Kupferhaltige metallorganische Gerüstverbindungen in der selektiven C-H-Bindungsoxidation mit molekularem Sauerstoff

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Christof Steffen Geßner

aus Engen

Hauptberichter:	Herr Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter:	Frau Prof. Dr. Sabine Laschat
Tag der mündlichen Prüfung:	17.11.2014

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2014

Die vorliegende Arbeit wurde vom 01. Mai 2010 bis 27. Juli 2014 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm für die Überlassung des sehr spannenden Themas und des entgegengebrachten Vertrauens. Insbesondere die wertvollen Diskussionen sowie die vielfältigen Freiheiten bei der Ausarbeitung der Arbeit waren entscheidend für das Gelingen selbiger.

Für die Übernahme des Koreferats gilt mein besonderer Dank Frau Prof. Sabine Laschat.

Ebenfalls herzlich danken möchte ich Frau Prof. Cosima Stubenrauch für Ihr Engagement als Prüfungsausschussvorsitzende.

Ganz besonders möchte ich meinem langjährigen Bürokollegen Dipl.-Chem. Christian Lieder danken für die fachlichen Diskussionen, den aufbauenden Worten und die unendliche Hilfe bei LaTeX sowie Layout-Problemen. Es war immer eine besondere Freude mit Dir ein Büro zu teilen. Ich werde diese Zeit und die damit einhergehenden schlechten Witze vermissen. Du bist ein wahrer Freund geworden. Vielen Dank!!!

Nicht minder wichtig waren meine Bürokollegen Dipl.-Chem. Moritz Messner und Dipl.-Chem. Sabine Schuster, welche ebenfalls immer für Fragen zur Verfügung standen und für eine gute Stimmung gesorgt haben.

Für die Überlassung der MOFs, im Rahmen der Kooperation, möchte ich Prof. Dr. Dirk Volkmer (Universität Augsburg) und seinem Arbeitskreis, insbesondere Dr. Maciej Grzywa, danken.

Ebenfalls danken möchte ich Prof. Harald Krautscheid von der Universität Leipzig für die unbürokratische Überlassung von Katalysatoren für die Promotion.

Für die Durchführung der ICP-MS-Messungen möchte ich besonders Herrn Dr. Joachim Opitz vom Institut für Mineralogie und Kristallchemie danken sowie Frau Heike Fingerle für die Durchführung der für die ICP-MS-Messungen benötigten Aufschlüsse.

Herrn Ingo Nägele sowie Andreas Stieber aus der Werkstatt des ITC möchte ich für die absolut schnelle und kompetente Hilfe bei der Lösung diverser Probleme danken.

Ein besonderer Dank gilt allen Kollegen und Freunden am Institut für Technische Chemie für die vielen Diskussionen und das hervorragende Arbeitsklima, welches immer für Spaß an der Arbeit gesorgt hat. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Dipl.-Chem. Thomas Lange, Dipl.-Chem. Sandra Weber, Dipl.-Chem. Thomas Montsch, Dipl.-Chem. Felix Neher, Dipl.-Chem. Matthias Aimer, M.Eng. Philipp Eversfield, Dipl.-Chem. Simon Schulze, Dipl.-Ing. Matthias Rupp, Dipl.-Chem. Dennis Wan Hussin, M.Sc. Dennis Kopljar und Dr. Gregor Näfe erwähnen.

Ich möchte mich auch ganz besonders herzlich bei meinem Bachelorstudenten Mario Cicač-Hudi bedanken für seine Arbeit im Rahmen der Bachelorarbeit sowie Benedict Weich und Dennis Beierlein für Ihre sehr guten Forschungspraktika.

Aus der Theoretischen Chemie möchte ich Dr. Michael Neff für die Hilfe beim Programm MOLPRO, Prof. Dr. Guntram Rauhut und Prof. Dr. Johannes Kästner für die Unterstützung in theoretisch-chemischen Fragen und Problemen danken.

Zum Schluss gilt mein besonderer Dank meiner Frau Sandra, da sie während der Zeit der Promotion immer für mich da war, mich immer unterstützt hat sowie meine manchmal „schlechte Laune“ ertragen hat.
Vielen Dank!
Du bist die Beste!

Darüber hinaus möchte ich auch meinen Eltern und meiner Schwester für die Unterstützung in allen Lebenslagen danken. Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse **I**

Inhaltsverzeichnis I

Abbildungsverzeichnis V

Tabellenverzeichnis IX

Abkürzungsverzeichnis XI

Symbolverzeichnis XV

1 Zusammenfassung **1**

2 Einleitung und Aufgabenstellung **9**

3 Literaturübersicht **13**

3.1 Methanolwirtschaft 13

3.2 Molekulare Bionik - Das Enzym pMMO als Design-Ansatz 16

3.3 Kristallstruktur der pMMO 18

3.3.1 Ligandierung des aktiven Zentrums 19

3.3.2 Bindungslängen und Oxidationsstufen 20

3.3.3 Identifikation möglicher aktiver Zentren 22

3.4 Kupfer-Sauerstoff-Addukt-Spezies 27

3.4.1 Dreikernige Kupfercluster 28

3.4.2 Zweikernige Kupfercluster 28

3.4.3 Einkernige Kupfercluster 32

3.4.4 Fazit 33

3.5 Der Katalysezyklus der sMMO 34

3.6 Oxidationsmechanismen . . . 37
3.6.1 Radikalbasierte Tetralinoxidation . . . 38
3.6.1.1 Blindreaktion – Autoxidation . . . 38
3.6.1.2 Abbaureaktion – Haber-Weiss-Zyklus . . . 39
3.6.2 Bioinspirierte Produktbildung nach der pMMO . . . 47
3.7 Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) . . . 48
3.7.1 MOF-Konzepte für die Katalyse . . . 53
3.7.2 Prinzipien des MOF-Designs . . . 53

4 Experimenteller Teil **55**
4.1 Verwendete Chemikalien und Labormaterial . . . 55
4.1.1 Chemikalien . . . 55
4.1.2 Labormaterial . . . 57
4.2 Analytik . . . 59
4.2.1 Atomemmissionsspektroskopie . . . 59
4.2.1.1 Probenvorbereitung - Aufschluss . . . 60
4.2.1.2 ICP-MS - Messung . . . 61
4.2.1.3 ICP-MS - Auswertung . . . 62
4.2.2 Gaschromatographie . . . 63
4.2.2.1 Kalibrierung des Gaschromatographen . . . 63
4.2.2.2 Reaktionstechnische Kenngrößen . . . 64
4.2.2.3 TPP-Methode – Bestimmung der Peroxid-Konzentration 67
4.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie . . . 68
4.2.4 Stickstoffadsorption . . . 68
4.3 Standardvorgehen . . . 68
4.3.1 Passivierung . . . 68
4.3.2 Tetralinlagerung . . . 68
4.3.3 Versuchsaufbauten . . . 69
4.3.3.1 Semi-Batch-Versuche . . . 69
4.3.3.2 Kontinuierliche Versuche . . . 70
4.3.4 Katalysator-Rückgewinnung . . . 72

4.4 Versuche . . . 72
4.4.1 Katalysatorsynthese . . . 72
4.4.1.1 CuPymo . . . 72
4.4.2 Semi-Batch-Tetralinoxidation . . . 73
4.4.2.1 Standard-Versuch . . . 73
4.4.2.2 Blindversuche . . . 74
4.4.2.3 Radikalstarter . . . 74
4.4.2.4 Zeitaufgelöste Tetralinoxidation . . . 74
4.4.2.5 Hot-Filtration-Test . . . 76
4.4.2.6 Tetraloloxidation . . . 76
4.4.2.7 Stabilitätstest . . . 77
4.4.2.8 Untersuchungen zur Leachingrelevanz . . . 77
4.4.3 Kontinuierliche Tetralinoxidation . . . 78
4.4.3.1 Standard-Versuch . . . 78
4.4.3.2 Blindversuch . . . 80

5 Ergebnisse und Diskussion 81
5.1 Vorstellung der Projekte . . . 81
5.1.1 Arbeitsgruppe Prof. Volkmer . . . 82
5.1.2 Arbeitsgruppe Prof. Krautscheid . . . 82
5.2 Cu-MOFs aus der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer . . . 83
5.2.1 Ortho . . . 83
5.2.2 CFA-2 . . . 85
5.2.3 CFA-5 . . . 86
5.2.4 Cu-MFU-4*l(*arge*)* . . . 89
5.3 Cu-MOFs aus der AG Prof. Krautscheid . . . 90
5.3.1 Cu–IH–SO_4^{2-} . . . 92
5.3.2 Cu–IPhH–SO_4^{2-} . . . 95
5.4 Cu-MOFs - Referenzmaterial . . . 96
5.4.1 CuPymo . . . 96
5.4.2 CuBTC . . . 97

5.5 Blindversuche 98
5.6 Einfluss von Radikalstartern – Blindumsatz 100
5.7 Erhöhung der chemischen Stabilität 103
5.8 Batch-Tetralinoxidation: Katalytische Resultate an MOFs 106
5.9 Zeitaufgelöste Tetralinoxidation 112
5.10 Leaching 116
5.10.1 Chemische Stabilität 117
5.10.2 Leachingrelevanz 120
5.10.3 Leachingmechanismus 126
5.11 Kontinuierliche Tetralinoxidation 127
5.11.1 Kontinuierliche Tetralinoxidation - Blindumsatz 130
5.11.2 Kontinuierliche Tetralinoxidation - Katalytischer Umsatz 130
5.12 Tetralinoxidation - Alkohol-Oxidation 135
5.13 Zusammenfassung und Mechanismusdiskussion 136
5.14 Ausblick - Bioinspirierte Reaktionstechnik 141

