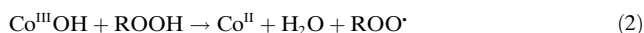
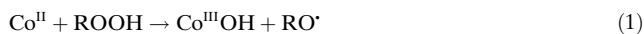


Einblicke in den Cobalt(II)-katalysierten Abbau von Peroxiden

Eyal Spier, Ulrich Neuenschwander und Ive Hermans*

Die homolytische Aktivierung von Alkylhydroperoxiden durch Cobaltkomplexe spielt in zahlreichen Oxidationsprozessen im Großmaßstab eine Rolle, zum Beispiel in der Autoxidation von Cyclohexan (6×10^6 Tonnen jährlich).^[1] Dieser Prozess wird in zwei Teilschritten durchgeführt.^[2] In einem ersten Schritt wird das Substrat in einer Radikalkettenreaktion oxidiert. Daraus resultiert eine Mischung, die vornehmlich aus Hydroperoxid, Alkohol und Keton besteht, sowie zahlreiche Nebenprodukte in niedrigen Konzentrationen enthält.^[3] In einem zweiten Schritt, der Deperoxidation genannt wird, setzt man einen löslichen Cobalt(II)-Komplex zu, um das Hydroperoxid mit radikalischer Fenton-Chemie zu zusätzlichem Alkohol und Keton umzusetzen. Trotz der hohen Relevanz dieser Transformation sind die beteiligten Elementarreaktionen noch nicht vollständig aufgeschlüsselt, und zahlreiche experimentelle Beobachtungen können nicht durch Lehrbuchmechanismen [Reaktion (1) und (2)] erklärt werden.



Zwei noch nicht verstandene, wichtige Aspekte sind die irreversible Desaktivierung des Katalysators, sowie das Auftreten eines Maximums in der Deperoxidationsgeschwindigkeit als Funktion der Cobaltkonzentration. Hier wird die Deperoxidationsreaktion mithilfe von verschiedenen Techniken untersucht, um Einblick in die ablaufenden Elementarreaktionen zu erhalten.

Als erstes wurden die unterschiedlichen Leistungen von Cobalt(II)-acetylacetonat ($\text{Co}(\text{acac})_2$), sowie Cobalt(II)-octoat ($\text{Co}(\text{oct})_2$) betrachtet (Octoat = 2-Ethylhexanoat; Abbildung 1). Obwohl beide Katalysatoren deaktiviert werden (die logarithmierte Auftragung der Geschwindigkeitskonstante zeigt eine Abweichung von linearem Verhalten), ist der Octoatkomplex viel aktiver und weniger anfällig für die Desaktivierung (d.h., ein höherer Endumsatz wird erreicht). Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung (k_{obs}) wird über die anfängliche Steigung der Kurven

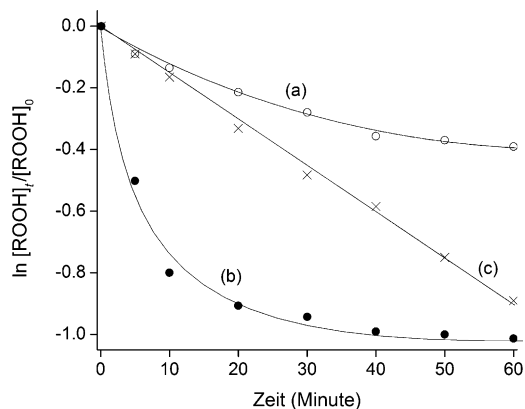


Abbildung 1. Auftragung erster Ordnung für den ROOH-Abbau bei 40 °C mit 100 µM $\text{Co}(\text{acac})_2$ (a), $\text{Co}(\text{oct})_2$ (b) und 0.75 Gew.-% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c); $[\text{ROOH}]_0 = 20 \text{ mM}$.

in Abbildung 1 bestimmt. Die Abhängigkeit von k_{obs} von der $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Konzentration wird in Abbildung 2 für zwei verschiedene Peroxidkonzentrationen dargestellt, sowie auch in

