

I

Chemische Grundlagen

1 Was ist eigentlich Katalyse?

Definition, Varianten und Beispiele

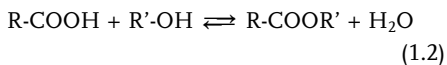
1.1

Definition der Katalyse

Betrachten wir eine allgemeine, reversible chemische Reaktion der Edukte A und B zu den Produkten C und D:



also z. B. die **Bildung eines Esters** aus einer Carbonsäure und einem Alkohol unter Abspaltung von Wasser (bzw. auch umgekehrt die Hydrolyse eines Esters zu Carbonsäure und Alkohol):



Die Gleichgewichtslage dieser Reaktion ist, abhängig von den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur, von der Natur vorgegeben und wird von den Gesetzen der Thermodynamik bestimmt (vgl. Kapitel 10). Wie schnell sich ein solches Gleichgewicht jedoch einstellt, beschreibt die Kinetik (vgl. Kapitel 11). Aus der Organischen Chemie wissen wir, dass erst der Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure dazu führt, die Reaktion (1.2) zu starten. Wenn wir das Wasser kontinuierlich aus dem Reaktor entfernen, kann der Ester quantitativ gewonnen werden. Die Schwefelsäure dient hier als „Katalysator“.

Ein anderes Beispiel: Die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff können in einem geschlossenen Gefäß beliebig miteinander gemischt werden, ohne dass sie miteinander reagieren. Setzen wir jedoch eine kleine Menge des Feststoffs „Platin-schwamm“ hinzu, also Platin mit einer sehr großen Oberfläche, kommt es spontan unter Bildung von Wasser zur „**Knallgasreaktion**“:



Die bei dieser Umsetzung frei werdende Wärme zeigt uns deutlich, dass die Reaktion thermodynamisch erlaubt ist, ja sogar bei Raumtemperatur und ohne Einwirkung höherer Drücke sehr heftig von links nach rechts ablaufen will. Auch hier wird ein Katalysator, das Übergangsmetall Platin, benötigt, damit die Reaktion tatsäch-



Abb 1.1
Johann Wolfgang
Döbereiner.

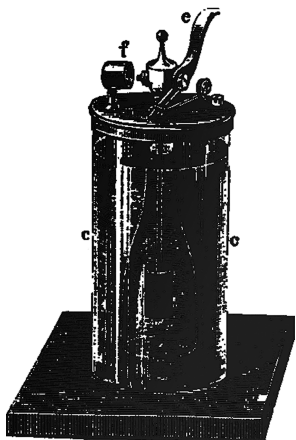
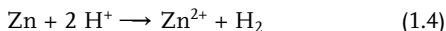


Abb 1.2 Döbereiner'sches Feuerzeug.

lich abläuft. Nur der Katalysator ermöglicht es, die eingebaute Bremse zu lösen.

Den hilfreichen Effekt des Platinschwamms entdeckte erstmals am 27.7.1823 der Chemiker **Johann Wolfgang Döbereiner** (Abb. 1.1). Er kam auf die Idee, diesen Effekt zur Konstruktion von Feuerzeugen zu nutzen (Abb. 1.2): Wird der Hebel **e** betätigt, taucht ein Stück Zink in die Schwefelsäure des Gefäßes **c** ein und erzeugt nach Gl. (1.4) Wasserstoff.



Dieser sammelt sich in einer aufsteigenden Röhre, tritt über ein gleichzeitig geöffnetes Ventil ins Freie und vermischt sich mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft. Direkt vor dem Ventilausgang befindet sich der Platinschwamm-Katalysator **f**, der das Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff in Form einer kleinen Stichflamme abbrennen lässt: Das erste automatische Feuerzeug war erfunden! Döbereiner schenkte ein solches Feuerzeug auch seinem Freund und „Vornamensvetter“ Goethe, der jedoch wohl anfangs mit dem Gerät einige Schwierigkeiten hatte. Go-

4

ethe schreibt 1828 in einem Brief an Döbereiner: „*Ew. Hochwohlgeboren haben die Gefälligkeit gehabt, einen dem Anblick und Zweck nach sehr anmutigen Apparat zuzusenden, aber ich will nur gestehen, daß ohngeachtet der genauen beigelegten Beschreibung ich doch das Experiment nicht zu unternehmen getraue.*“ Später soll Goethe das „**Döbereiner'sche Feuerzeug**“ jedoch recht gerne benutzt haben.

Die **erste Definition eines Katalysators** versuchte im Jahre 1836 der Schwede **Jöns Jakob Berzelius** (Abb. 1.3) von der Universität Stockholm. Er schrieb: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen“. Auf die Knallgasreaktion angewandt: Erst der „Körper“ Platinschwamm weckt die „schlummernden“ Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Wie das genau abläuft, war Berzelius jedoch noch nicht ganz klar.



Abb 1.3 Jöns Jakob Berzelius.

Berzelius verwendete den aus dem Griechischen kommenden Begriff „**katalysis**“, der so viel wie „Auflösung“ bedeutet. Er sah also als entscheidenden Schritt die Auflösung der starken Bindungen in den Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen. Erst durch das Lösen dieser Bindungen wird die Vereinigung zum Produktmole-

kül Wasser möglich. Eine etwas andere Betrachtungsweise der Katalyse haben die Chinesen, die mit ihrem Schriftzeichen „tschu mei“ (Abb. 1.4) sowohl die Katalyse als auch den Heiratsvermittler bezeichnen. Die Chinesen sehen also eher die verknüpfende Eigenschaft des Katalysators als seine wesentliche Aufgabe.

