanen.^[96] Einige Jahre später veröffentlichte Unilever eine Reihe von Eisenkomplexen mit analogen Trispicen, die an der 3- oder 5-Position des Pyridinrings methyliert waren. Diese Komplexe bleichen Teeflecken viel effizienter als die unsubstituierten Trispicenkomplexe, wobei in allen Fällen Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet wurde.^[97]

Die Bispidonliganden L¹–L³ (Schema 17) sind Teil einer anderen patentierten Klasse von Eisenkomplexen mit fünfzähligen Stickstoffliganden.^[98,99] Auch diese Komplexe bleichen Tomaten- und Curryflecken sehr effizient und benötigen dabei nur atmosphärischen Sauerstoff.^[98,99b] Es wurde berichtet, dass der Eisenkomplex des Liganden L³ zusammen mit Wasserstoffperoxid ein breites Spektrum an Flecken entfernt, d. h. hydrophile Flecken wie Tee ebenso wie ölige Tomaten- und Curryflecken.^[99c]

Die Eisenkomplexe mit fünfzähligen Liganden sind in nichtwässriger Lösung ausgiebig untersucht worden.^[100–109] Die Fe-N4py-, Fe-Trispicen- und Fe-Bispidon-Komplexe reagieren deutlich anders mit H₂O₂ als [(TPA)Fe^{II}-(CH₃CN)₂]²⁺. Gewöhnlich entstehen dabei violette Zwischenprodukte, die als [LFe^{III}OOH]²⁺ formuliert werden. Dieses Zwischenprodukt wurde bei Fe-N4py-,^[100a] Fe-Metrispicen-,^[104,105] und Fe-Bispidon-Komplexen mit L¹ und L² (Schema 17) spektroskopisch charakterisiert.^[109a] Die gebildeten Spezies ähneln der Spezies, die für Bleomycin vorgeschlagen wird.^[110] Es liegen zwar noch keine Berichte über eine röntgenkristallographische Untersuchung einer solchen

Spezies vor, ihre Eigenschaften wurden allerdings mit einer ganzen Reihe von spektroskopischen Verfahren untersucht.^[100a, 104, 105, 106b, 108] Aus diesen Untersuchungen lässt sich schließen, dass das Wasserstoffperoxidanion end-on an das Low-Spin-Eisen(III)zentrum bindet. Gibt man eine Base zum violetten Produkt der Fe-N4py-, Fe-Trispicen- und Fe-Bispidon-Komplexe, bildet sich eine blaue Spezies. Auf der Basis von ESMS sowie UV/Vis-, Resonanz-Raman- und EPR-Spektroskopie wurde vorgeschlagen, dass es sich hierbei um eine High-Spin-Fe^{III}-Spezies mit side-on bindender Peroxogruppe handelt.^[102a, 106b, 109a]

Die violette {Fe^{III}-OOH}-Spezies von N4py und Metrispicen setzt radikalische Oxidationen in Gang,^[100d, 107a] während die blaue Side-on-{Fe^{III}O₂}-Spezies nur wenig Reaktivität zeigt. Feringa, Que und Mitarbeiter schlugen vor, dass die Oxidationschemie, die man beim Fe-N4py-Komplex beobachtet, von zwei unterschiedlichen reaktiven Zwischenstufen herrührt, die aus der homolytischen Spaltung des violetten {Fe^{III}-OOH} entstehen, nämlich ein {Fe^{IV}=O} und ein Hydroxylradikal. Beide Spezies abstrahieren Wasserstoffatome, aber {Fe^{IV}=O} ist selektiver.^[100d] Für die Reaktivität von Fe-N4py/Wasserstoffperoxid wurde ein zusammenfassendes Reaktionsschema vorgeschlagen (Schema 18).



Schema 18. Reaktionen von Fe-N4py- und Fe-Trispicenkomplexen mit Wasserstoffperoxid.

Die {(N4py)Fe^{IV}=O}-Spezies wurde auch auf andere Weise erzeugt, nämlich indem man [Fe(N4py)(CH₃CN)]²⁺ mit Iodosylbenzol umsetzte. Die erzeugte Spezies abstrahiert in Übereinstimmung mit den oben diskutierten Studien^[100d] Wasserstoffatome.^[101b] So können Alkane mit relativ starken C-H-Bindungen von 99.3 kcal mol⁻¹ hydroxyliert werden. Der kinetische Isotopeneffekt ist ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass der Transfer des Wasserstoffatoms geschwindigkeitsbestimmend ist. {Fe^{IV}=O} ist bei der katalytischen Oxidation von Cyclohexan offensichtlich die einzige reaktive Spezies, wenn man Wasserstoffperoxid durch Persäuren ersetzt.^[111a] Die Reaktion ist effizient unter anaeroben Bedingungen, bei denen mehr Alkohol als Keton gebildet wird. Vorhandener Sauerstoff verringert die Ausbeute jedoch sehr stark, was mit einem Fe^{II}/Fe^{IV}-Zyklus zu erklären ist, der nur bei der Abwesenheit von Sauerstoff abläuft. Die gleiche {Fe^{IV}=O}-Spezies wurde auch in wässriger Lösung durch die Reaktion von Fe-N4py mit Monopersulfat oder Iodosylben-

zol erhalten und ist bei niedrigem pH-Wert relativ stabil.^[111b] Sie hat elektrophile Eigenschaften und überträgt ein Sauerstoffatom auf Sulfide.