6 Literatur **143**

A Methanoxidation - Katalysatoren **157**

B Übersicht der Linker **161**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Arbeitshypothese für die Dissertation. 10

3.1 Methanotrophe Bakterien: Reaktionspfade. 17
3.2 Struktur der pMMO von Lieberman 2005 (l) und Hakemian 2008 (r). . . . 19
3.3 Übersicht über die pMMO-Metallzentren (Bath). 20
3.4 Detailliertere Übersicht über die pMMO-Metallzentren. 22
3.5 Erweiterte Übersicht über die Metallzentren. 24
3.6 Reaktive Kupfer-Spezies. 27
3.7 Kationischer Teil der Kristallstruktur eines μ_3-O–Cu_3-Komplexses. 29
3.8 Übersicht der kristall./spektros. char. zweikernigen Cu–O_2-Spezies. . . . 29
3.9 Franck-Condon Barrieren der Cu-O_2-Addukt-Spezies für H-Atom-Abstr. 30
3.10 Vermutete Disproportionierung zu einer aktiveren Spezies. 32
3.11 Übersicht der kristall./spektros. char. einkernigen Cu–O_2-Spezies. 33
3.12 Favorisierte Cu–O_2-Spezies für die Aktivierung von starken C–H-Bdg. . 34
3.13 Aktueller Stand: Katalysezyklus der sMMO 35
3.14 Mechanismus der Methanhydroxylierung mit Hilfe von Q 36
3.15 Reaktionsmechanismus der Autoxidation. 39
3.16 MOF-Modelle: (a) Co-MOF, (b) Cu-MOF und (c) HKUST-1. 41
3.17 Optimierte Strukturen (a) und (b) für den Cu-MOF. 44
3.18 Komplexstruktur zw. Ethylbenzolhydroperoxid und Pad. 45
3.19 Freie Gibbs-Energie: ROOH umgesetzt an Pad bzw. Gasphase. 45
3.20 Freie Gibbs-Energie: ROOH umgesetzt an Cu-MOF bzw. Gasphase. 46
3.21 Biomimetische Oxidative Sauerstoff-Insertion. 48
3.22 Übersicht – Secondary Building Units – SBUs. 49

3.23 Übersicht – Organische Linker. 50
3.24 Unterscheidungschema von Koordinations- (I) bzw. Komplexpolymer (II). 51
3.25 MOF-Publikationsentwicklung von 2000 bis 2012. 52
3.26 MOF-Katalysekonzepte. 53

4.1 Anwendungsbericht – Tetralinlösungsaufschluss 60
4.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, Laser Ablation 61
4.3 Kalibriergeraden für die Tetralinoxidationsauswertung. 64
4.4 Tetralinoxidation – Apparativer Aufbau. 70
4.5 Dibenzoylperoxid – Zerfall zum Radikal. 75
4.6 Kontinuierliche Tetralinoxidation – Reaktor. 79

5.1 Projektübersicht. 83
5.2 Strukturmotiv des Orthos. 84
5.3 Strukturmotiv des CFA-2. 86
5.4 Strukturmotiv des CFA-5. 87
5.5 „Entatic State“ Koordinationsgeometrie des Kupfers in CFA-5 88
5.6 Strukturmotiv des Cu-MFU-4*l*(arge). 89
5.7 Linker - Cu–IH–SO_4^{2-} (links) und Cu–IPhH–SO_4^{2-} (rechts). 91
5.8 Aufbauschema des Cu–IH–SO_4^{2-}. 92
5.9 9,8 Å Pore im Käfig von Cu–IH–SO_4^{2-}. 93
5.10 Strukturmotiv des Cu–IH–SO_4^{2-}. 94
5.11 Strukturmotiv (o. Vereinf. des Cu–IH–SO_4^{2-}. 95
5.12 Strukturmotiv des CuPymo. 97
5.13 Strukturmotiv des CuBTC 98
5.14 Tetralinoxidation – Blindversuch – Umsatzgrad. 101
5.15 Tetralinoxidation – Blindversuch – Selektivität. 102
5.16 Tetralinoxidation – Ortho und CFA-2 – Umsatzgrad. 103
5.17 Tetralinoxidation – Ortho und CFA-2 – Selektivität. 104
5.18 Tetralinoxidation – MOFs – Umsatzgrad. 107
5.19 Tetralinoxidation – MOFs – Selektivitäten. 108
5.20 Tetralinoxidation – MOFs – Tetralol/Tetralon-Verhältnis. 109

5.21 Tetralinoxidation – MOFs – Selektivität. 110
5.22 Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf: Umsatzgrad (Std-Versuch). 113
5.23 Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – THP-Selektivität (Std-Versuch). . . . 114
5.24 Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – Umsatzgrad (HFT). 115
5.25 Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – THP-Selektivität (HFT). 116
5.26 Tetralinoxidation – Stabilitätstest. 118
5.27 Tetralinoxidation – Umsatzgrad gegen geleachtes Kupfer. 122
5.28 Tetralinoxidation – HFT-Umsatzgrad vs. Cu-Leaching. 123
5.29 Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – Vergleich. 125
5.30 XRD-Vergleich CFA-5 – Vor und nach dem Stabilitätstest. 126
5.31 Kontinuierliche Tetralinoxidation – Theoretische Verläufe. 129
5.32 Kontinuierliche Tetralinoxidation – „Slug Flow“. 129
5.33 Kontinuierliche Tetralinoxidation – Blindumsatz. 131
5.34 Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo (90 °C). 132
5.35 Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo (120 °C). 133
5.36 Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo (130 °C). 135
5.37 Tetralinoxidation – Aktueller Mechanismusstand. 139
5.38 Reaktive Kupfer-Spezies mit Proton. 142

B.1 Übersicht der Linker. 162

Tabellenverzeichnis

3.1 Verfahren zur Methanolherstellung aus Synthesegas. 14
3.2 Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Werten. 40
3.3 Erkenntnisse für eigene Arbeit – Selektivitätsverteilung. 48

4.1 Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien. 56
4.2 Zusammenstellung des verwendeten Labormaterials. 58
4.3 Tetralinoxidation – Methode – **Trlinox.M** 65
4.4 Tetralinoxidation – Reinigungs- bzw. Passivierungsprozedur 69
4.5 Tetralinoxidation – Stabilitätstest – Reaktionsmischung 78

5.1 Bindungslängen in Ortho 85
5.2 Bindungslängen in CFA-2 86
5.3 Bindungslängen in CFA-5 88
5.4 Bindungslängen in Cu-MFU-4l 90
5.5 Bindungslängen in Cu–IH–SO_4^{2-} 94
5.6 Bindungslängen in CuPymo 96
5.7 Bindungslängen in CuBTC 98
5.8 Tetralinoxidation – Versuchsbedingungen 99
5.9 Tetralinoxidation – Vergleich der Versuchsbedingungen 128

A.1 Homo. bzw. het. katalysierte selek. Gas/Flüssig-Ox. des Methans. 158
A.2 Het. katalysierte selek. Gasphasen-Ox. des Methans. 159
A.3 **Besonderheit:** Sequentielle Batch-Methode bei einem Het.-Kat. 160

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	**Bedeutung**
BDE	Bond Dissociation Energy
	(Bindungsdissoziationsenergie)
BR	Blindreaktion
	(Radikalische Tetralinreaktion nur mit O_2 ohne Katalysator)
COF	Covalent Organic Frameworks
$CytC_{red}$	Cytochrom C (reduzierte Form)
$CytC_{red}$	Cytochrom C (oxidierte Form)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EPR/ESR	Electron Paramagnetic Resonance
	(Elektronenspinresonanz, ESR)
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
	(Erweiterte Röntgenabsorptionsspektroskopie für die Feinstruktur)
GC	Gaschromatograph
Gly	Glycin
H_{ox}	Di(μ-hydroxo)-dieisen(III)-Form („Ruhezustand“der MMOH)
H_{peroxo}	zweite Peroxodieisen(III)-Zwischenstufe,
	welche während der Reaktion von $MMOH_{red}$ mit O_2 auftritt.
H_{red}	Dieisen(II)-Form der MMOH
HFT	Hot-Filtration-Test

ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optisches Emissionsspektrometer
KIE	Kinetic Isotope Effect (Kinetischer Isotopeneffekt)
LM	Lösungsmittel
Leu	Leucin
Lys	Lysin
MMOB	regulative Komponente der sMMO
MMOH	Hydroxylaseprotein der sMMO
MMOR	Reduktasekomponente der sMMO
MOF	Metal-Organic Framework (metall-organische Gerüstverbindung)
NADH	Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (reduzierte Form)
p. a.	per analysi (zur Analyse)
P*	erste Zwischenstufe (vermutlich Peroxodieisen(III)), welche während der Reaktion von $MMOH_{red}$ mit O_2 auftritt.
Pad	Paddlewheel-Struktur
pMMO	Particulate Methane Monooxygenase (partikuläre Methanmonooxygenase)
pmoA	Untereinheit der pMMO
pmoB	Untereinheit der pMMO
pmoC	Untereinheit der pMMO
Q	Dieisen(IV)-Zwischenstufe, welche während der Reaktion von $MMOH_{red}$ mit O_2 auftritt.
Q*	sauerstoffangereicherte Eisenspezies (unbekannter Zusammensetzung), welche durch Zerfall von Q in Abwesenheit eins kohlenwasserstoffhaltigen Substrats entsteht.
RedOx	Reduktions-/Oxidationsreaktion

sMMO	Soluble Methane Monooxygenase (lösliche Methanmonooxygenase)
spmoB	lösliches Fragment der pmoA
SBU	Secondary Building Units
TD-PXRD	Temperature-Dependent X-ray Powder Diffraction (temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie)
TBHP	*tert*-Butylhydroperoxid
THP	Tetralinhydroperoxid
TOF	Turnover Frequency (dt. Umsatzfrequenz)
TON	Turnover Number (dt. Umsatzzahl)
TPP	Triphenylphosphin
Vol.	Volumen
VWZ	Verweilzeit
W.E.	willkürliche Einheit
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Spectra
XRD	X-ray Diffraction, X-ray Diffractogram