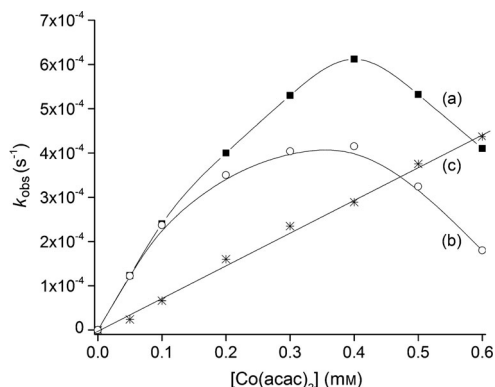


Abbildung 2. Deperoxidationsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_{obs} bei 40 °C als Funktion der $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Konzentration in Abwesenheit (a, $[\text{ROOH}] = 20 \text{ mM}$); b, $[\text{ROOH}] = 50 \text{ mM}$) und Anwesenheit (c, $[\text{ROOH}] = 20 \text{ mM}$) von 20 mM des Radikalfängers 2,6-Di-tert-butylkresol.

der Gegenwart des Radikalfängers 2,6-Di-tert-butylkresol. Die Reaktion ist nur bei geringen Katalysatormengen erster Ordnung bezüglich Cobalt. Bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentrationen durchläuft k_{obs} ein Maximum als Funktion der Cobaltmenge. Diese Beobachtung deutet auf eine hemmende Reaktion hin, die (mindestens) zweiter Ordnung bezüglich Cobalt ist. In der Tat wurde schon früher gezeigt, dass diese Hemmung über das Einfangen der aktiven Cobaltspezies durch ROO[•]-Radikale geschehen kann [Reaktion (3)].^[1] Angenommen, diese Reaktion wäre stark exo-



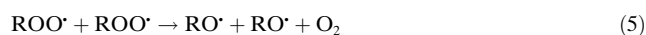
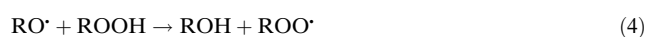
[*] E. Spier, Dr. U. Neuenschwander,^[†] Prof. Dr. I. Hermans
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: hermans@chem.ethz.ch
Homepage: <http://www.hermans.ethz.ch>

[†] Derzeitige Adresse: Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, 66-525, Cambridge, MA 02139 (USA)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207920> zu finden.

therm, so könnte der Katalysator nur einmalig Radikale produzieren und würde dann irreversibel eingefangen. Dies deckt sich nicht mit unseren Beobachtungen. Wäre die Co^{III} -OOR-Bindung jedoch schwach, könnte das Einfangen im Gleichgewicht mit dem Abspalten stehen. Dies würde bestenfalls ein Abflachen der Reaktionsgeschwindigkeitskurve erklären, aber nicht ein Maximum. Die Tatsache, dass k_{obs} auch bei hohen Cobaltkonzentrationen $[\text{ROOH}]$ -abhängig wird (Abbildung 2), deutet darauf hin, dass die Desaktivierung irgendwie bei höheren Peroxidkonzentrationen gefördert wird.

Frühere Studien unserer Gruppe haben gezeigt, dass die Alkoxyradikale, die in der Reaktion von Co^{II} mit dem Hydroperoxid entstehen, vor allem mit ROOH reagieren [Reaktion (4)].^[4] Die hierdurch gebildeten, tertiären Peroxylradikale werden ihrerseits hauptsächlich miteinander reagieren und so zu mehr Alkoxyradikalen führen [Reaktion (5)]. Der Anteil der terminierenden Peroxylradikale [Reaktion (6)] ist in der Tat sehr klein, was zu einer Radikalkettenlänge von $\nu \approx 7$ –10 führt. [ν ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Reaktion (5) und (6).]^[5]



Bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen wird die Deperoxidationsgeschwindigkeit somit durch Gleichung (A) beschrieben (k_{cat} ist hierbei die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und Co_{aktiv} der aktive Zustand des Katalysators).^[4]

$$-d[\text{ROOH}]/dt = (3 + 2\nu) k_{\text{cat}} [\text{Co}_{\text{aktiv}}] [\text{ROOH}] \quad (\text{A})$$

Die beobachtete k_{obs} ist somit das $(3 + 2\nu)$ -fache der Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden, Cobalt-katalysierten Schrittes. In Anwesenheit eines Radikalfängers werden die freien Radikale effizient eingefangen, was die Senkung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von etwa 10 erklärt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert der Kettenlänge (d.h., $\nu \approx 7$ –10).^[5] In der Tat misst man in Anwesenheit eines Radikalfängers nur den ROOH-Abbau über Reaktionen mit Cobaltspezies. Dies stimmt sowohl für $\text{Co}(\text{acac})_2$ als auch für $\text{Co}(\text{oct})_2$ (Tabelle 1; siehe die Hintergrundinformationen). Die Aktivierungsenergie wird durch die Anwesenheit des sperrigen nichtkoordinierenden Radikalfängers beeinflusst. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass der Radikalfänger nur mit freien Radikalen reagiert.

Wir betonen, dass der Arrhenius-Ausdruck für das $\text{Co}(\text{acac})_2$ -System in Abwesenheit eines Radikalfängers in quantitativer Übereinstimmung mit einer in-situ-UV/Vis-spektroskopischen Bestimmung für *tert*-Butylhydroperoxid ist ($1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-13 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$; $T = 50$ bis 70°C).^[4] Der Ausdruck in Anwesenheit des Radikalfängers deckt sich sehr gut mit den Resultaten einer kinetischen Analyse der $\text{Co}(\text{acac})_2$ -katalysierten Radikalbildung bei der

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Arrhenius-Ausdrücke für die Deperoxidationsgeschwindigkeitskonstante in An- und Abwesenheit eines Radikalfängers.^[a]

Katalysator	Radikalfänger	Arrhenius-Ausdruck
$\text{Co}(\text{acac})_2$	nein	$2.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-13.0 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$
$\text{Co}(\text{acac})_2$	ja	$2.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-12.9 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$
$\text{Co}(\text{oct})_2$	nein	$1.6 \times 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-20.0 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$
$\text{Co}(\text{oct})_2$	ja	$1.7 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-19.7 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$

[a] Im Temperaturbereich zwischen 30 und 60°C , siehe die Hintergrundinformationen.

Autoxidation von α -Pinen ($3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-14 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$; $T = 60$ bis 80°C).^[6] Diese Übereinstimmungen weisen darauf hin, dass die genaue Beschaffenheit des Molekülgerüsts des Peroxids nicht von großer Bedeutung ist.

Der Vorfaktor, der für die $\text{Co}(\text{acac})_2$ -katalysierte Deperoxidation in Anwesenheit eines Radikalfängers beobachtet wurde ($2.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ist typisch für eine bimolekulare Reaktion mit losem Übergangszustand. Der Vorfaktor, der für das $\text{Co}(\text{oct})_2$ -System unter Einfluss eines Radikalfängers erhalten wurde ($1.7 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ist jedoch um sechs Größenordnungen höher und deutet auf einen anderen Mechanismus hin. Neben den krass unterschiedlichen Vorfaktoren weicht auch die Aktivierungsenergie erheblich ab, sie ist um etwa 7 kcal mol^{-1} höher.