Für Metrispicen wurde eine {Fe^{IV}=O}-Spezies erhalten, indem man den Fe^{II}-Komplex mit Hypochlorit umsetzte. Diese Spezies konnte charakterisiert werden. Sie hydroxyliert Cyclohexan und epoxidiert Cycloocten; *cis*-Stilben wird zu *trans*-Stilbenepoxid oxidiert, was zu dem Vorschlag führte, dass eine relativ stabile, radikalische Zwischenstufe gebildet wird.^[108b]

Der Eisen-Bispidon-Komplex mit L¹ epoxidiert Cycloocten selektiv unter aeroben Bedingungen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Das Sauerstoffatom im Epoxid stammt vor allem aus molekularem Sauerstoff und nur zu geringen Mengen aus Wasserstoffperoxid, was durch Radikalreaktionen mit Hydroperoxylradikalen als Zwischenstufe erklärt wird.^[109c] Die Eisen-Bispidon-Komplexe mit L¹ und L² bilden End-on- und Side-on-Hydroperoxo- und Peroxokomplexe.^[109a] In der Festkörperstruktur der zwei Eisenkomplexe mit L¹ und L² (Schema 17) mit Chlor- und Sulfatanionen als Coliganden sind die Bindungslängen der Coliganden zum Metallzentrum in den zwei Isomeren unterschiedlich.^[109b] Obwohl die Redoxpotentiale der beiden L¹- und L²-Isomere sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Peroxo-eisen-zwischenstufen in ihrer relativen Stabilität und ihren physikalischen Eigenschaften.^[109a] Das Isomer mit dem Pyridinsubstituenten an der Spitze des Bispidingrundgerüsts (L¹) zeigt im Resonanz-Raman-Spektrum für die Fe-OOH-Bindung eine Schwingung von niedrigerer Energie, was auf eine schwächere O-O-Bindung hindeutet. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den Komplexen wird deutlich, wenn sie deprotoniert sind. Während das Isomer mit dem Pyridinsubstituenten am unteren Stickstoffatom (L²) zu einer stabilen Side-on-Peroxo-Verbindung führt, konnte die analoge Verbindung für das andere Isomer mit L¹ nur schwer gebildet werden.

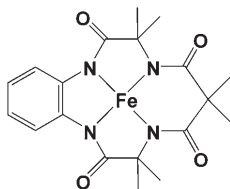
Die Reaktivität, die für die Eisenkomplexe mit fünfzähligen Stickstoffliganden beschrieben wird, ist von Radikalchemie dominiert und unterscheidet sich damit deutlich von der Chemie der Mn-tacn-Komplexe. Dies könnte erklären, warum die Eisenkomplexe ölige Lebensmittelflecken bleichen, die nicht anfällig für eine Oxidation durch die Mangankatalysatoren sind.^[95e] Die Chemie des Bleichens in Wasser mit Wasserstoffperoxid wird kompliziert durch die verschiedenen Peroxospezies, die (zumindest für Fe-N4py) in wässriger Lösung beobachtet wurden.^[12b] Waschmittel auf Puderbasis haben einen pH-Wert von 9.5–10.5. Innerhalb dieses Bereichs liegen die Peroxo-eisenkomplexe vor allem in ihrer inaktiven side-on deprotonierten Form vor (blaue Spezies).^[12b] Wie bereits in der Einleitung diskutiert, enthalten aber viele Flecken phenolische OH-Gruppen und lassen sich bei höherem pH-Wert leichter oxidieren – diese höhere Reaktivität des Substrats könnte die verringerte Reaktivität des Peroxo-eisenkomplexes ausgleichen.

Es liegen nicht viele Informationen über die aktive Spezies vor, die den Chromophor bei polyphenolischen Flecken angreift oder oxidiert, aber die Studien in organischer Lösung lassen darauf schließen, dass {Fe^{III}OOH} oder {Fe^{IV}=O} eine Rolle spielen. Man hat keine Hinweise darauf gefunden, dass

Komplexe vom Typ Fe-N4py unter alkalischen Bedingungen zu Oxidationen führen, die auf Hydroxylradikale zurückzuführen wären.^[12b]

4.3. Eisenkomplexe mit makrocyclischen Tetraamidatoliganden

T. J. Collins hat eisenbasierte Katalysatoren entwickelt, die auf makrocyclischen Tetraamiden aufgebaut sind (Schema 19).^[112–116] Dabei wurde der Anspruch auf eine ganze



Schema 19. Ein Eisen-tetraamidatokatalysator.