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A_i		Peakfläche (GC-Chromatogramm)
c	mol l^{-1}	Stoffmengenkonzentration (bezogen auf das Volumen)
	mol g^{-1}	Stoffmengenkonzentration (bezogen auf die Masse)
d	m	Abstand der Netzebenen
$\Delta\ H^0$	kJ mol^{-1}	Standardreaktionsenthalpie
m_i		Geradensteigung
p	bar	Druck
S		Selektivität
t_R	min	Reaktionszeit
T	K	Temperatur
T	°C	Temperatur
U		Umsatz
Y		Ausbeute
θ	°	Winkel
$\dot{V}$	ml min^{-1}	Volumenstrom
x_i	-	Stoffmengenanteil (früher Molenbruch)
w_i	-	Massenanteil (Massenbruch)

Kapitel 1

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Aufgabe, kupferhaltige metallorganische Gerüstverbindungen in der selektiven C-H-Bindungsoxidation mit molekularem Sauerstoff zu untersuchen. Als Reaktion zur Klassifizierung der kupferhaltigen metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) konnte mittels einer Literaturrecherche die Tetralinoxidation als geeignete Testreaktion identifiziert werden. Neben der katalytischen Aktivität der MOFs wurde darüber hinaus auch die chemische Stabilität mit dem damit verbundenen Leaching untersucht, sowie erste Versuche in der kontinuierlich betriebenen Tetralinoxidation ausgeführt, um das Leaching von einer anderen reaktionstechnischen Perspektive zu untersuchen. Außerdem wurden noch grundlegende Fragestellungen der Tetralinoxidation in Bezug auf Reproduzierbarkeit untersucht, um hier eine Optimierung zu erreichen.

Zu Beginn der Versuche in der Tetralinoxidation konnten mit wiederverwendeten Glasgeräten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Dies zeigte deutlich, dass, im Vergleich zu neuen Glasgeräten, bei Versuchen ohne Katalysator (Blindversuch), signifikante Umsätze erzielt werden konnten. Erst bei der Einführung der Inertisierungsprozedur für wiederverwendete Glasgeräte konnte ein Blindumsatz von unter 0,5 % erreicht werden. Nachdem aufgezeigt werden konnte, dass die Verunreinigungen (vermutlich Metallionen) einen so deutlichen Einfluss auf den Umsatzgrad haben können, wurde als nächstes untersucht, welchen Einfluss Radi-

kalstarter (Metallionen können auch als Radikalstarter fungieren) allgemein haben können. Die Resultate haben gezeigt, dass nur kleine Mengen an Radikalstartern schon einen deutlichen Unterschied zum Blindumsatz ergeben. Daraus ließ sich ableiten, dass alle benötigten Edukte frei von Radikalstartern sein müssen. Dies ist insbesondere in Bezug auf Tetralin von großer Bedeutung, da Tetralin an Luftsauerstoff, in Verbindung mit Licht, Peroxide bilden kann. Dies führte dazu, dass alle bis dahin durchgeführten katalytischen Versuche mit der neuen und standardisierten Methode zur Ermittlung des Tetralinumsatzgrades wiederholt werden mussten. Im Besonderen wurde auf die Reinheit des Tetralins wert gelegt, sodass neue 1 Liter Glasflaschen nur noch in der Glovebox (Sauerstoffgehalt unter 0,5 ppm) geöffnet und die für die Versuche benötigte Menge an Tetralin immer erst 15 Minuten vor dem Versuch entnommen wurde. Somit konnte gewährleistet werden, dass keine Peroxide und somit potentielle Radikalstarter in der Eduktlösung vorhanden waren.

Die ersten MOFs aus dem Arbeitskreis von Prof. Volkmer waren noch unter Reaktionsbedingungen instabil, sodass nach der Reaktionsdauer von 24 Stunden kein Katalysator mehr abfiltriert werden konnte. Es zeigte sich, dass für die chemische Stabilität mehrere Faktoren von entscheidender Bedeutung sind. Insbesondere die Art der Liganden sowie der strukturelle Aufbau haben einen entscheidenden Einfluss. Die ersten Grundprinzipien konnten schon früh in der Promotion erhalten werden, wie zum Beispiel, dass eine Kombination von sauerstoff- sowie stickstoffhaltigen Liganden für eine sehr hohe chemische Stabilität und einen hohen katalytischen Umsatzgrad von Vorteil sind.

Die katalytischen Ergebnisse haben gezeigt, dass der MOF CFA-5 [1] einen vergleichbaren Umsatzgrad wie die Referenzverbindung CuPymo von Llabrés i Xamena et al. [2] erzielt. Einen Hinweis auf die Richtigkeit der Theorie von Ryan et al. [3] konnte mit Hilfe der zeitaufgelösten Tetralinoxidation erhalten werden, da bestätigt werden konnte, dass CuPymo die während der Tetralinoxidation gebildeten Peroxide katalytisch abbauen kann. Mit CFA-5 konnte also, wie bereits erwähnt, ein vergleichbarer Umsatzgrad nach 24 Stunden Reaktionszeit erzielt werden. Somit konnte mit der

zeitaufgelösten Tetralinoxidation gezeigt werden, dass ebenfalls CFA-5 die Peroxide des Tetralins katalytisch abbauen kann.

Mit dem Wissen über die hohe Sensibilität der Tetralinoxidation in Bezug auf Verunreinigungen und/oder Radikalstarter und in Verbindung mit der Erkenntnis, dass sich CFA-2 sowie Ortho unter den Reaktionsbedingungen vollständig aufgelöst haben, ergab sich eine neue Fragestellung. Unterliegen die bisher für chemisch stabil angenommenen Katalysatoren, basierend auf der Tatsache, dass nach 24 Stunden noch Katalysator abfiltriert werden konnte, einem Leaching? Bei ersten Leachingversuchen konnte innerhalb der Messgenauigkeit des zur Verfügung stehenden ICP-OES keine messbare Kupferionenkonzentration nachgewiesen werden. Es bestanden aber ernste Zweifel, ob dieses Ergebnis hier grundsätzlich gültig ist. Insbesondere da es unwahrscheinlich war, dass überhaupt kein Leaching zu ermitteln war. Ein um drei bis vier Größenordnungen präziseres Analysegerät ist mit Hilfe eines ICP-MS verfügbar und der Zugang zu einem solchen Gerät konnte durch die Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie und Kristallchemie erreicht werden. Die Ergebnisse dieser Versuche haben gezeigt, dass auch die bisher für stabil gehaltenen Verbindungen einem Leaching unterliegen, allerdings auf einem deutlich geringeren Niveau.

Diese Erkenntnis führte zur Frage, ob die ermittelten Leachingniveaus eine katalytische Relevanz für die Tetralinoxidation besitzen. Mit den Versuchen zur Leachingrelevanz konnte gezeigt werden, dass schon ein Kupfergehalt von 1 ppm (liegt unterhalb der Messgrenze des ICP-OES) in Reaktionslösung zu einem Blindumsatzgrad von ca. 6 % führen kann.

Das Ziel der kontinuierlichen Versuche in der Tetralinoxidation bestand in der Prüfung, ob das Leaching einen Einfluss auf die Fähigkeit des MOFs CuPymo hat, den Abbau der Peroxide des Tetralins zu katalysieren. Die bis zum Ende der Promotion durchgeführten Versuche legen die Vermutung nahe, dass der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen eine Desaktivierung erfährt, da der Umsatzgrad zu Beginn des Versuchs hoch ist, aber ab ca. 1,5 Stunden Time-On-Stream auf ein deutlich

niedrigeres gleichbleibendes Umsatzgradniveau (ca. 20 % des Ursprungswert) abfällt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Theorie, dass die Kupferionen ausgelaugt werden und dadurch der MOF die Fähigkeit verliert, den Abbau der Peroxide zu katalysieren, da nach der Theorie von Ryan et al. [3] der Abbau direkt an den Kupferzentren erfolgt.

Abschließend werden die während der Promotion ermittelten Ergebnisse in Verbindung mit den bestehenden Kenntnissen zum Haber-Weiss-Zyklus, sowie den Kenntnissen zum Abbau von Peroxiden aus der Biochemie, zu einem Arbeitsmodell für den möglichen Mechanismus der Tetralinoxidation verbunden.

Abstract

This study is dedicated to the task of investigating copper-containing metal-organic frameworks in their selective C-H-binding oxidation with molecular oxygen. The reaction for the classification of the copper-containing metal-organic framework (MOFs) was found through research in the literature until finally the tetralin oxidation was identified. Apart from the catalytic activity of the MOFs, we also studied their chemical stability and connected leaching and conducted provisional experiments involving the continuous tetralin oxidation in order to investigate the leaching from another perspective in the reaction technology. In addition to these questions, we also studied basic problems of the tetralin oxidation, specifically concerning reproducibility for achieving an optimization.

