



ADHOC 2005: das Neueste zur Aktivierung von Disauerstoff und zur homogenen katalytischen Oxidation**

Christian Limberg*

Die selektive Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen zählt zu den bedeutendsten Aufgaben der Chemie und ist für die Grundlagenforschung wie auch technologisch von größtem Interesse. Homogene, heterogene oder auch enzymatische Prozesse werden als Lösungsmöglichkeiten weltweit erforscht. Die Mechanismen von Oxidationsreaktionen gehören nach wie vor zu den rätselhaftesten der Chemie. Um zu neuen Einsichten zu gelangen, werden zum einen Modellsysteme mit wohldefinierten aktiven Zentren entwickelt; zum anderen bedient man sich kinetischer Messungen, ausgeklügelter Isotopenmarkierungsexperimente, molekularer Sonden und insbesondere auch der Computerchemie, mithilfe derer Struktur-Wirkungs-Beziehungen erörtert und mechanistische Annahmen gestützt oder widerlegt werden können. Gleichsam gibt es natürlich ein großes Interesse an neuen Oxidationsreaktionen und -katalysatoren sowie an neuartigen Anwendungen der Oxidationschemie. All dies war Thema des 9. internationalen Symposiums zur „Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation“

(kurz ADHOC) in Köln, das gemeinsam von Albrecht Berkessel (Universität zu Köln) und Henrique Teles (BASF) für über 200 Teilnehmer aus Industrie und Hochschulen organisiert wurde.

In dem Eröffnungsvortrag von R. Diercks (BASF) wurden industriell relevante Oxidationsprozesse für die Produktion von Grundchemikalien vorgestellt, Probleme erläutert und insbesondere auch auf die Bedeutung von Katalysator- und Reaktordesign eingegangen. Dabei wurde klargestellt, dass beispielsweise HNO_3 wegen des Anfalls von Stickoxid-Nebenprodukten zwar in der Literatur oft als umweltschädliches Oxidationsmittel verpönt ist, im Zuge der Kopplung eines damit betriebenen Oxidationsverfahrens an andere Verfahren (NO_x -Rückgewinnung, N_2O -Zersetzung) innerhalb der Industrie aber durchaus zu einem „grünen“ Reagens werden kann. Anfallendes N_2O kann durchaus auch eine attraktive Sauerstoffquelle sein: Die Möglichkeiten dieses Reagens wurden im Vortrag von G. I. Panov (Boreskov Institut, Novosibirsk) aufgezeigt: So gelingt die Oxidation von Benzol zu Phenol und seinen Derivaten, die Oxidation verschiedenster Olefine zu Carbonylverbindungen sowie die chemische Modifizierung von Polymeren (wie Polybutadien).

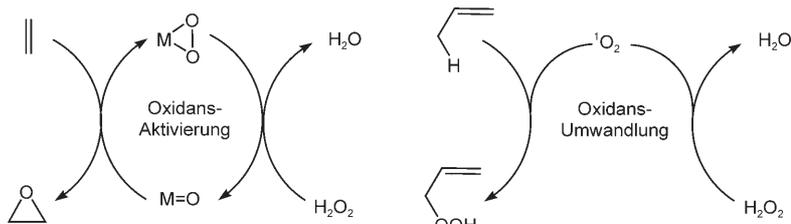
Neue Perspektiven wurden auch für die Verwendung von Singulett-Sauerstoff aufgezeigt: Schon länger ist bekannt, dass Na_2MoO_4 bei geeignetem pH-Wert die Abspaltung von $^1\text{O}_2$ aus H_2O_2 katalysieren kann. J.-M. Aubry (ENSCL, Lille) berichtete, dass es sich bei der aktiven Spezies um $[\text{Mo}(\text{O}_2)_3\text{O}]^{2-}$ handelt, und stellte nun ein Verfahren vor, mit dem man den erzeugten $^1\text{O}_2$ für „dunkle“ $^1\text{O}_2$ -Oxygenierungen von Kohlenwasserstoffen nutzen kann. Ein Problem hierbei ist die kurze Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ in wässrigem Medium, die der Oxidation von hydro-

