

Sauerstoffinduzierte Kupplung und Oxidation von Alkoholen über nanoporösem Gold**

Kathryn M. Kosuda, Arne Wittstock,* Cynthia M. Friend und Marcus Bäumer

Die heterogene Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie für die umweltfreundliche und wirtschaftliche Produktion von Grund- und Feinchemikalien. Die Herausforderung besteht in der Entwicklung katalytischer Prozesse, die bei niedrigen Temperaturen sehr gute Ausbeuten liefern und mit hoher Selektivität betrieben werden können.^[1] Für eine gezielte Entwicklung von Katalysatoren muss ein molekulares Verständnis der chemischen Prozesse auf der Oberfläche des Katalysators erlangt werden. Der Transfer von Erkenntnissen aus Modellstudien unter gut kontrollierbaren Bedingungen, wie sie unter Ultrahochvakuumbedingungen vorliegen, auf kontinuierlich arbeitende katalytische Systeme unter Normaldruck ist häufig dadurch erschwert, dass sich Modell- und reale Systeme hinsichtlich Materialkomplexität und Druck inhärent unterscheiden.

Im Falle von Gold als katalytischem Material ist eine solche Korrelation – und somit die gezielte Entwicklung von Katalysatoren – jedoch in vielen Fällen möglich. Der Grund hierfür ist, dass viele Moleküle, z. B. H₂O, nur schwach an die Goldoberfläche binden.^[2] Dies hat zur Folge, dass die Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen im Gleichgewicht sehr niedrig ist, ein Zustand, wie er im Ultrahochvakuum (UHV) nachgestellt werden kann. Diese Korrelation zwischen Modellexperiment und einem realen Goldkatalysator unter Normalbedingungen konnte kürzlich erstmalig für die selektive oxidative Kupplung von Methanol zu Methylformiat exemplarisch demonstriert werden. Die Reaktion wurde auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen, auf denen zuvor atomarer Sauerstoff abgeschieden wurde,^[3] sowie mit nanoporösen Goldkatalysatoren unter Verwendung von O₂ als

Oxidationsmittel untersucht.^[4] Die Experimente zeigten eine erstaunliche Übereinstimmung zwischen beiden Regimen und legten folglich den Grundstein für ein molekulares Verständnis der Reaktivität und Selektivität des nanoporösen Goldkatalysators. Hier gehen wir der Frage nach, ob diese Übertragbarkeit und Korrelation mit dem Modellexperiment universeller Natur ist und ebenfalls auf die Oxidation anderer Alkohole anwendbar ist.

Nanoporöses Gold (npAu) besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Stegen mit Durchmessern im Bereich 30–50 nm (Abbildung 1). Das Material zeichnet sich durch seine große und freitragende Oberfläche im Bereich

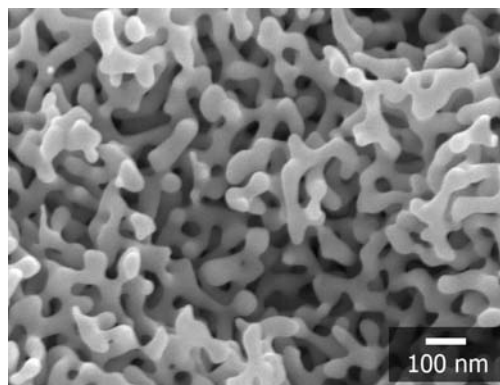


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von der Bruchkante einer nanoporösen Goldmembran.

von 10 m² g⁻¹ aus. Die zunächst überraschende Aktivität für die Oxidation von CO mit O₂ bereits bei Temperaturen von unter 0 °C wurde unabhängig voneinander in den Jahren 2006 und 2007 beschrieben.^[5] Die Aktivität war unerwartet, da zwei wichtige Voraussetzungen – die Anwesenheit eines oxidischen Trägermaterials als auch Strukturen kleiner als 5 nm – vom npAu nicht erfüllt werden.^[6] Insbesondere die Chemisorption und Aktivierung von O₂ ist auf reinen Goldoberflächen endotherm und wurde nicht beobachtet.^[2a] Diesbezügliche Arbeiten beschäftigten sich mit der Rolle von niedrig koordinierten Atomen an der Oberfläche des npAu wie auch mit Spuren von Ag, die nach der Herstellung im Material verbleiben. Die Bindung und Spaltung von O₂ auf Ag ist exotherm, Spuren von Ag können daher die Aktivität erhöhen, verändern jedoch die selektive Chemie auf dem Gold nicht.^[7] Verschiedene Arbeiten in den letzten Jahren haben sich ebenfalls mit npAu als Katalysator in der flüssigen Phase beschäftigt und finden auch hier ein hohes Potential und eine vielfältige Chemie für katalytische Anwendungen.^[4,8]