At the start of our studies of the tetralin oxidation, we could not achieve reproducible results with re-used glassware. The use of new glassware in experiments without catalysts (blank tests) clearly demonstrated that it was possible to produce significant conversions. Only with the introduction of a procedure for inerting the re-used glassware could we achieve a blind conversion below 0,5 %. After demonstrating that the impurities (probably metal ions) could have such a significant influence on the conversion rate, we studied the possible influence of radical starters in general, since metal ions can also act as radical starters). Our results showed that even small amounts of radical starters have a significant difference in relation to the blind conversion. Therefore, we concluded that all educts must be free from radical starters. This is especially important in regards to tetralin, because tetralin converts to peroxides with atmospheric oxygen with exposure to light. Furthermore, it was necessary to repeat

all our previous catalyst experiments with the new and standardized method for the determination of the tetralin conversion rate. This new method allows for the purity of tetralin to be observed, as new one liter glass bottles, now opened in the glovebox (oxygen content below 0.5ppm), were used during experimentation. Furthermore, the quantity of tetralin to be used in the subsequent experiment was left in its original container until 15 minutes before the start of the experiment. Therefore, it could be guaranteed that no peroxides, and consequently no potential radical starters, would exist in our educt solution.

The first MOFs from Prof. Volkmer's group were originally under such unstable conditions that even after a reaction time of 24 hours it was impossible to filter out any catalyst. This demonstrated that there are several significant factors influencing the chemical stability, such as the type of ligands and the general structure. These first basic principles could be achieved early in the studies; for example, a combination of oxygen and nitrogen ligands are of advantage in order to achieve a high chemical stability and catalyst conversation rate.

The catalytic results showed that the MOF CFA-5 [1] has achieved a comparable conversion rate as the reference compound CuPymo of Llabrés i Xamena et al. [2]Ȯur results regarding the use of the time resolved tetralin oxidation also supported a theory proposed by Ryan et al. [3], as it proves that CuPymo can decompose the peroxides produced during the tetralin oxidation catalytically. With CFA-5 it was, as already mentioned, possible to achieve a comparable conversion rate after a 24 hours reaction time. Therefore, time resolved tetralin oxidation demonstrated that CFA-5 can also decompose the peroxides of tetralin catalytically.

The knowledge of the high sensitivity of the tetralin oxidation, regarding the impurities and/or the radical starters, in connection with the knowledge that CFA-2, as well as Ortho, have dissolved completely under reaction conditions, led to a new question: Are the catalysts, so far considered chemically stable, subjected to leaching, since after 24 hours it was possible to filter the catalyst? Inital leaching experiments

did not show a measurable copper ion concentration within the limits of accuracy of the ICP-OES. However, we seriously doubt that this result is principally valid here, as it was impossible to prove any leaching. Access to a more precise ICP-apparatus (measuring sensitivity 3 to 4 orders of magnitude higher) was given by the "Institut für Mineralogie und Kristallchemie". It was clearly demonstrated that the compounds, which were regarded thus far as stable, are also subjected to leaching, but on a significant lower level.

This knowledge led to the question: do the determined levels of leaching have any catalytic relevance for the tetralin oxidation? Experiments investigating the leaching relevance demonstrated that even a copper content of only 1 ppm in solution (which is below the measurement accuracy of the ICP-OES apparatus) can lead to a blind conversion rate of about 6 %.

The overall intent of the continuous tetralin oxidation experimentation was to determine if leaching has any influence on the capability of the MOF CuPymo to catalyze the decomposition of the peroxides of tetralin. Based on our studies, we hypothesized, that the catalyst undergoes a de-activation under reaction conditions, because conversion rate is high at the start of the experiment, but after 1,5 hours time-on-stream, there is a significant reduction. This low and steady conversion rate is about about 20 % of the starting level. This result is in accordance with the theory that copper ions are first leached and thereby the MOF loses its ability to catalyze the decomposition of the peroxides. This result supports the theory by Ryan et al. [3] which states that the decomposition occurs directly at the copper centers.

To conclude this study, we will combine our results with the already existing knowledge of the Haber-Weiss-Cycle and the decomposition of the peroxides from biochemistry into a model description for a possible mechanism of the tetralin oxidation.

Kapitel 2

Einleitung und Aufgabenstellung

Ziel der Dissertation war es, kupferhaltige metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) auf ihre Eignung als Katalysatoren in der selektiven C-H-Bindungsoxidation mit molekularem Sauerstoff zu testen. Diese Art von Reaktion ist allgemein von großer Bedeutung in der Chemie, da mit der Einführung des Sauerstoffs in ein Substrat eine deutliche Wertsteigerung desselben einhergeht [4]. Als Beispiel sei hier die Umsetzung von Methan zu Methanol genannt [5,6], auf welche zu einem späteren Zeitpunkt noch eingegangen wird.

Die Natur ist mit dem Enzym pMMO in der Lage, Methan bei Raumtemperatur selektiv zu Methanol zu oxidieren. Von der pMMO lassen sich zwei potentielle aktive Zentren ableiten, sodass der Designansatz für die Katalysatoren auf zweikernigen sowie dreikernigen Kupferclustern basiert. Die Synthese der von der Natur inspirierten MOFs wird in der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer durchgeführt.

Die hohe strukturelle Variabilität der metallorganischen Gerüstverbindungen bedingt auch den größten Nachteil dieses Materials. Da es sich bei den Bindungen nicht um kovalente, sondern um koordinative Bindungen handelt, geht mit der geringeren Bindungsenergie eine allgemein geringere Stabilität im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren einher. Beispielsweise verfügen die gemischt kovalent-ionischen Zeolithe über eine hohe thermische Stabilität, wobei die thermische Stabilität nach

Cruciani [7] anhand des Verhältnis von Si/Al abgeschätzt werden kann. Bei metall-organischen Gerüstverbindungen liegt die Zersetzungstemperatur typischerweise zwischen 150 °C und 350 °C (Ausnahmen bis 500 °C), hingegen sind Zeolithe bis teilweise weit über 600 °C stabil. Freie Koordinationsstellen am aktiven Zentrum sind für eine katalytische Umsetzung essentiell. Voraussetzung hierfür ist ein Bindungsbruch, welcher jedoch bei hohen Bindungsenergien deutlich unwahrscheinlicher ist als bei niedrigen Bindungsenergien. Statistisch gesehen stehen bei der selben Reaktionstemperatur bei hohen Bindungsenergien weniger freie Koordinationsstellen zur Verfügung wie bei niedrigeren Bindungsenergien. Den Zusammenhang von Bindungsenergie zwischen dem aktivem Zentrum und dem Linker sowie zwischen der Stabilität der Verbindung und der katalytischen Aktivität zeigt die Abbildung 2.1.

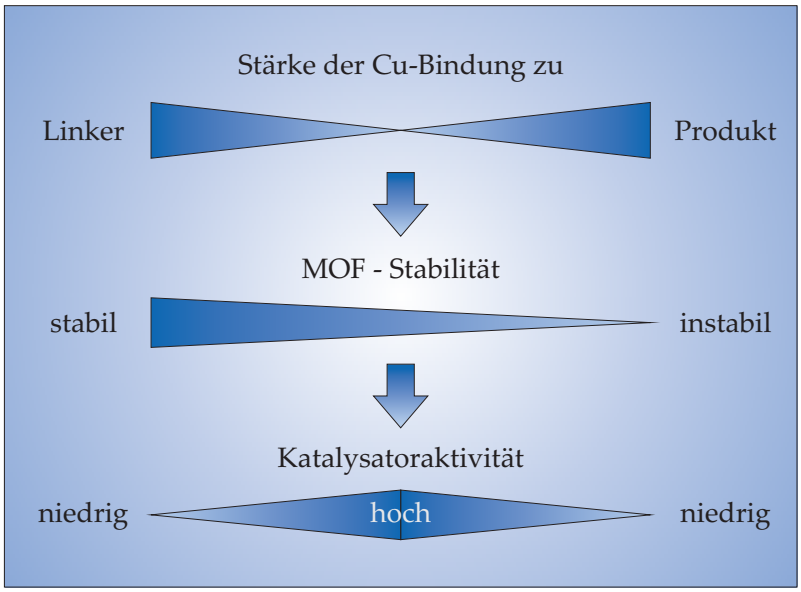


Abb. 2.1: Arbeitshypothese für die Dissertation - Zusammenhang zwischen den Cu-Bindungsstärken und der Katalysatoraktivität.

Zwei wichtige Eigenschaften der MOFs lassen sich somit für die in dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen identifizieren:

- Katalytische Aktivität
- Stabilität

Für die Untersuchungen der katalytischen Aktivität wurde die Tetralinoxidation herangezogen, da deutliche Unterschiede in den Umsatzgraden für die jeweiligen MOFs aufgrund der leicht zu oxidierenden allylischen C-H-Bindung zu erwarten sind. Darüber hinaus kann diese Reaktion in einem einfachen apparativen Aufbau durchgeführt und die MOFs können direkt, ohne weitere Arbeitsschritte, verwendet werden. Eine Trockenpressagglomeration zur Einstellung der Partikelgröße ist nicht nötig. Neben diesen Vorteilen steht mit der Publikation von Llabrés i Xamena et al. [2] eine Referenz zur Verfügung, sodass die eigenen Ergebnisse validiert werden können.

Kapitel 3

Literaturübersicht

3.1 Methanolwirtschaft

Nobelpreisträger George A. Olah [5] stellt in seinem Buch „Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy“ eine neue auf Methanol basierte Energiewirtschaft vor. Methanol kann in der selben Infrastruktur genutzt werden wie auf Öl basierende Energieträger und bietet darüber hinaus den Vorteil einer Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen. Des Weiteren kann Methanol in einer Übergangszeit auch aus fossilen Energiequellen synthetisiert werden. Es wird daran geforscht, in Zukunft Methanol direkt als Brennstoff in der sogenannten DMFC (Direct Methanol Fuel Cell, Olah et al. [5], Seite 207) einzusetzen. Dies bietet den Vorteil, dass diese Brennstoffzellentechnologie ohne die technisch anspruchsvolle und kostenintensive Wasserstoffspeicherung auskommt.