phoben Verbindungen entgegensteht. Arbeitet man jedoch mit speziell dafür konzipierten Multiphasen-Mikroemulsionen, können in einem kontinuierlichen Prozess Peroxidationen durchgeführt werden. P. Alsters (DSM) berichtete über Anwendungen zu diesem Verfahren und präsentierte gleichzeitig einen weiteren Lösungsansatz zum Problem der parallel ablaufenden Aktivierung von H_2O_2 für Epoxidierungen (Schema 1): das Arbeiten mit rein anorganischen Verbindungen in heterogener Phase. Auf der anderen Seite schilderte A. Griesbeck (Universität Köln), wie man $^1\text{O}_2$ zum einen mithilfe von Tetraarylporphyrin-beladenem Polystyrol für En-Reaktionen und [4+2]-Cycloadditionen nutzen und zum anderen organokatalytisch „chiral machen“ kann.

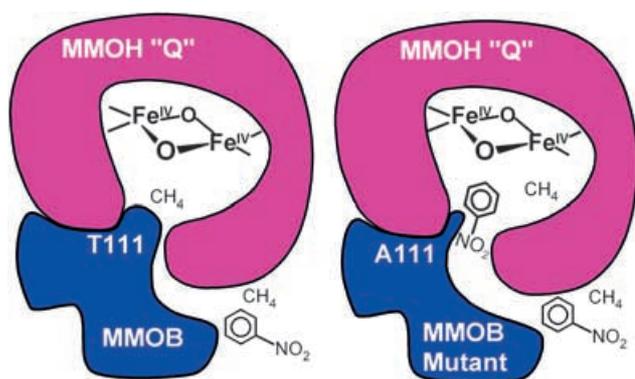
Viele Beiträge beschäftigten sich auch in diesem Jahr wieder mit der natürlichen Sauerstoff-Aktivierung: Dabei wurden auf der einen Seite direkte Untersuchungen an Metalloenzymen und Möglichkeiten zur Nutzung der Biokatalyse vorgestellt, auf der anderen Seite ging es um die Entwicklung von biomimetischen und bioinspirierten Systemen. So konnte J. D. Lipscomb (University of Minnesota, Minneapolis) zeigen, dass in der löslichen Methanmonooxygenase die Komplexbildung des regulierenden Proteins MMOB mit der aktiven Komponente MMOH zur Bildung einer sehr engen Pore führt, durch die nur Methan zum aktiven Zentrum vorstoßen kann (Schema 2). Dies wurde als ein Grund für die hohe Substratselektivität des Enzyms für Methan vorgeschlagen. Nun, da dies verstanden ist, kann man versuchen, über Mutagenese gegenzusteuern und so die Oxidationskraft des Enzyms für ein breiteres Substratspektrum nutzbar zu machen. Des Weiteren konnten zum ersten Mal durch Modifizierung von Enzymstrukturen weit weg von den

[*] Prof. Dr. C. Limberg
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2
12489 Berlin (Deutschland)
E-mail: Christian.limberg@chemie.hu-berlin.de

[**] 9. internationales Symposium „Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation“ (ADHOC) vom 25–29 Juli 2005 in Köln



Schema 1.



Schema 2.

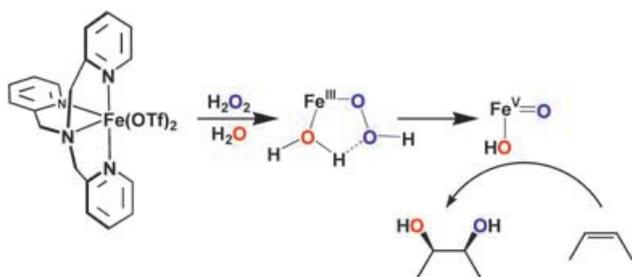
prothetischen Gruppen Intermediate im Katalysezyklus einer Extradiol-Dioxygenase nachgewiesen werden.

