

UN

ANGREIFBAR

UNANGREIFBAR

DIE CHEMISCHE GOLD-KATALYSE

A. STEPHEN K. HASHMI

Über 80 Prozent aller chemischen Erzeugnisse werden heute mithilfe katalytischer Prozesse hergestellt. Auch Katalysatoren kennen Freund und Feind: Inhibitoren und Reduktion bedrohen die Katalyse – Liganden unterstützen und schützen sie. Den Einfluss der „Freunde“ zu verstärken, ist von großer Bedeutung für die Zukunft. Denn die Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie für nachhaltige Produktionen und den Einstieg in eine effiziente stoffliche Kreislaufwirtschaft.

C

Chemie, so lernt man es in der Schule, ist die „Lehre von den Stoffen und Stoffumwandlungen“. Der Begriff „Stoff“ bezieht sich dabei auf Erscheinungsformen der Materie, sogenannte chemische Verbindungen. Eine chemische Reaktion – also das gezielte Umwandeln einer Form von Materie in eine andere mit völlig neuen Eigenschaften – ist nicht nur von großer wissenschaftlicher Faszination. Auf solchen Reaktionen beruht die gesamte chemische Produktion, deren Erzeugnisse heute den Alltag aller Technologie-Nationen bestimmen: Ohne chemische Reaktionen keine Mobiltelefone, keine Hochleistungs-Windräder, keine Elektromobilität, keine Medikamente (sofern sie nicht direkt aus der Natur stammen) – und noch vieles mehr würde nicht existieren.

Von großer Bedeutung für Forschung und Produktion ist die „Katalyse“. Der ein oder andere mag den Begriff „Katalysator“ vom Auto her kennen, was aber ein Katalysator genau ist und was während einer Katalyse geschieht, ist zumeist unklar. Als Begriff eingeführt wurde die Katalyse im Jahr 1835 vom Vater der modernen Chemie, dem schwedischen Mediziner und Chemiker Jöns Jakob Berzelius. 1894 definierte der deutsch-baltische Chemiker Friedrich Wilhelm Ostwald die Katalyse als „die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes“. Der „fremde Stoff“, der chemische Reaktionen beschleunigt, ist der Katalysator.

Die volkswirtschaftliche Bedeutung von Katalysatoren und Katalysen ist enorm. Das spiegelt sich darin wider, dass heute etwa 80 Prozent aller chemischen Erzeugnisse mithilfe katalytischer Prozesse hergestellt werden. Die Katalyse hilft, den Energiebedarf für chemische Reaktionen zu senken sowie Abfallmengen zu reduzieren und nachhaltig im Sinne der „grünen Chemie“ zu produzieren. Die Katalyse macht es darüber hinaus möglich, chemische Umsetzungen schneller ablaufen zu lassen, nicht selten um viele Größenordnungen. Dies wiederum erlaubt es, kleinere Produktionsanlagen zu bauen. Der geringere Verbrauch an Energie, die verringerte Menge an Abfall und die Verkleinerung von Produktionsanlagen sind nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch attraktiv: Bei der Katalyse greift der oft formulierte Gegensatz von Ökonomie und Ökologie nicht. Das offenbart sich besonders, vergleicht man die Produktion von „Fein-“ und „Großchemikalien“: Feinchemikalien – dazu gehören auch pharmazeutische Wirkstoffe – werden alljährlich in relativ kleinen Mengen hergestellt, typischerweise im Mengenbereich von Kilogramm bis Tonnen. Großchemikalien hingegen können Produktionsvolumina von weit mehr als zehn Millionen Tonnen pro Jahr erreichen – bei einer derartigen Größenordnung fällt die Ersparnis, die durch Katalyse zu erreichen ist, besonders ins Gewicht.

Molekulare Bildhauer

Atome sind die Grundbausteine der Chemiker. Die Natur stellt dafür die chemischen Elemente, von denen nur 80 nicht-radioaktiv sind, als Grundbausteine zur Verfügung. Aus den verschiedensten Kombinationen dieser Bausteine setzen sich – wie andere chemische Verbindungen auch – die Katalysatoren zusammen. „Synthese“ ist der Fachbegriff für die Herstellung von Verbindungen mittels chemischer Reaktionen. Und gerne betrachten sich Synthese-Chemiker als „molekulare Bildhauer“, die neue, bis dahin unbekannte chemische Verbindungen gleichsam wie Skulpturen im Nanometermaßstab erschaffen. Es mag durchaus vorkommen, dass ein Synthese-Chemiker nach jahrelanger Arbeit seinen Kreationen menschliche Eigenschaften andichtet und sie je nach

„Bei der
greif
oft formulier
von Ök
und Ökolo

Katalyse t der te Gegensatz onomie gie nicht.“

Erfolg als seine Feinde oder Freunde betrachtet. Doch kennen auch aus Atomen zusammengesetzte chemische Verbindungen so etwas wie Freund und Feind? Am Beispiel der Gold-Katalyse soll hier gezeigt werden, dass das „Freund-Feind-Konzept“ im übertragenen Sinne durchaus auch für Katalysatoren anwendbar ist.