Um einen besseren Einblick zu gewinnen, wurde eine quantenchemische Studie der beteiligten Elementarreaktionen [in Reaktionen (1) und (2)] durchgeführt (Abbildung 3). Reaktion (1) ist ein typisches Beispiel für ein System, das zwischen zwei Spinzuständen hin- und herspringt, also eine Zweizustandsreaktivität.^[7] Obwohl sowohl Reaktanten als auch Produkte einen Quartett-Grundzustand haben (in Übereinstimmung mit neueren Studien^[8]), ist der tiefstliegende Übergangszustand auf der Dublett-Energiefläche. Eine Änderung des Spinzustands ist zwar prinzipiell verboten, jedoch wird das Intersystem-Crossing durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht.^[9] Infolge dessen wird die effektive Energiebarriere des O-O-Bindungsbruchs drastisch reduziert („Spin-Katalyse“^[7]). Die $\text{Co}^{\text{III}}\text{OH}$ -Teilchen (Grundzustand: Triplett) reagieren sehr rasch mit einem zweiten ROOH-Molekül zu $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOR}$, das einen fast entarteten Singlett/Triplett-Grundzustand hat (Abbildung 3b). Diese Rechnungen weisen auf ein hohes $[\text{Co}^{\text{III}}\text{OOR}]/[\text{Co}^{\text{III}}\text{OH}]$ -Verhältnis hin.

Dissoziation von $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOR}$ zu ROO^\bullet und der anfänglichen Co^{II} -Spezies [die Rückreaktion zu Reaktion (3)] findet über einen Variations-Übergangszustand statt und beinhaltet auch ein Intersystem-Crossing. In diesem Schritt entsteht nun wieder der Grundzustand des Co^{II} , d.h. der Quartettzustand. Die Barriere für diese Dissoziation wurde für $\text{Co}(\text{acac})_2$ auf $14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Wert von 13 kcal mol^{-1} (Tabelle 1). Es scheint also plausibel, dass dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend für den Katalysezyklus ist. Analoge Cobalt-Peroxo-Komplexe wurden schon durch Röntgenkristallographie charakterisiert,^[10] was die Hypothese stützt, dass sie relativ stabil sind. Interessanterweise ist

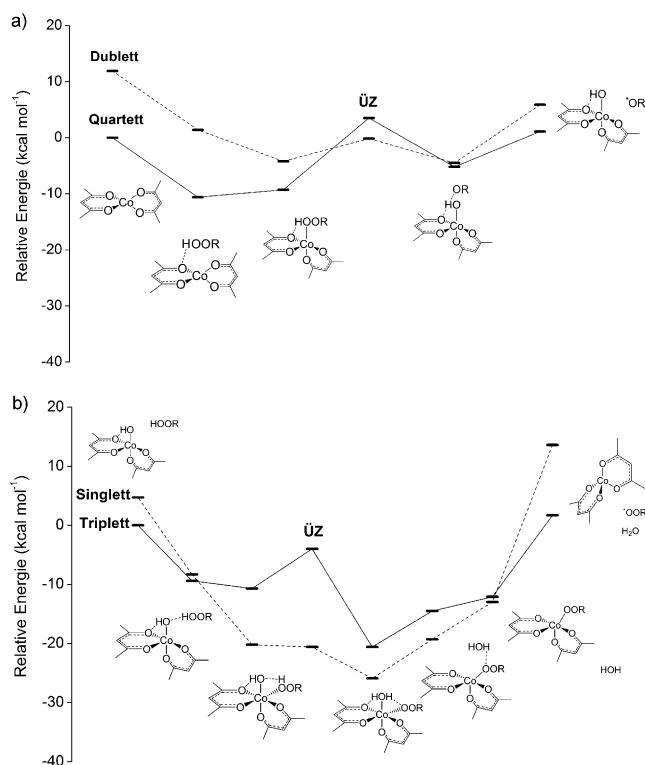
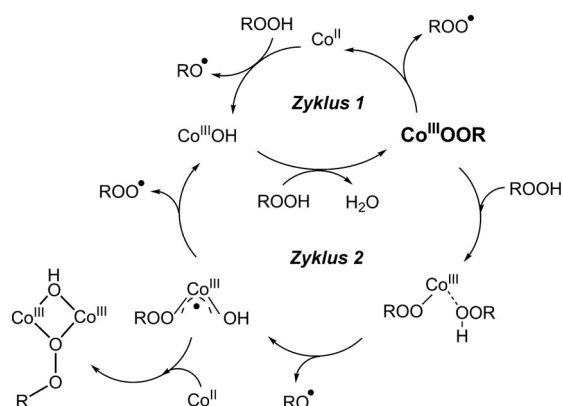


