

Goldkatalyse für eine nachhaltige Chemie

Tamao Ishida und Masatake Haruta*

Stichwörter:

Gold · Nachhaltige Chemie · Oxidationen · Polymere ·

Trägerkatalysatoren

Die Entwicklung nachhaltiger Prozesse ist ein wichtiges Thema im 21. Jahrhundert,^[1] da die Erderwärmung permanent fortzuschreiten scheint, während der Verbrauch fossiler Brennstoffe durch das schnelle Wirtschaftswachstum Asiens ansteigt. Seit der ersten Ölkrise im Jahr 1973 wurden von Seiten der Industrie enorme Anstrengungen unternommen, um Energie und Ressourcen einzusparen. Die größte Einsparung erzielte die chemische Industrie, die 1983 nur noch 50 % der Energie des Jahres 1973 verbrauchte; seit 1984 konnten allerdings keine weiteren Fortschritte erzielt werden. Um diese Stagnation zu überwinden, sind technologische Innovationen unerlässlich. Bei der Herstellung von Feinchemikalien wie Lebensmittelzusatzstoffen, Kosmetika und Tensiden fallen mengenmäßig mehr ungewünschte Koppelprodukte an als Zielprodukte; der E-Faktor – definiert als die Masse der Koppelprodukte, dividiert durch die Masse der Zielprodukte – liegt zwischen 5 und 10. Stöchiometrische Reaktionen sollten daher durch einfache katalytische Reaktionen ersetzt werden, die ein Minimum an Energie erfordern.

Eine Schlüsseltechnologie in dieser Hinsicht ist die Katalyse durch Goldnanopartikel und -cluster.^[2] So demonstrierten Kobayashi und Mitarbeiter vor kurzem das enorme Potenzial von polymergebundenen Goldkatalysatoren für selektive „grüne“ Oxidationen in der Flüssigphase.^[3] An feste Polymere gebundene Goldkatalysatoren sind nicht neu, doch die Herstellungsverfahren sind noch verbessерungsfähig. Die Autoren erzielten durch die Optimierung des Trägermaterials, des Lösungsmittels und der Größe der Goldpartikel höhere katalytische Leistungen mit polymergebundenem Gold als mit Gold auf Metalloxiden.

Früher wurde Gold als chemisch inert angesehen, doch sehr kleine Goldpartikel mit Durchmessern unter 10 nm, die auf Metalloxiden verteilt sind, erwiesen sich bei vielen Re-

aktionen als hoch aktive Katalysatoren, beispielsweise für die Oxidation von CO und die Epoxidierung von Propen in der Gasphase.^[4]

Dank der wegweisenden Arbeiten von Prati, Rossi et al.^[5] richtete sich zudem in den vergangenen zehn Jahren die Aufmerksamkeit auf die Aktivität von Goldkatalysatoren in flüssiger Phase. Ein ideales „grünes“ Verfahren wird bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur sowie in wässrigem Medium oder ohne Solvenszugabe ausgeführt, und es setzt Luft als Oxidationsmittel oder molekularen Wasserstoff als Reduktionsmittel ein. An Aktivkohle oder Metalloxide gebundene Goldnanopartikel erwiesen sich bei einigen Reaktionen in flüssiger Phase als aktiv: beispielsweise bei der selektiven Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren mit molekularem Sauerstoff in wässriger Lösung oder der selektiven Reduktion von Nitroarenen zu Aminoarenen mit Wasserstoff.^[15] In den meisten Fällen waren die Goldkatalysatoren hoch aktiv und bei tiefen Temperaturen deutlich selektiver und stabiler als Palladium- oder Platinkatalysatoren.

Ein lebhaftes Forschungsgebiet ist die selektive Oxidation von leicht erhältlicher Glucose in die wertvolle Gluconsäure an Gold auf Aktivkohle oder Metalloxiden.^[6] Goldkatalysatoren mit Aktivkohle oder Al_2O_3 als Trägermaterial sind unter milden Bedingungen äußerst wirksam (z.B. mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel bei Atmosphärendruck und 303–333 K). Gold auf Aktivkohle erreichte hohe Umsatzfrequenzen (TOF) von 12500 bis 25000 h^{-1} , und die Selektivitäten für Gluconsäure stiegen – abhängig von der Art der Aktivkohle – auf 92 bis 99 %.^[6b]