[*] Dr. A. Wittstock, Prof. M. Bäumer
Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien und
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie, Universität
Bremen, Leobener Straße NW2, 28359 Bremen (Deutschland)
E-Mail: awittstock@uni-bremen.de
Homepage: <http://iapc.chemie.uni-bremen.de>

Dr. A. Wittstock
Lawrence Livermore National Laboratory, NSCL
7000 East Avenue, CA 94550 (USA)

Dr. K. M. Kosuda, Prof. C. M. Friend
Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology,
School of Engineering and Applied Sciences
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die NSF (Harvard NSEC (PHY-0646094) und MRSEC (DMR-0820484)) gefördert. A.W. wurde durch das U.S. Department of Energy (LLNL; DE-AC52-07NA27344) unterstützt. Die experimentellen Arbeiten wurden von der Universität Bremen unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107178> zu finden.

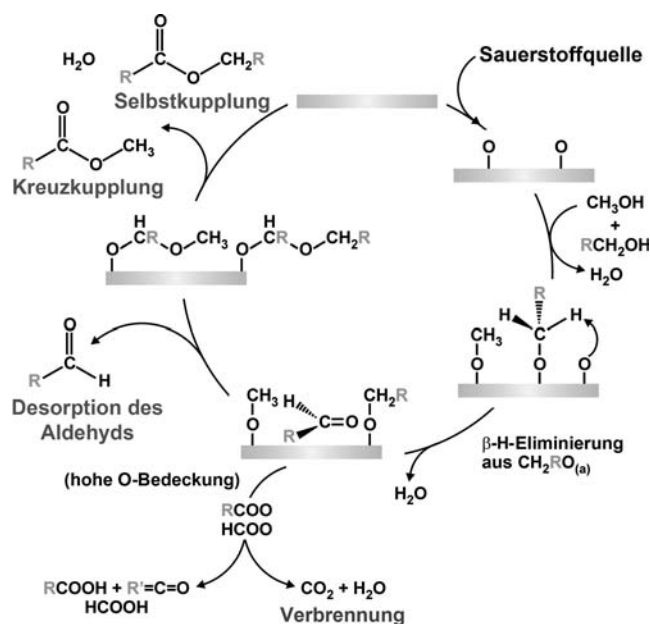
Goldkatalysatoren besitzen ein großes Potential in der organischen Chemie, da sie in der Lage sind, selektiv Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatomen zu aktivieren.^[9] Eine besonders interessante Anwendung ist die Oxidation und Kupplung von primären Alkoholen, die zu einer Vielzahl von Produkten wie Ketonen, Estern, Aldehyden und Säuren führt. Diese Reaktion ist folglich einer der Eckpfeiler der synthetischen organischen Chemie.^[10] Neueste Studien belegen, dass trägerfixierte Goldkatalysatoren für diese Reaktion in der Flüssigphase sehr gut geeignet sind.^[11] Insbesondere Arbeiten von Jørgensen et al.^[11c] und Nielsen et al.^[12] zeigen die vielseitige Oxidationschemie, die mit Goldkatalysatoren möglich wird.

Hier berichten wir über Studien zur aeroben Oxidation und Kupplung von primären Alkoholen – Methanol, Ethanol und *n*-Butanol – in der Gasphase an freitragendem npAu als Katalysator. Unter diesen Bedingungen können Neben- und Folgereaktionen, wie die Hydrolyse der Produkte, weitgehend vermieden und somit Korrelationen zu Modellstudien im UHV hergestellt werden. Dieses ermöglicht die Identifikation von Schlüsselkomponenten im Mechanismus der selektiven Bildung der Produkte.

