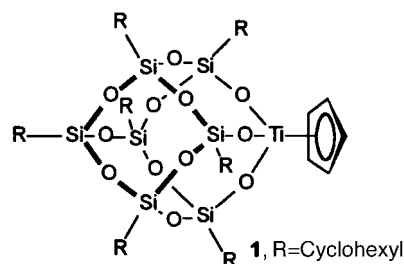


Festphasen-Immobilisierung eines neuen Epoxidierungskatalysators**

Simon Krijnen, Hendrikus C. L. Abbenhuis,*
Rob W. J. M. Hanssen, Jan H. C. van Hooff und
Rutger A. van Santen

Die Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren ist ein wichtiges Gebiet der Flüssigphasen-Oxidations-Katalyse.^[1] Kürzlich stellten wir das Titan(IV)-Silsesquioxan $[(c-C_6H_{11})_7Si_7O_{12}Ti(\eta^5-C_5H_5)]$ **1** als aktiven und robusten Homogenkatalysator für die Epoxidierung von Alkenen vor.^[3] Unter den Reaktionsbedingungen ist **1** stabil und verliert kein



Titan. Diese Eigenschaft macht **1** zu einem attraktiven Kandidaten für die Heterogenisierung. Wir berichten hier über die Heterogenisierung von **1** in einem MCM-41-Molekularsieb,^[4] wobei wir die starke Adsorption in den MCM-41-Kanälen ausnutzten. Die resultierenden selbstorganisierten Materialverbände ergeben aktive, heterogene und wiederverwendbare Katalysatoren für die Epoxidierung von Alkenen in flüssiger Phase.

Die Adsorption des Silsesquioxans **1** aus Hexan in MCM-41-Molekularsieve verläuft schnell und kann leicht mit Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie anhand der intensiven Adsorptionsbande bei 216 nm verfolgt werden. Wir haben MCM-41-Molekularsieve mit einem Si/Al-Verhältnis von 42, 125 und ∞ untersucht. Die Adsorptionskinetik ist typisch für eine Einzelkanalldiffusion,^[5] was auf Adsorption innerhalb der MCM-41-Kanäle hinweist. Wegen dieser schnellen und vollständigen Adsorption kann die Beladung mit dem Silsesquioxan **1** leicht durch Variation seines Gesamtgehalts in der Lösung eingestellt werden. Für den MCM-41-Wirt mit einem Si/Al-Verhältnis von 42 bestimmten wir 97 mg 1/g MCM-41 (4.3 mg Ti/g MCM-41) als maximale Beladung. FT-IR-Analyse (KBr-Preßling) der MCM-41-Molekularsieve mit maximaler Beladung von **1** zeigt für **1** typische Banden: die C-H-Streckschwingungen der Cyclohexyl- und Cyclopentadienyl-

gruppe (2854, 2928 cm^{-1}) und die sehr charakteristische Ringatmung der Cyclopentadienylgruppe bei 1449 cm^{-1} . Diese überlagern die charakteristischen Schwingungsbanden von MCM-41.

Die Titansilsesquioxan-haltigen Materialien sind effektive Katalysatoren für die Epoxidierung von Cycloocten mit *tert*-Butylhydroperoxid bei 50 °C (Tabelle 1 und Abb. 1). Der

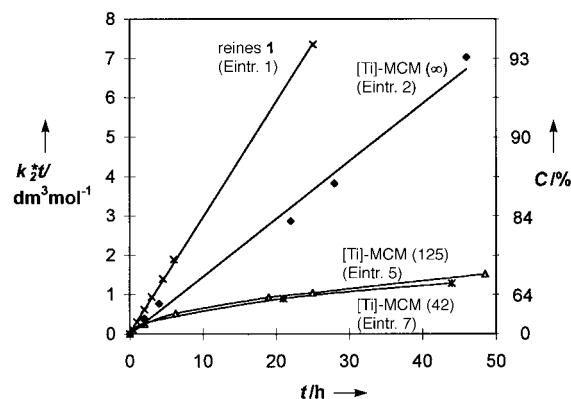


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2t für die katalytische Epoxidierung mit [Ti]-Katalysatoren (Tabelle 1, Einträge 1, 2, 5, 7). Auf der linken Achse ist k_2t ($k_2t = 1/[A]_t - 1/[A]_0$ mit $[A]_t$ = Konzentration von Cycloocten bei $t = t$ und $[A]_0$ = Konzentration von Cycloocten bei $t = 0$), auf der rechten Seite ist der Umsatz C gegen die Reaktionszeit t aufgetragen. Alle Reaktionen wurden mit äquimolaren Mengen (7.2 mmol) Alken und getrocknetem *tert*-Butylhydroperoxid in Hexan (4.0 mL) durchgeführt.