Kommen wir zur **heutigen Definition eines Katalysators**:

- Ein Katalysator ist eine Substanz, die die Geschwindigkeit erhöht, mit der ein chemisches System sein Gleichgewicht erreicht.
- Er nimmt an der chemischen Reaktion teil, ohne in den Produkten zu erscheinen.

Der Katalysator sollte sich also theoretisch nicht verbrauchen und somit „ewig“ aktiv bleiben. Einen solchen idealen „Stein der Weisen“ gibt es natürlich nicht. Jeder Katalysator hat eine gewisse **Lebensdauer**, in der er auf wirtschaftliche Weise eine Reaktion katalysiert. Nach und nach wird er immer inaktiver und ist am Ende seines Daseins „tot“. Diese Lebensdauer kann sehr kurz sein oder auch mehrere Jahre betragen. Auf diesen Punkt wird im Abschnitt 4.4 (vgl. Kapitel 4) noch genauer eingegangen.

Für alle Katalysatoren gilt, dass sie nach einem erfolgten Reaktionsschritt wieder für einen weiteren Schritt zur Verfügung stehen. Dies kann sich viele Tausende oder Millionen Mal wiederholen. Zur grafischen Darstellung dieses Verhaltens wählt man in der Katalyse gerne einen Kreis und spricht vom **Katalysecyclus**.



Eine sehr allgemeine Form eines Cyclus mit dem Katalysator K ist in Abb. 1.5 für die Additionsreaktion $A + B \rightarrow A-B$ gezeigt: An den Katalysator addiert sich zu-

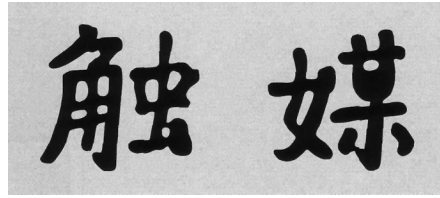


Abb 1.4 Das chinesische Schriftzeichen für Katalyse und Heiratsvermittler („tschu mei“).

erst das Edukt A, dann zusätzlich das Edukt B. In der unmittelbaren Umgebung des Katalysators („Heiratsvermittlers“) vereinigen sich beide und bilden das neue Produkt A–B. Der Katalysator K steht am Ende des Cyclus wieder genauso da wie vorher und steht für den nächsten Cyclus zur Verfügung.

1.2

Die verschiedenen Spielarten der Katalyse

In Gl. (1.2) wurde eine Reaktion vorgestellt, in der zwei flüssige Edukte, Carbonsäure und Alkohol, in Gegenwart weniger Tropfen flüssiger Schwefelsäure zu einem flüssigen Ester abreagieren. Alle Komponenten sind vollständig ineinander löslich. Da im Reaktionskolben nur eine einzige, homogene flüssige Phase vorliegt, spricht man deshalb auch von **homogener Katalyse**.

In Gl. (1.3) reagieren zwei Gase in Gegenwart eines festen Katalysators mit-

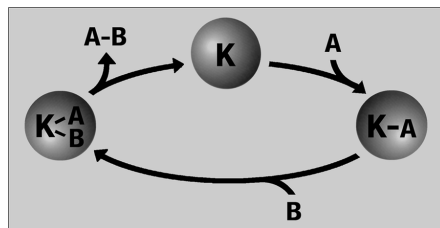


Abb 1.5 Der allgemeine Katalysecyclus.

1 Was ist eigentlich Katalyse?

einander. Bei dieser Art der Katalyse liegen somit immer mindestens zwei Phasen, manchmal sogar drei Phasen (gasförmig, flüssig, fest) vor. Wegen dieser Heterogenität nennt man diese Variante die **heterogene Katalyse**.

Von beiden Varianten gibt es wiederum verschiedene Untertypen je nach Art des Katalysators:

Homogene Katalysatoren können z. B. sein

- eine lösliche Säure oder Base
→ homogene Säure/Base-Katalyse
- eine organische Verbindung
→ homogene Organokatalyse
- ein lösliches Enzym
→ homogene Enzym- oder Biokatalyse
- ein lösliches Übergangsmetallsalz
oder
ein löslicher Übergangsmetallkomplex
→ **homogene Übergangsmetallkatalyse**

Heterogene Katalysatoren können z. B. sein

- feste Säuren oder Basen
→ heterogene Säure/Base-Katalyse

- feste, trägerfixierte Enzyme
→ heterogene Enzymkatalyse
- feste Metalle oder Metalloxide
→ heterogene Metallkatalyse

In diesem Buch wird vornehmlich die **homogene Übergangsmetallkatalyse** behandelt, weil sie besondere Möglichkeiten bietet, Reaktionen sehr schonend und selektiv durchzuführen. Sie hat gegenüber der heterogenen Katalyse eine Reihe von Vorteilen, die in Tab. 1.1 zusammengestellt sind. Allerdings hat sie auch einen inhärenten Nachteil, der sich zwangsläufig schon aus ihrer Definition ergibt: Da sich bei der homogenen Katalyse während der gesamten Reaktionszeit alle Partner – die Edukte, der Katalysator und die Produkte – homogen in einer einzigen Phase gelöst befinden, kann es nach der Reaktion schwierig werden, den Katalysator für seinen Wiedereinsatz vom Produkt abzutrennen. Eine solche **Abtrennung** ist jedoch essentiell, denn aus ökonomischen Gründen muss ein meist teurer Übergangsmetallkatalysator nahezu 100%ig wieder einge-

Tab 1.1 Vergleich von heterogener und homogener Katalyse.