Abbildung 3. Auftragung der potentiellen Energie für die Reaktionen (1) (a) und (2) (b), bezogen auf $\text{Co}(\text{acac})_2$.

die gerechnete $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OOR}$ -Bindungsstärke für $\text{Co}(\text{oct})_2$ $20.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, also in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Aktivierungsenergie (nämlich 20 kcal mol^{-1} ; siehe Tabelle 1). Da jedoch der Vorfaktor für $\text{Co}(\text{oct})_2$ um sechs Größenordnungen höher ist als für $\text{Co}(\text{acac})_2$ scheint es unwahrscheinlich, dass derselbe Schritt (entropisch gleichwertig) geschwindigkeitsbestimmend sei. Dies erfordert eine detaillierte Untersuchung der konkurrierenden Mechanismen.

Die unimolekulare Dissoziation des $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OOR}$ -Komplexes steht in kinetischer Konkurrenz mit der Koordination eines ROOH -Moleküls (Schema 1). Aufgrund der berechneten $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OOR}$ -Bindungsenergie, schlagen wir vor, dass sich das Octoat-System fast ausschließlich im Zyklus 2 aufhält, das Acetylacetonat-System jedoch den Zyklus 1 vorzieht.

Für das Octoat-System – im Zyklus 2 bleibend – wird die Addition von ROOH zum $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OOR}$ -Komplex von einer O-O-Bindungsdissoziation gefolgt (analog dem ersten Schritt des Haber-Weiss-Zyklus). Insgesamt ist diese Reaktion mit $5.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. In der resultierenden $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{OOR})$ -Spezies ist ein Elektronenspin über die Hydroxyl- und Peroxyliganden verteilt, sodass diese eher als Cobalt(III)-Spezies mit partiell radikalischen Liganden – und nicht als Cobalt(IV)-Spezies mit anionischen Liganden – beschrieben werden kann. Die Dissoziation des ROO^{\cdot} -Liganden ist um $22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm und regeneriert die $\text{Co}^{\text{III}}\text{OH}$ -Spezies. Wir stellen die Hypothese auf, dass dieser Schritt im Zyklus 2 geschwindigkeitsbestimmend ist, was die experimentell beobachtete Aktivierungsenergie von 20 kcal



Schema 1. Zwei parallele Katalysezyklen erklären die katalytische Deperoxidation durch Cobalt(II)-Komplexe.

mol^{-1} (Tabelle 1) erklärt. Als solches ist das Cobalt im $\text{Co}(\text{oct})_2$ -System fast vollständig in der Oxidationsstufe +III anzutreffen und vermeidet den Co^{II} -Zustand. Dies führt zu einem sehr effizienten CoOOR/CoOH -Wechselspiel, was erklärt, wieso der Vorfaktor des $\text{Co}(\text{oct})_2$ -Systems um 6×10^5 höher ist als derjenige des $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Systems (Tabelle 1).

Die Regenerierung der $\text{Co}^{\text{III}}\text{OH}$ -Spezies steht in kinetischer Konkurrenz zur irreversiblen Bildung eines Dimers mit freiem Co^{II} , die um etwa 40 kcal mol^{-1} exotherm wäre. Der O-O-Bindungsbruch in diesem Dimer ist äußerst langsam, verglichen mit der Dauer der Reaktion. Die Dimerisierung verringert nicht nur die Konzentration des aktiven Katalysators, sie reduziert auch die Zahl an freien Radikalen. Diese zusätzliche Terminierungsreaktion führt zu einer komplexen, Cobalt-abhängigen Quasi-Stationarität für die Peroxylradikalkonzentration [Gleichung (B)].^[11] Da der Großteil des ROOH über die Propagierungsreaktion (5) abgebaut wird, weist die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Cobaltkonzentration ein Maximum auf.^[12]

$$[\text{ROO}^{\cdot}]^2 \approx [\text{Co}] - \text{Konstante} \times [\text{Co}]^2 \quad (\text{B})$$