Anwendungsbereich dieser Reaktion umschließt ebenfalls die Epoxidierung von Norbornen und 1-Octen.^[3] Besonders mit den aluminiumfreien MCM-41-Molekularsieben werden hohe katalytische Aktivität und ein hohes Maß an Heterogenität erzielt. Die katalytischen Messungen zeigen, daß die Anwesenheit von Aluminium im MCM-41-Molekularsieb dessen katalytische Aktivität vermindert (Tabelle 1, Eintrag 2–7).^[6] Unter den Bedingungen der Epoxidierung löst sich **1** wieder aus den aluminiumhaltigen Mesoporen heraus, so daß die Katalyse homogen verläuft.

Dieses unerwünschte Ausbluten der aluminiumhaltigen Katalysatoren kann vollständig verhindert werden, wenn die MCM-41-Molekularsieve vor der Katalyse mit dem Silylierungsmittel $SiCl_2Ph_2$ behandelt werden (Tabelle 1, Eintrag 3, 5, 7).^[7] Die Phenylgruppen der $(-O)_2SiPh_2$ -Gruppen ergeben im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum (100 MHz) nicht aufgelöste Signale bei $\delta = 127.3$ und $\delta = 134.3$. Wie Adsorptionsmessungen mit der BET-Methode an einer imprägnierten MCM-41-Probe deutlich zeigten, nehmen sowohl Porendurchmesser als auch Mesoporenvolumen wegen der Adsorption des Silsesquioxans ab. Gleichzeitig erhöht sich die spezifische Oberfläche durch die zusätzliche Oberfläche von **1** (Tabelle 2). Die Silylierung des MCM-41-Substrates vermindert ebenfalls Porenvolumen und Mesoporendurchmesser.

Die Aktivität der aluminiumhaltigen Katalysatoren, die durch Silylierung erhalten wurden, ging im Verlauf der Alkenepoxidierung zurück (siehe Abb. 1). Die aluminiumfreien Katalysatoren zeigen keinerlei Desaktivierung, weder in der silylierten noch in der unsilylierten Form. Sowohl die heterogene Katalyse mit [Ti]-MCM-41 (∞) als auch die

[*] Dr. H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. W. J. M. Hanssen, Prof. Dr. J. H. C. van Hooff, Prof. Dr. R. A. van Santen
Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/2455054
E-mail: tgtaea@chem.tue.nl

[**] S.K. bedankt sich beim Niederländischen Institut für Katalyseforschung (NIOK) für die finanzielle Unterstützung, H.C.L.A. bei der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften (KNAW) für ein Stipendium. Wir bedanken uns bei Solvay Deutschland GmbH für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Aktivität von **1**, immobilisiert in mesoporösem MCM-41 oder Silicagel, für die Epoxidierung von Cycloocten^[a].

Eintrag	[Ti]-Katalysator (Si/Al-Verhältnis) ^[b]	silylierte Proben ^[c]	heterogene ? ^[d]	Umwandlung [%] ^[e]	TOF ^[f] [mol mol ⁻¹ h ⁻¹]
1	1	–	–	95	287
2	[Ti]-MCM (∞)	–	ja	84	202
3	[Ti]-MCM (∞)	silyliert	ja	77	184
4	[Ti]-MCM (125)	–	nein	– ^[g]	–
5	[Ti]-MCM (125)	silyliert	ja	65	160
6	[Ti]-MCM (42)	–	nein	– ^[g]	–
7	[Ti]-MCM (42)	silyliert	ja	55	178
8	[Ti]-Silicagel	–	nein	– ^[g]	–
9	[Ti]-Silicagel	silyliert	nein	– ^[g]	–
10	MCM (∞)	–	–	10	–
11	MCM (125)	–	–	21	–
12	MCM (42)	–	–	14	–