Vergleichskriterium	Heterogene Katalyse	Homogene Katalyse
Katalysatorstöchiometrie	oft undefiniert	meist bekannt
Katalysatorstruktur	oft undefiniert	meist bekannt
Katalysatorvariabilität	gering	sehr variabel
Katalysator-Reproduzierbarkeit	oft schwierig	sehr gut möglich
Kenntnisse über den Mechanismus	oft sehr gering	meist vorhanden
Zahl der aktiven Zentren	nur Oberflächenatome	alle Metallatome
Katalysatoraktivität	unterschiedlich	hoch
Katalysatorselektivität	oft problematisch	meist sehr hoch
Diffusionsprobleme	vorhanden	kaum vorhanden
Reaktionsbedingungen	oft sehr drastisch	oft sehr mild
Katalysatorlebensdauer	unterschiedlich	unterschiedlich
Deaktivierung durch Vergiftung	häufig	selten
Katalysatorabtrennung und -Recycle	meist sehr einfach	schwierig

setzt werden und darf nicht mit dem Produkt ausgeschleust werden. Auch aus ökologischen Gründen dürfen Übergangsmetallverbindungen nicht wahllos zusammen mit organischen Produkten in die Umwelt gelangen. Ein wichtiges Katalysatormetall ist z. B. Nickel, auf das zahlreiche Personen allergisch reagieren können. Aus diesem Grund sind den Abtrennmöglichkeiten bei der homogenen Katalyse im Folgenden zahlreiche Abschnitte (vgl. Kapitel 14 bis 19) gewidmet.

Homogene Übergangsmetallkatalysatoren sind in der Regel eindeutig definierte Verbindungen: Ihre chemische Zusammensetzung ist bestens bekannt, und ihre Struktur ist durch spektroskopische Untersuchungen in Lösungen meist einfach zu bestimmen. Ihre Synthese verläuft nach eindeutigen, gut reproduzierbaren Schritten. Ein typisches Beispiel für einen homogenen Übergangsmetallkatalysator ist der nach dem Nobelpreisträger **Sir Geoffrey Wilkinson** (Abb. 1.6) vom Imperial



Abb 1.6 Sir Geoffrey Wilkinson.

College/London benannte „**Wilkinson-Komplex**“ $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, der einfach und reproduzierbar aus Rhodiumtrichlorid-Hydrat und Triphenylphosphin PPh_3 in ethanolischer Lösung in guten Ausbeuten hergestellt werden kann. Dieser Katalysa-

tor ist auch recht einfach in seinen elektronischen und sterischen Eigenschaften zu variieren, z. B. durch Einsatz anderer Phosphinliganden. Seine Wirkungsweise, z. B. bei der Hydrierung olefinischer Doppelbindungen, ist inzwischen genauestens bekannt, u. a. wegen der guten spektroskopischen Analysemöglichkeiten während der homogenkatalytischen Reaktion (vgl. Kapitel 12).

Ein typischer **heterogener Metallkatalysator** ist der „**Ammoniakkatalysator**“, der die Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak katalysiert. Entdeckt



Abb 1.7 Fritz Haber.

wurde er von dem Nobelpreisträger **Fritz Haber** (Abb. 1.7) vom Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin, zur großtechnischen Reife entwickelt wurde er von dem BASF-Chemiker **Carl Bosch** (Abb. 1.8), der hierfür



Abb 1.8 Carl Bosch. 7

1 Was ist eigentlich Katalyse?

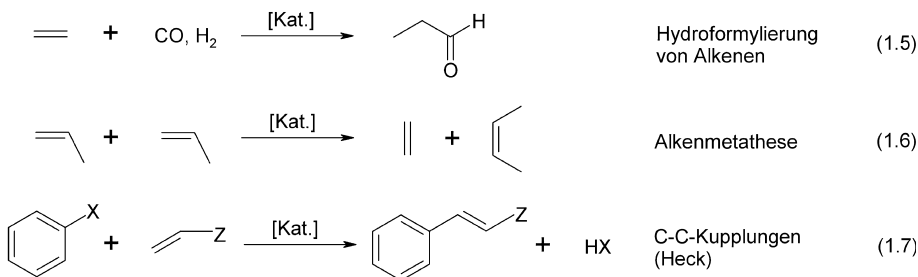


Abb 1.9 Reaktionen, die nur mit Übergangsmetallkatalyse möglich sind.

ebenfalls den Nobelpreis erhielt. Der Ammoniakkatalysator besteht überwiegend aus Eisen in Kombination mit zahlreichen Hilfsstoffen und ist nur sehr schwierig während seines Einsatzes im Reaktor zu untersuchen. Die strukturellen Verhältnisse auf der Katalysatoroberfläche und in den Poren sind während der Reaktion nicht genau bekannt. Die Herstellung von Heterogenkatalysatoren ist weitgehend die Domäne einiger weniger Katalysatorhersteller, die ein umfangreiches, meist empirisch erworbenes Know-how bei der Katalysatorsynthese besitzen. Die optimalen Reaktionsbedingungen für den Ammoniakkatalysator sind recht drastisch (350–520 °C und 300 bar) und Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid oder Schwefelverbindungen können ihn deaktivieren. Er hat jedoch den Vorteil der guten Abtrennbarkeit von Produkt und Katalysator: Der feste Katalysator kann im Reaktor verbleiben, während das Produkt Ammoniak gasförmig den Reaktor verlässt.