Im acac -System wechselt Cobalt hauptsächlich zwischen den Oxidationsstufen +II und +III. Da Co^{II} nötig ist, um die inaktive dimere Spezies zu bilden, wird dort mehr Desaktivierung beobachtet als im Octoat-System, obwohl das Octoat-System hauptsächlich durch Zyklus 2 durchläuft. Jedoch ist die Balance zwischen Zyklus 1 und Zyklus 2 sehr subtil im acac -System. Wenn man $[\text{ROOH}]$ von 20 auf 50 mM erhöht, wird Zyklus 2 gegenüber Zyklus 1 bevorzugt, und es tritt mehr Desaktivierung auf (Abbildung 2a und b). Die Cobalt-Gesamtkonzentration, bei der ein Maximum auftritt, bleibt jedoch etwa konstant (bei $400 \mu\text{M}$).

Wir schließen daraus, dass die feinen Unterschiede zwischen den Liganden in $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{oct})_2$ zu einer merklich unterschiedlichen Co-OOR -Bindungsstärke führt, und somit sehr unterschiedliches kinetisches Verhalten hervorruft.

Um die Desaktivierung aufgrund der Bildung inaktiver Dimere zu minimieren, wollten wir einen Heterogenkatalysator mit isolierten Cobalt-Zentren herstellen. Würde man aktive Co^{II} -Stellen auf einem Aluminiumoxid-Untergrund

anheften, könnte man die Dimerisierung verringern und die Wiederherstellung des Katalysators vereinfachen. Verschiedene Mengen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ wurden auf γ -Aluminiumoxid imprägniert und bei 500°C kalziniert. Bei einer Co-Beladung von 0.75 Gew.-% konnte man mit Raman-Spektroskopie keine Hinweise auf Cobaltoxid-Nanopartikel finden. Eine schmale UV-Absorption unterhalb von 300 nm und das Auftreten eines typischen Triplets im sichtbaren Bereich bestätigen die mehrheitliche Anwesenheit von tetraedrisch koordiniertem Co^{II} (siehe die Hintergrundinformationen). Im Gegensatz zu den homogenen Komplexen konnten keine Anzeichen der Desaktivierung des Heterogenkatalysators gefunden werden (Abbildung 1c). In der Tat konnte so eine vollständige Deperoxidation erreicht werden. Reines Al_2O_3 war unter diesen Umständen nicht katalytisch aktiv (Blindversuch, siehe die Hintergrundinformationen).

Bei der Analyse verschiedener Cobaltkonzentrationen durch die Zugabe verschiedener Mengen an Heterogenkatalysator konnte kein Maximum in k_{obs} beobachtet werden (Abbildung 4b). Stattdessen wurde perfektes Verhalten gemäß erster Ordnung bis zu $600\ \mu\text{M}$ beobachtet. Durch eine Filtration unter Reaktionsbedingungen^[13] konnte der feste Katalysator entfernt werden, und die Aktivität sank tatsächlich auf null (siehe die Hintergrundinformationen). Dies