[a] Alle Reaktionen wurden mit äquimolaren Mengen (1.8 mmol) Alken und getrocknetem *tert*-Butylhydroperoxid in Hexan (1 mL) mit 60 mg Katalysator durchgeführt. [b] Katalysatoren mit Präfix [Ti] enthalten Komplex **1** (1.2 mg Ti/g MCM-41), andernfalls handelt es sich um eine Blindprobe ohne **1**. [c] Mit SiCl₂Ph₂ als Silylierungsmittel. [d] Katalysatoren werden als homogen bezeichnet, wenn nach 30% Umsatz keine zusätzliche Umsetzung mehr im Filtrat erfolgt. [e] Umsatz von Cycloocten bestimmt mit ¹H-NMR-Spektroskopie nach 22 h, Selektivität zum Epoxid > 95%. [f] Anfängliche Wechselzahl (TOF) bestimmt nach 2 h. [g] Da die Reaktion homogen verlief, ist der Umsatz nicht relevant.

Tabelle 2. BET-Ergebnisse für die in der Katalyse eingesetzten aluminiumfreien Proben^[a].

Eintrag ^[b]	Katalysator	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- durchmesser [nm]	Mikroporen- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mesoporen- volumen [cm ³ g ⁻¹]
10	MCM ∞	552	2.9	0.20	0.15
2	[Ti]-MCM (∞)	610	2.7	0.20	0.10
3	[Ti]-MCM (∞) silyliert	540	2.3	0.16	0.05

[a] Alle Daten haben einen maximalen Fehler von 5%, der Fehler des Mesoporenvolumens ist etwa 20%. Die [Ti]-MCM-41 Proben waren mit 25 mg **1**/g MCM-41 beladen. [b] Die Einträge entsprechen Tabelle 1.

homogene Katalyse mit Komplex **1** folgt einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (siehe Abb. 1). Alle heterogenen Katalysatoren können leicht durch Filtration zurückgewonnen werden; die aluminiumfreien Katalysatoren können sogar mindestens dreimal wiederverwendet werden, ohne daß ihre katalytische Aktivität abnimmt.

Auch mit Silylierungsmitteln mit geringeren Raumbedarf, beispielsweise SiCl₂(CH₃)₂, werden aktive, heterogene und nicht ausblutende Katalysatoren erhalten. Dieses Ergebnis deutet an, daß die Stabilität des Katalysators gegen Ausbluten des aktiven Komplexes **1** eher auf der Unpolarität des Netzwerkes als auf einer sterischen Blockade durch die Silylgruppe beruht.

Der Einfluß der Polarität des Netzwerkes auf die Adsorption von Substraten wurde anhand der konkurrierenden Adsorption von 1,2-Epoxyoctan und 1-Octen untersucht. Bei Verwendung von aluminiumhaltigem MCM-41-Molekularsieb sank das 1,2-Epoxyoctan/1-Octen Verhältnis innerhalb einiger Minuten von 1 auf 0, während im Falle eines aluminiumfreien MCM-41-Molekularsiebs sich dieses Verhältnis bei etwa 0.2 stabilisierte. Offenbar zeigt das hydrophile

aluminiumhaltige MCM-41-Molekularsieb eine höhere Affinität zum polaren Epoxid als das relativ hydrophobe aluminiumfreie MCM-41-Netzwerk. Diese Beobachtung wird durch thermogravimetrische Analyse gestützt, nach der Wassergehalt und Dehydrierungstemperatur des aluminiumfreien MCM-41-Molekularsiebs (1%, 49 °C) sehr viel geringer sind als die des aluminiumhaltigen MCM-41-Molekularsiebs (5%, 60 °C). Die höhere Polarität der aluminiumhaltigen MCM-41-Molekularsiebe scheint also das Ausbluten zu verursachen.^[8] Im Gegensatz dazu führt die geringe Polarität des aluminiumfreien MCM-41-Molekularsiebs sowohl zu einer starken Adsorption des Katalysators und somit zu einem heterogenen System als auch zu einer leichteren Diffusion von organischen Molekülen durch die MCM-41-Kanäle. Im Unterschied zu Systemen mit physikalisch eingeschlossenen aktiven Spezies führt dies zu einem selbstorganisierten heterogenen Katalysator, der weder für Ausbluten noch für Desaktivierung anfällig ist.^[9]

Ein konventionelles Silicagel (Silica Grace SG360, Gesamtporenvolumen ca. 0.9–1.0 cm³ g⁻¹, spezifische Oberfläche ca. 600 m² g⁻¹) adsorbiert ebenfalls Komplex **1**. Während der Katalysatortests blutete das Material jedoch deutlich aus (siehe Tabelle 1). Aus diesem Ergebnis schließen wir, daß Siliciumdioxid mit kanalartigen Poren, z.B. ein aluminiumfreies MCM-41-Molekularsieb, für die irreversible Adsorption des Silsesquioxans essentiell ist.