Homogene und heterogene Katalyse haben eine gleichberechtigte Stellung in der chemischen Industrie: Viele großtechnische Produkte, wie z. B. Benzine, Schwefelsäure und Salpetersäure werden heterogenkatalytisch hergestellt, zahlreiche Basis- und Feinchemikalien, Pharma- und Agrochemikalien hingegen homogenkatalytisch. Mithilfe der homogenen Über-

gangsmetallkatalyse lassen sich Reaktionen durchführen, die sich auf andere Weise nicht durchführen lassen, z. B. die in Abb. 1.9 dargestellten Hydroformylierungen (Gl. 1.5), Metathesereaktionen (Gl. 1.6) oder C–C-Kupplungen (Gl. 1.7). Alle diese Reaktionen werden im Teil III (Kapitel 20–36) noch genauer beschrieben. Um anzudeuten, dass es sich um katalytische Reaktionen handelt, kann man über den Reaktionspfeil die Abkürzung [Kat.] schreiben; vielfach findet man auch Abkürzungen wie [Pd] oder [Rh], um anzudeuten, dass es sich um palladium- bzw. rhodiumkatalysierte Reaktionen handelt.

1.3

Die steuernde Wirkung des Katalysators

Der Katalysator hat nicht nur die Eigenschaft, eine Reaktion überhaupt erst zu ermöglichen, er hat in den meisten Fällen auch noch die Fähigkeit, eine Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Ein typisches Beispiel sind die vielfältigen **Reaktionsmöglichkeiten des „Synthesegases“** (Gemische aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff), die in Abb. 1.10 gezeigt werden:

- mit Eisen/Chrom- oder Kupferkatalysatoren wird Synthesegas zusammen mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff konvertiert,

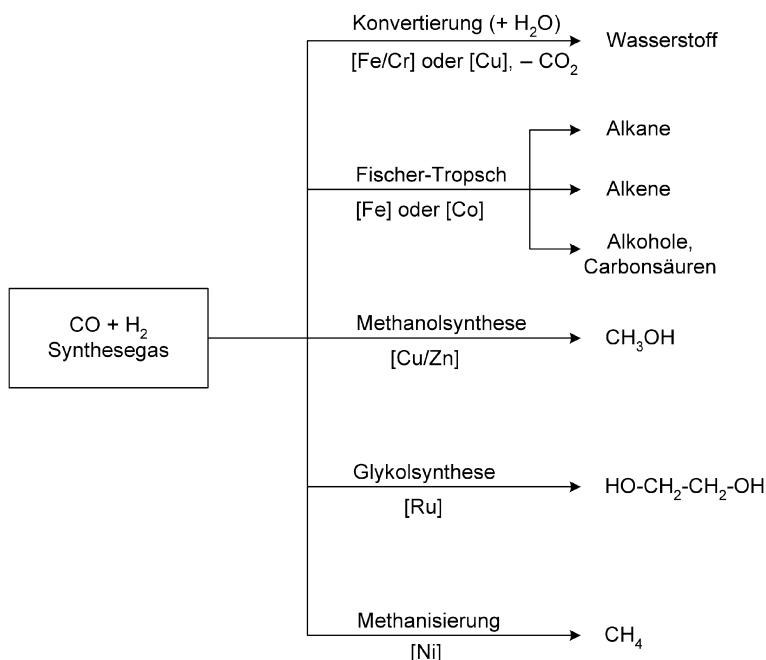


Abb 1.10 Katalytische Steuerung von Synthesegas-Reaktionen.

- mit eisen- oder cobalthaltigen „Fischer-Tropsch“-Katalysatoren entstehen hingegen – je nach Reaktionsführung – Alkane, Alkene oder längerkettige Alkohole,
- mit Kupfer/Zink-Katalysatoren wird nahezu ausschließlich Methanol synthetisiert,
- unter Rutheniumkomplekxkatalyse entsteht bei hohen Drücken Ethylenglykol,
- mit Nickelkatalysatoren führt die Methanisierung vollständig zu Methan.

Die chemische Industrie ist somit in der Lage, aus ein und demselben Rohstoff eine breite Palette von End- oder Zwischenprodukten herzustellen, und dies ausschließlich durch die Wahl des richtigen Katalysators.

Die Beispiele in Abb. 1.10 beziehen sich fast ausschließlich (bis auf das Beispiel der

Glykolsynthese) auf die heterogene Katalyse, die sehr häufig den Einsatz unterschiedlicher Metalle bzw. deren Kombinationen zur Reaktionssteuerung nutzt. Bei der homogenen Übergangsmetallkatalyse kommt noch eine weitere Variationsmöglichkeit hinzu: Die Wahl unterschiedlicher Komplexliganden. Dies wird in Abb. 1.11 am Beispiel der **Butadien-Cyclooligomerisation** gezeigt (die in Kapitel 23 noch genauer besprochen wird). Mit dem gleichen Katalysatormetall, nämlich mit Nickel, lassen sich je nach Ligandenumfeld die verschiedensten Oligomere des Butadiens herstellen:

- mit Tricyclohexylphosphin (PCy_3) ist 4-Vinyl-1-cyclohexen **1** das Hauptprodukt,
- mit Triphenylphosphit (P(OPh)_3) wird überwiegend der Achtring 1,5-Cyclooctadien **2** gebildet,

