

# Manche Metalle machen's möglich!

## Metallorganische Homogenkatalyse

Zwei Dinge beeinflussen dabei ihre Wirksamkeit: die Liganden und die Metalle selbst. Vom täglichen Umgang mit Gegenständen wissen wir, dass jedes Metall seinen speziellen Charakter hat. Dementsprechend sind die verwendeten Metalle wie Chrom, Eisen, Nickel und Platin auch als einzelne Moleküle in den homogenen Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften ausgestattet, die man zudem noch gezielt mit verschiedenen Liganden beeinflussen kann.

Bis vor einigen Jahren hat man mehr oder weniger empirisch versucht, die gewünschten Eigenschaften von Katalysatoren einzustellen. Das führte dazu, die Katalyse häufig mehr als „Zauberei“ und „Kunst“ zu sehen, denn als Wissenschaft. Durch methodische Fortschritte in der Katalysatorforschung kann man heute mit verschiedensten Methoden in die katalytischen Prozesse und Elementarreaktionen „hineinschauen“ und diese gezielt beeinflussen. Beispielsweise gelingt es mittels Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie oder Röntgen-Kristallstrukturanalyse festzustellen, in welcher Weise und wie gut die Substrate durch Komplexierung am Metall ausgerichtet und für die katalytischen Reaktionen aktiviert werden. Man kann die erhaltenen spektroskopischen Daten mit den katalytischen Ergebnissen wie Aktivität und Selektivität korrelieren und dadurch die Katalyse von der Empirie zur Theorie führen. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass alle im Tonnenmaßstab industriell genutzten Katalysen aus einer Summe sich wiederholender molekularer Elementarreaktionen aufgebaut sind, so wird klar, dass die Einflussnahme auf Steuerung und Optimierung des Gesamtprozesses in der kleinsten Einheit beginnen muss. Die Theorie der Katalyse startet also dort, wo Metalle, Liganden und Substrate in einem

**Manche Metalle haben die hervorragende Eigenschaft, dass sie chemische Verbindungen gezielt zu anderen zusammen- oder auch auseinander bauen können. Dabei zersetzt man unerwünschte oder schafft sich gewünschte Stoffe, was ohne Metalle häufig gar nicht oder viel schlechter geht. Man kennt den Autoabgaskatalysator, wo fein verteiltes Platin giftige Abgase zu unschädlichen Produkten zersetzt. Weil aber in diesen sog. heterogenen Katalysatoren nur die wenigen Metallatome an der Oberfläche wirksam werden, bemühen sich die Chemiker, einzelne Metallatome herauszulösen und so „einzupacken“, dass man sie nicht nur als Feststoff sondern auch in Lösungen nutzen kann und sie trotzdem wirksam bleiben. Dieses sind dann die homogenen Katalysatoren, bei denen das Metall in eine Hülle von Molekülen (Liganden) eingepackt wird. In solchen löslichen Komplexverbindungen sind dann alle einzelnen Metallatome als Katalysatoren wirksam.**

Komplex so zusammentreten, um konzentriert das gewünschte Produkt zu bilden. Hier geht es meist um die Metallorganische Komplexchemie, die die Grundlage für die Komplex-Katalyse bildet. Kennt man die jeweiligen Eigenschaften der Metalle, Liganden und Substrate sowie ihre gegenseitige Beeinflussung genau, so kann man die metallorganischen Elementarreaktionen und den aus ihnen zusammengesetzten Katalysezyklus zielgerichtet beeinflussen. Im Katalysezyklus „nimmt jedes Metallatom Substrate in die Hände, verknüpft sie zu Produkten und legt diese weg, um die Hände wieder frei zu bekommen, erneut Substrate zu fassen“. Diese Schritte werden permanent wiederholt und können grundsätzlich rückwirkend

Der Begriff „Katalyse“ stammt aus dem Griechischen, wobei  $\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$  mit „Auflösung“, „Zerstörung“ oder „Vertreibung“ übersetzt wird. Weniger bekannte gegensätzliche Übersetzungensindaberauch „Einkehr“, „Herberge“ und „Gasthaus“. Im Chinesischen 催化 wird der Begriff „Katalyse“ einerseits mit „Scheidungsanwalt“ oder „Hebamme“, aber auch mit „Heiratsvermittler“ bzw. „Der etwas zusammenbringt“ übersetzt. Es ist interessant, dass in diesen beiden völlig unterschiedlichen Kulturkreisen das „Trennen“ und „Vereinen“ in ähnlicher Weise verwendet wird, um den Vorgang der Katalyse zu beschreiben.