Experimentelles

Die MCM-41-Proben wurden nach einem Verfahren von Beck et al.^[10] (modifiziert von Busio et al.^[4]) hergestellt. In einem typischen Adsorptionsexperiment werden 50 mL einer 10⁻³ M Lösung von **1**^[2b] in Hexan (p.a., Acros) langsam zu einer Suspension von 2 g getrocknetem MCM-41 in Hexan (50 mL) gegeben und danach 24 h gerührt. Das so imprägnierte MCM-41 wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen (3 × 20 mL) und bei 80 °C 24 h an der Luft getrocknet. In einem typischen Silylierungsexperiment wurden 0.5 g einer getrockneten und entgast imprägnierten MCM-41-Probe in 70 mL Hexan mit 2.5 g Dichlordiphenylsilan (96%, Acros) unter Schutzgas 72 h unter Rückfluß erhitzt. Das so erhaltene Material wurde abfiltriert, mit Hexan (3 × 20 mL) und Aceton (p.a., Acros, 3 × 20 mL) gewaschen und schließlich bei 80 °C 24 h an der Luft getrocknet.

Eingegangen am 11. August 1997 [Z10799]

Stichwörter: Epoxidierung • Heterogene Katalyse • Immobilisierung • Titan • Zeolithe

- [1] Dazu wurde eine Reihe von Methoden vorgeschlagen: isomorphe Substitution: a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Enichem), US Pat. **1983** 4 410 501; *Chem. Abstr.* **1981**, 95, 206 272k; Übersichtsartikel: b) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144; Verankern von Komplexen in Zeolithen: c) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159; und Ship-in-a-bottle-Katalysatoren, Übersichtsartikel: d) D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Macromol.*

- Symp.* **1994**, 80, 157; für eine neuere Veröffentlichung siehe: e) K. J. Balkus, Jr., A. K. Khanmamedova, K. M. Dixon, F. Bedioui, *Appl. Catal. A* **1996**, 143, 159. Für eine neuere Kurzübersicht siehe: R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.
- [2] a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3859; b) I. E. Buys, T. W. Hambley, D. J. Houlton, T. Maschmeyer, A. F. Masters, A. K. Smith, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 309.
- [3] H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. Van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331.
- [4] M. Busio, J. Jänchen, J. H. C. Van Hooff, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 211.
- [5] J. Kärger, M. Petzold, H. Pfeifer, S. Ernst, J. Weitkamp, *J. Catal.* **1992**, 136, 283.
- [6] A. Corma, P. Estev, A. Martínez, *J. Catal.* **1996**, 161, 11.
- [7] Eine verwandte Strategie mit Enzymen in Molekularsieben vom MCM-41-Typ: J. F. Díaz, K. J. Balkus, Jr., *J. Mol. Catal. B Enzymes* **1996**, 2, 115.
- [8] a) J. Jänchen, M. Busio, M. Hintze, H. Stach, J. H. C. Van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1731; b) C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [9] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, 370, 449.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.

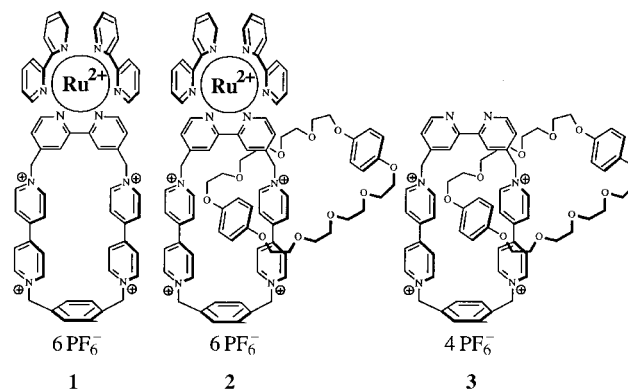
Künstliche Photosynthese: Nachahmung der Redoxasymmetrie*