1 Was ist eigentlich Katalyse?

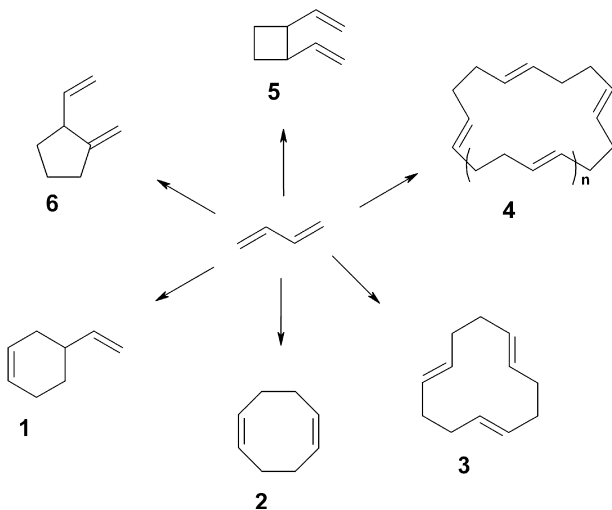


Abb 1.11 Die cyclischen Oligomere des Butadiens.

- mit Nickelbis(acrylnitril) und Aluminiumtriethyl AlEt_3 bildet sich der Zwölferring 3,
- mit Nickelallylkomplexen entstehen bevorzugt die höheren Homologen 4,
- um zum Vierringmolekül 5 zu gelangen, kann der Palladiumkatalysator $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ eingesetzt werden,
- der Fünfring 6 entsteht beim Einsatz eines Nickelkatalysators, z. B. mit $[\text{NiCl}(\textit{ortho}\text{-tolyl})(\text{PEt}_3)_2]$.

Auch in diesem Beispiel kann man wieder, ausgehend von einem einzigen Substrat, eine Vielfalt von Produkten herstellen. Insbesondere die 8- und 12-Ringe haben auch technische Bedeutung erlangt. Wie die Liganden in der Lage sind, Steuerungen vorzunehmen, wird insbesondere in den Kapiteln 7 und 9 erläutert. Wie die Reaktionssteuerung am besten verfolgt wird, ist Teil des Kapitels 4, wo es um die „Zielgrößen“ katalytischer Reaktionen geht.

1.4

Die Katalyse als Teil der „Grünen Chemie“

Die Möglichkeit, mithilfe von Katalysatoren ganz selektiv nur ein Wunschprodukt ohne die gleichzeitige Mitproduktion von unerwünschten Nebenprodukten herzustellen, macht die Katalyse zu einem wichtigen Grundpfeiler der „Grünen Chemie“ (engl.: green chemistry). Zu den Prinzipien der grünen Chemie gehören z. B. die folgenden **Grundsätze**:

- Abfall vermeiden.
- Möglichst alle Edukte sollten sich im Produkt wiederfinden, d. h. die Reaktion soll „atomökonomisch“ verlaufen.
- Der Energieverbrauch sollte bei chemischen Synthesen möglichst gering sein.
- Nachwachsende Rohstoffe einsetzen.
- Unnötige Derivatisierungen, z. B. das Arbeiten mit Schutzgruppen, sollten vermieden werden.

- Katalytische Reagenzien sind besser als stöchiometrische.

Gerade die homogene Übergangsmetallkatalyse erfüllt vielfach diese Anforderungen: Sie ermöglicht z. B. die direkte C–C-Verknüpfung verschiedener Molekülbausteine ohne unnötige Zwischenschritte. Sie wird bei milden Reaktionsbedingungen, meist zwischen Raumtemperatur und maximal 150 °C und mit geringen Drücken durchgeführt. Auch ermöglicht sie den Einsatz nachwachsender Rohstoffe, wie in Kapitel 44 noch ausführlich dargestellt wird.

Ein Beispiel aus der chemischen Industrie soll die oben genannten Prinzipien veranschaulichen: Nach einer durchzechten Nacht greift man am Morgen danach schon einmal gerne nach einer **Ibuprofen**-haltigen Tablette, um den schweren Kater loszuwerden. Ibuprofen (Handelsnamen: Dolormin, Togat,...) wird klassisch in einer sechsstufigen Synthese (linker Teil der Abb. 1.12) aus Isobutylbenzol hergestellt. Ohne diese Synthese jetzt im Detail durchzugehen, erkennt man schnell, dass in drei der sechs Reaktionsschritte Brönsted- oder Lewis-Säuren eingesetzt werden müssen, in zwei anderen Schritten dagegen Basen. Dies führt zwangsläufig dazu, dass große Salzmengen als unerwünschte Nebenprodukte anfallen, die unsere Umwelt unnötig belasten. In einer neuen, katalytischen Variante der Ibuprofensynthese, die von Hoechst-Celanese ausgearbeitet wurde (rechter Teil der Abb. 1.12) werden dagegen nur drei Reaktionsschritte benötigt, ohne wesentliche Salzbildung:

- Im ersten Schritt, der Acylierung des Isobutylbenzols in *para*-Stellung, wird noch eine klassische homogene Säurekatalyse angewendet.
- Im zweiten Schritt erfolgt eine heterogenkatalytische Hydrierung der Keto-

gruppe zum Alkohol. Als Katalysator wird das wieder verwendbare Palladium auf Aktivkohle [Pd/C] eingesetzt.

