

Brückenschlag in der Katalyse: Immobilisierung von molekularen Katalysatoren in funktionellen Materialien**

Arne Thomas* und Matthias Driess*

Heterogene Katalyse · Koordinationschemie ·
Poröse Materialien · Single-Site-Katalysatoren ·
Trägerkatalysatoren

Professor Gerhard Ertl gewidmet

Die Spatzen pfeifen es längst von den Dächern: Durch den vorhersehbaren Engpass an natürlichen Ressourcen steigt der Bedarf an effizienteren chemischen Prozessen zur Umwandlung von Materie und Energie, besonders hinsichtlich des Kohlenstoff-Managements.^[1] Dies ist einer der Gründe, warum katalytischen Prozessen eine so herausragende Bedeutung zukommt und die Katalyse als Schlüsseltechnologie gilt. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass über 80 % der heutigen technischen Prozesse in der chemischen Industrie katalytisch durchgeführt werden. Die Notwendigkeit, natürliche Ressourcen effizienter zu nutzen, erhöht die Nachfrage nach neuen, effizienteren Katalysatoren enorm.

Die Vielfalt an Katalysatoren ist außerordentlich hoch und reicht von einem einzelnen Atom in einem Trägermaterial (Single-Site-Katalysator) über molekulare Verbindungen oder Atome eines Clusters auf einer Oberfläche bis hin zu den komplexen aktiven Zentren in Proteinhüllen von Enzymen. Bei den Katalysatortypen unterscheidet man allgemein zwischen Homogen-, Heterogen- und biologischen Katalysatoren. Von einer Zusammenführung dieser klassischen Felder der Katalyseforschung erhofft man sich ein besseres Verständnis von katalytischen Prozessen auf verschiedensten Längenskalen. Dabei sollte eine möglichst hohe Synergie erzielt werden, um so die Entwicklung neuer Katalysatoren zu beschleunigen. Dies ist der Grund, der weltweit zur Bündelung von interdisziplinärem Fachwissen und zur Gründung von Katalysezentren geführt hat, einschließlich des erst

kürzlich gegründeten Exzellenzzentrums UniCat („Unifying Concepts in Catalysis“) in der Region Berlin/Brandenburg.^[2] All diese Zentren haben das Ziel, die immer noch bestehende Kluft zwischen homogener und heterogener Katalyse zu schließen.

Der größte Vorteil von Homogenkatalysatoren liegt sicherlich in ihrer hohen Wirkspesifität, Aktivität und Selektivität. Diese Eigenschaften werden von der molekularen Struktur des Katalysators bestimmt, wodurch es in vielen Fällen möglich ist, den Mechanismus des jeweiligen katalytischen Prozesses zuverlässig zu ermitteln. Dies lässt den Umkehrschluss zu, dass durch gezielte Modifizierung des Katalysators Reaktionswege in kontrollierter und vorhersehbarer Weise beeinflusst werden können. Auf der anderen Seite erfordert der Einsatz eines metallorganischen Katalysators im technischen Maßstab dessen einfache Wiedergewinnung und -einsetzbarkeit. Dies wird z. B. durch die Immobilisierung eines Homogenkatalysators auf einem festen Träger ermöglicht, d. h. durch seine Überführung vom Homogen- zum Heterogenkatalysator. Dieser Ansatz, der als „Oberflächen-Organometallchemie“ bezeichnet wird, reicht von der Einbettung (Fixierung) einzelner Ionen oder Atome bis hin zur Einbettung molekularer Komplexe und Cluster auf der Oberfläche eines inerten Trägermaterials.^[3] Auch wurde häufig versucht, metallorganische Komplexe durch flexible organische Brücken an die Oberfläche von Trägermaterialien zu heften.^[4]

Für diese Ansätze wird in den meisten Fällen ein inertes Trägermaterial verwendet, häufig amorphe Silicate, die ausschließlich eine Struktur gebende (topologische) Funktion im Heterogenkatalysator erfüllen. Dies wirft die Frage auf, warum mehr als 90 % der Masse des Katalysators (vom Volumenanteil ganz abgesehen) lediglich dazu dienen sollen, eine mehr oder weniger große Oberfläche zu erzeugen? Die Frage anders herum gestellt: Könnte man nicht einen Heterogenkatalysator synthetisieren, der zwar auf einem metallorganischen Komplex mit seinem aktiven Zentrum beruht, in dem aber auch alle andere Komponenten eine ausgewählte Funktion erfüllen, die über eine topologische hinausgeht?