Der aktuelle Stand der Technik bei der Herstellung von Methanol ist dessen Synthese aus dem sogenannten Synthesegas (CO/H_2) an oxidischen Katalysatoren, d. h. einer Mischung aus CuO, ZnO, Cr_2O_3 und/oder Al_2O_3 (Gleichung 3.1) [8].

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta_R H^0 = -91 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (3.1)$$

Diese Herstellungsmethode hat den Nachteil, dass erst Methan energieintensiv in Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gespalten (Gleichung 3.1) und anschließend katalytisch zu Methanol umgewandelt werden muss.

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \qquad \Delta_R H^0 = +206\ \text{kJ mol}^{-1} \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die Verfahren zur Methanolherstellung aus Synthesegas gegeben, wobei heute nur noch die Niederdruckverfahren zum Einsatz kommen [9].

Tabelle 3.1: Verfahren zur Methanolherstellung aus Synthesegas [8, 10].

	Druck / bar	**Temperatur / °C**	**Katalysator**
Niederdruckverfahren	50-100	240-260	$CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$
Mitteldruckverfahren	100-150	230-260	$CuO\text{-}ZnO\text{-}Cr_2O_3$
Hochdruckverfahren	300-350	320-380	$ZnO\text{-}Cr_2O_3$

Den Nachteil des energieintensiven zweistufigen Prozesses hat die Direktoxidation von Methan zu Methanol (Gleichung 3.3) nicht:

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H^0 = -127\ \text{kJ mol}^{-1} \quad (3.3)$$

Das entscheidende Problem an der Direktoxidation ist, dass seit 1902 trotz intensiver Forschung kein geeigneter Katalysator gefunden wurde [11]. Der aktuelle Stand zu den Katalysatoren der Methanoxidation wurde zu Beginn der Promotion auf Basis einer Literaturrecherche ermittelt. Eine Übersicht der Katalysatoren sowie die dazugehörigen Reaktionsbedingungen und Reaktorbetriebsweisen sind in Kapitel A im Anhang gegeben. Der Katalysator muss neben einer hohen katalytischen Aktivität über eine hohe Selektivität zu Methanol verfügen, d. h. insbesondere muss die Weiteroxidation des gebildeten Methanols verhindert werden. Das Produkt Methanol ist reaktiver als das Edukt Methan und daher werden bei Oxidationsversuchen meist nur die thermodynamisch stabilen Endprodukten Kohlenstoffdioxid und Wasser (Totaloxidation) gebildet.

Dies zeigt, dass ein geeigneter Katalysator über zwei wichtige Eigenschaften verfügen muss. Zum einen muss der Katalysator eine hohe Aktivität aufweisen, sodass die C-H-Bindung im Methan und/oder der Sauerstoff aktiviert wird und zum anderen eine hohe Selektivität, sodass das gebildete Produkt nicht weiteroxidiert. Die Natur ist in der Lage bei Umgebungsbedingungen Methan selektiv in Methanol umzuwandeln. Die Nutzung der Natur als Vorbild für technische Neu- bzw. Weiterentwicklungen ist unter dem Begriff der „Bionik“ bekannt. Im folgenden Kapitel soll dieser Begriff näher erklärt sowie definiert werden.

3.2 Molekulare Bionik - Das Enzym pMMO als Design-Ansatz

Der Begriff Bionik wird immer wieder im täglichen Sprachgebrauch angewendet, aber eine klare Definition fehlt meistens. Für Ingenieure und Naturwissenschaftler hat Professor Werner Nachtigall mit seinem Buch „Bionik - Grundlagen für Ingenieure und Naturwissenschaftler“ [12] eine ausgezeichnete Wissensbasis geschaffen. Darin enthalten ist auch eine Definition des Begriffes „Bionik“, welche von den Teilnehmern auf der Tagung „Analyse und Bewertung zukünftiger Technologien: Technologieanalyse Bionik“ des VDI in Düsseldorf 1993 erarbeitet wurde:

> Bionik als Wissenschaftsdisziplin befasst sich systematisch mit der technischen Umsetzung und Anwendung von Konstruktionen, Verfahren und Entwicklungsprinzipien biologischer Systeme [12].

Wie in Kapitel 3.1 aufgezeigt, wird für die selektive Oxidation von Methan zu Methanol ein hoch aktiver und zugleich selektiver Katalysator benötigt. In der Natur sind methanotrophe Bakterien in der Lage, mit Hilfe der „Particulate Methane Monooxygenase“ (partikuläre Methan-Monooxygenase, pMMO) bei Umgebungsbedingungen Methan zu Methanol zu oxidieren. Dabei handelt es sich um ein kupferhaltiges Metalloenzym, für welches das aktive Zentrum und der Mechanismus nicht bekannt sind. Bei der „Soluble Methane Monooxygenase (lösliche Methane-Monooxygenases, sMMO)“ sind dagegen das aktive Zentrum und der Mechanismus bekannt. Allerdings wird dieses Enzym nur dann gebildet, wenn der Kupfergehalt des Nährmediums der Bakterien dessen Kupfergehalt zu gering ist. Die Bildung der sMMO ist somit nur eine Art „Notlösung“ für das Bakterium. Problematisch für methanotrophe Bakterien ist die geringe Substratspezifität der sMMO, d. h. neben Methan oxidiert diese ein breites Spektrum an Substraten. Andererseits oxidiert die pMMO hoch selektiv fast nur Methan zu Methanol und diese Eigenschaft ist für die methanotrophen Bakterien essentiell, da ihr Metabolismus auf den Oxidationsprodukten des Methans aufbaut (Abb. 3.1). Im Folgenden sollen nun aus der Struktur und Funktion des Enzyms pMMO diejenigen strukturelle Eigenschaften aufgezeigt werden, welche für die

Übertragung der Herstellungsweise aus Natur in die Technik von grundlegender Bedeutung sind.

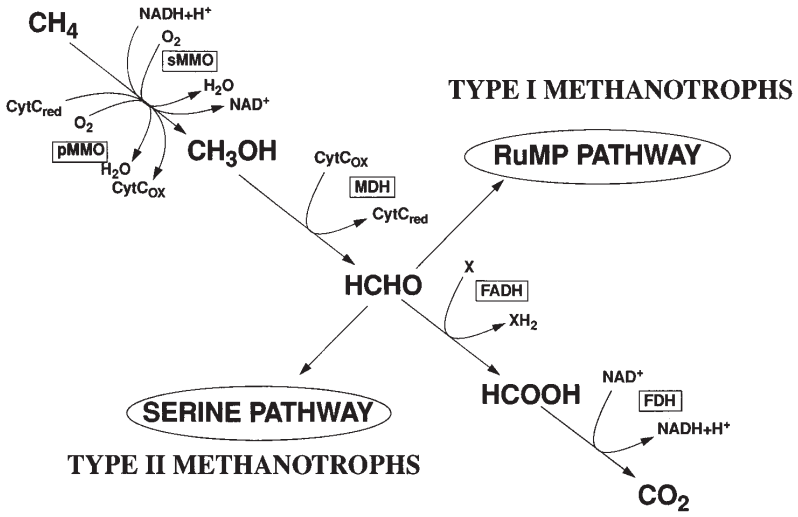


Abb. 3.1: Methanotrophe Bakterien: Reaktionspfade für die Oxidation von Methan und Assimilation von Formaldehyd in methanotrophe Bakterien [13].

Die Inspiration für die Katalysatorforschung ist daher der Natur entlehnt und folgt somit den Prinzipien der Bionik.

Im Sprachgebrauch werden Katalysatoren, welche nach den Prinzipien der Bionik entwickelt wurden, mit zwei verschiedenen Begriffen bezeichnet. Zum einen mit dem Begriff der biomimetischen Katalysatoren und zum anderen mit dem Begriff der bioinspirierten Katalysatoren. Dabei sind die Prinzipien der Bionik bei der Bioinspiration, im Gegensatz zur Biomimetik, deutlich abgeschwächt, d. h. dass ein biomimetischer Katalysator deutlich mehr Übereinstimmungen mit der Vorlage aus der Natur besitzt als ein bioinspirierter Katalysator.

3.3 Kristallstruktur der pMMO

Zur Aufklärung der Struktur eines Enzyms sind zwei wichtige, auch für die Auswertung entscheidende, Schritte zu absolvieren. Der erste schwierige Schritt ist die Trennung des Enzyms von der Membran, wobei verhindert werden muss, dass das Enzym dabei Schaden nimmt. Für gelöste Enzyme (beispielsweise sMMO) entfällt dieser Schritt. Der nächste Schritt ist die Kristallisation des Enzyms, um mit Hilfe des daraus erhaltenen Proteinkristalls mittels Röntgenbeugung die Kristallstruktur zu ermitteln. Problematisch für die Auswertung dieses zweiten Schrittes ist die Tatsache, dass die Proteinlösung durch die Kristallisationslösung mit Zink – eine zinkhaltige Kristallisationslösung hat sich für die Kristallisation von pMMO als besonderes geeignet herausgestellt – zusätzlich verunreinigt wird. Während des eigentlichen Prozesses der Kristallisation kann dies dazu führen, dass beispielsweise Zinkionen anstatt der ursprünglich enthaltenen Metallionen in das Enzym eingebaut werden. Ein Ersatz des Zinkacetats durch andere monovalente oder divalenten Acetate ist laut Lieberman et al. [14] nicht möglich. Einzig mit Zinkacetat war eine Kristallgröße von ca. $100 \times 100 \times 400$ µm zu erreichen. Diese Kristallgröße ist entscheidend, um die Kristallstruktur in hoher Feinheit (2,8 Å Auflösung) auflösen zu können.