Andrew C. Benniston,* Philip R. Mackie und Anthony Harriman*

Ein interessanter Aspekt des bakteriellen photosynthetischen Reaktionszentrums (RC) ist die Redoxasymmetrie der Cofaktoren: Die Chromophore sind in den sogenannten L- und M-Zweigen angeordnet, deren Umgebung durch homologe Proteine gebildet wird, doch der Elektronentransfer erfolgt nur entlang des L-Zweigs.^[1, 2] Daß der M-Zweig dabei offensichtlich völlig inaktiv ist, wird vor allem mit den unterschiedlichen effektiven Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums erklärt.^[3, 4] Eine geringfügig höhere Polarität in der Umgebung des L-Zweigs begünstigt den Elektronentransfer in dieser Richtung;^[5] in Mutagenesemodifizierten RC-Komplexen kann die Reaktion allerdings entlang des M-Zweigs stattfinden.^[6] Wir beschreiben hier ein

Modellsystem, das dem photosynthetischen RC-Komplex insofern ähnelt, als zwei chemisch identische, an den Donor gebundene Elektronenacceptoren wegen ihrer unterschiedlichen Umgebung verschiedene Reduktionspotentiale haben. Dieser Effekt wird erreicht, indem ein Kronenether als Elektronendonator eine der Acceptoreinheiten umhüllt. Dadurch wird verhindert, daß sich polare Lösungsmittelmoleküle dieser Einheit nähern und ihre Elektronenaffinität durch Charge-transfer-Wechselwirkungen vermindern können.

Das Bis(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)-funktionalisierte Cyclophan **1**, das entsprechende [2]Catenan **2** und der freie Catenan-Ligand **3** wurden nach Standardmethoden synthe-



tisiert^[7] und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Bei **2** und **3**, wie auch bei analogen, nicht metallierten [2]Catenanen, ist ein elektronenarmes, tetrakationisches 4,4'-Bipyridinium-Cyclophan mit einem komplementären, makrocyclischen Elektronendonator verknüpft.^[8]

Von besonderer Bedeutung ist in dieser Arbeit die Asymmetrie der beiden 4,4'-Bipyridinium-Dikationen, die an den Metallkomplex im [2]Catenan **2** gebunden sind. Da in **2** keine interne „Sonde“ für dynamische ¹H-NMR-Messungen vorhanden ist, konnte die Geschwindigkeit, mit der sich der Polyethermakrocyclus zwischen den beiden dikationischen Einheiten bewegt, nicht ermittelt werden. Solche Untersuchungen waren hingegen für **3** in [D₆]-Aceton möglich; vor allem konnten die Veränderungen der Signale für die entarteten 6,6'-Protonen in der 2,2'-Bipyridineinheit über einen Temperaturbereich von 25 bis –60 °C verfolgt werden. Bei der Koaleszenztemperatur ($T_c = -33^\circ\text{C}$) wurde die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses zu 88 s^{-1} , die Gibbs-Aktivierungsenergie zu $12.5\text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Die Geschwindigkeit des Positionswechsels bei der Koaleszenztemperatur, entsprechend einer Lebensdauer von ca. 11 ms, weist darauf hin, daß der Positionswechsel in **2** auf der Zeitskala des Elektronentransfers eingefroren ist.

Elektrochemische Untersuchungen an **2** in sauerstofffreiem Acetonitril ergaben, daß am Metallzentrum eine quasireversible Ein-Elektronen-Oxidation bei einem Halbstufenpotential E^0 von $1.29 \pm 0.02\text{ V}$ gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) stattfindet. Bei höheren Potentialen werden Oxidationspeaks für die außen- ($E^0 = 1.44 \pm 0.02\text{ V}$ vs. SCE) und innenliegende ($E^0 = 1.73 \pm 0.04\text{ V}$ vs. SCE) Hydrochinon-einheit des Kronenethers registriert. Beim Rücklauf liegen die

[*] Dr. A. C. Benniston, P. R. Mackie
Chemistry Department, University of Glasgow
Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 141/330-4888
E-mail: andrewb@chem.gla.ac.uk
Prof. A. Harriman
Laboratoire de Photochimie, E.C.P.M.
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388/416825
E-mail: harriman@chimie.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Glasgow, dem EPSRC, der Nuffield Foundation (ACB) und der Royal Society of London (AH) unterstützt. Wir danken für ein JWT-Jones-Reisestipendium (ACB) und die vom EPSRC finanzierten massenspektrometrischen Untersuchungen an der University of Swansea.