- Im dritten Schritt erfolgt eine Carbonylierung der Hydroxygruppe zur Carbonsäure mithilfe von Kohlenmonoxid. Als Katalysator dient ein homogenkatalytischer Palladiumkomplex. Nach nur drei Schritten ist das Ibuprofen synthetisiert und alle verwendeten Reagenzien (natürlich bis auf die Katalysatoren!) finden sich im gewünschten Endprodukt wieder.

1.5

Informationsquellen über die Katalyse

Wer dieses Buch ganz durcharbeitet, wird in jedem der 47 Kapitel einen **Literaturanhang** finden, der eine kleine Auswahl guter Bücher, Übersichtsartikel (Reviews) und Zeitschriftenartikel zitiert. In den Literaturhinweisen dieses Kapitels finden Sie eine Reihe von allgemeinen Lehr- und Nachschlagebüchern, mit denen Sie Ihr Wissen über die homogene Übergangsmetallkatalyse vertiefen und offene Fragen klären können.

Um sich immer auf dem neuesten Stand zu halten, ist das Studium der einschlägigen „**Katalysezeitschriften**“ unerlässlich. Zum regelmäßigen „Schmökern“ empfehle ich folgende Zeitschriften:

Homogene Übergangsmetallkatalyse:

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical
- Advanced Synthesis and Catalysis

Organometallicchemie und homogene Übergangsmetallkatalyse

- Journal of Organometallic Chemistry
- Applied Organometallic Chemistry
- Organometallics

1 Was ist eigentlich Katalyse?

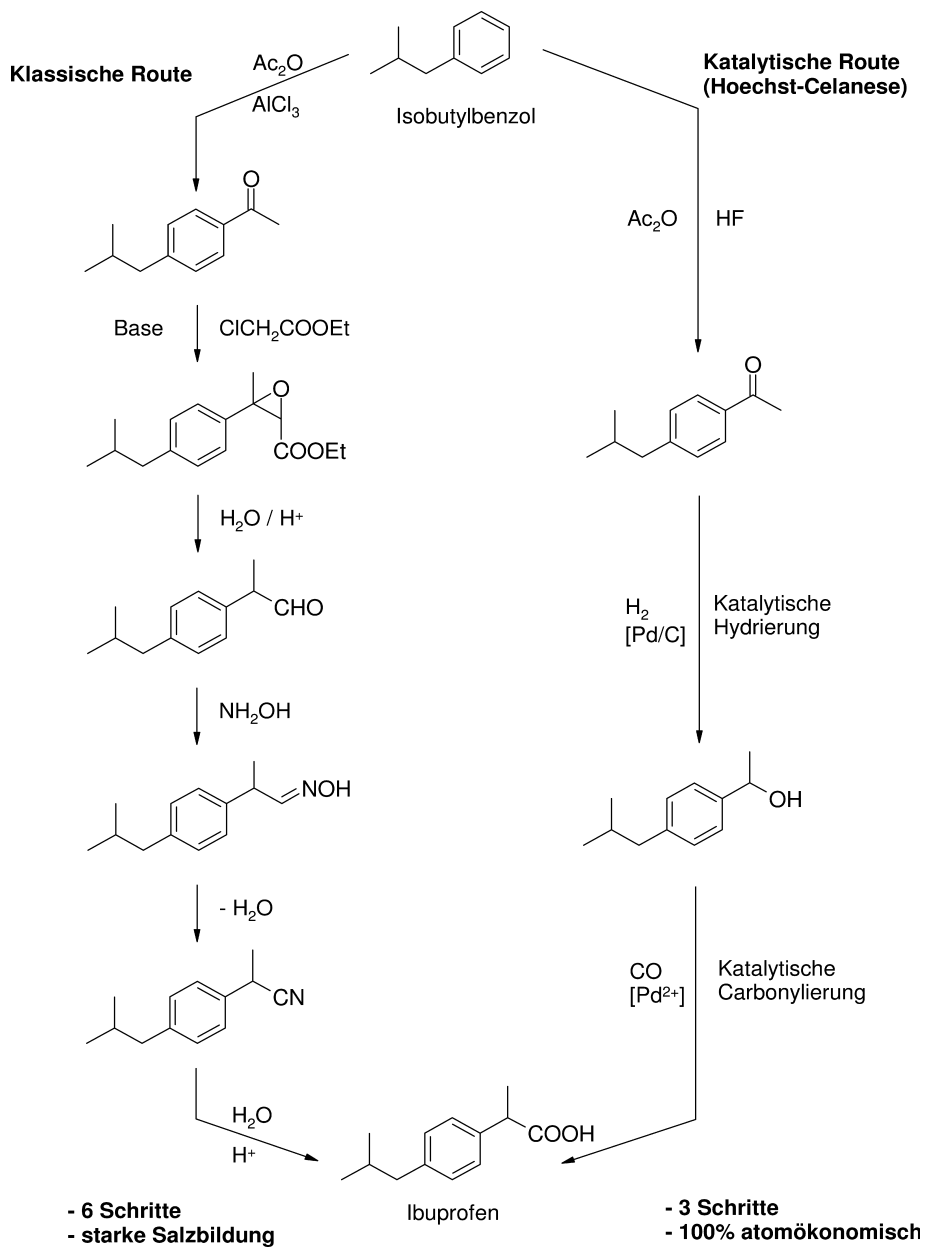


Abb 1.12 Vergleich der Synthesewege des Ibuprofens.