Die entsprechenden Modellstudien auf metallischen Au-(111)-Oberflächen zeigen, dass sich atomarer chemisorbierter O auf der Oberfläche befinden muss, um die anfängliche Aktivierung und Spaltung der O-H-Bindung und somit die Bildung einer Alkoxy-Einheit einzuleiten.^[2c,d,3,13] Ein allgemeines Schema für die Oxidation und Kupplung von primären Alkoholen und ihren Gemischen auf Goldoberflächen ist im Schema 1 dargestellt. Man kann drei Reaktionswege unterscheiden: 1) die Kopplung und Bildung des Esters, 2) die Bildung des Aldehyds und 3) die Totaloxidation (Verbrennung).

Die zwei vorherrschenden Produkte bei der Oxidation von Ethanol auf npAu sind Acetaldehyd und Ethylacetat, die sich bereits ab Temperaturen von 40 °C bilden (Abbildung 2 und 4). Beide Produkte werden in einem ungefähren Molverhältnis von 2:1 gebildet, entsprechend einem gleich großen Umsatz von Ethanol in beide Produkte. Die Totaloxidation von Ethanol zu CO₂ war nahe der Detektionsgrenze von ungefähr 10⁻³ Vol.-%. Im Unterschied hierzu wurde im Falle der Oxidation von Methanol auf npAu die Bildung des Aldehyds (Formaldehyd) nicht beobachtet – die Kupplung zum Ester war hier dominierend (siehe Abbildung 4).^[4] Der Umsatz des Ethanols hängt nur sehr schwach vom O₂-Partialdruck ab (Abbildung 2); die Bildung von Acetaldehyd und von Ethylacetat steigt lediglich von 1.5 % (1 Vol.-% O₂) auf ca. 2 % (10 Vol.-% O₂). Die Selektivität ist ebenfalls unbeeinflusst vom O₂ Partialdruck (Hintergrundinformationen, Abbildung S3). Diese schwache Abhängigkeit der Reaktion von der Sauerstoffkonzentration deutet auf eine kinetische Limitierung beispielsweise durch eine Oberflächenreaktion oder eine Sättigung von Adsorptionsplätzen hin. Im Verlauf von Tagen stieg die Selektivität für die Bildung des Acetaldehyds von 50 % auf ca. 70 %, was vermutlich auf eine zeitliche Veränderung der Oberfläche des npAu hinsichtlich der Aktivierung von O₂ zurückzuführen ist.

Die Oxidation von *n*-Butanol führt ausschließlich zum Aldehyd, *n*-Butanal (Abbildung 3 und 4). Bereits ab Tempe-



Schema 1. Reaktionsschema zur Oxidation und Kupplung von reinen Alkoholen und von Gemischen aus primären Alkoholen auf Au.^[2c,d,3,13] Zunächst reagiert Sauerstoff auf der Oberfläche mit dem alkoholischen Proton; hieraus entsteht eine Alkoxy-Spezies. Die anschließende Reaktion einer benachbarten Alkoxygruppe oder eines Sauerstoffatoms mit dem β-Wasserstoff dieser Alkoxy-Spezies führt zu einem Aldehyd, der mit einer nichtumgesetzten Alkoxygruppe zu einem Halbacetal weiterreagieren kann. Dieses kann durch Abspaltung eines Wasserstoff zum Ester reagieren.

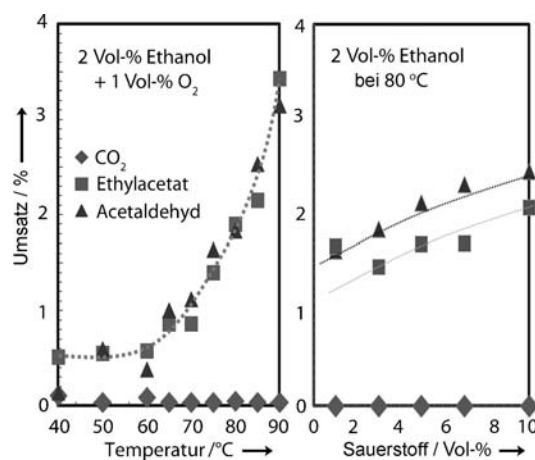


Abbildung 2. Oxidation von Ethanol zu Ethylacetat und Acetaldehyd zwischen Temperaturen von 40 °C und 80 °C (links) sowie bei unterschiedlichen O₂-Konzentrationen bei 80 °C (rechts).