Wie Corma und Mitarbeiter kürzlich berichteten, ergeben 2–5 nm große Goldnanopartikel auf nanokristallinem CeO_2 (ca. 5 nm) einen hoch aktiven und selektiven wiederverwendbaren Katalysator für die Oxidation von Alkoholen durch molekularen Sauerstoff bei Atmosphärendruck ohne Zusatz eines Solvens oder einer Base.^[7] Der TOF-Wert für die Oxidation von 1-Phenylethanol (12480 h^{-1}) übertraf denjenigen von Palladiumnanopartikeln auf Hydroxyapatit (9800 h^{-1}), den Kaneda und Mitarbeiter beschrieben hatten.^[8]

Außerdem war Au/CeO_2 viel selektiver bei der Oxidation von Allylalkoholen zu ungesättigten Ketonen. So liefert die Oxidation von 1-Octen-3-ol in Gegenwart von Au/CeO_2 1-Octen-3-on als Hauptprodukt mit einer Selektivität von 93 %, während Pd/CeO_2 eine Selektivität von nur 58 % aufweist, da eine Isomerisierung und Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung begünstigt wird und gesättigte Ke-

[*] Dr. T. Ishida, Prof. Dr. M. Haruta
Department of Applied Chemistry
Graduate School of Urban Environmental Sciences
Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-osawa, Hachioji
Tokyo 192-0397 (Japan)
Fax: (+81) 42-677-2851
E-Mail: haruta-masatake@center.tmu.ac.jp
und
Japan Science Technology Agency (JST), CREST
4-1-8 Hon-chou, Kawaguchi
Saitama, 332-0012 (Japan)

tone als Nebenprodukte liefert.^[7b] Ferner beschleunigen Gold auf Aktivkohle und Au/Al₂O₃ bevorzugt die Oxidation der Hydroxygruppe von 2-Aminopropanol zu 2-Aminopropanösäure und vermeiden die Oxidation der Aminogruppe.^[9] Dieses Ergebnis lässt eine gute Selektivität bezüglich funktioneller Gruppen bei aeroben Oxidationen in flüssiger Phase erkennen.

Bei der Entwicklung von Flüssigphasenreaktionen verschob sich das Interesse von Aktivkohle und Metalloxiden zu organischen Polymeren als Trägermaterialien. Verschiedene Polymere können als feste Träger für Goldnanopartikel dienen oder diese stabilisieren. Tsukuda und Mitarbeiter^[10] stellten kleine Goldcluster mit 1.3 nm Durchmesser her, die durch Poly(*N*-vinylpyrrolidon) stabilisiert sind (Au:PVP; Abbildung 1 a) und die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Phenylboronsäuren sowie die Oxidation von

Benzylalkohol mit molekularem Sauerstoff zu Benzaldehyd als Hauptprodukt und Benzoësäure als Nebenprodukt in Wasser bei 303 K katalysieren. Die Autoren untersuchten ferner den Einfluss der Partikelgröße auf die katalytische Aktivität von Au:PVP: So wächst der TOF-Wert zunächst allmählich mit abnehmendem Durchmesser der Goldnanopartikel (von 6 auf 3 nm) und steigt dann unter 3 nm Durchmesser drastisch an. Für industrielle Anwendungen wäre ein heterogenes Katalysatorsystem hinsichtlich der Wiederverwendbarkeit aber vorteilhaft.

Der erste polymergebundene Goldkatalysator stammt von Shi, Deng et al.,^[11] die ein Kationenaustauscherharz nach Vorbehandlung mit NaOH als polymeren Träger einsetzten. Das Harz wurde mit HAuCl₄ imprägniert und nachfolgend bei 333 K oder bei Raumtemperatur getrocknet, sodass an das Harz gebundene Goldnanopartikel entstanden (Abbildung 1 d). Da die Abscheidung der Goldnanopartikel ohne Kalzinieren an der Luft bei höheren Temperaturen erfolgte, könnte die Umwandlung der Au³⁺-Spezies in metallische Goldpartikel unvollständig sein. Der so erhaltene gebundene Goldkatalysator wurde zur Bildung von Harnstoff oder Carbamaten (in Gegenwart von Methanol) aus Aminen, Kohlenstoffmonoxid und molekularem Sauerstoff eingesetzt (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Die katalytische Aktivität wurde stark von der Vorbehandlung des Ionenaustauscherharzes beeinflusst. Entsprechende Goldnanopartikel (< 10 nm), die an ein Anionenaustauscherharz gebunden waren, katalysierten die Insertion von CO₂ in Epoxide zu cyclischen Carbonaten (Tabelle 1, Nr. 3) sowie die Bildung von Harnstoffen aus Aminen mit CO₂ (Tabelle 1, Nr. 4).