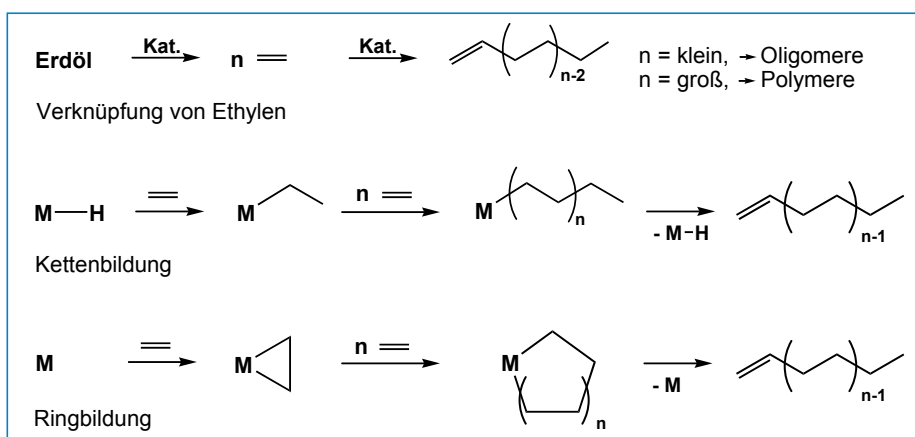


Abb. 1: Reaktionen von und zu Ethylen

Der Begriff „Metathese“ stammt ebenfalls aus dem Griechischen. Er ist publik geworden, weil der Nobelpreis für Chemie 2005 an Yves Chauvin (Frankreich), Robert H. Grubbs (USA) und Richard R. Schrock (USA) vergeben wurde, die herausragende Arbeiten auf dem Gebiet der Olefin-Metathese (Doppelbindungs-metathese) geleistet haben. Diese Katalysatormethode eröffnete der Organischen Chemie neue kostengünstige Möglichkeiten für die industrielle Synthese von Molekülen. Während man die Alkin-Metathese (Dreifachbindungs-metathese) ebenfalls kennt, gibt es kein Beispiel für die homogene Einfachbindungs-metathese.

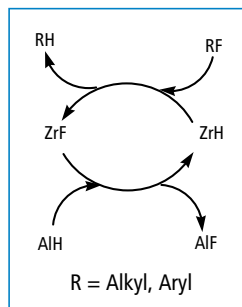
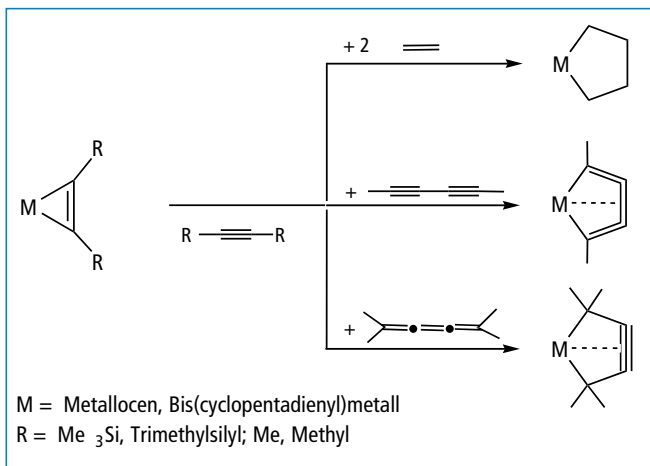