Reihe von Anwendungen erhoben, meist in Zusammenhang mit dem Bleichen in Lösung wie bei der Behandlung von Abwasser oder der Verhinderung des Abfärbens von Textilien beim Waschen.^[113] Eine Vielzahl von Farbstoffen, die für Waschmittel und in der Abwasserbehandlung relevant sind, kann in Lösung mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel gebleicht werden.^[116a] Auch Fleckentfernung und

verstärkte Delignifizierung werden diesem Katalysator zugeschrieben, letzteres ohne wesentlichen Verlust an Viskosität.^[113b]

Die Tetraamidatoliganden haben eine formale Ladung von -4 und stabilisieren Metalle in ihrer hoch oxidierten Form. So wurde ein $\{Mn^V=O\}$ -Komplex röntgenkristallographisch und spektroskopisch charakterisiert.^[115] Die Elektrophilie des Oxo-Mn-Zentrums kann erhöht werden, indem man den Benzolring durch einen Pyridinring ersetzt und Kationen wie Lithium daran bindet.^[115d] Sauerstofftransfer-Reaktionen wurden untersucht, wobei man Triphenylphosphin als Substrat verwendete. Bei Zugabe eines Scandiumsalzes zum Oxo-Mn-Komplex bildete sich um drei Zehnerpotenzen mehr Triphenylphosphinoxid als bei dem Komplex ohne zugefügtes Kation.

Der Mechanismus der katalytischen Bleichwirkung mit Wasserstoffperoxid ist nicht im Detail publiziert, allerdings zeigten Modellreaktionen mit *t*BuOOH als Oxidationsmittel, dass der Ligand abgebaut wird, sehr wahrscheinlich über eine $\{Fe^IV=O\}$ -Zwischenstufe, die ein Wasserstoffatom abstrahiert. Durch wohlüberlegte Wahl der Seitenketten kann die Lebensdauer des Katalysators deutlich verlängert werden. Die erste Generation der Katalysatoren enthielt Ethylgruppen in Nachbarschaft zu Carbonylgruppen; der Austausch dieser Ethylgruppen gegen Methylgruppen erhöhte die Oxidationsstabilität und damit die Effizienz des Katalysators.^[116a] Verbesserungen bei der Hydrolysestabilität erreichte man, indem man die den Carbonylgruppen benachbarten Methylgruppen gegen Fluor austauschte oder indem man elektronenziehende Gruppen am Phenylring anbrachte.^[113a, 116b]

Vor kurzem wurde berichtet, dass der einkernige Eisen(III)-Tetraamidato-Komplex mit molekularem Sauerstoff reagiert und dabei einen oxoverbrückten zweikernigen Eisen(IV)komplex bildet.^[116b] Dieser Komplex oxidiert Triphenylphosphin zu Triphenylphosphinoxid, Benzylalkohole zu Aldehyden sowie den Azofarbstoff Methylorange. Die Autoren schlugen vor, dass ein Sauerstofftransfer bei der Oxi-

dation von Triphenylphosphin und ein Zweielektronentransfer bei der Umwandlung des Alkohols in den Aldehyd stattfindet. Man fand keine Hinweise für radikalische autooxidative Reaktionen.

5. Cobaltkatalysatoren für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid

5.1. Cobalt-pentaamminkomplexe

In den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts ließ Interlox die Anwendung von Cobalt-pentaamminkomplexen zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid patentieren.^[117] In der Folge meldeten Procter & Gamble Auswahlpatente an, die spezifisch Anspruch auf die Verwendung einer Carbonsäure als sechsten Liganden erheben.^[118, 119] Einer der Komplexe hat Potenzial für die Verwendung in Geschirrspülmaschinen.^[119] Griffith und Mitarbeiter diskutierten einige mechanistische Aspekte der Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.^[120] Sie postulierten, dass zunächst ein Ligandenaustausch in alkalischer Lösung stattfindet, bei dem $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ erzeugt wird, und anschließend ein weiterer Ligandenaustausch, der zu $[Co(NH_3)_5(OOH)]^{2+}$ führt. Es wurden keine weiteren Informationen über folgende Schritte in der Bleichreaktion gegeben.

5.2. Cobaltkomplexe mit Polypyridinaminliganden

Degussa ließ sich eine Reihe von Cobalt- und Mangan-komplexen mit vier- und fünfzähligen TPA-, Trispicen- und N4py-Liganden (Schema 17) als Katalysatoren für die Bleiche/Delignifizierung patentieren.^[121] $[Co^{III}(N4py)(\mu-O_2)Co^{III}(N4py)]^{4+}$ führt zu Ligninentfernung bei Kraft-Pulpe. Allerdings wurden relativ große Katalysatormengen (mehr als 600 ppm) benötigt, um eine optimale Aktivität zu erreichen. In dem Patent wurde vorgeschlagen, dass Peroxo- Co^{III} -Spezies am Bleichprozess beteiligt sind. Nach allem, was wir wissen, gibt es keine Publikationen, die sich mit dem Mechanismus der Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch diese Cobaltkatalysatoren befassen. Daher ist eine sinnvolle Diskussion an dieser Stelle noch nicht möglich.