raturen von 40 °C kann eine Umsetzung beobachtet werden, die wie im Falle der Oxidation des Ethanols exponentiell mit der Temperatur zunimmt (Abbildung 3). Auch im Falle der Oxidation von *n*-Butanol liegt die aus der Totaloxidation resultierende Konzentration an CO₂ nahe am Detektionslimit von 10⁻³ Vol.-%. Bei Steigerung des O₂-Partialdruckes konnte lediglich eine geringe Abhängigkeit des Umsatzes beobachtet werden. Wie bereits im Falle von Ethanol erwähnt, stieg der Umsatz zunächst parabolisch an, und ab einer

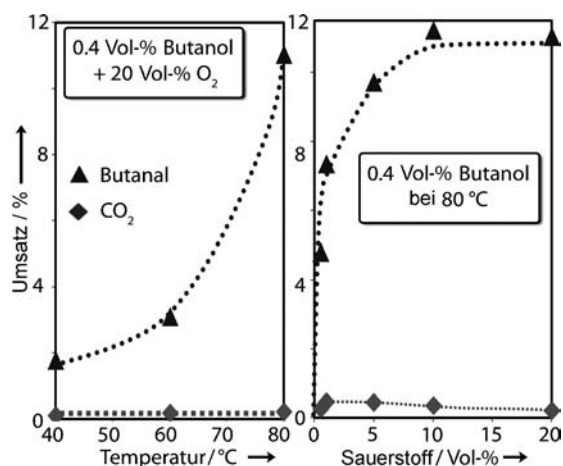


Abbildung 3. Oxidation von *n*-Butanol zu *n*-Butanal zwischen 40 °C und 80 °C (links) sowie bei unterschiedlichen O₂-Konzentrationen bei 80 °C (rechts).

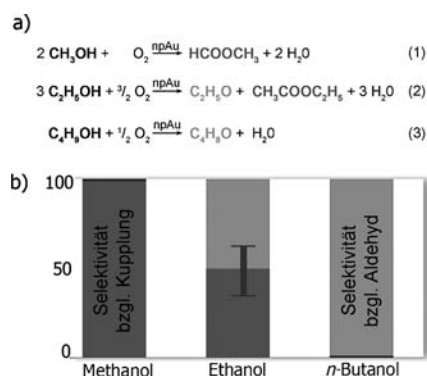


Abbildung 4. a) Oxidation und Kupplung von primären Alkoholen auf nanoporösem Gold. b) Die Selektivität hinsichtlich des Aldehyds oder der (Selbst-)Kupplung kann durch die Länge der Kohlenstoffkette gesteuert werden. Je länger die Kohlenstoffkette, desto größer die Tendenz zur β -Wasserstoff-Eliminierung und somit zur Bildung des Aldehyds.

Konzentration von O₂ oberhalb von 10 Vol.-% wurde eine Sättigung erreicht. Dieses Verhalten kann als eine Reaktion nullter Ordnung gedeutet werden, die im Bereich kleiner Konzentration als eine Reaktion der Ordnung 0.5 erscheint (parabolisch).^[7] Das Kupplungsprodukt Butylbutyrat wurde im gesamten Konzentrations- und Temperaturbereich bis 80 °C nicht beobachtet.

Wie in Modellstudien im UHV beobachtet, ist eines der Intermediate der Reaktion ein oberflächengebundenes Carboxylat, das aus der Oxidation des Aldehyds resultiert (d.h. Formiat, Actetat, siehe Schema 1). Dieses Carboxylat kann mit Wasser zur entsprechenden Säure reagieren und anschließend von der Oberfläche desorbieren oder weiter oxidiert werden, letztlich zu CO₂. Mit zunehmender C-Kettenlänge und zunehmender Tendenz zur Bildung des Aldehyds (Methanol < Ethanol < *n*-Butanol) ist anzunehmen, dass die Konzentration an Carboxylat ebenfalls zunimmt. Da die hier beschriebenen Experimente unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt wurden, um z.B. eine Hydrolyse der