Derartige Nicht-Häm-Eisen-Enzyme bildeten auch den Hintergrund des Vortrages von L. Que, Jr. (University of Minnesota, Minneapolis). Er berichtete über molekulare Modelle, die die Olefinoxidation mit H_2O_2 über einen nichtradikalischen Mechanismus katalysieren. Die Ergebnisse von Isotopenmarkierungsexperimenten mit diesen Systemen veranlassen ihn zu dem Schluss, dass die aktive Spezies eine $\text{O}=\text{Fe}^{\text{V}}\text{-OH}$ -Einheit aufweist (Schema 3).

Ein Dioxygenase-Reaktionsintermediat inspirierte T. D. P. Stack (Stanford University), einkernige Fe- und Mn-Komplexe einzusetzen, um die Epoxidierung terminaler Olefine mit Per Säuren zu katalysieren. Eine bestimmte Gruppe von Mn-Komplexen erwies sich als besonders aktiv und selektiv, und ihre „Heterogenisierung“ durch Anbindung an Kieselgel erbrachte weitere Vorteile. W. Kroutil (Universität Graz) konnte zeigen, dass mit einer Dehydrogenase aus *Rhodococcus ruber*, die stabil gegen organische Lösungsmittel ist, hoch stereoselektive Alkoholoxidationen durchgeführt werden können; sie unterscheidet dabei nicht nur zwischen R- und S-Stereozentren,

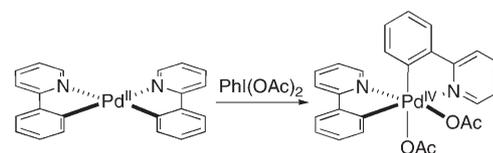
sondern auch zwischen primären und sekundären Alkoholen (auch intramolekular).

Viele neu entwickelte Systeme nutzen Pd-Katalysatoren in Kombination mit O_2 . Das Paradebeispiel für solche Systeme – der Wacker-Prozess – diente dabei mitunter als Vorbild. So berichtete S. S. Stahl (University of Wisconsin, Madison) über einen „Aza-Wacker-Prozess“, der zu Enaminen führt, und M. S. Sigman (University of Utah, Salt Lake City) über die Dialkoxylung von Olefinen. Mit wasserlöslichen Katalysatoren können auch in wässrigen Medien Alkoholoxidationen durchgeführt werden (I. W. C. E. Arends, TU Delft). D. De Vos (Universität Leuven) stellte ein neues Verfahren für die Alkenylierung von Aromaten vor, dessen Mechanismus auch eingehend untersucht wurde. Darüber hinaus berichtete er über die Verwendung von immobilisierten Wolframat-Katalysatoren mit Haloperoxidase-Aktivität: Diese bewirken die Oxidation von Bromid- zu Bromonium-Ionen, die wiederum unter nichtaciden Bedingungen mit Olefinen und Aromaten umgesetzt werden können. M. S. Sanford (University of Michigan, Ann Arbor) befasste sich mit Ligand-gesteuerten C-H-Bindungsoxidationen, und im



Schema 3. Tf = Trifluormethylsulfonyl.

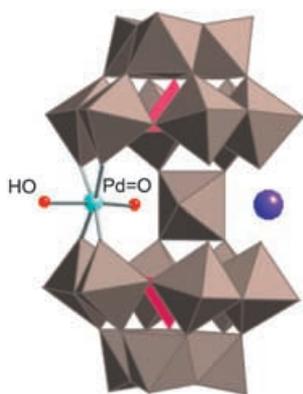
Zuge von Untersuchungen mit dem Oxidationsmittel $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ gelang ihr bemerkenswerterweise die Isolierung und Charakterisierung eines Pd^{IV} -Intermediates (Schema 4). Die Relevanz der Oxidationsstufe +iv bei Pd-katalysierten Reaktionen wird seit langem kontrovers diskutiert, und hier konnte ein erster Nachweis geführt werden, dass solche Verbindungen tatsächlich existieren.