Abb. 3: Hydrodefluorierung

Abb. 2: Von Dreiringen zu Fünfringen

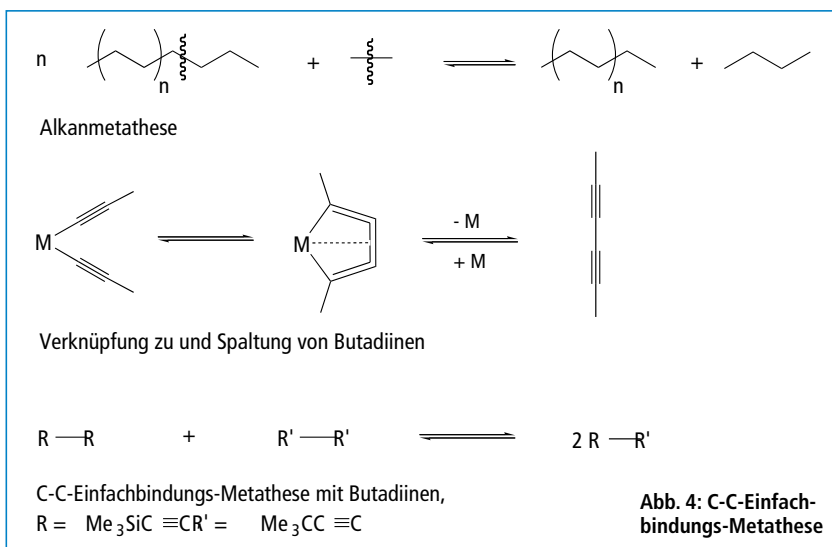


Abb. 4: C-C-Einfachbindungs-Metathese

auch so ablaufen, dass Substrate nicht verknüpft, sondern getrennt werden. Die Prozesse sich wiederholender Spaltungen und/oder Verknüpfungen machen den Gesamtprozess der Katalyse aus, was auch sprachlich im Begriff der „Katalyse“ zum Ausdruck kommt. (s. Kasten 1) Ohne Metalle würden sich die Substrate schlechter finden und auch weniger Neigung haben, gezielt miteinander zu reagieren. Man spricht dann von „maßgeschneiderten Katalysatoren“, worunter man versteht, dass sie besser und nur genau das Produkt bilden, was erwünscht ist. Das geschieht vorzugsweise mit geringerem Energieeinsatz und ohne Nebenprodukte, worin die ökonomischen und ökologischen Vorteile katalytischer Verfahren bestehen.

In der Praxis sieht das so aus: Stofflich basiert ein Großteil jeglicher chemischer Produktion nach wie vor auf fossilen Rohstoffen, wobei die Petrochemie dominiert. Basierend auf Erdöl werden in thermischen Spaltungs- oder Crack-Prozessen aus gesättigten Alkanen ungesättigte Olefine, aber auch Acetylene hergestellt. Diese kleinen Bruchstücke wieder mit sich selbst oder anderen chemischen Verbindungen mittels Katalysatorwirkung effektiv und zielgerichtet zu verknüpfen, ist eine lohnende Aufgabe. (s. Abb. 1) Die dabei entstehenden Oligomere sind je nach Kettenlänge gesuchte Grundstoffe z. B. für Weichmacher, Waschmittel, Poliermittel, Shampoos und Materialien verschiedenster Anwendungen. Die Polymere wie Polyethylen sind als Haushaltsfolien oder Einkaufsbeutel allgegenwärtig. Da beginnt ein Problem, dem sich die Katalysatorforscher ebenfalls widmen; nach einer Nutzung müssen die Materialien wieder entsorgt werden. Die Elementarschritte auf molekularer Ebene für alle diese Prozesse der Verknüpfung miteinander und der Spaltung werden derzeit in einem einheitlichen metallorganischen Konzept untersucht.