Gold ist ein Symbol der Unangreifbarkeit: Das edelste aller Elemente korrodiert nicht, als metallisches Gold überdauert es unbeschadet Jahrtausende, daher seine Verwendung als Münzmetall und Zahlungsmittel. Von Kupfer und Silber, den beiden anderen Münzmetallen, unterscheidet sich Gold dadurch, dass es sich nicht in Salpetersäure auflöst (dem sogenannten Scheidewasser, das Gold von den anderen Metallen scheidet), sondern als „Königin der Metalle“ nur in Königswasser, einem Gemisch von Salpetersäure und die Reaktivität noch steigender Salzsäure. Als Katalysator wurde Gold erst spät breiter genutzt: für feststoffgebundene Katalysatoren initiiert durch die Arbeiten des japanischen Chemikers Masatake Haruta und des britischen Chemikers Graham Hutchings; für lösliche Katalysatoren wurde Gold unter anderem aufgrund von Beiträgen unserer Forschungsgruppe in Heidelberg zur Anwendung gebracht. Lösliche Gold-Katalysatoren bestehen meist nicht aus metallischen Gold-Partikeln, sondern aus geladenen Gold-Atomen, sogenannten Gold-Ionen. Im Fall einer positiven Ladung können Gold-Ionen zwei Teilchen anlagern oder „koordinieren“, im Fall von drei positiven Ladungen sogar vier.

Katalysatorgifte und Schutzliganden

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Gold-Katalyse in Lösung ist, dass sich das Ausgangsmaterial effizient an das Gold anlagern kann. Unerwünschte chemische Verbindungen können diese Anlagerung erheblich behindern. Sie finden sich beispielsweise als Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien, den Lösungsmitteln oder den für die Umsetzung notwendigen Reagenzien und lagern sich dann effizienter als die Ausgangsmaterialien an das Gold. Der Fachmann spricht von „Katalysatorgiften“: Sie verlangsamen die Umsetzung oder verhindern sie komplett, was als Inhibierung bezeichnet wird. Da für eine Katalyse immer möglichst kleine Mengen eines Katalysators eingesetzt werden – insbesondere bei so teuren Katalysatoren wie Gold –, reicht für eine Inhibierung schon das Vorhandensein kleinster Mengen des Katalysatorgifts. Die Ausgangsmaterialien vollständig von solchen Verunreinigungen zu befreien, ist bei großtechnischen chemischen Prozessen sehr schwierig und aufwendig. Eine noch perfidere Hemmung der Katalyse ist die sogenannte Produkt-Inhibierung, weil sie unvermeidbar mit der chemischen Umsetzung selbst verknüpft ist: Dann lagert sich das gewünschte Produkt stärker als das Ausgangsmaterial an das Gold an.

Und noch eine dritte Gefährdung lauert der Gold-Katalyse auf: die Zerstörung des Katalysators durch „Reduktion“, eine Verringerung der positiven Ladung am Gold. Es entstehen dann kleine metallische Gold-Partikel. Weil Gold das edelste der Metalle ist, erfolgt die unerwünschte Reduktion besonders leicht; induziert wird sie durch das Lösungsmittel, das Ausgangsmaterial oder das Produkt. Sind die Gold-Partikel noch sehr klein, erkennt man die Reduktion mit bloßem Auge an einer charakteristischen und intensiven Rotfärbung. Sind die Gold-Partikel größer, was leicht durch das Zusammenlagern der nanometerkleinen Gold-Partikel geschehen kann, ist die Deaktivierung des Katalysators typischerweise als Schwarzfärbung erkennbar.

Um eine Zerstörung des Katalysators zu vermeiden, ist er gleichsam auf Freunde angewiesen, die ihn schützen. Der Chemiker indes spricht nicht von Freunden, sondern von „Liganden“. Im Falle der Gold-Katalysatoren sind besonders erfolgreiche Liganden diejenigen, die sich entweder über ein Phosphor-Atom in „Phosphanen“ oder über ein Kohlenstoff-Atom in „N-heterozyklischen Carbenliganden“ anlagern. Je fester diese Anlagerung ist und je räumlich anspruchsvoller die Liganden sind, umso besser wird die Reduktion zu metallischen Gold-Partikeln verhindert. Der günstige Effekt beruht oft darauf, dass sich die Gold-Atome wegen der sperrigen Liganden und deren elektronischen Eigenschaften nicht nahe genug kommen können, um effizient metallische Gold-Partikel zu bilden. Fehlen die Liganden, wird eine sehr schnelle Reduktion des Goldes beobachtet, insbesondere bei erhöhten Reaktionstemperaturen. Mit den Liganden aber wird es möglich, auch bei höheren Reaktionstemperaturen zu arbeiten – und genau diese höheren Reaktionstemperaturen sind es, die gegen den Einfluss der Katalysatorgifte helfen.