6. Katalysatoren für O_2 -basierte Delignifizierung

Weinstock, Hill et al. haben über eine Methode zur Ligninentfernung in Pulpe berichtet, bei der ausschließlich Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt wird.^[122, 123] Dieses Verfahren nutzt vanadiumhaltige Polyoxometallate (POMs). Die Ligninentfernung findet in inerter Atmosphäre statt, und die POMs fungieren als stöchiometrisches Oxidationsmittel für das Lignin. Die POMs werden herausgefiltert und in einem zweiten Behälter durch Luftsauerstoff reoxidiert. Im gleichen Behälter werden die gelösten Ligninfragmente weiter oxidiert und abgebaut. Ein einstufiges Verfahren, das POMs und Sauerstoff nutzt, ist möglich, führt aber zu inakzeptablen Schäden an der Cellulose.^[122] Ursprünglich dachte

man, dass die POMs eine Autoxidation der aufgelösten Ligninteilchen initiieren, spätere Untersuchungen legten aber nahe, dass die Phenolgruppen direkt von den Vanadium(v)-POM-Spezies oxidiert werden. Die darauf folgende Hydrolyse des kationischen Zwischenprodukts führt zum Abbau des Ligninpolymers.^[122b] Da das POM wiederverwendet werden kann, könnte dieses System sehr interessant werden, auch wenn man pro Zyklus große Mengen POM benötigt. Auf der anderen Seite sind umfangreiche Investitionen erforderlich, um derartige Delignifizierungsprozesse in Pulpe bleichenden Fabriken zu etablieren.

Ein verwandtes, von Evtuguin und Pascoal Neto entwickeltes System setzt POMs zur Delignifizierung unter aeroben Bedingungen ein.^[124] Sie entwickelten einen vanadiumhaltigen Polymolybdatkomplex, der selektiv mit dem Lignin reagiert, wenn die Reaktion in einer Ethanol/Wasser-Mischung stattfindet. Bei den meisten Studien wurde $\text{Na}_8[\text{P-Mo}_7\text{V}_3\text{O}_{40}]$ verwendet. Dabei ist anzumerken, dass etwa 2 mm des POM eingesetzt wurden, um den erwünschten Bleicheffekt zu erzielen, was 100 kg Katalysator pro Tonne Trockenpulpe entspricht. Solange kein System entwickelt ist, das eine Wiederverwendung der Reaktionslösung nach dem Bleichprozess ermöglicht, ist es unwahrscheinlich, dass dieses Verfahren in großem Umfang angewendet wird. Die gleiche Gruppe hat mit $\text{Na}_5[\text{SiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ ein weiteres Polyoxometallat untersucht, um die Ligninentfernung zu verbessern. Basierend auf Modellstudien zum Ligninabbau wurde vorgeschlagen, dass ein Einelektronentransfer das Lignin abbaut.^[125] Es zeigte sich, dass die Mn-POMs die Sauerstoffdelignifizierung beschleunigen. Modellstudien mit Homovanillylalkohol und Homoveratrylalkohol legen nahe, dass Phenoxylradikale entstehen, wenn das Substrat mit dem oxidierten POM reagiert. Ähnliche Reaktionsschemata wurden wie in Abschnitt 3 beschrieben für verschiedene manganbasierte Katalysatoren postuliert.

7. Ausblick

In den letzten 20 Jahren wurden zahlreiche Übergangsmetallkomplexe für Bleichanwendungen patentiert. Zweifellos wurden noch unzählige weitere untersucht, die sich als inaktiv erwiesen. Trotz der zahlreichen Patente und der intensiven Forschungsaktivität in diesem Gebiet werden Bleichkatalysatoren noch immer nur eingeschränkt verwendet.

Eine chemische Hürde bei der Entwicklung von Bleichkatalysatoren ist die Hydrolysestabilität in alkalisch-wässriger Lösung; dies gilt insbesondere für Eisen- und Mangankomplexe. Mehrere Ansätze haben zu stabileren Bleichkatalysatoren geführt, so wie die Verwendung von 1,4,7-triazacyclononanbasierten Liganden für Mangan, kreuzverbrückten Makrocyclen für Mangan und Eisen sowie fünfzähligen Liganden wie N4py für Eisen. Ausreichende katalytische Aktivität in alkalischer Lösung ist jedoch nur eines von mehreren Kriterien, die erfüllt werden müssen. Weitere Kriterien sind eine robuste Aktivität unter sehr verschiedenen Bedingungen, eine hohe Selektivität für zu bleichende Chromophore, ohne dabei oxidativen Schaden an anderen Farbstoffen,

Textilien oder Cellulose (Baumwolle, Holzpulpe) zu verursachen, und nicht zuletzt eine sichere Anwendung für Mensch und Umwelt. Ein weiterer Punkt sind die Kosten: Die Kosten von Bleichchemikalien sind zwar enorm, wenn man sie aufsummiert, aber Wasserstoffperoxid oder chlorbasierte Oxidationsmittel sind preisgünstige Massenchemikalien. Will man an Bleichchemikalien sparen, so ist dies nur mit Katalysatoren möglich, die einen hervorragenden Kosten/Nutzen-Faktor aufweisen. Ein ähnliches Argument gilt für Katalysatoren in Waschmitteln. In Entwicklungs- und Schwellenländern liegen noch große Möglichkeiten für den Einsatz von Bleichkatalysatoren. Da dort aber viele Verbraucher nur ein paar Cents pro Waschgang erübrigen können, haben es Technologien schwer, die das Produkt verteuern würden. Nur wenige der hier genannten Kriterien für Bleichkatalysatoren wurden bislang veröffentlicht, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Aussagen zur Wahrscheinlichkeit einer praktischen Anwendung möglich sind.

Allen hier erwähnten Schwierigkeiten zum Trotz wird die Industrie auch weiterhin katalytische Bleichverfahren erforschen. Ein erfolgreich implementierter Bleichkatalysator hätte einen bemerkenswerten wirtschaftlichen Einfluss, da er Möglichkeiten für bessere Produkte bietet, aber auch den Verbrauch von Bleichchemikalien und Energie verringern dürfte.