Schema 4.

„Dauerbrenner“ der Oxidationskatalyse sind die Polyoxometallate (POMs), beispielsweise als Liganden für andere Übergangsmetalloxo-Einheiten, die dann oxidationsaktiv sind. M. Bonchio (Universität Padua) gelang die Synthese von POM/Ru- bzw. Fe-Komplexen, die bei Mikrowellenanregung Reaktionen mit O_2 katalysieren. Auch in Kombination mit Edelmetallen können POMs Erstaunliches leisten: Bis vor kurzem waren keine $\text{M}=\text{O}$ -Verbindungen von späten Übergangsmetallen bekannt, weil deren d-Elektronen π^* -Orbitale der $\text{M}=\text{O}$ -Bindung besetzen. Letztere werden jedoch offenbar durch POM-Liganden stabilisiert, deren Einsatz ($\text{L} = [\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$) C. L. Hill (Emory University, Atlanta) nach der Synthese eines $\text{Pt}=\text{O}$ -Komplexes nun auch die Isolierung und Charakterisierung des ersten bekannten $\text{Pd}=\text{O}$ -Komplexes, $\text{K}_9\text{Na}_4[(\text{O}=\text{Pd}^{\text{IV}}\text{-OH})\text{WO}(\text{OH}_2)_2\text{L}_2]$ ermöglichte (Schema 5). Zudem gibt es auch Hinweise auf erste $\text{O}=\text{Au}$ -Komplexe, die durch Luftoxidation erzeugt werden können.

Im Beitrag von R. Neumann (Weizmann Institut, Rehovot) wurde klar, wie groß die Bandbreite der von POM/Übergangsmetall-Komplexen katalysierten Oxidationsreaktionen tatsächlich ist. Interessanterweise gelang nun mit trägerfixierten Dipyrimidylplatin-POM-Hybrid-Verbindungen sogar die katalytische Oxidation von Methan mit O_2 in Wasser, wobei Methanol und Acetaldehyd gebildet werden – der Mechanismus der überraschenden Bildung



Schema 5. Blauer Kreis rechts: K^+

von $CH_3C(O)H$ wird derzeit untersucht. Insgesamt bestand an der Oxidation von Methan, der einfachsten natürlichen, aber auch widerstandsfähigsten C_1 -Kohlenwasserstoff-Quelle, nach wie vor großes Interesse. J. M. Mayer (University of Washington, Seattle) stellte nach mechanistischen Betrachtungen zum Protonen-gekoppelten-Elektronentransfer zunächst seine Ergebnisse zur Reaktion von OsO_4 mit H_2 und schließlich auch erste Resultate zur Ausweitung dieser Arbeiten auf das Substrat Methan vor. R. A. Periana (USC, Los Angeles) berichtete über die Nutzung von CH_4 , um in metallkatalysierten Oxidationen mit O_2 Essigsäure herzustellen, sowie über erste Arbeiten zur Aufstellung eines Katalysezyklus für die O_2 -Oxidation von Kohlenwasserstoffen ausgehend von Ir-Alkoxiden.

Ein weiterer wichtiger Bereich innerhalb der Oxidationschemie (vor allem in der Waschmittelindustrie) ist die Bleichkatalyse, mit der sich ein Vortragsblock beschäftigte. Es besteht großes Interesse an der Entwicklung aktiver Metallkatalysatoren, und der in diesem Zusammenhang wohl prominenteste Vertreter ist $[(Me_3tacn)Mn(\mu-O)_3Mn(Me_3tacn)]^{2+}$ ($tacn = 1,3,7$ -Triazacyclononan). Der Vortrag von J. R. Lindsay-Smith (University of York) beschäftigte sich mit mechanistischen Untersuchungen zu diesem System, und R. Hage (Unilever) stellte die Entwick-

lung des metallvermittelten Bleichens allgemein vor. Aus dem Vortrag von G. Reinhardt (Clariant) ging eindrucksvoll hervor, dass es zurzeit kein Allheilmittel gibt und geben kann. Weitere Beiträge zu diesem Thema kamen von G. Miracle (P&G) und J. J. Dannacher (Universität Basel).