Der Schlüssel zum Erfolg

Bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Dynamik des Austausches der Inhibitoren am Gold zu, unabhängig davon, ob es sich um unerwünschte Verunreinigungen oder um eine Produkt-Inhibierung handelt. Das Ausgangsmaterial erhält damit die Gelegenheit, sich auch ab und zu anzulagern – und dann kann die gewünschte Katalysereaktion ablaufen. Dies konnten wir in Kooperation mit einer Kollegin aus der physikalischen Chemie am Beispiel der Zyklisierung von phosphorhaltigen Materialien zu neuartigen Phosphorverbindungen sowie der Synthese von stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen zeigen, die für die Forschung an leistungsfähigen Solarzellen und für die organische Elektronik wichtig sind. Für beide chemischen Prozesse stellen die Phosphor- beziehungsweise Stickstoff-Atome Katalysatorgifte dar. Der Ligand am Gold aber ermöglicht die Reaktion bei erhöhter Temperatur – er ist somit der Schlüssel zum Erfolg.

„Der Ligand am Gold ermöglicht die Reaktion bei erhöhter Temperatur – er ist somit der Schlüssel zum Erfolg.“

Wichtig für praktische Anwendungen ist ein effizienter Weg zu Gold-Verbindungen mitsamt den stabilisierenden Liganden. Für diesen Zweck hat meine Arbeitsgruppe eine modulare direkte Synthese derartiger Katalysatoren entwickelt. Dabei kommen drei Komponenten zusammen, was die schnelle Synthese vieler Katalysatoren für die Testung ermöglicht. Während in der akademischen Forschung aus Gründen der Handhabbarkeit meist einige Prozent des Katalysators eingesetzt werden, konnten wir zeigen, dass pro Gold-Atom in einem Katalysator bis zu 32 Millionen Teilchen des Ausgangsmaterials zur Reaktion gebracht werden. Eine so hohe Effizienz der Katalyse ist für industrielle Anwendungen eine Mindestvoraussetzung. Eine ebenso wichtige Voraussetzung ist die Stabilisierung des Katalysators durch seine „Freunde“, die Liganden.

Katalysatoren kennen also sehr wohl Freund und Feind: Inhibitoren und Reduktion bedrohen die Katalyse – Liganden unterstützen und schützen sie. Den Einfluss der „Freunde“ zu verstärken, ist von großer Bedeutung für die Zukunft. Denn die Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie für nachhaltige Produktion und den Einstieg in eine effiziente stoffliche Kreislaufwirtschaft. ●

UNASSAILABLE

CHEMICAL GOLD CATALYSIS

A. STEPHEN K. HASHMI

Chemistry is the study of the base substances of matter and the changes they undergo during reactions with other substances. The transformation of one type of matter into another with completely new properties is the foundation upon which the chemical industry operates; its products have become an integral part of everyday life in technologically advanced countries: without chemical reactions, there would be no mobile phones, no high-performance wind turbines, no electric mobility and no pharmaceutical drugs. More than 80 per cent of all chemical products today are manufactured using catalytic processes. Catalysts have friends and enemies: inhibition and reduction threaten the catalytic process, while ligands support and protect it. Strengthening the role of the “friends” will be essential in the future because catalysis is a key technology for sustainable production and an important tool for efficient feedstock recycling. ●

PROF. DR A. STEPHEN K. HASHMI is a professor of organic chemistry who joined Heidelberg University in 2007. He previously worked at the University of Stuttgart. In 2017 he became co-head of the Heidelberg Catalysis Research Laboratory (CaRLa). Founded in 2006 and operated jointly by Heidelberg University and BASF, this "Industry on Campus" project is dedicated to developing catalysis reactions with industrial application potential. In 2010 Stephen Hashmi received the Hector Research Award of the Hector Foundation.

Contact: hashmi@hashmi.de

“Catalyst poisons slow down or prevent chemical reactions, while ligands protect and support the catalytic process.”

**„Wichtig für
praktische Anwendungen
ist ein effizienter
Weg zu Gold-Verbindungen
mitsamt den
stabilisierenden Liganden.“**



PROF. DR. A. STEPHEN K. HASHMI ist seit 2007 Professor für Organische Chemie an der Universität Heidelberg. Zuvor forschte er an der Universität Stuttgart. Seit 2017 ist er einer der Leiter des Katalyseforschungszentrums CaRLa (Catalysis Research Laboratory). Dieses seit 2006 gemeinsam von der Universität Heidelberg und der BASF betriebene Industry-on-Campus-Projekt befasst sich mit der Entwicklung industrierelevanter Katalysereaktionen. Im Jahr 2010 wurde Stephen Hashmi mit dem Hector Forschungspreis der Hector Stiftungen ausgezeichnet.

Kontakt: hashmi@hashmi.de