Wir danken Unilever R&D Vlaardingen und dem Dutch Economy, Ecology, Technology (EET) Programm, einem gemeinsamen Programm des Ministeriums für Wirtschaft, des Ministeriums für Bildung, Kultur und Wissenschaft und des Ministeriums für Wohnungsbau, Räumliche Ordnung und Umwelt, für ihre finanzielle Unterstützung. Wir danken auch Dr. Wesley Browne für seine kritischen Kommentare sowie insbesondere den Gutachtern des Manuskripts für ihre sehr hilfreichen Anmerkungen.

Eingegangen am 11. Februar 2005,
veränderte Fassung am 15. Juli 2005
Online veröffentlicht am 8. Dezember 2005

- [1] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Aufl. (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1991**.
- [2] a) N. J. Milne, *J. Surfactants Deterg.* **1998**, *1*, 253; b) K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4035.
- [3] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Manchonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563.
- [4] C. Hansch, H. Hao, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2995.
- [5] D. J. Pocalylko, J. L. Coope, A. J. Carchi, L. Boen, S. A. Madison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 117.
- [6] M. Suchy, D. S. Argyropoulos, *Tappi J.* **2002**, *1*, 1.
- [7] E. Haslam, *Practical Polyphenolics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK **1998**.
- [8] S.-J. Kim, E. Nara, H. Kobayashi, J. Terao, A. Nagao, *Lipids* **2001**, *36*, 191.
- [9] R. C. Mordi, J. C. Walton, G. W. Burton, L. Hughes, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4203.
- [10] a) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1992**, *111*, 117; b) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1994**, *137*, 1.

- [11] H. H. Tonnesen, J. Karlsen, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **1985**, *180*, 132.
- [12] a) R. Appel, R. Hage, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. Browne, R. Hage, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. D. Moe, *Am. Assoc. Text. Chem. Color.* **2000**, 79.
- [14] a) D. Phillips, J. Taylor, R. Lakhanpal, R. Hall, J. Bailey, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, D. McKelvey, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, *116*, 229; b) D. Phillips, M. Duncan, E. Jenkins, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, *J. Soc. Dyers Colour.* **1996**, *112*, 287.
- [15] K. Fukatsu, S. Kokot, D. P. Schweinsberg, *Text. Res. J.* **1999**, *69*, 769.
- [16] A. Meller, *Holzforschung* **1960**, *14*, 129.
- [17] *Chemistry and Chemical Technology of Cotton* (Hrsg.: K. Ward), Interscience Publishers, London, **1955**.
- [18] *Pulp Bleaching Principles and Practice* (Hrsg.: C. W. Dence, D. W. Reeve), TAPPI, Atlanta, **1996**.
- [19] *Chemical Technology of Fibrous Materials* (Hrsg.: F. Sadov, M. Korchagin, A. Matestky), Mir Publishers, Moskau, **1978**.
- [20] J. Oakes (Unilever), EP-A-0082563, **1981** [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 72622].
- [21] B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946.
- [22] J. Oakes (Unilever), EP-A-0111963, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 93290].
- [23] a) C. D. Bragg (Procter & Gamble), EP-B-72166, **1981** [*Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 181584]; b) C. D. Bragg, P. A. Hardy (Procter & Gamble), EP-B-0124341, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *102*, 80782].
- [24] C. G. van Kralingen, R. J. Martens, M. E. Rerek, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-392592, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, *114*, 231053].
- [25] R. J. Martens, E. K. Poels, L. H. Staal, M. R. P. van Vliet, M. M. J. van Zandvoort (Unilever), EP-B-0408131, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 13680].
- [26] M. Rerek (Unilever), EP-B-0237111, **1986** [*Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 23743].
- [27] F. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-0458397, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *116*, 154241].
- [28] M. Verrall, *Nature* **1995**, *373*, 181.
- [29] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.
- [30] *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH Publisher, New York, **1992**.
- [31] R. Hage, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 385.
- [32] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739.
- [33] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, L. B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [34] a) B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2161; b) B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1841.