- Transition Metal Chemistry
- Advances in Organometallic Chemistry
- Coordination Chemistry Reviews

Katalyse (allgemeine, aber insbesondere heterogene):

- Journal of Catalysis
- Catalysis Today
- Advances in Catalysis
- Applied Catalysis, A
- Catalysis Letters
- Catalysis Reviews: Science and Engineering

Zeitschriften, die häufig auch über Katalyse berichten:

- Angewandte Chemie
- Chemistry – A European Journal
- Journal of the American Chemical Society
- Chemical Communications
- Green Chemistry
- Chemical Reviews
- Synthesis
- Organic Letters
- Tetrahedron Letters
- Platinum Metals Reviews (online von Johnson Matthey: www.platinum-metalsreview.com)
- Accounts of Chemical Research

- Journal of Organic Chemistry
- Chemie-Ingenieur-Technik
- Chimia

Wer sich das Leben etwas erleichtern will (oder sicher gehen will, dass ihm keine wichtigen Stellen entgehen), abonniert „Catalysts & Catalysed Reactions“ von der Royal Society of Chemistry (siehe: www.rsc.org/catalysts). Diese Referatezeitschrift wird zwölfmal im Jahr in gedruckter oder elektronischer Form herausgegeben und enthält (sehr kurze!) Zusammenfassungen der wichtigsten Katalysepublikationen. Wie Abb. 1.13 an einem allgemeinen Beispiel zeigt, sind neben Titel, Autoren und Quelle nur eine typische Reaktionsgleichung, der Katalysator und einige Reaktionsbedingungen angegeben. Wenn einen die Stelle interessiert, muss man sich natürlich die Literaturstelle noch im Original besorgen. Die Abstracts sind in jedem Heft nach Reaktionstypen geordnet, also vergleichbar dem Teil III dieses Buches. Wer also nur nach bestimmten Reaktionen sucht, kann sich gezielt nur in diesen Unterkapiteln umsehen und Zeit sparen.

Da die Katalyse auch intensiv von der chemischen Industrie genutzt und er-

11848 Coinage metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands as selective catalysts in diboration reaction

R. Corberan; J. Ramirez; M. Poyatos; E. Peris*; E. Fernandez*

Tetrahedron: Asymmetry, 2006, 17(12), 1759-1762

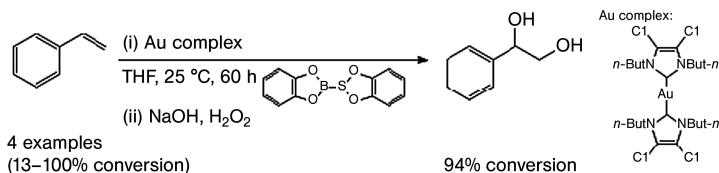


Abb 1.13 Aufbau eines grafischen Abstracts in „Catalysts & Catalysed Reactions“.

1 Was ist eigentlich Katalyse?

forscht wird, befinden sich leider nicht alle neuen Informationen in der „offenen Literatur“, sondern sind zum Teil auch in **Patenten** „versteckt“. Wer also ein spezielles katalytisches Themengebiet bearbeitet, kommt nicht umhin, auch in Patenten nachzusehen. Zur Recherche bieten sich zwei Patentdatenbanken an:

- das „**Espacenet**“, das europäische Netz der Patentdatenbanken, das im Internet unter www.espacenet.com aufgerufen werden kann. Es enthält über 50 Millionen Patentedokumente aus aller Welt, die dauernd auf den neuesten Stand gebracht werden. In einer Kurzsuche kann man nach Schlagwörtern, Erfindern oder

Firmen suchen, in der erweiterten Suche können verschiedene Suchbegriffe miteinander verknüpft werden. Wer sich noch nicht im „esp@cenet“ auskennt, findet auf der Portalseite eine „Einführung in die Datenbank der Ideen“.

- das „**Depatisnet**“, die Datenbank des deutschen Patent- und Markenamtes. Sie kann unter <http://depatisnet.dpma.de> aufgerufen werden. Hier kann man zwischen den Recherchemodi „Einsteiger“ und „Experte“ wählen oder nach Patentfamilien suchen. Über den „Assistentenmodus“ sind auch Fragen an das Deutsche Patentinformationszentrum möglich.

Zusammenfassung („Take Home Messages“)

- Ein **Katalysator** erhöht die Geschwindigkeit, mit der ein chemisches System sein Gleichgewicht erreicht.
- Ein Katalysator verbraucht sich theoretisch nicht; in der Realität kann er aber zerstört oder vergiftet werden.
- Katalytische Vorgänge werden bevorzugt als **Katalysezyklen** dargestellt.
- Katalysatoren können in homogene und heterogene Katalysatoren unterteilt werden. Homogene Katalysatoren lösen sich im Reaktionsmedium; heterogene Katalysatoren bilden eine zweite, feste Phase.
- Die homogene Katalyse kann weiter unterteilt werden in: Säure/Base-Katalyse, Enzym- oder Biokatalyse und Übergangsmetallkatalyse.
- Die **homogenen Übergangsmetallkatalysatoren** zeichnen sich durch hohe Aktivitäten und Selektivitäten aus. Über das Ligandenfeld kann ein Übergangsmetallkatalysator auf die Synthesaufgabe hin maßgeschneidert werden.
- Der homogene Übergangsmetallkatalysator hat Vorteile gegenüber dem Heterogenkatalysator, denn sein molekularer Aufbau ist in der Regel gut bekannt und er ist reproduzierbar herzustellen. Da er sich vollkommen im Medium löst, können alle Metallatome katalytisch wirksam werden. Diffusionsprobleme gibt es in der homogenen Katalyse nicht.
- Ein Nachteil der homogenen Katalyse ist auf den ersten Blick die schlechte **Abtrennbarkeit** des gelösten Katalysators von den Produkten. Hier gibt es jedoch eine Reihe von Lösungsmöglichkeiten.
- Die homogene Übergangsmetallkatalyse verläuft bei milden Reaktionsbedingungen und ermöglicht vielfach die **selektive Synthese** des Wunschproduktes in wenigen Reaktionsschritten ohne die Bildung belastender Nebenprodukte. Sie ist somit ein **Grundpfeiler der „Grünen Chemie“**.



