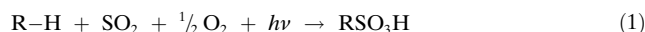


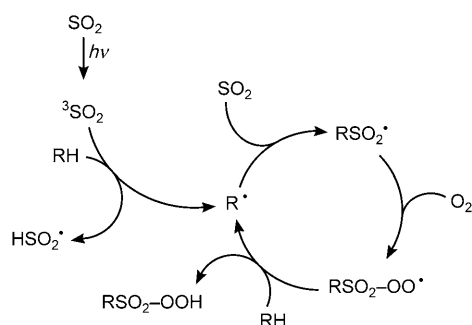
## Sulfoxidation von Alkanen durch Halbleiterphotokatalyse\*\*

Francesco Parrino, Ayyappan Ramakrishnan und Horst Kisch\*

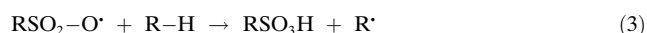
Die Aktivierung und Funktionalisierung von C-H-Bindungen gehört zu den großen Herausforderungen in der Chemie.<sup>[1]</sup> Einer von wenigen bereits industriell angewendeten Prozessen ist die Sulfoxidation flüssiger Alkane durch Schwefeldioxid und molekularen Sauerstoff unter Bestrahlung mit UV-Licht [Gl. (1)].<sup>[2]</sup>



Im Fall von  $\text{C}_{16-20}$ -Alkanen finden die daraus resultierenden Alkansulfonsäuren als biologisch abbaubare Waschmittel Verwendung. Die primären Reaktionsschritte dieser Alkanfunktionalisierung bestehen aus der UV-Anregung von  $\text{SO}_2$ ,<sup>[3]</sup> dessen Tripletzustand mit dem Alkan unter H-Abstraktion ein Alkylradikal erzeugt. Anschließend Additionsreaktionen mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  führen zu einem Alkylpersulfonylradikal, das über eine H-Abstraktion ein Alkylradikal und die Alkansulfonsäure bildet (Schema 1). Nachfolgende Fragmentierung und Wasserstoffabstraktion ergeben schließlich die Alkansulfonsäure und weitere Starterradikale [Gl. (2) und (3)].<sup>[4-6]</sup>



**Schema 1.** Elementare Reaktionsschritte der Sulfoxidation von Alkanen mit UV-Licht.



Gemäß diesem Reaktionsschema ist die Photosulfoxidation eine photoinduzierte Radikalkettenreaktion. Infolge-

dessen läuft sie nach Abschalten der Belichtung im Dunkeln weiter, wenn hochreine Alkane kurzer Kettenlänge ( $< \text{C}_{10}$ ) eingesetzt werden. Im Fall linearer höherer Alkane von ungenügender Reinheit ist dagegen eine kontinuierliche Belichtung nötig, da jetzt radikalische Terminierungsschritte wie Dimerisierung und Rekombination vorherrschen. Werden allerdings Radikalstarter oder Promotoren wie Acetanhydrid zugesetzt, läuft die Reaktion ebenfalls im Dunkeln weiter.<sup>[4,5]</sup> Im Allgemeinen entstehen im ersten H-Abstraktionsschritt regioisomere Alkylradikale. Eine Ausnahme bildet die Photosulfoxidation von Adamantan in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, die regioselektiv zu 1-Adamantansulfonsäure führt.<sup>[7]</sup> Varianten mit Photosensibilisatoren sind seltener: Ein Beispiel hierfür ist die quecksilbersensibilisierte Sulfonierung von Alkanen mit  $\text{SO}_2$  zu Sulfinsäuren ( $\text{RS(O)OH}$ ) und Sulfinsäureestern. Die nachfolgende Oxidation mit Wasserstoffperoxid ergibt ebenfalls Alkansulfonsäuren.<sup>[8]</sup>

Alle oben erwähnten Reaktionen erfordern die UV-Anregung von Schwefeldioxid oder Quecksilber. Im Folgenden berichten wir dagegen über die erste katalytische Photosulfoxidation von Alkanen, die mit sichtbarem Licht abläuft. Sie benötigt weder eine UV-Lampe noch einen toxischen Photosensibilisator, sondern lediglich ein nichttoxisches Halbleiterpulver als Photokatalysator.