Corain, Prati und Mitarbeiter beschrieben definierte Goldnanopartikel, die an das gelartige Polyacrylharz Poly-2-(methylthio)ethylmethacrylat-*N,N*-dimethylacrylamid-*N,N*-methylenebisacrylamid gebunden waren (MTEMA-DMAA-4–8; Abbildung 1 b).^[12] Die Thioethergruppe (R-S-R) koordinierte dabei eine Goldvorstufe vor deren Reduktion zu Au⁰ mit NaBH₄. Das Harz hatte kleine Poren mit einem mittleren

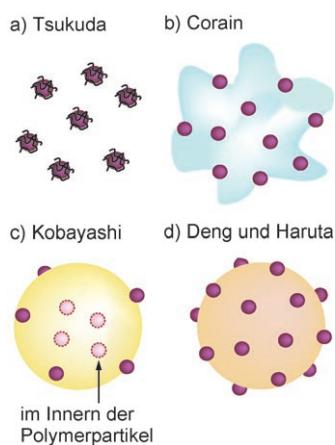


Abbildung 1. Beispiele für polymerstabilisierte Goldnanopartikel und -cluster: a) durch wasserlösliche Polymere stabilisierte Goldcluster, b) in den Poren eines funktionalisierten Harzes immobilisierte Goldnanopartikel, c) in ein Polymerpartikel eingelagerte Goldcluster und d) auf Polymeroberflächen abgeschiedene Goldnanopartikel.

Tabelle 1: Reaktionen mit polymergebundenen Goldnanopartikeln als Katalysatoren.

Nr.	Trägermaterial	Partikelgröße [nm] ^[a]	Substrat	Produkt	Substrat/Gold	Ausb. [%] ^[b]	Selektivität [%]	TOF [h^{-1}]	Lit.
1 ^[c]	Kationenaustauscherharz	<10	Anilin		540	95	>99	530	[11a]
2 ^[c]			Anilin		6370	70	99	1475	[11a]
3 ^[d]	Anionenaustauscherharz	3–9			563 000	53	n.d. ^[e]	57 900	[11b]
4 ^[f]			Benzylamin		72 900	83 ^[g]	n.d. ^[e]	3000 ^[h]	[11b]
5 ^[i]	MTEMA-DMAA-4–8	2.2	1-Pentanol	1-Pentanal	1000	25	66	n.d. ^[e]	[12]
6 ^[i]			1-Pentanol	1-Pentansäure	1000	95	n.d. ^[e]	n.d. ^[e]	[12]
7 ^[i]	Polystyrol-Copolymer	>1	1-Phenylethanol	Acetophenon	1640	6	n.d. ^[e]	20 000	[3]
8 ^[k]	Anionenaustauscherharz	2.6	Glucose	Gluconsäure	32 000	98 ^[l]	n.d. ^[e]	33 300	[14]

[a] Beobachtet durch Transmissionselektronenmikroskopie. [b] Durch GC bestimmte Ausbeute. [c] MeOH (zur Carbamat-Synthese), $p(\text{CO}) = 4 \text{ MPa}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ MPa}$, 175 °C, 1 h. [d] $p(\text{CO}_2) = 3 \text{ MPa}$, 150 °C, 5 h. [e] n.d.: keine Daten angegeben. [f] $p(\text{CO}_2) = 5 \text{ MPa}$, 180 °C, 20 h. [g] Ausbeute an isoliertem Produkt. [h] Umsatzfrequenzen bezüglich der Produkte (mol Produkt pro mol Au pro Stunde). [i] $p(\text{O}_2) = 0.3 \text{ MPa}$, 70 °C, 2 h. [j] $p(\text{O}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, 160 °C, 0.5 h. [k] $p(\text{O}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, 60 °C, 2 h. [l] Bestimmt durch Titration mit wässriger NaOH-Lösung.

Durchmesser von 2.5 nm, und die erhaltenen Goldnanopartikel waren mit 2.2 nm etwas kleiner, sodass die Hohlräume im polymeren Gel vermutlich eine Aggregation der Goldnanopartikel verhindern. Die auf dem gelartigen Polymer gebundenen Goldnanopartikel katalysierten die Oxidation von Pentanol zu Pentanal (25 % Umsatz; Tabelle 1, Nr. 5) und von Pentanal zu Pentansäure (95 % Umsatz; Tabelle 1, Nr. 6), waren in dieser Hinsicht allerdings Au/CeO₂ noch unterlegen.