Ein solches katalytisches System könnte z. B. erhalten werden, wenn das Silicat durch ein anderes, funktionelles Material ersetzt würde. Dass dies tatsächlich möglich ist, be-

[*] Dr. A. Thomas

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg 1, 14476 Golm/Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-Mail: arne.thomas@mpikg.mpg.de
Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Metallorganik
und Anorganische Materialien, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

[**] Wir danken dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und verwaltet von der TU Berlin) für die finanzielle Unterstützung.

zeugen beträchtliche Fortschritte bei der (Nano-)Strukturierung verschiedenster Materialien, z.B. bei Metallociden,^[5] Metallen,^[6] Kohlenstoff^[7] und Polymeren.^[8] Eine Kombination von metallorganischen Komplexen mit solchen Materialien wurde bislang allerdings eher selten beschrieben, sieht man von der Immobilisierung von Metallkomplexen auf Titanoxid oder transparenten, leitfähigen Oxiden ab, die z.B. Anwendungen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen gefunden haben.^[9] Auf Metallociden oder Kohlenstoff immobilisierte Metallpartikel oder -cluster werden hingegen sehr häufig als Katalysatoren verwendet.^[10] Bei diesen Systemen tritt allerdings das Problem auf, dass ein aktives Zentrum (wenn überhaupt vorhanden) nur schwer charakterisiert werden kann, obwohl inzwischen selbst der Charakter der Metall-Träger-Wechselwirkung, das Vorhandensein von koordinativ ungesättigten Zentren und das Auftreten von Defekten detailliert analysiert oder eingestellt werden können.^[11,12]

Der Einsatz metallorganischer Komplexe und der von Metallen entspricht zwei Konzepten, die man als Single-Site- bzw. Multi-Site-Katalyse beschreiben kann, wobei der zweite Terminus impliziert, dass kein aktives, isoliertes Zentrum identifizierbar ist, da z.B. Komponenten auf der Oberfläche eine beachtliche Mobilität aufweisen können.^[13] Es ist daher besonders interessant, dass es Yosef et al. kürzlich gelungen ist, diese beiden „gegensätzlichen“ Konzepte in einem einzigen Katalysator zu vereinen, indem Sie einen metallorganischen Komplex in einem Metall als Matrix immobilisierten.^[14] Bemerkenswert ist außerdem, dass der eingesetzte Rhodiumkomplex auch nach seinem Einschluss in Silber intakt und zugänglich bleibt und dass der so hergestellte [Metallkomplex]@Metall-Katalysator aktiv bei katalytischen Hydrierungen ist. Dieselbe Arbeitsgruppe hatte schon vorher zeigen können, dass die Einbettung von organischen Molekülen und Polymeren in Metallmatrices möglich ist.^[15] Dabei wurde das Metall auf einem Weg hergestellt, der schonend genug ist, um auch ein chirales Molekül intakt einzubetten.^[15c] Des Weiteren wurde gezeigt, dass die eingebetteten organischen Moleküle nicht isoliert vorliegen, sodass sie für weitere Reaktionen zugänglich sind. Durch solche Kompositmaterialien lassen sich Metalle mit typisch organischen Eigenschaften ausstatten – so war es z.B. möglich, saure oder chirale „Metalle“ herzustellen.^[15b,c]

Die Erweiterung dieses Ansatzes um die Immobilisierung eines metallorganischen Komplexes in einem Metall bietet neue Möglichkeiten für die heterogene Katalyse. Die Immobilisierung gelang, indem ein Silbersalz in Wasser mit einem Komplex vermischt wurde, der durch Reaktion eines Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Dimers mit 3-(Diphenylphosphanyl)benzolsulfonsäure hergestellt worden war (Abbildung 1). Der Komplex enthält eine Sulfonatgruppe, die einerseits die Wasserlöslichkeit gewährleistet und andererseits zu einer starken Wechselwirkung mit den Silberionen führt. Tatsächlich gelang durch die Reduktion des Silbersalzes mit elementarem Zink eine Präzipitation des Silbers, wobei der Komplex in das Metall eingeschlossen wurde (Abbildung 2). Wie bei den oben genannten Beispielen ist auch hier der Metallkomplex noch von außen zugänglich, kann aber nicht durch Lösungsmittel, die den Komplex normalerweise