Produkte zu vermeiden, ist ein teilweises Blockieren von aktiven Zentren des Katalysators durch ein solches Carboxylat wahrscheinlich.^[14] Und in der Tat nimmt die Aktivität mit zunehmender Kettenlänge ab. Der Umsatz (TOF, siehe auch Hintergrundinformationen) bei 80 °C sinkt von 0.11 s⁻¹ im Falle des Methanols auf 0.01 s⁻¹ für Ethanol und 0.007 s⁻¹ für *n*-Butanol. Diese Aktivitäten sind dennoch bemerkenswert und liegen in einem Bereich, wie er mit trägerfixierten Goldpartikel-Katalysatoren erreicht wird.^[15] Allerdings ist zu beachten, dass in dem hier geschilderten Experiment kein Kokatalysator wie z.B. eine Base eingesetzt wurde und auch die experimentellen Bedingungen nicht unbedingt die maximal erreichbare Aktivität – etwa erreichbar durch Hinzudosieren größerer Mengen an Edukt – widerspiegeln.

Tatsächlich ist dieses Reaktionsschema nicht auf die Oxidation und Kupplung reiner Alkohole, sondern ebenfalls auf weitaus komplexere Reaktion, wie die Kupplung verschiedener Alkohole, anwendbar. Ergebnisse aus UHV-Studien belegen, dass Methanol auf mit Sauerstoff bedeckten Au(111)-Oberflächen mit anderen Alkylalkoholen reagiert und Kreuzkupplungsprodukte entstehen.^[2c,3,13] Theoretisch wird hierbei die Anzahl der möglichen Produkte stark erhöht, da sich neben der Selbstkupplung ebenfalls verschiedene Kreuzkupplungsprodukte bilden könnten. Die Oberflächenchemie des Goldes ist jedoch auch in diesem Falle sehr selektiv. Die Tendenz zur β -Wasserstoff-Eliminierung und somit der Bildung des Aldehyds steuert die Selektivität. Das Reaktionsschema zur Kreuzkupplung von Alkylalkoholen mit npAu folgt eben diesem Schema (siehe Schema 1 und Abbildung S2).

Beim gleichzeitigen Dosieren von Methanol und Ethanol wird die Bildung eines einzigen Kreuzkupplungsprodukts, des Methylacetats, beobachtet, welches aus der Reaktion von Methoxygruppen mit Acetaldehyd auf der Oberfläche entsteht (Abbildung S2). Das andere mögliche Kreuzkupplungsprodukt Ethylformiat wurde nicht beobachtet. Diese Reaktivität folgt dem erwarteten Schema, nach dem die größere Tendenz des länger-kettigen Alkohols (Ethanol) zur Bildung des Aldehyds die Selektivität dirigiert. Die Bildung des Acetaldehyds erfolgt demnach deutlich schneller als jene des Formaldehyds, weshalb nur eines der Kreuzkupplungsprodukte, nämlich jenes aus dem Acetaldehyd und der Methoxygruppe, entsteht. Neben dem Kreuzkupplungsprodukt wurden ebenfalls die Selbstkupplung (Acetaldehyd) und die Bildung des Acetaldehyds beobachtet. Die fehlende Bildung von Methylformiat (einziges Produkt aus der Oxidation des reinen Methanols) deutet darauf hin, dass entstehende Methoxygruppen sehr schnell mit vorhandenem oberflächengebundenem Acetaldehyd abreagieren.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass im Fall von freitragendem npAu mechanistische Modellstudien unter gut kontrollierten Bedingungen (UHV) auf Normaldruckbedingungen übertragen werden können. Die nanoporöse freitragende Struktur des Materials resultiert in einer großen spezifischen Oberfläche ohne die Notwendigkeit eines Trägermaterials, dessen Fehlen das Verständnis der Katalyse mit npAu vereinfacht und Vorhersagen zur Reaktivität ermöglicht. Bemerkenswerterweise ist dieses Prinzip ebenfalls auf komplexe Reaktionen verschiedener Verbindungen auf der

Katalysatoroberfläche übertragbar und unterstreicht somit, dass die Prinzipien allgemeinen Charakter besitzen. Nanoporöses Gold ist mithin ein spannendes Beispiel dafür, wie moderne Nanotechnologie Möglichkeiten in Hinsicht auf die Entwicklung rationaler Katalysatorkonzepte eröffnet.