Grundlagen

Die Verknüpfungen von Ethylen können über Ketten- oder auch als Ringbildung ablaufen. Durch Verknüpfung mit weiterem Ethylen kann man auf beiden Wegen zu den höheren Oligomeren oder Polymeren kommen. Speziell für die selektive Ausbildung von Oligomeren hat man früher Ket-

### Grundlagen

Die Verknüpfungen von Ethylen können über Ketten- oder auch als Ringbildung ablaufen. Durch Verknüpfung mit weiterem Ethylen kann man auf beiden Wegen zu den höheren Oligomeren oder Polymeren kommen. Speziell für die selektive Ausbildung von Oligomeren hat man früher Ket-

Laborbedarf \_ Life Science \_ Chemikalien

... Sonderangebote  
und Neuheiten  
regelmäßig  
in unseren

**GÜNSTIG-  
MAILINGS**

**0800/5699 000**  
gebührenfrei

**www.carlroth.de**  
mit Neuheiten & Sonderangeboten

**Schlaue Laborfüchse  
bestellen bei ROTH**

**Carl Roth GmbH + Co. KG**  
Schoemperlenstraße 3-5 \_ 76185 Karlsruhe  
Tel: 0721/5606 0 \_ Fax: 0721/5606 149  
E-Mail: info@carlroth.de \_ Internet: www.carlroth.de

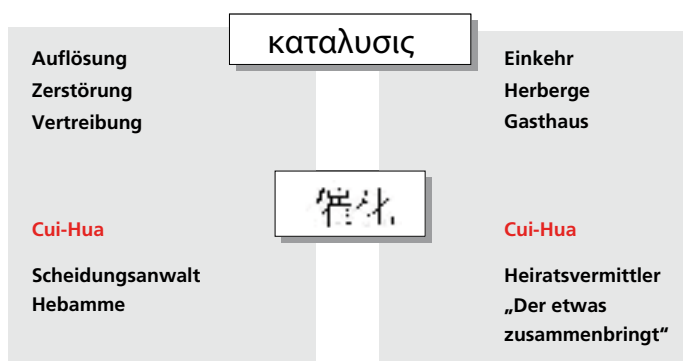
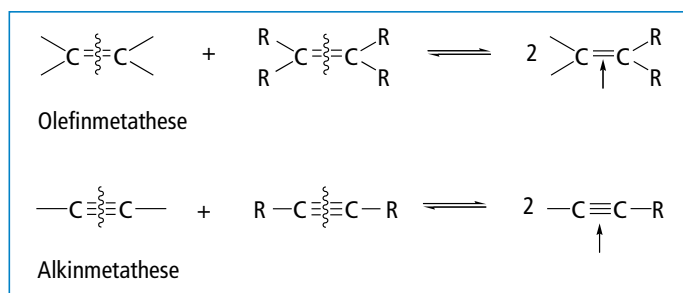


Abb. 5: Trennen und Vereinen in Begriffen für Katalyse und Katalysatoren

Abb. 6: Metathese: Trennung ( $\xi$ ) und Verknüpfung ( $\uparrow$ )

tenbildungen diskutiert, während es heute zu einer Renaissance der Metallacyclen gekommen ist. Inzwischen ist es gelungen, aus geeigneten Dreiringmetallacyclen wie Titanocenkomplexe des Bis(trimethylsilyl)acetylen als Ausgangsmaterialien solche gesuchten Fünfringmetallacyclen zu bilden (s. Abb. 2).

Diese gesättigten Metallacyclopentane wurden später ergänzt um die ungesättigten exotischen Beispiele ungewöhnlicher Metallacyclopentatriene (Metallacyclocumulene) und Metallacyclopentine, die sich leicht bei den Umsetzungen solcher Dreiringmetallacyclen mit Butadienen oder Butatrienen bilden. Diese höchst ungewöhnlichen Fünfringmetallacyclen sind nur mit

solchen Metallen existent, die mit den Doppel- bzw. Dreifachbindungen im Ring wechselwirken und dadurch Ringspannungen sehr effektiv abbauen können.

### Anwendungen

Neben den katalytischen C-C-Verknüpfungsreaktionen gewinnen derzeit Aktivierungen und Spaltungen von stabilen Bindungen wie C-C, C-H und C-F zunehmend an Bedeutung. Dadurch wird z.B. die einfachere chemische Nutzung von Erdgas und -öl möglich, aber auch die Entsorgung von bestimmten Polymeren (Recycling) und Fluorchlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW's). In Modellreaktionen werden die

o.g. Metallacyclen für solche möglichst katalytischen Reaktionen angewendet. Die Hydrodefluorierung und die C-C-Einfachbindungs-metathese sollen dafür kurz als Beispiele erläutert werden.