Zehn Quickies

1. Welchen Katalysator hat Döbereiner in seinem Feuerzeug eingesetzt?
2. Zeichnen Sie einen allgemeinen Katalysecyclus für die Knallgasreaktion.
3. Nennen Sie mindestens fünf Vorteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse im Vergleich zur heterogenen Katalyse!
4. Nennen Sie das prinzipielle Problem der homogenen Übergangsmetallkatalyse!
5. Wie wird der Wilkinson-Komplex hergestellt?
6. Welche Produkte lassen sich katalytisch aus Synthesegas herstellen?
7. Zeichnen Sie mindestens drei cyclische Oligomere des Butadiens! Achten Sie auf die richtige Lage der Doppelbindungen! Welche haben technische Bedeutung erlangt?
8. Wie kann man einen homogenen Übergangsmetallkatalysator relativ einfach variieren?
9. Warum gibt es in der homogenen Katalyse keine Diffusionsprobleme?
10. Welche Prinzipien der „Grünen Chemie“ erfüllt die homogene Übergangsmetallkatalyse?

... und zur Belohnung noch ein Fußballer-Zitat:

„Da gehe ich mit Ihnen ganz chloroform!“
(Helmut Schön, Ex-Bundestrainer)

Literatur

Allgemeine Bücher zur homogenen Übergangsmetallkatalyse (chronologisch geordnet; Kommentare in eckigen Klammern)

- S. M. Roberts, J. Xiao, T. Pickett, J. Whittall: *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, Wiley-VCH, 2004, Bd. 3.
- M. Beller, C. Bolm (Hrsg.): *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2. Aufl., 2004 [ein gutes Nachschlagewerk für den organischen Chemiker].
- P. W. N. M. van Leeuwen: *Homogeneous Catalysis – Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishing, 2004.
- I. T. Horváth: *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley-VCH, 6 Bände, 2003.
- B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong: *Catalysis from A to Z – A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, 2. Aufl., 2003.
- B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.): *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, 2. Aufl., 2002 [3 Bände; ein sehr gutes Nachschlagewerk zur homogenen Übergangsmetallkatalyse].
- M. E. Ford: *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001 [auch heterogene Katalyse].
- J. Tsuji: *Transition Metal Reagents and Catalysis – Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 2000.
- R. Bates: *Organic Synthesis Using Transition Metals*, Sheffield Academic Press, 2000.
- S. Bhaduri, D. Mukesh: *Homogeneous Catalysis – Mechanisms and Industrial Applications*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse: *Application of Transition Metal Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, 1998 [ein gutes „Rezeptbuch“].
- G. W. Parshall, S. D. Ittel: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 2. Aufl., 1992.
- Buchreihe: „Topics in Organometallic Chemistry“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg [verschiedene Themen der homogenen Katalyse].
- Buchreihe: „Catalysis by Metal Complexes“, P. W. N. M. van Leeuwen, B. R. James (Hrsg.), 28 Bände (1976–2005), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg [Bücher zu theoretischen und praktischen Aspekten der homogenen Katalyse].

1 Was ist eigentlich Katalyse?

Zeitschriften- und Übersichtsartikel

A. Behr: *Organometallic Compounds and Homogeneous Catalysis*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, online edition, **2006**, Vol. A18 .

M. Röper: *Homogene Katalyse in der Chemischen Industrie*, Chem. Unserer Zeit, **40**, **2006**, 126.

P. T. Anastas, M. Kirchhoff, T. C. Williamson: *Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry*, Appl. Catal. A: General, **221**, **2001**, 3–13.

W. Keim: *Catalysis in Industrial Chemistry*, Bull. Soc. Quim. Perú, **67**, **2001**, 33.

Literatur zum Döbereiner'schen Feuerzeug

D. McDonald: *The Discovery of Catalysis and the Refining of Russian Platinum*, Platinum Metals Rev., **9**, **1965**, 136.

J. W. Döbereiner: *Propriétés nouvelles et remarquables reconnues au sous-oxide de platine, au sulfure oxidé et à la poussière du même métal*, Ann. Chim. Phys. (Paris), **24**, **1823**, 91.

J. W. Döbereiner: *Neu entdeckte merkwürdige Eigenschaft des Suboxyds des Platins, des oxydierten Schwefel-Platins und des metallischen Platin-Staubes*, Ann. Physik, **74**, **1823**, 269.

Literatur zum Wilkinson-Katalysator

G. Wilkinson: *Die lange Suche nach stabilen Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem., **86**, **1975**, 664.

J. A. Osborn, G. Wilkinson et al.: *Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halorhodium(I) and Some Reactions Thereof Including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and Their Derivatives*, J. Chem. Soc., **1966A**, 1711.

J. F. Young, G. Wilkinson et al.: *Hydride Intermediates in Homogeneous Hydrogenation Reactions of Olefins and Acetylenes Using Rhodium Catalysts*, Chem. Commun., **1965**, 131.