Effiziente Systeme zur Oxidation von prochiralen Thioethern zu enantiomerenreinen Sulfoxiden wurden von R. F. W. Jackson (University of Sheffield) und C. Bolm (RWTH Aachen) vorgestellt. Durch systematische Variation von Ligand, Metall und Additiv konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99.5% erreicht werden, sodass das Verfahren nun auch zur Synthese biologisch aktiver Verbindungen genutzt werden kann. Nicht minder beeindruckende ee -Werte und Ausbeuten konnte auch Y. Shi (CSU, Fort Collins) vorweisen, der organokatalysierte Epoxidierungen untersucht. Seiner Arbeitsgruppe ist es gelungen, chirale Keton-Katalysatoren zu finden, die von einem externen Oxidans in situ in Dioxirane überführt werden, die ihrerseits einen enantioselektiven Sauerstofftransfer auf Olefin-Substrate bewirken. M. Beller (ifok Rostock) präsentierte ein neuartiges, chirales Pyridinbisimidazol-Ligandsystem, dessen Ru-Komplexe im Zusammenspiel mit Pyridindicarbonsäure die höchsten bisher von Übergangsmetallvermittelten Epoxidierungen mit H_2O_2 bekannten ee -Werte erreichen. Für kontroverse Diskussionen sorgte der Beitrag von I. Hermans (Universität Leuven), der sich mit der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen beschäftigte. Die Validität des bislang akzeptierten mechanistischen Modells zur Alkohol- und Ketonbildung wurde auf Basis von aktuellen experimentellen und theoretischen Daten angezweifelt, und ein neuer Vorschlag wurde präsentiert, in dem beispielsweise Cyclohexylperoxy-Radikale nicht von Cyclohexan H-Atome abstrahieren, sondern von Cyclohexylhydroperoxid (\rightarrow Keton).

Es gab noch viele weitere interessante Beiträge zu mechanistischen und prä-

parativen Aspekten der Oxidationskatalyse, deren Besprechung den Rahmen dieses Berichts sprengen würde [A. Llobet (Universität Barcelona), Y. Naruta (Kyushu University, Fukuoka), T. Geller (Bayer CropScience), J. P. Roth (Johns Hopkins University, Baltimore), W. R. Thiel (Universität Kaiserslautern), T. Funabiki (Doshisha University), C. Punta (Universität Mailand), I. Weinstock (City College New York), Z. Gross (Technion, Haifa), C. Limberg (HU Berlin)]. Der Abschlussvortrag wurde von R. A. Sheldon (Delft) gehalten, der die imposante Palette von Oxidationsreaktionen vorstellte, die mit Nitroxyl-Radikalen katalysiert werden können.

Insgesamt hat der Kongress gezeigt, dass durch die intensiven Bemühungen der letzten Jahre im Bereich der Oxidationschemie in vielen Bereichen Durchbrüche erzielt werden konnten, die aber natürlich auch wieder neue Fragen und Herausforderungen mit sich bringen; dabei ist z. B. die Verwendung von Luftsauerstoff zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen nach wie vor ein hohes Ziel, das immer im Raum steht. Das mechanistische Verständnis wurde erweitert, verfeinert oder sogar erneuert, und viele neuartige Systeme konnten entwickelt werden. Dass die Oxidationschemie – unabhängig davon, ob nun Grundlagen oder eher technische Fragen untersucht werden – nach wie vor ein sehr lebhaftes und sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet ist, wurde von der ADHOC 2005 aufs eindrucksvollste demonstriert. Der ausgeprägte Anwendungsbezug wurde dadurch unterstrichen, dass der Kongress erstmals gemeinschaftlich von Hochschule und Industrie organisiert wurde, sowie durch die starke Beteiligung und die großzügige Unterstützung der Industrie (besonders der BASF).

DOI: 10.1002/ange.200502936