- [35] B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1176.
- [36] B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, M. S. Newton, J. Oakes, R. Pons i Prats, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1568.
- [37] a) U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 371; b) K. O. Schafer, R. Bittl, W. Zweygart, F. Lendzian, G. Haselhorst, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13104.
- [38] A. Sorokin, L. Fraisse, A. Rabion, B. Meunier, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 103.
- [39] *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds* (Hrsg.: R. A. Sheldon, J. K. Kochi), Academic Press, New York, **1981**.
- [40] V. Chin Quee-Smith, L. DelPizzo, S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Hage, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6461.
- [41] R. Hage, J. Kerschner, Research Trends, *Trends in Inorganic Chemistry* **1998**, *5*, 145.
- [42] B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, A. Mairata, I. Payeras, J. Oakes, R. Pons i Prats, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *219*, 265.
- [43] R. Patt, H. J. Mielisch, J. Odermatt, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, US-A-0025695, **1997** [*Chem. Abstr.* **2001**, *128*, 49695].
- [44] a) T. Jaschinski, J. Odermatt, R. Patt, H. Bachus, O. Kordsachia, *Pulp Pap. Can.* **1998**, *99*, 52; b) L. Kuhne, J. Odermatt, R. Patt, O. Kordsachia, *Pulp Pap. Can.* **2001**, *102*, 26.
- [45] a) J. Odermatt, O. Kordsachia, L. Kuhne, C.-L. Chen, J. S. Gratzl, *ACS Symp. Ser.* **2001**, *235*; b) Y. Cui, P. Puthson, C.-L. Chen, J. S. Gratzel, A. G. Kirkman, *Holzforschung* **2000**, *54*, 413; c) C.-L. Chen, E. A. Capanema, H. S. Gracz, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1932; d) V. Alves, E. A. Capanema, C.-L. Chen, H. S. Gracz, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 37; e) C.-L. Chen, E. A. Capanema, H. S. Gracz, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6223.
- [46] a) T. Reitberger, J. Gierer, *Holzforschung* **1988**, *42*, 351; b) J. Gierer, T. Reitberger, E. Yang, B.-H. Yoon, *J. Wood Chem. Technol.* **2001**, *21*, 313.
- [47] R. Hage, A. Lienke, L. Chen, P. de Hoog, C. Luijendijk, C. Whiteoak, N. Keskinen, K. Ebeling, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] a) D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; b) D. E. De Vos, T. Bein, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 195; c) D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. Subba Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221.
- [49] M. V. C. Sauer, J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3004.
- [50] A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7965.
- [51] a) D. E. De Vos, J. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2211; b) D. E. De Vos, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9460.
- [52] a) D. De Vos, S. de Wildeman, B. F. Sels, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 980; b) S. Y. V. Rao, D. E. De Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 355.
- [53] C. Bolm, D. Kadereit, M. Valacchi, *Synlett* **1997**, 687.
- [54] J. Brinskma, L. Schmieder, G. van Vliet, R. Boaron, R. Hage, D. E. De Vos, P. L. Alsters, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2619.
- [55] C. Zondervan, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1997**, 419.
- [56] D. H. R. Barton, S.-Y. Choi, B. Hu, J. A. Smith, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3367.
- [57] J. M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2346.
- [58] T. H. Bennur, S. Sabne, S. S. Deshpande, D. Srinivas, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 71.
- [59] M. Klopstra, R. Hage, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4581.
- [60] a) G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov, I. G. Pechenkina, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1238; b) J. R. Lindsay Smith, G. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4909; c) C. B. Woitiski, Y. N. Kozlov, D. Mandelli, G. V. Nizova, U. Schuchardt, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 103.
- [61] J. Brinksma, R. La Crois, B. L. Feringa, M. I. Donnoli, C. Rosini, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4049.
- [62] J. E. Barker, T. Ren, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4681.
- [63] a) D. Reinehr, G. Metzger (Ciba), WO-A-9719162, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 67687]; b) F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber (Ciba), WO-A-200105925, **1999** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*,