Wurde eine Suspension von Titandioxid in *n*-Heptan in einer  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre (1:1, v/v) mit sichtbarem Licht ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) bestrahlt, ließ sich die Bildung von *n*-Heptansulfonsäure nachweisen (Tabelle 1, Abbildung S1, S2); ohne Titandioxid entstanden nur Spuren dieses Produkts. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Produktbildung betrugen für die Anatas-Modifikationen Titanhydrat und Hombikat 3.5 bzw.  $5.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , während Werte von 6.0 und  $7.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  für Rutil bzw. das gemischtphasige P25 (75 % Anatas/25 % Rutil) erhalten wurden. Von den modifizierten Titandioxiden (Tabelle 1, Zeilen 5–7), die alle gute Photokatalysatoren für die vollständige Oxidation von 4-Chlorphenol mit sichtbarem Licht sind,<sup>[9-12]</sup> ergaben lediglich der Titandioxid-Chlororhodat-Komplex sowie kohlenstoff-

**Tabelle 1:** Anfangsgeschwindigkeit  $r_i$  der Bildung von *n*-Heptansulfonsäure (1) in Gegenwart verschiedener Titandioxidphotokatalysatoren (siehe Experimentelles).

Nr.	Photokatalysator <sup>[a]</sup>	$r_i$ [ $\text{mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]
1	Titanhydrat(A)	3.5
2	$\text{TiO}_2$ (Hombikat, A)	5.0
3	$\text{TiO}_2$ (B)	6.0
4	$\text{TiO}_2$ (P25, A + B)	7.5
5	$[\text{TiO}_2]\text{OPtCl}_4$ (A)	0.0
6	$[\text{TiO}_2]\text{ORhCl}_3$ (A)	3.5
7	$\text{TiO}_2\text{-C}$ , $\text{TiO}_2\text{-N}$ (A)	3.5

[a] A und B bezeichnen Anatas- und Rutil-Modifikationen.

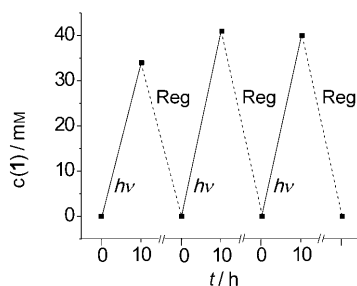
[\*] F. Parrino, A. Ramakrishnan, Prof. Dr. H. Kisch  
Department Chemie und Pharmazie &  
Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM)  
Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7363  
E-Mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (SFB 583).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800326> zu finden.

und stickstoffmodifiziertes Titandioxid moderate Reaktionsgeschwindigkeiten von  $3.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen kam die Reaktion nach 6 h Belichtungszeit zum Erliegen (Abbildung S3). Wurde allerdings anschließend das Katalysatorpulver abgetrennt und mit Methanol gewaschen, konnte seine ursprüngliche Aktivität wieder hergestellt werden. Auch nach dreimaliger Wiederholung dieser Prozedur änderte sich die Anfangsgeschwindigkeit kaum (Abbildung 1).



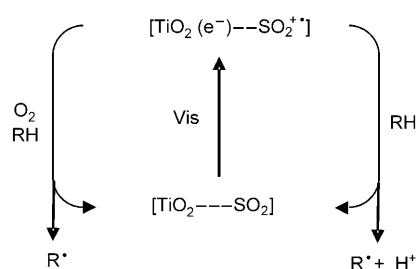
**Abbildung 1.** Sequenzielle Photosulfoxidation von *n*-Heptan.  $\lambda_{\text{irr}} \geq 400 \text{ nm}$ . Reg = Katalysatorregenerierung.

Diese Befunde deuteten auf eine Inhibierung durch Produktadsorption hin, die durch Waschen mit Methanol aufgehoben werden kann. Entsprechend entstand keine weitere Sulfonsäure, wenn diese vor Belichtungsbeginn zur Suspension zugesetzt wurde. Eine ähnliche Desaktivierung und Aktivierung wurde bei der Titandioxid-katalysierten UV-Photooxidation von Schwefeldioxid in Gegenwart von gasförmigem *n*-Heptan beobachtet.<sup>[13]</sup>

Die Bildung von *n*-Heptansulfonsäure wurde auch inhibiert, wenn die Suspension geringe Mengen an Wasser (0,3 Vol.-%) enthält. Dies könnte auf Blockierung der *n*-Heptan-Adsorptionszentren durch die bevorzugte Adsorption von Wasser zurückzuführen sein.