### Hydrodefluorierung

Aus ökologischen Gründen ist der Abbau von fluorierten Kohlenwasserstoffen wichtig. Bei den Untersuchungen mit Zirconocenfluoriden, die sich aus den o.g. Metallacyclen bilden, zeigte sich, dass die Fluoride mit Aluminiumhydriden bevorzugt zu Zirconiumhydriden und Aluminiumfluoriden reagieren. Aus den Zr-H-Bindungen erhält man mit C-F-Bindungen von organischen Fluoriden die Zirconiumfluoride zurück neben den C-H-Bindungen in den F-freien Kohlenwasserstoffen; womit der Katalysezyklus geschlossen ist (s. Abb. 3).

Die treibende Kraft dieser Reaktionsabfolge ist die hohe Affinität des Aluminiums zu Fluor, was auch in der enormen Bindungsstärke zum Ausdruck kommt.

### C-C-Einfachbindungs-metathese

Allgemein ist bekannt, dass Erdöl durch thermische Crackprozesse nach C-C-Bindungsspaltungen in kleinere Bruchstücke zerlegt wird (s. Abb. 1), wobei Kohlenstoff (Ruß) als Abfall anfällt. Gesucht ist eine entsprechende katalytische Variante für diesen Prozess, die bei niedrigen Temperaturen und zudem selektiv verläuft. Die Metathese von C-C-Einfachbindungen ist eine sehr geeignete Variante, um dieses Ziel zu erreichen (s. Abb. 4) und schon an heterogenen Tantal- und Zirconium-Hydriden als Katalysatoren realisiert.

Bei Untersuchungen mit den Metallacyclocumulenen zeigte sich, dass diese mit weiteren Metallkomplexen unter C-C-Bindungsspaltung des ursprünglich eingesetzten Butadiins zu Acetylenen reagieren. Andererseits findet man auch eine C-C-Bindungs-knüpfung

von Acetylenen zu Butadiinen in diesen Systemen (s. Abb. 4). Es lag nun nahe, beide Prozesse der Spaltung und Verknüpfung zu einer Katalyse zu verbinden, um die erste homogenkatalytische C-C-Einfachbindungs-metathese zu realisieren. Das gelingt auch unter Bestrahlung als titanocenvermittelte Photokatalyse, wobei allerdings ein hoher Katalysatoreinsatz notwendig ist und insgesamt wegen der hohen Reaktivität der enthaltenen Dreifachbindungen bisher noch keine brauchbare synthetische Methode erreicht werden konnte.

### Schlussfolgerung

In der Homogenen Katalyse kann man im Gegensatz zur Heterogenen Katalyse an Hand von definierten Modellverbindungen die metallorganischen Elementarschritte der koordinationschemischen Katalysen häufig besser untersuchen und beeinflussen. Damit ergeben sich gute Möglichkeiten zur Optimierung selbst großtonnagiger Prozesse, weil deren Katalysezyklen aus einer Summe sich wiederholender Elementarreaktionen auf molekularer Ebene zusammengesetzt sind. Dabei hat sich gezeigt, dass ungewöhnliche Bindungsmodi auch ungewöhnliche katalytische Reaktionen möglich machen. Dennoch sind die Systeme insgesamt äußerst komplex, was eine exakte Darstellung auch in diesem Beitrag schwierig macht: „Kompliziert: Nichts ist schwieriger als Vereinfachung. Nichts ist einfacher als Komplizierung“ (G. Elgozy), was letztlich für die gesamte Chemie mit allen ihren Facetten gilt.

### ► KONTAKT

**Prof. Dr. Uwe Rosenthal**  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
Rostock  
Tel.: 0381/1281-176  
Fax: 0381/1281-51176  
uwe.rosenthal@catalysis.de  
www.catalysis.de

**EIN KLICK**  
www.pro-4-pro.com  
www.pro-4-pro.com  
www.pro-4-pro.com  
www.pro-4-pro.com

**GIT VERLAG**  
A Wiley Company  
www.gitverlag.com