- 133329]; c) M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M.-J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner (Ciba), WO-A-200053712, **1999** [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 239758].
- [64] B. Nestler (Clariant), EP-B-869171, **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 291445].
- [65] H. Blum, C. Nitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegelow (Henkel), WO-A- 9707191, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 239902].
- [66] *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 20. Januar.
- [67] a) T. Schwenkreis, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4785; b) A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 113, 321.
- [68] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.
- [69] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457.
- [70] C. Linde, N. Koliai, P.-O. Norrby, B. Akermarck, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2568.
- [71] P. J. Pietikainen, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 165, 73.
- [72] D. H. Busch, S. R. Collinson, T. Hubin (University of Kansas), WO-A-9839098, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 246918].
- [73] a) C. M. Perkins, R. Labeque, B. K. Williams, J. P. Johnston, D. J. Kitko, J. C. Burckett-St. Laurent, M. E. Burns (Procter & Gamble), WO-A-9839405, **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 246906]; b) M. E. Burns, A. R. Graydon, R. Labeque, C. M. Perkins, E. S. Sadlowski, B. K. Williams (Procter & Gamble), WO-A-0029537, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 349318].
- [74] a) T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Chem. Commun.* **1998**, 1675; b) T. J. Hubin, J. M. McCormick, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 435; c) S. R. Collinson, N. W. Alcock, T. J. Hubin, D. H. Busch, *J. Coord. Chem.* **2001**, 52, 317; d) S. R. Collinson, N. W. Alcock, A. Raghunathan, P. K. Kahol, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 757; e) T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, M. Buchalova, C. M. Perkins, N. W. Alcock, P. K. Kahol, A. Raghunathan, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2512.
- [75] G. R. Weisman, M. E. Rogers, E. H. Wong, J. P. Jasinski, E. S. Paight, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8604.
- [76] a) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (Ciba), WO-A-2002088289, **2001** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 354716]; b) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (Ciba), WO-A-2004007657, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 140, 113271].
- [77] T. Wieprecht, G. Schlingloff, J. Xia, U. Heinz, A. Schneider, M.-J. Dubs, F. Bachman (Ciba), WO-A-2004039933, **2002** [*Chem. Abstr.* **2004**, 140, 392559].
- [78] a) T. Wieprecht, J. Xia, U. Heinz, J. Dannacher, G. Schlingloff, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 203, 113; b) T. Wieprecht, U. Heinz, J. Xia, G. Schlingloff, J. Dannacher, *J. Surfactants Deterg.* **2004**, 7, 59.
- [79] a) J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudwig, *Science* **1999**, 283, 1524; b) J. Limburg, J. S. Vrettos, H. Chen, J. C. de Paula, R. H. Crabtree, G. W. Brudwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 423.
- [80] H. Blum, B. Mayer, U. Pegelow, H.-D. Speckmann, B. Krebs, M. Duda, C. Nazikkol, J. Reim (Henkel), WO-A-9730144, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 222261].
- [81] A. Tafesh, M. Beller, V. Friderichs, G. Reinhardt (Clariant), EP-B-0783035, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 137378].
- [82] J. F. Boe, J. J. Girerd, C. Guignard, J. L. Seris, J. B. Verlhac (Elf-Atochem), WO-A-9400234, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, 122, 33783].
- [83] a) T. Tzedakis, Y. Benzada, M. J. Comtat, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 421, 187; b) T. Tzedakis, Y. Benzada, M. J. Comtat, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3435.
- [84] a) J. Brinksma, R. Hage, J. Kerschner, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2000**, 537; b) J. Brinksma, M. Rispen, R. Hage, B. L. Feringa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 75.
- [85] L. Que, Jr., C. Kim, J. Kim, Y. Zang, WO-A-9748710, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, 128, 90357].
- [86] K. Chen, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6327.
- [87] a) J. Yeon Ryu, J. Kim, M. Costas, K. Chen, W. Nam, L. Que, Jr., *Chem. Commun.* **2002**, 1288; b) K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 124, 3026; c) M. Fujita, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9912; d) K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 672; e) C. Kim, K. Chen, J. Kim, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5964; f) A. M. I. Payeras, R. Y. N. Ho, M. Fujita, L. Que, Jr., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1.
- [88] a) Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. C. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, Jr., B. G. Fox, K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2778; b) H.-F. Hsu, Y. Dong, L. Shu, V. G. Young, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5230; c) Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. Wilkinson, E. H. Appelmann, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4197.
- [89] a) P. A. MacFaul, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10594; b) H. Miyake, K. Chen, S. J. Lange, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 40, 3534.
- [90] a) J. Kaizer, M. Costas, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3671; b) M. H. Lee, J.-U. Rode, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 3665.
- [91] M. P. Jensen, S. J. Lange, M. P. Mehn, E. L. Que, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2113.
- [92] B. L. Feringa, M. Lubben, R. M. Hermant, R. S. Twisker, L. Que, Jr., (Unilever), WO-A-9534268, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 124, 205657].
- [93] O. C. P. Beers, M. C. M. Gribnau, R. Hage, R. M. Hermant, R. E. Kalmeijer, J. H. Koek, C. Lamers, S. W. Russell, R. S. Twisker, B. L. Feringa, J. G. Roelfes (Unilever), EP-B-0 909 809, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 313501].
- [94] R. H. Hermant, R. Hage, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] a) A. C. M. Appel, R. F. Carina, M. G. J. Delroisse, B. L. Feringa, J. J. Girerd, R. Hage, R. Kalmeijer, C. F. Martens, J. C. J. Peelen, L. Que, T. Swarthoff, D. Tetard, D. Thornthwaite, L. Tiwari, R. Thijssen, R. S. Twisker, S. M. Veerman, G. van der Voet (Unilever), WO-A-0012667, **1998** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 209503]; b) A. C. M. Appel, R. F. Carina, M. G. J. Delroisse, B. L. Feringa, J. J. Girerd, R. Hage, R. Kalmeijer, C. F. Martens, J. C. J. Peelen, L. Que, R. G. Smith, T. Swarthoff, D. Tetard, D. Thornthwaite, L. Tiwari, R. Thijssen, R. S. Twisker, S. M. Veerman, G. van der Voet (Unilever), WO-A-0012808, **1998** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 209505]; c) A. C. M. Appel, R. Hage, P. van der Hoeven, A. Lienke, R. G. Smith (Unilever), WO-A-0250229, **2001** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 64938]; d) A. C. M. Appel, R. Hage, A. Lienke (Unilever), EP-A-1326074, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 529396]; e) R. Hage, R. M. Hermant, S. M. Veerman (Unilever), WO-A-02072746, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 234406]; f) D. Nühlen, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, WO-A-0164697, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 212627]; g) D. Nühlen, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, R. Hage (Unilever), WO-A-0164826, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 244102]; h) A. C. M. Appel, R. Hage, D. Tetard, R. S. Twisker (Unilever), WO-A-0116272, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 134, 224344].
- [96] L. Fraisse, J.-J. Girerd, F. Perie, A. Rabion, D. Tetard, J. B. Verlhac, A. Nivorozhkin (Elf-Atochem), WO-A-9718035, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 67657].
- [97] M. G. J. Delroisse, R. Hage, R. Kalmeijer, R. E. Lamers, S. W. Russell, J. Whittaker, B. L. Feringa, R. M. Hermant, J. H. Koek, M. T. Rispen, R. T. L. van Vliet (Unilever), WO-A-0027975, **1998** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 336136].