Ein neues Beispiel für polymergebundene Goldkatalysatoren stammt von Kobayashi und Mitarbeitern: Sie verkapselten Goldnanopartikel in einem Polystyrol-Copolymer (PI-Au) und gelangten so zu wiederverwendbaren Katalysatoren, in denen die Goldnanopartikel durch die Benzolringe des Polymers stabilisiert sind (Abbildung 1c).^[3] Diese PI-Au-Katalysatoren waren bei Raumtemperatur aktiv, wenn eine geeignete Kombination von Wasser, organischem Lösungsmittel und Base gewählt wurde. Zuvor hatten Hutchings und Mitarbeiter die Solvenseffekte bei der selektiven Oxidation von Cyclohexen an Gold auf Aktivkohle untersucht.^[13] Die höchste Selektivität für Cyclohexenoxid (50 %) wurde in 1,2,3,5-Tetramethylbenzol erzielt, während in 1,3,5-Trimethylbenzol bei 353 K 2-Cyclohexen-1-on als Hauptprodukt erhalten wurde (78 % Selektivität). Die Ergebnisse von Kobayashi und Mitarbeitern zeigen, dass die Reaktion nach einer Optimierung des Mediums auch unter milder Bedingungen, etwa bei Raumtemperatur, ablaufen könnte. Ebenso überprüften sie die solvensfreie Oxidation von 1-Phenylethanol bei 433 K und Atmosphärendruck, unter nahezu den gleichen Reaktionsbedingungen wie Corma und Mitarbeiter.^[7] Der TOF-Wert für PI-Au übertraf mit 20000 h⁻¹ denjenigen für Au/CeO₂ (12480 h⁻¹).^[7b]

Kürzlich entwickelten wir eine einfache Herstellungs methode für polymere Katalysatoren, bei der wir funktionelle Gruppen an der Oberfläche eines Anionenaustauscherharzes als Reduktionsmittel nutzten.^[14] Die polymergebundenen Goldkatalysatoren weisen eine höhere TOF (33000 h⁻¹) bei der Oxidation von Glucose zu Gluconsäure in Wasser auf als Gold auf Aktivkohle, das Rossi und Mitarbeiter als Katalysator einsetzten.^[6b]

Die vier Beispiele für Gold-Polymer-Katalysatoren in Abbildung 1 belegen, dass funktionalisierte organische Polymere nicht nur als Trägermaterialien zur Stabilisierung kleiner Goldnanopartikel dienen, sondern auch die katalytische Aktivität gegenüber herkömmlichen Goldkatalysatoren auf Metalloxid- oder Aktivkohleträgern verbessern.

Trotz aller Fortschritte bleiben die Einflüsse der funktionalen Gruppen im Polymergerüst und der Größe der Goldnanopartikel auf den Reaktionsmechanismus unklar. Im Fall von Au/CeO₂ geht man von einer kationischen Goldspezies und Ce³⁺ aus; angenommen wird zudem, dass den Sauerstofffehlstellen im CeO₂ eine wichtige Funktion bei der

Physisorption von molekularem Sauerstoff zukommt. Welche Rolle im Reaktionsmechanismus spielt aber das gelartige Polymer, da es nicht über Sauerstofffehlstellen verfügt? Ein spannendes Forschungsgebiet ist auch die Synthese von Goldclustern mit Durchmessern unter 2 nm, denn bei diesem Grenzwert ändert sich die elektronische Struktur drastisch. Das Verhalten dieser kleinen Cluster aus weniger als 300 Atomen kann nun genauer abgestimmt werden, da zusätzlich zu Metalloxiden und Aktivkohle auch Polymere als Trägermaterialien verfügbar sind. Der Erfolg der Gruppe von Kobayashi, die Größe der Goldpartikel durch Polymereinschluss bis hinunter zu 1 nm zu steuern, ist sicherlich ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einer nachhaltigen Chemie.

Online veröffentlicht am 14. August 2007

- [1] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636; b) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52.
- [2] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
- [3] H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4151.
- [4] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75.
- [5] a) L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552; b) S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, *206*, 242.
- [6] a) N. Thielecke, M. Aytemir, U. Prütse, *Catal. Today* **2007**, *121*, 115; b) M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, A. Siani, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 204.
- [7] a) A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066; b) A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. García, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6666; c) A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. García, *Chem. Commun.* **2006**, 3178.
- [8] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657.
- [9] S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* **2002**, *72*, 43.
- [10] a) H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Langmuir* **2004**, *20*, 11293; b) H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374; c) H. Tsunoyama, H. Sakurai, T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 528.
- [11] a) F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, *211*, 518; b) F. Shi, Q. Zhang, Y. Ma, Y. He, Y. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4182.
- [12] C. Burato, P. Centomo, G. Pace, M. Favaro, L. Prati, B. Corain, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 26.
- [13] M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature* **2005**, *437*, 1132.
- [14] T. Ishida, M. Haruta, R. Makiyama, Patent JP 2007-082287, **2007**.
- [15] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332.