ist erstaunlich, da bei vielen analogen Katalysatoren das Metall langsam herausgelöst wird, was zu homogener Katalyse führt.^[13] Wir betonen, dass die Differenz zwischen k_{obs} für den Heterogenkatalysator und für das homogene $\text{Co}(\text{acac})_2$ -System perfekt einem Verhalten zweiter Ordnung bezüglich der Cobaltkonzentration gehorcht (Abbildung 4c). Diese Beobachtung stützt unsere Hypothese, dass die Desaktivierung des Homogenkatalysators mit der Bildung inaktiver Dimere zusammenhängt [siehe z. B. Gleichung (B)]. Deswegen haben wir einen Heterogenkatalysator verwendet, um die Hypothese für das homogene System zu überprüfen. Der Vergleich des Arrhenius-Ausdruckes für 0.75 % $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nämlich $k(T) = 6.5 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \exp(-20.7 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$, mit demjenigen für $\text{Co}(\text{oct})_2$ in Tabelle 1 weist darauf hin, dass der feste Katalysator auch hauptsächlich gemäß Zyklus 2 (Schema 1) wirkt. Ein Grund für den 250-mal kleineren Vorfaktor kann die sterische Hinderung durch den festen Untergrund sein, der die Annäherung des Substrates erschwert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Cobaltkomplexe Alkylhydroperoxide homolytisch aktivieren. Subtile Unterschiede der Liganden können große Unterschiede in den Katalysezyklen hervorrufen, die entweder zu einem aktiven und stabilen Katalysator, oder, über die Bildung von inaktiven Dimeren, zu einem schnell desaktivierenden Katalysator führen können. Immobilisierung von Cobalt auf Aluminiumoxid führt zu einem Heterogenkatalysator, der weder durch die Flüssigphase ausgewaschen wird, noch zu Desaktivierung neigt, da eine Dimerisierung unmöglich ist.

Experimentelles

Deperoxidationsexperimente wurden in einem 50-mL-Glasreaktor durchgeführt. 15 mL Katalysatorlösung (vordestilliertes Cyclohexan als Lösungsmittel) wurden auf Reaktionstemperatur in einem Ölbad erhitzt, bevor Cumylhydroperoxid zugefügt wurde (20 mm falls nicht anders erwähnt). 120- μL -Proben wurden in regelmäßigen Zeitabständen genommen und in 15 mL Essigsäure verdünnt. Ein Überschuss an KI-Lösung wurde unter N_2 -Fluss zugegeben. Nach 15 Minuten wurde mit einer Natriumthiosulfatlösung unter inerten Bedingungen eine Rücktitration durchgeführt. Der Mittelwert dreier Titrationen wurde in der kinetischen Analyse verwendet. Die verwendeten Cobalt(II)-Komplexe waren Cobalt(II)-acetylacetonat (Acros Organics, 99 %) und Cobalt(II)-octoat (Cobalt(II)-2-ethylhexanoat, Aldrich, 65 Gew.-% in Testbenzin).

Quantenchemische Rechnungen wurden mit der Gaussian09-Software durchgeführt,^[14] mithilfe von Truhlers M06-L-Funktional^[15] und unter Miteinbezug von Lösungsmittelleffekten (Cyclohexan) durch das „Polarizable Continuum Model“.^[16] Die Geometrie wurde mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz optimiert; die Energie wurde weiter über eine Einzelberechnung mit 6-311++G(df,pd)-Basis verfeinert. Für Cobalt wurde durchgehend eine f-polarisierte „Los Alamos Effective Core Potential“-Basis verwendet (LANL2DZ(f)).^[17] Die angegebenen relativen Energien der stationären Punkte auf der adiabatischen Potentialfläche (mit den Energiebarrieren E_b und Reaktionsenergien $\Delta_r E$) wurden mit Nullpunktsenergie korrigiert. Die Liganden des $\text{Co}(\text{oct})_2$ -Komplexes wurden in den Rechnungen zur Vereinfachung durch Isobutytrat ersetzt.

Eingegangen am 1. Oktober 2012,
veränderte Fassung am 16. November 2012
Online veröffentlicht am 18. Dezember 2012