- [98] H. Börzel, P. Comba, R. Hage, M. Kersch, J. Lienke, M. Merz (Unilever), WO-A-0248301, **2000** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 48918].
- [99] a) P. Comba, J. H. Koek, J. Lienke, M. Merz, L. Tsymbal (Unilever), WO-A-2003104234, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 140, 28783]; b) R. Hage, J. Lienke, P. Petersen (Unilever), US-A-2003230732, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 140, 29873]; c) R. Hage, J. Lienke, P. Petersen (Unilever), US-A-2003230736, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 140, 28780].
- [100] a) M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1512; b) G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. H. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1929; c) R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 121, 264; d) G. Roelfes, M. Lubben, R. Hage, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2152.
- [101] a) N. Lehnert, F. Neese, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10810; b) J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Young Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 472.
- [102] a) R. Y. N. Ho, G. Roelfes, R. Hermant, R. Hage, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *Chem. Commun.* **1999**, 2161; b) G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J.-U. Rohde, C. Zondervan, R. M. La Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, E. Münck, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1929.
- [103] G. Roelfes, Dissertation, Universität Groningen (Niederlande), **2000**.
- [104] I. Bernal, I. M. Jensen, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, J. P. Tuchagues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3667.
- [105] J. J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 145.
- [106] a) A. J. Simaan, F. Banse, P. Mialane, A. Boussac, S. Un, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 993; b) A. J. Simaan, F. Banse, J.-J. Girerd, K. Wieghardt, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6538.
- [107] a) K. Jensen, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, J. Zacho Pedersen, H. Molina Svendsen, *Chem. Commun.* **1999**, 1313; b) A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 310.
- [108] a) V. Baland, F. Banse, E. Anxolabehere-Mallart, M. Ghiladi, T. A. Mattioli, C. Pilouze, G. Blondin, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2470; b) V. Baland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Gired, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301; c) P. Mialane, A. Novorjkin, G. Pratviel, L. Azema, M. Slany, F. Godde, A. J. Simaan, F. Banse, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J. Saiton, O. Horner, J. Guilhem, L. Tchertanov, B. Meunier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1085.
- [109] a) M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, Jr., T. Wistuba, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1283; b) H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407; c) P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, M. Merz, L. Que, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [110] a) K. E. Loeb, J. M. Zaleski, T. E. Westre, R. J. Guajardo, P. K. Mascharak, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4545; b) R. M. Burger, J. Peisach, S. B. Horwitz, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 11636; c) J. W. Sam, X. J. Tang, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5250.
- [111] a) T. A. van den Berg, J. W. de Boer, W. R. Browne, G. Roelfes, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2004**, 2550; b) C. V. Sastri, M. S. Seo, M. J. Park, K. M. Kim, W. Nam, *Chem. Commun.* **2005**, 1405.
- [112] T. J. Collins C. P. Horwitz, WO-A-9803625, **1996** [*Chem. Abstr.* 1998, 128, 155724].
- [113] a) T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 782; b) T. J. Collins, *ACS Symp. Ser.* **2002**, 47.
- [114] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5637.
- [115] a) T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4511; b) T. J. Collins, R. D. Powell, C. Sleboznick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 899; c) J. M. Workman, R. D. Powell, A. D. Procyk, T. J. Collins, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1550; d) C. M. Miller, S. W. Gordon-Wylie, C. P. Horwitz, S. A. Strazisar, D. K. Peraino, G. R. Clark, S. T. Weintraub, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11540.
- [116] a) C. P. Horwitz, D. R. Fooksman, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4867; b) A. Ghosh, A. D. Ryabov, S. M. Mayer, D. C. Horner, D. E. Prasuhn, Jr., S. S. Gupta, L. Vuocolo, C. Culver, M. P. Hendrich, C. E. F. Rickard, R. E. Norman, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12379; c) A. Ghosh, F. Tiago de Oliveira, T. Yano, T. Nishioka, E. Beach, I. Kinoshita, E. Münck, A. D. Ryabov, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2505.
- [117] E. M. Diakun, C. T. Wright (Interox), EP-A-272030, **1986** [*Chem. Abstr.* **1988**, 110, 97591].
- [118] C. M. Perkins, W. M. Scheper, (Procter & Gamble), WO-A-9623859, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 225188].
- [119] W. M. Scheper, M. R. Sivik, C. M. Perkins, F. V. Bielen, N. J. Gorelick, V. Vandepitte, *Household Pers. Prod. Ind.* **1998**, 35, 58.
- [120] a) K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1105; b) K. M. Thompson, M. Spiro, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2535.
- [121] H. Jakob, U. Kunz (Degussa), EP-A-1199402, **2001** [*Chem. Abstr.* **2000**, 136, 31157].
- [122] a) I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtman, C. L. Hill, M. K. Harrup, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 59; b) I. A. Weinstock, K. E. Hammel, M. A. Moen, L. L. Landucci, S. Ralph, C. E. Sullivan, R. S. Reiner, *Holzforchung* **1998**, 52, 311.
- [123] I. A. Weinstock, R. H. Attala, C. Hill, WO-A-9526438, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 124, 59630].
- [124] a) D. V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Pulp Pap. Sci.* **1998**, 24, 133; b) D. V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, *Holzforchung* **1997**, 51, 338.
- [125] A. Gaspar, D. V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, *Appl. Catal.* **2003**, 239, 157.