Wurde die Reaktion nach 2 h Belichtungszeit gestoppt, entsprechend der Bildung einer 15 mm Lösung von **1**, und die Suspension anschließend drei Tage im Dunkeln aufbewahrt, stieg die Konzentration an **1** auf 50 mm. War dagegen während dieser Dunkelphase der Radikalfänger Hydrochinon<sup>[14]</sup> anwesend, konnte keine weitere Sulfonsäurebildung beobachtet werden.

Obige Ergebnisse deuten darauf hin, dass auch diese neuartige Photosulfoxidation eine Radikalkettenreaktion ist. Jedoch entsteht das Alkylstarterradikal nicht durch UV-Anregung von Schwefeldioxid, sondern durch Vis-Anregung des  $\text{TiO}_2/n\text{-Heptan}/\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Systems. Da aber nur die modifizierten Titandioxide (Tabelle 1, Zeilen 5–7) sichtbares Licht absorbieren können, erschien es möglich, dass die nichtmodifizierten Titandioxide (Tabelle 1, Zeilen 1–4) mit Schwefeldioxid einen im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Charge-Transfer(CT)-Komplex bilden. In der Tat tritt eine schwache Gelbfärbung auf, wenn P25 mit Schwefeldioxid in Kontakt gebracht wird. Eine entsprechende CT-Bande taucht im Spektrum bei 410–420 nm auf (Messung der diffusen Reflexion, Abbildung S4). Aufgrund dieser Beobachtungen wird der in Schema 2 skizzierte Mechanismus vorgeschlagen.

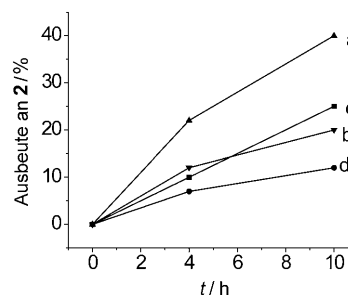


**Schema 2.** Ein möglicher Mechanismus der Vis-induzierten Bildung von Alkylradikalen.

Die Vis-Anregung des CT-Komplexes ergibt ein Elektron im Leitungsband  $[\text{TiO}_2(e^-)]$  und ein adsorbiertes Schwefeldioxid-Radikalkation. Das erstere reduziert Sauerstoff zu Superoxid, das zweite kann das Alkan zu einem Alkylradikal und einem Proton oxidieren.<sup>[15]</sup> Nach Protonierung von  $\text{O}_2^-$  durch Hydroxygruppen an der Oberfläche entsteht das Hydroperoxylradikal,<sup>[18]</sup> das durch eine H-Abstraktion ebenfalls das Alkylradikal erzeugen kann. Die auf beiden Wegen erhaltenen Alkylstarterradikale gehen dann die in Schema 1 und den Gleichungen (2) und (3) zusammengefasste Radikalkettenreaktion ein.

Im Einklang mit diesem vorgeschlagenen Mechanismus ist die vollständige Inhibierung durch 10 Vol.-% 2-Propanol, das viel schneller als das Alkan oxidiert werden sollte und außerdem noch ein effizienter OH-Radikalfänger ist.<sup>[19]</sup>

Die allgemeine Anwendbarkeit der hier beschriebenen C-H-Aktivierung wurde durch die erfolgreiche Photosulfoxidation von Cyclohexan und Adamantan bestätigt. Da Adamantan eine Festsubstanz ist, wurde die Reaktion in Eisessig ausgeführt (Abbildung S5,S6); von verschiedenen Anataspriparaten induzierte Titanhydrat die höchsten Ausbeuten an 1-Adamantansulfonsäure (**2**; Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Ausbeute an 1-Adamantansulfonsäure (**2**) in Gegenwart der Photokatalysatoren Titanhydrat (a), P25 (b),  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (c) und  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (d).

Zusammenfassend lässt sich diese durch sichtbares Licht induzierte C-H-Aktivierung als „Halbleiterphotokatalyse Typ B“ klassifizieren. Sie erweitert den bisher als Zweikomponentenaddition<sup>[20]</sup> definierten Reaktionstyp um eine dritte Komponente.