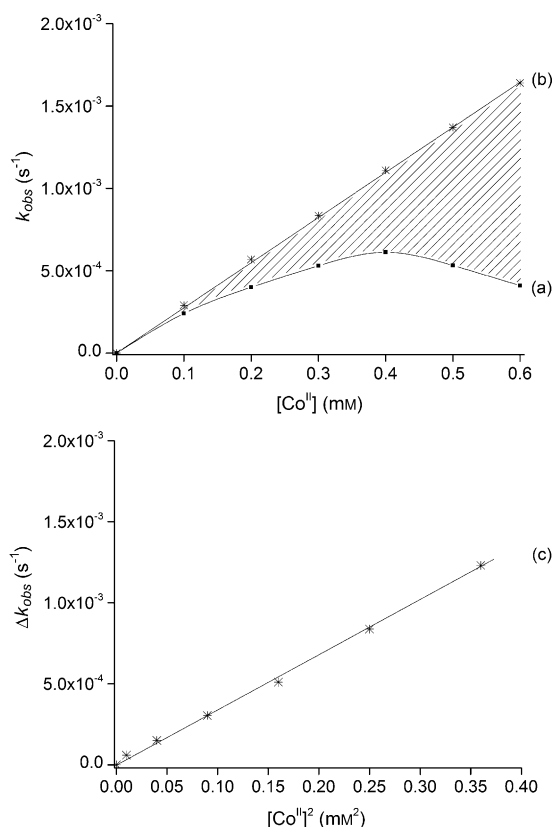


Abbildung 4. Deperoxidationsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_{obs} bei 40°C als Funktion der Cobaltkonzentration für $\text{Co}(\text{acac})_2$ (a) und den Heterogenkatalysator 0.75 Gew.-% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b); (c) die Differenz zwischen den Aktivitäten der heterogenen und homogenen Systeme (hervorgehobener Bereich im oberen Bild) zeigt ein Verhalten zweiter Ordnung bezüglich $[\text{Co}]$.

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse · Katalysatordeaktivierung · Reaktionskinetik · Selektive Oxidationen

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [2] I. Hermans, J. Peeters, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 124.
- [3] I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 754.
- [4] N. Turrà, U. Neuenschwander, A. Baiker, J. Peeters, I. Hermans, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13226.
- [5] R. Hiatt, J. Clipsham, T. Visser, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2754.
- [6] U. Neuenschwander, I. Hermans, *J. Catal.* **2012**, *287*, 1.
- [7] a) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; b) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1; c) J. N. Harvey, R. Poli, K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 347; d) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- [8] P. Pietrzyk, M. Srebro, M. Radon, Z. Sojka, A. Michalak, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2316.
- [9] Wie erwartet ist Spin-Bahn-Kopplung relevant für Cobaltverbindungen; siehe z. B.: a) M. Vijayakumar, M. S. Gopinathan, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *361*, 15; b) C. N. Sakellaris, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6935; c) A. M. Bryan, W. A. Merrill, W. M. Reiff, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3366.
- [10] a) F. A. Chavez, J. M. Rowland, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9015; b) F. A. Chavez, J. A. Briones, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1603.
- [11] Initiierungsgeschwindigkeit $R_{\text{init}} = k_{\text{cat}}[\text{Co}_{\text{aktiv}}][\text{ROOH}]$; Terminierungsgeschwindigkeit $R_{\text{term}} = 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 + 2k_{\text{dimer}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{OOR})][\text{Co}^{\text{II}}]$. Unter Annahme von Quasi-Stationarität, $R_{\text{init}} = R_{\text{term}}$, folgt Gleichung (B) für die quasi-konstante Peroxylradikalkonzentration.
- [12] Das impliziert die Annahme einer schnellen Umwandlung (im Sekundenbereich) von Co^{II} , $\text{Co}^{\text{III}}\text{OH}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOR}$ und $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{OOR})$, sodass die anfänglich beobachtete k_{obs} durch Dimerisierung von $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{OOR})$ und Co^{II} beeinflusst wird. Diese Hypothese scheint vernünftig, wenn man die niedrigen Aktivierungsenergien der Umwandlung und die ziemlich hohe Peroxidkonzentration betrachtet.
- [13] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.
- [14] Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**. Siehe die Hintergrundinformationen.
- [15] a) R. Valero, R. Costa, I. P. R. Moreira, D. G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114103; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- [16] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [17] A. W. Ehlers, M. Nöhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.