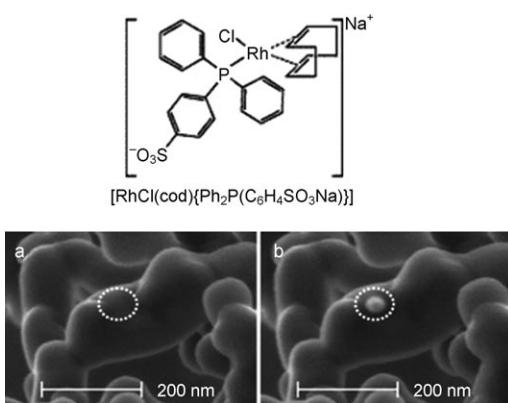


Abbildung 1. Oben: Strukturformel des immobilisierten RhI-Katalysators. Unten: hochauflöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der [Rh]@Ag-Probe, die das Austreten des metallorganischen Komplexes aufgrund der hohen Energie des Elektronenstrahls zeigt (umkreiste Fläche): a) erste Aufnahme, b) Aufnahme nach wenigen Sekunden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [14].

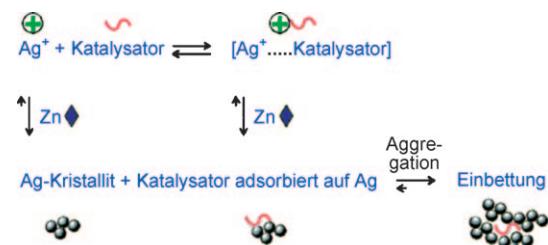


Abbildung 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Heterogenisierung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [14].

gut lösen, aus dem Kompositmaterial herausgewaschen werden. Dies unterscheidet die hier gezeigte Einbettung prinzipiell von einer einfachen Adsorption des Komplexes auf einer Metallocberfläche. Am Erstaunlichsten ist dabei, dass der metallorganische Komplex immer noch eine hohe katalytische Aktivität aufweist, was am Beispiel einer katalytischen Hydrierung von Styrol und Diphenylacetylen nachgewiesen wurde.

Diese neuartige Kompositarchitektur – [Metallkomplex]@Metall – eröffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten: Da das Trägermaterial per se eine hohe Leitfähigkeit aufweist, könnte ein solcher Katalysator sehr einfach in Elektroden eingeführt werden. Die Elektronenwolke des Metalls schützt den Komplex vor Reduktion, was zwar im Fall des Homogenkatalysators zur Inaktivierung führt, nicht aber hier. Auch wäre ein Aufbau denkbar, der als Träger ein anderes Metall (oder eine Legierung) verwendet, das als Katalysator für eine nachfolgende Reaktion wirkt. Mithilfe solcher neuartiger Synergieeffekte könnte es irgendwann gelingen, vereinheitlichte Konzepte für die homogene und die heterogene Katalyse zu entwickeln. Die neuen [Komplex]@Metall-Kompositmaterialien von Yosef et al. sind daher ein bedeutendes Beispiel für den Brückenschlag zwischen homogener und heterogener Katalyse.

Online veröffentlicht am 20. Januar 2009

- [1] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.
- [2] Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“, Berlin, Potsdam, (<http://www.unicat.tu-berlin.de/>).
- [3] a) C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156; b) J. M. Notestein, A. Katz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3954; c) J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456.
- [4] a) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56; b) A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391; c) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [5] a) F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184; b) M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961; c) G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grossi, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 109; d) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.
- [6] Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 664.
- [7] a) A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793; b) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677.
- [8] a) A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738; b) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450; c) Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- [9] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [10] a) M. Bäumer, H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127; b) C. T. Campbell, A. W. Grant, D. E. Starr, S. C. Parker, V. A. Bondzie, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 43; c) M. Kurtz, N. Bauer, C. Buscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 49.
- [11] R. Schlögl, S. B. Abd Hamid, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628.
- [12] a) S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2965; b) V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, M. Driess, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1945.
- [13] a) G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32; b) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 697.
- [14] I. Yosef, R. Abu-Reziq, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11880.
- [15] a) H. Behar-Levy, D. Avnir, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1736; b) H. Behar-Levy, D. Avnir, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1141; c) H. Behar-Levy, O. Neumann, R. Naaman, D. Avnir, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1207; d) H. Behar-Levy, G. E. Shter, G. S. Grader, D. Avnir, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3197; e) G. E. Shter, H. Behar-Levy, V. Gelman, G. S. Grader, D. Avnir, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 913; f) I. Yosef, D. Avnir, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5890.