Experimentelles

Die Katalyseexperimente wurden in einem kontinuierlich betriebenen Flussreaktor bei Normaldruck durchgeführt, wie er ebenfalls in Lit. [4] beschrieben wurde (für Details siehe Abbildung S1 sowie Hintergrundinformationen). Scheibenförmige Proben von npAu mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke zwischen 200 und 300 µm wurden durch nasschemisches Ätzen einer Ag/Au-Legierung (70:30 At.-%) in konzentrierter Salpetersäure (65 Gew.-%, Fluka Chemicals) für 48 h hergestellt. Diese Prozedur ergibt monolithisches npAu mit einer durchgängigen Porosität von 70 Vol.-% und einem Goldanteil von über 99 At.-%. Die Konzentration an Alkohol im Reaktionsgas wurde über dessen Dampfdruck eingestellt. Hierfür wurde zunächst ein Teilstrom des Gases (He, 5.0, Linde) gesättigt, und anschließend wurde bei einer regelbaren niedrigeren Temperatur überschüssiger Alkohol aus dem Gasstrom auskondensiert. Dieses Verfahren erlaubt eine gute Kontrolle und zeitliche Konstanz der Konzentration von Alkohol im Reaktionsstrom. Die Zusammensetzung des Reaktionsstroms am Reaktorausgang wurde mit IR-Gasanalysatoren und einem Gas-Chromatographen mit Massenspektrometer bestimmt.

Eingegangen am 10. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 3. Januar 2012

Stichwörter: Alkohole · Heterogene Katalyse · Kreuzkupplungen · Nanoporöses Gold · Selektive Oxidationen

- [1] a) N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* **2009**, 52, 258–268; b) T. Ishida, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7288–7290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7154–7156.
- [2] a) J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surf. Sci.* **2003**, 525, 184–196; b) J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surf. Sci.* **2002**, 511, 65–82; c) B. Xu, J. Haubrich, C. G. Freyschlag, R. J. Madix, C. M. Friend, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 310–314; d) X. Liu, B. Xu, J. Haubrich, R. J. Madix, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5757–5759; e) R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Gold Bull.* **2004**, 37, 72–124.
- [3] B. Xu, X. Liu, J. Haubrich, R. J. Madix, C. M. Friend, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4270–4273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4206–4209.
- [4] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend, M. Bäumer, *Science* **2010**, 327, 319–322.
- [5] a) V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8421–8425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8241–8244; b) C. X. Xu, J. X. Su, X. H. Xu, P. P. Liu, H. J. Zhao, F. Tian, Y. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 42–43.
- [6] a) M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* **2001**, 197, 113–122; b) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319–388.
- [7] A. Wittstock, B. Neumann, A. Schaefer, K. Dumbuya, C. Kübel, M. M. Biener, V. Zielasek, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, J. Biener, A. Hamza, M. Bäumer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5593–5600.
- [8] a) A. Wittstock, J. Biener, M. Baumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 12919–12930; b) H. M. Yin, C. Q. Zhou, C. X. Xu, P. P. Liu, X. H. Xu, Y. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9673–9678; c) R. Zeis, T. Lei, K. Sieradzki, J. Snyder, J. Erlebacher, *J. Catal.* **2008**, 253, 132–138; d) N. Asao, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. W. Chen, W. Zhang, A. Inoue, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10291–10293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10093–10095.
- [9] a) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1657–1712; b) A. Grirrane, A. Corma, H. García, *Science* **2008**, 322, 1661–1664.
- [10] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [11] a) S. K. Klitgaard, A. T. DeLa Riva, S. Helveg, R. M. Werchmeister, C. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2008**, 126, 213–217; b) P. Fristrup, L. B. Johansen, C. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2008**, 120, 184–190; c) B. Jorgensen, S. E. Christiansen, M. L. D. Thomsen, C. H. Christensen, *J. Catal.* **2007**, 251, 332–337.
- [12] I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2007**, 116, 35–40.
- [13] B. Xu, R. J. Madix, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16571–16580.
- [14] R. G. Quiller, T. A. Baker, X. Deng, M. E. Colling, B. K. Min, C. M. Friend, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 064702.
- [15] A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4134–4137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4066–4069.