Die Struktur der pMMO blieb aufgrund der geringen Stabilität des Enzyms sehr lange ungeklärt. Erst im Jahr 2005 gelang mit Lieberman et al. [15] die erste Veröffentlichung der Kristallstruktur der pMMO aus dem Bakterium *Methylococcus capsulatus* (Bath). Die Veröffentlichung der Kristallstruktur der pMMO aus dem Bakterium *Methylosinus trichosporium* OB3b folgte im Jahr 2008 durch Hakemian et al. [16]. In gelber Farbe ist rechts in Abb. 3.2 dargestellt, worin sich die beiden pMMOs aus den verschiedenen Bakterien unterscheiden.

In beiden Abbildungen kann jeweils ein zweikerniges Kupferzentrum (grüne Kreise) identifiziert werden. Die einkernigen Metallzentren (rote Kreise) enthalten in der pMMO aus dem Bakterium *Methylococcus capsulatus* (Bath) ein Zinkion und in der pMMO aus dem Bakterium *Methylosinus trichosporium* OB3b ein Kupferion. Laut

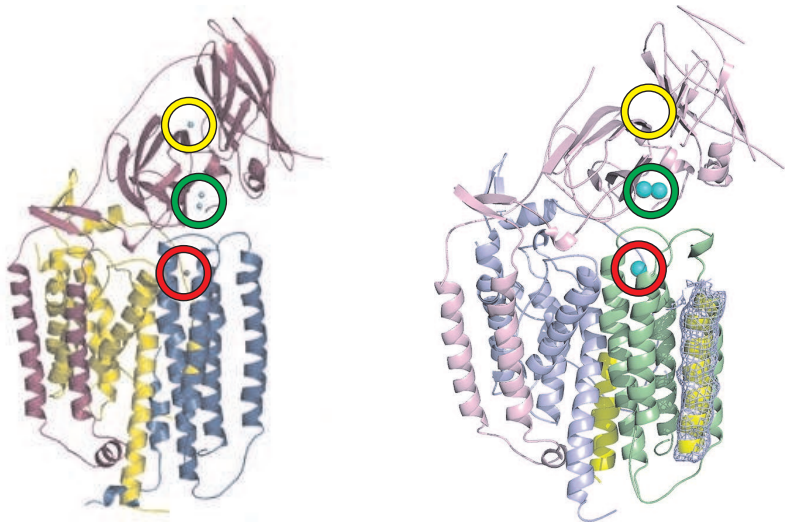


Abb. 3.2: Struktur der pMMO von Lieberman 2005 [15] (links) und Hakemian 2008 [16] (rechts): türkisfarbene Kugel: Kupfer; graue Kugel: Zink.

Hakemian et al. [16] liegt auch in der pMMO des Bakteriums *Methylococcus capsulatus* (Bath) Kupfer vor und wird nur aufgrund der hohen Konzentration an Zink in der Kristallisationslösung durch Zink ersetzt. Die Vermutung, dass in der unkristallisierten pMMO des Bakteriums *Methylococcus capsulatus* (Bath) kein Zink, sondern ein anderes Metall vorliegt, hatten schon Lieberman et al. [15]. Für die Kristallisation der pMMO aus dem Bakterium *Methylosinus trichosporium* OB3b ist kein Zinkacetat notwendig und das Kupfer wird daher während des Kristallisationsprozesses nicht durch Zink ersetzt. In Abb. 3.2 (rechts) ist daher im roten Kreis ein Kupfer abgebildet und nicht wie links ein Zink. In Abb. 3.2 (links) ist im gelben Kreis ein einkerniges Kupfer dargestellt, welches in der pMMO aus dem Bakterium *Methylosinus trichosporium* OB3b nicht nachgewiesen werden konnte.

3.3.1 Ligandierung des aktiven Zentrums

Die Ligandenumgebung der Metallzentren kann ebenfalls der Erstveröffentlichung von Lieberman et al. aus dem Jahr 2005 entnommen werden [15]. In Abb. 3.3 ist die Ligandierung der pMMO-Metallzentren schematisch gezeigt.

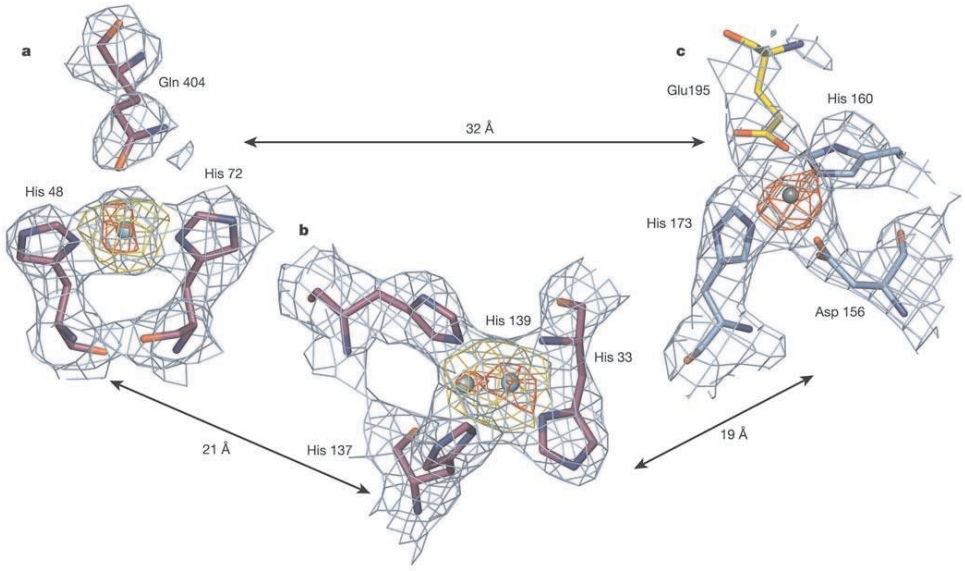


Abb. 3.3: Übersicht über die pMMO-Metallzentren aus *Methylococcus capsulatus* (Bath). a) Mononukleares Kupferzentrum b) Dinukleares Kupferzentrum c) Zink-Zentrum [15].

Hauptsächlich koordiniert die Aminosäure Histidin mit einem der Stickstoffatome aus dem Imidazolring am dinuklearen Metallzentrum. Beim mononuklearen Kupferzentrum kommt zu Histidin noch Glutamin hinzu, welches mit dem Sauerstoff am Rest koordiniert. Im Zink-Zentrum sind drei Aminosäuren an der Ligandenumgebung beteiligt. Histidin koordiniert mit einem Stickstoff zum Zentrum und die Aminosäuren Glutaminsäure und Asparaginsäure mit den jeweiligen Carboxylgruppen.

3.3.2 Bindungslängen und Oxidationsstufen

Die Gruppe von Lieberman et al. [17] hat ein Jahr nach der ersten Veröffentlichung zur pMMO-Struktur eine tiefergehende Analyse veröffentlicht. Dabei wurde mit weiterführenden Analysemethoden wie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) die Umgebung der Metallatome genauer untersucht. Daraus lassen sich genauere Bindungslängen ableiten und die bisherigen Annahme der Ligandenumgebung aus der Kristallstruktur eventuell bestätigen. Ferner können aus XANES-Spektren (X-Ray Absorption Near-Edge Spectra) Rückschlüsse auf die Oxidationsstufen der Metallatome gezogen werden. Im Gegensatz zur Ableitung von Eigenschaften aus der Kristallstruktur können die Ergebnisse dieser Analysemethoden dabei nicht direkt den

drei verschiedenen Metallzentren (Abb. 3.3) zugeordnet werden, sondern den, wie im Folgenden vorgestellt, drei vorkommenden, aber sich von einander unterscheidenden, pMMO-Zuständen. Dabei steht „iso“ für „as-isolated“, „ox“ für „chemically oxidized“ und „red“ für „chemically reduced“. Für die Oxidation des pMMO Rohmaterials wird eine 3 % H_2O_2-Lösung eingesetzt, wobei eine finale H_2O_2-Konzentration von 0,02 oder 0,05 % erreicht wird. Um die reduzierte Form der pMMO zu erhalten, wird zum Rohmaterial laut Lieberman et al. [18] solange eine Dithionit-Lösung zugetropft bis eine Konzentration von 20 mmol erreicht wird. Weitere Angaben zur Dithionit-Lösung wurden in der Veröffentlichung [18] nicht gemacht.

Die Auswertung der EXAFS-Rohdaten durch die Autoren ergab, dass sich im Abstand von 2-2,5 Å zwei Liganden befinden und es kann aus den ersichtlichen „long-range ligand interactions“ (> 3 Å) eine Imidazol-Ligandierung abgeleitet werden. Die durch Fits erhaltenen Cu-Cu-Abstände ergeben sich bei der $pMMO_{iso}$ und $pMMO_{ox}$ zu 2,51 Å beziehungsweise bei der $pMMO_{red}$ zu 2,65 Å. Darüber hinaus sind die Cu-O/N-Abstände bei $pMMO_{ox}$ 1,95 Å, bei $pMMO_{iso}$ 1,97 Å und bei $pMMO_{red}$ 2,11 Å. Es ist daraus abzuleiten, dass die reduzierte Form über eine andere Struktur verfügt als die oxidierte Form.