## Experimentelles

Titanhydrat (Kerr-McGee Pigments,  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), P25 (Degussa,  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Adamantan (Acros) und *n*-Heptan (Fischer) wurden ein-

gesetzt wie bezogen. Wir danken Prof. T. Egerton für die Überlassung der Rutil-Probe ( $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).  $[\text{TiO}_2]\text{OPtCl}_4$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{TiO}_2\text{-N}$ ,<sup>[11]</sup>  $[\text{TiO}_2]\text{ORhCl}_3$ <sup>[12]</sup> mit spezifischen Oberflächen von 260, 160, 170 bzw.  $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Das Titandioxidpulver (30 mg) wurde in 15 mL *n*-Heptan oder Cyclohexan in einer Solidex-Glasküvette suspendiert und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 60 mL einer  $\text{O}_2/\text{SO}_2$ -Mischung (1:1, v/v) eingespritzt. Unter magnetischem Rühren erfolgte die Belichtung mit der Xenon-Kurzbogenlampe Osram XBO, 150 W ( $I_0$  (400–520 nm) =  $2 \times 10^{-6} \text{ Einsteins}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) auf einer optischen Bank mit zwischengeschaltetem Kantfilter ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ). Nach 5 h Belichtungszeit wurde der Photokatalysator mithilfe eines Mikroporfilters (Whatman 0.45  $\mu\text{m}$ ) abgetrennt. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum wurde der ölige, leicht gelbe Rückstand in 3 mL Methanol gelöst und mit HPLC analysiert<sup>[21,22]</sup> (siehe die Hintergrundinformationen). Adamantan (136.2 mg, 1 mmol) wurde in Eisessig (15 mL) gelöst und analog photosulfoxidiert (siehe die Hintergrundinformationen). Die hohe Katalysatorkonzentration von  $2 \text{ g L}^{-1}$  sicherte in jedem Experiment eine vollständige Lichtabsorption, wodurch die Anfangsgeschwindigkeiten (berechnet aus der Produktkonzentration nach 5 h Belichtungszeit) vergleichbar werden.

Eingegangen am 22. Januar 2008,

veränderte Fassung am 14. März 2008

Online veröffentlicht am 5. August 2008

**Stichwörter:** Alkane · C-H-Aktivierung · Photokatalyse · Schwefeldioxid · Sulfoxidierungen

- [1] a) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391; b) T. Graening, *Nachr. Chem.* **2007**, 836.  
[2] In industriellen Verfahren werden Quecksilber-Hochdrucklampen (10–40 kW) als UV-Quelle eingesetzt; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5E, Bd. A25, Wiley-VCH, Weinheim, S. 772–775.

- [3] In *n*-Hexan oder Isooctan liegt das Absorptionsmaximum von  $\text{SO}_2$  bei 290 nm ( $\epsilon = 250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); Y. Ogata, Y. Izawa, T. Tsuda, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 1349.  
[4] H. Ramloch, G. Täuber, *Chem. Unserer Zeit* **1979**, *13*, 157.  
[5] M. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, New York, **1991**, S. 354–396.  
[6] R. Graf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 578, 50.  
[7] G. W. Smith, H. D. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2207.  
[8] R. R. Ferguson, R. H. Crabtree, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5503.  
[9] W. Macyk, G. Burgeth, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 322.  
[10] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4908.  
[11] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19384.  
[12] Z. Dai, G. Burgeth, H. Kisch, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[13] J. Shang, Y. Zhu, Y. Du, Z. Xu, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 395.  
[14] Y. Ishii, K. Matsunaka, S. Sakaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7390.  
[15] Mit einer Bindungsdissoziationsenergie von 4.2 eV<sup>[16]</sup> für Adamantan und  $E^0(\text{H}^+/\text{H}) = -2.4 \text{ V}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[17]</sup> ergibt sich für die Oxidation gemäß  $\text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^+$  ein Potential von 1.8 V.  
[16] F. Recupero, A. Bravo, H. Bjorsvik, F. Fontana, F. Minisci, M. Piredda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, *11*, 2399.  
[17] V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7458.  
[18] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33.  
[19] K. S. Docherty, P. J. Ziemann, *Aerosol Sci. Technol.* **2003**, *37*, 877.  
[20] W. Schindler, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *103*, 257.  
[21] J. R. Larson, *J. Chromatogr.* **1986**, *356*, 379.  
[22] H. Small, T. E. Miller, Jr., *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 462.