Neben dem Abstand zwischen den Atomen ist auch die Oxidationsstufe des Kupfers in der pMMO eine wichtige Information für die wissensbasierte Katalysatorentwicklung. Lieberman et al. [17] untersuchten die pMMO-Proben mittels XANES, um die Oxidationsstufen zu bestimmen. Dabei zeigt die Auswertung der Autoren, dass es sich bei der $pMMO_{iso}$ um eine gemischtvalente Spezies von Cu^{I} und Cu^{II} handeln muss. Informationen über die Oxidationsstufen der Kupferatome in $pMMO_{ox}$ und $pMMO_{red}$ wurden nicht aufgezeigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das aktive Enzym einkernige sowie zweikernige Metallzentren enthält. Dabei gehen Lieberman et al. [17] davon aus, dass die pMMO Cu(I) und Cu(II) enthält. Darüber hinaus können am Kupferzentrum redoxchemische Prozesse ablaufen. Ferner ist von einer Cu-Cu-Bindung mit einem

Abstand von 2,51 Å in der $pMMO_{ox}$ und $pMMO_{iso}$ auszugehen. In der $pMMO_{red}$ wird durch chemische Reduktion der Cu-Cu-Abstand auf 2,65 Å vergrößert, wobei dieser Vorgang eine flexible Ligandenumgebung bedingt. Die weitergehende Interpretation der EXAFS-Daten legt nahe, dass es sich um ein sehr flexibles Ligandensystem handeln muss, da die EXAFS-Daten den besten Fit mit 2-4 O/N-Liganden haben. Die bisher aufgezeigten Erkenntnisse führen zu einer detaillierteren Darstellung der Metallzentren in Abb. 3.4 im Vergleich zu Abb. 3.3.

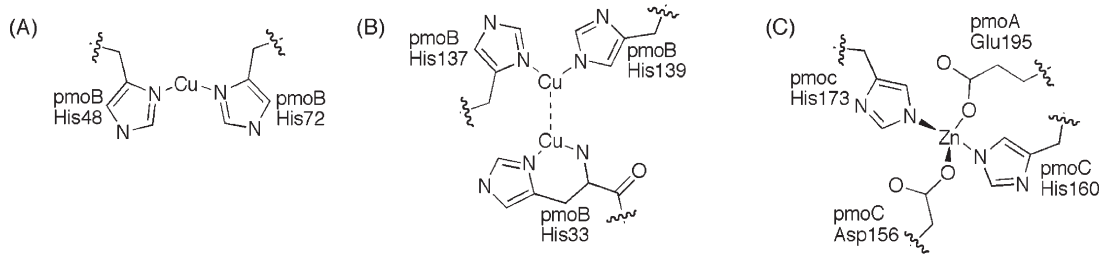


Abb. 3.4: Detailliertere Übersicht über die pMMO-Metallzentren. a) Mononukleares Kupferzentrum b) Dinukleares Kupferzentrum c) Zink-Zentrum [17].

3.3.3 Identifikation möglicher aktiver Zentren

Mit der Vermessung des Proteinkristalls ist der erste von drei Schritten zur Identifikation des aktiven Zentrums vollzogen. Im zweiten Schritt müssen aus den Messdaten die Kristallstruktur des Proteinkristalls und damit die Abstände und die Art der Atome ermittelt werden. Zusammengefasst ergeben diese zwei Schritte die Ligandierung (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) der potentiell aktiven Zentren. Der dritte Schritt, welcher jetzt erfolgt, ist die Interpretation der Kristallstruktur. Dabei bietet die ermittelte Kristallstruktur mehrere Möglichkeiten für potentielle Metallzentren. Die aus der Kristallstruktur erhaltene Art und Position des Metalls ist, wie oben hingewiesen, nicht vollständig verlässlich. Daher wird über die bisher bekannten Positionen hinaus mit Modellierung geprüft, ob an weiteren Stellen im ursprünglichen Enzym Metallzentren möglich sind. Die Existenz dieser Metallzentren muss anschließend durch alternative analytische Methoden bestätigt werden. Direkt aus

der Kristallstrukturanalyse werden die Metalle Kupfer, Eisen sowie Zink ermittelt. Von Lieberman et al. [15] konnte durch ICP-OES-Analyse gezeigt werden, dass vor der Aufreinigung und Kristallisation das Enzym kein Zink enthalten hat. Somit war für Lieberman et al. bei der Erstveröffentlichung nicht klar, ob Eisen oder Kupfer vor der Aufreinigung im Enzym an dieser Position (siehe Abb. 3.2 links, roter Kreis) vorhanden war.

Chan et al. [19] sehen vor allem darin ein Problem, dass die Kristallstruktur von einem Enzym abgeleitet ist, welches bei Tests über keine katalytische Aktivität mehr verfügt. Somit sind die eventuell entscheidenden strukturellen Merkmale, welche für die katalytische Aktivität essentiell sind, bei der Aufreinigung bzw. Kristallisation möglicherweise verändert oder zerstört worden. Der Ansatz von Chan et al. [19] ist es, mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) am voll funktionsfähigen Enzym die dort enthaltenen Kupfercluster zu identifizieren. Auf das für die enzymatische Reaktion essentiell notwendige Metall in der pMMO wird nach Chan et al. [19] dadurch geschlossen, dass Kupfer in allen bekannten Formen der pMMO vorkommt, obwohl sie aus den verschiedensten Bakterien stammen.

In Abb. 3.3 (Seite 20) ist schematisch dargestellt, welche Stellen in der pMMO über eine passende Ligandierung verfügen und deshalb als Ort für das aktive Zentrum in Frage kommen. Da, wie erwähnt, Zink als aktives Metallzentrum ausgeschlossen werden kann, bestand beim „Zink-Zentrum“ die Frage nach der Art von Metall, welches bzw. welche im funktionierenden Enzym an dieser Stelle vorhanden waren. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, konnte Hakemian et al. [16] durch den Vergleich mit der pMMO aus dem Bakterium *Methylosinus trichosporium* OB3b zeigen, dass an der Stelle des Zinks in der funktionierenden pMMO des Bakteriums *Methylococcus capsulatus* (Bath) ein Kupfer vorhanden sein sollte.

Über die bis jetzt vorgestellten möglichen Positionen für die katalytischen Zentren hinaus haben Chan et al. [19] noch eine vierte Position in der Kristallstruktur identifiziert, für welche ein trinukleares Kupferzentrum postuliert wird. Neben den

bisher drei bekannten Kupferzentren ist in Abb. 3.5 mit d) das potentiell trinukleare Kupferzentrum gekennzeichnet. Darüber hinaus ist auch der Mechanismus, welcher der Hydroxylierung in der pMMO zugrunde liegt, bis heute nicht endgültig aufgeklärt.

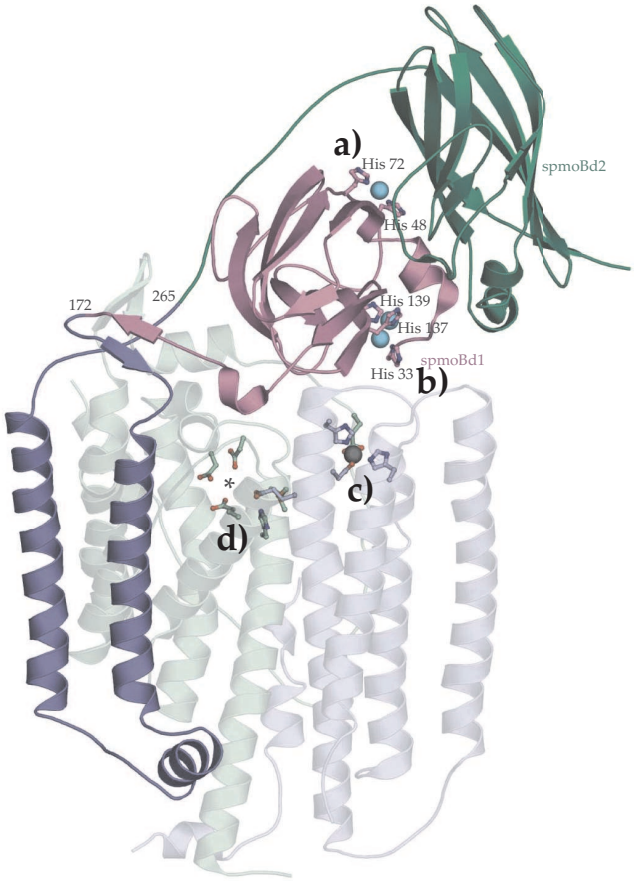


Abb. 3.5: Erweiterte Übersicht über die Metallzentren. a) Mononukleares Kupferzentrum b) Dinukleares Kupferzentrum c) Zink-Zentrum d) Angenommenes Trinukleares Kupferzentrum [20].

Es gibt zwei mögliche Konzepte zur Katalyse an mehrkernigen Kupfer-Zentren. Zum einen beruhen sie auf zweikernigen und zum anderen auf dreikernigen Kupferzentren als aktives Zentrum. Schon vor der Erstveröffentlichung der Kristallstruktur der pMMO sind in der Literatur zwei Arbeitskreise auszumachen, welche sich mit der Funktion und Struktur der pMMO auseinandersetzen. Dies ist auf der einen Seite der Arbeitskreis von Sunney I. Chan von der Academia Sinica aus Nankang (Taiwan) und auf der anderen Seite der Arbeitskreis von Amy C. Rosenzweig von der Northwestern

University aus Evanston (USA). Dabei vertritt Amy C. Rosenzweig den Standpunkt, dass es sich beim aktiven Zentrum der pMMO um ein **zweikerniges** Kupferzentrum (siehe Abb. 3.3 b)), jedoch Sunney I. Chan, dass es sich um ein **dreikerniges** Kupferzentrum an der sogenannten „Site D“ (Abb. 3.5) in der Struktur handelt. Im Folgenden werden nun beide Arbeitskreise und deren jeweils favorisierten Konzepte vorgestellt:

Zweikerniges Kupfer-Katalyse-Konzept (Rosenzweig et al.): Amy C. Rosenzweig begann in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts mit Untersuchungen an der sMMO und darauf folgend mit den viel anspruchsvolleren an der pMMO. Dabei vertritt sie bis heute den Standpunkt, dass es sich beim aktiven Zentrum der pMMO um ein zweikerniges Kupferzentrum handelt. Vor der Veröffentlichung der Kristallstruktur wurde indirekt auf das aktive Zentrum durch ESR- und XAS-Methoden geschlossen. Dabei sind die unterschiedlichen Schlussfolgerungen, ob ein zweikerniges (XAS-Methode, Rosenzweig et al.) oder ein dreikerniges (ESR-Methode, Chan et al.) Kupferzentrum vorliegt, auf die individuelle Interpretation der jeweiligen Spektren zurückzuführen. Durch die Veröffentlichung der Kristallstruktur [15] in einer für Enzyme sehr guten Auflösung von 2,8 Å konnte ein weiterer Hinweis für das zweikernige Kupferzentrum erhalten werden. Darüber hinaus ist Rosenzweig et al. [20] mit der Arbeit an modifizierter spmoB (spmoB sind lösliche Fragmente der pmoB, wobei es sich bei pmoB um eine der drei Untereinheiten der pMMO (pmoA, pmoB und pmoC) handelt.) Recombinant soluble fragments of pmoB) ein weiterer Hinweis gelungen (spmoB: siehe Abb. 3.5. Die Teilstücke spmoB1 (violett) und spmoB2 (grün) ergeben in Kombination spmoB). In dieser Arbeit wurden von der spmoB verschiedene Varianten hergestellt. Diese unterscheiden sich dahingehend, dass durch gezielte Modifikation mittels Gentechnologie immer ein potentielles Metallzentrum der Ligandenumgebung deaktiviert wurde. Das Screening der enzymatischen Aktivität ergab, dass nur die Variante, in welcher das zweikernige Zentrum deaktiviert wurde, katalytisch inaktiv war. Für Rosenzweig et al. ist das ein entscheidender Hinweis für die Richtigkeit ihrer Annahme, dass das zweikernige Kupferzentrum der pMMO das aktive Zentrum ist.

Dreikerniges Kupfer-Katalyse-Konzept (Chan et al.): Die Arbeitsgruppe von Sunney I. Chan vertritt den Standpunkt, dass ein dreikerniges Kupferzentrum für die katalytische Aktivität verantwortlich ist. Ihre Aussagen basieren auf der Auswertung der gemessenen ESR-Spektren, welche Signale zeigen, die nach ihrer Aussage charakteristisch für dreikernige Kupferspezies als aktives Zentrum sind [19]. Der entscheidende Vorteil der ESR-Methode liegt vor allem im geringeren Aufwand für die Aufreinigung und außerdem in der wesentlich milderen Präparationsmethode für das Enzym. Veränderungen an der Kristallstruktur sind deutlich unwahrscheinlicher als bei der für die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse notwendigen Kristallisation. Ein Einwand der Arbeitsgruppe von Chan et al. gegenüber der Arbeit des Arbeitskreises von Rosenzweig et al. ist, dass das kristallisierte Enzym, an welcher die Struktur analysiert wurde, zum einen zwölf Kupferionen verloren hat und zum anderen in den katalytischen Tests nur noch über eine sehr geringe katalytische Aktivität verfügte [19]. Zur weiteren Stützung ihrer These zeigen sie in einer aktuellen Publikation [21] zwei dreikernige Komplexe auf, welche in der Lage sind, Methan zu Methanol umzuwandeln. Dies ist zum einen ein dreikerniger Kupfer-Peptid-Komplex, welcher direkt aus der pMMO abgeleitet ist und zum anderen ein bioinspirierter dreikerniger Kupfer-Modellkomplex.

Beide Arbeitsgruppen können ihre Standpunkte zur Art des aktiven Zentrums der pMMO mit guten Argumenten untermauern, aber es ist noch keiner Arbeitsgruppe gelungen, den finalen Beweis für die eigene These vorzulegen bzw. die anders lautende These überzeugend zu widerlegen. Die unklare Faktenlage zum aktiven Zentrum verhinderte in der Vergangenheit auch die Entwicklung eines enzymatischen Katalysezyklus für die pMMO. Bisher gibt es für beide Konzepte (zweikernig/dreikernig) nur unsichere Prognosen zum grundlegenden Mechanismus. Alle Annahmen für das zweikernige Kupferzentrum als aktives Zentrum müssen berücksichtigen, dass dann ein zusätzliches Elektron für das Durchlaufen des Katalysezyklus nötig ist. Diese Aussage ist der Arbeit von Shiota et al. [22] entnommen, wobei diese auf DFT-Berechnungen basieren (siehe Abb. 3.6).

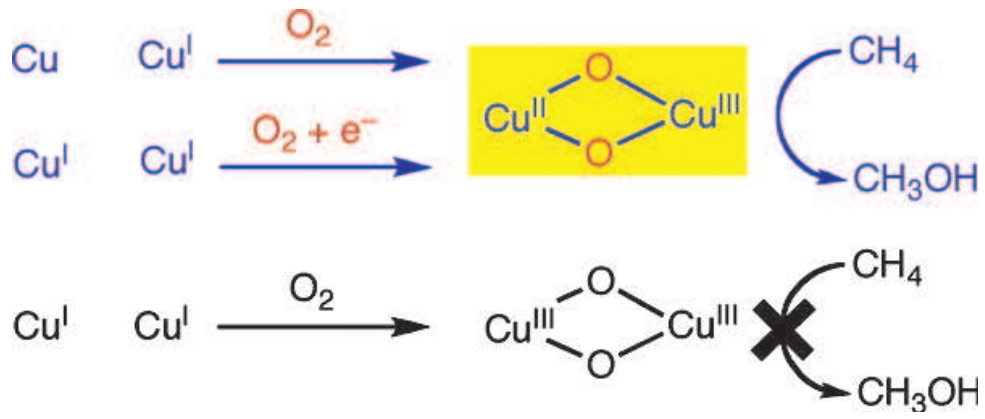


Abb. 3.6: Reaktive Kupfer-Spezies [22].

Der zweikernige und dreikernige Ansatz lassen sich zu einem Ansatz vereinen, wenn man das dreikernige Kupferzentrum als einen „zwei plus eins“Ansatz versteht. Das dritte Kupferatom kann dann das für die Reaktion benötigte Elektron abgeben.

Bis heute ist der genaue Katalysemechanismus der kupferbasierenden pMMO im Gegensatz zur eisenbasierenden sMMO nicht aufgeklärt [23]. Zwar hat die sMMO den Vorteil des größeren Umsatzgrades (turnover) im Vergleich zur pMMO [24], sie hat aber den Nachteil der geringeren Substratspezifität [13, 25]. Diese geringere Affinität der sMMO zu Methan als Substrat wirkt sich negativ auf die Selektivität zu Methanol aus, weshalb die pMMO als Vorbild für biomimetische Katalysatoren in der Methanoxidation geeigneter scheint. Durch das breitere Spektrum an möglichen Substraten ist die sMMO besser geeignet als Katalysator für den Abbau von Schadstoffen [26].

3.4 Kupfer-Sauerstoff-Addukt-Spezies

Ein entscheidender Schritt bei der Aufklärung bzw. Entwicklung des Mechanismus der Methanoxidation ist die Identifizierung der aktiven Sauerstoffspezies, welche aus dem mehrkernigen Kupferzentrum und einem Sauerstoffmolekül entstehen. Diese Komplex-Verbindungen werden intensiv erforscht, da sie zum einen als Forschungsgrundlage für die Entwicklung des Mechanismus der pMMO dienen können [27]

und zum anderen Vorstufen zu potentiell industriell relevanten Katalysatoren darstellen [28].

Im Folgenden sollen nun die verschiedenen Kupfer-Sauerstoff-Addukt-Spezies besprochen werden.

3.4.1 Dreikernige Kupfercluster

Dreikernige Kupfer-Sauerstoff-Addukt-Spezies sind bisher eher selten beschrieben worden. Der erste Komplex dieser Art wurde von Cole et al. [29] synthetisiert. Himes und Karlin [30] führen aus, dass dieser Komplex nur über eine sehr geringe Aktivität verfügt und die Details im Mechanismus sowie die Identität des aktiven Kupferoxidans kaum verstanden sind.

Es sind einige wenige Komplexe aus der Literatur bekannt, die eine milde oxidative Funktionalisierung, hauptsächlich von Cyclohexan (BDE ~ 97 kcal mol^{-1}), mit entsprechenden Liganden und Wasserstoffperoxid als Oxidans katalysieren [31,32].

Nach Himes und Karlin [30] ist es ausgesprochen wahrscheinlich, dass in der pMMO ein dreikerniger Kupfercluster vorhanden ist. In Abb. 3.7 ist ein Modellkomplex für das dreikernige Kupferzentrum dargestellt und die Position des Kupferzentrums innerhalb der pMMO kann der Abb. 3.5 (Seite 24) entnommen werden. Für eine signifikante Aussage über die Relevanz dieses Clusters für die Aktivität der pMMO müssten tiefergehende, den Mechanismus betreffende sowie kinetische Untersuchungen dazu unternommen werden [30].

3.4.2 Zweikernige Kupfercluster

In Abb. 3.8 sind alle bisher kristallographisch oder spektroskopisch charakterisierten zweikernigen Cu–O_2-Spezies dargestellt, die in molekularen Kupfer-Komplexen

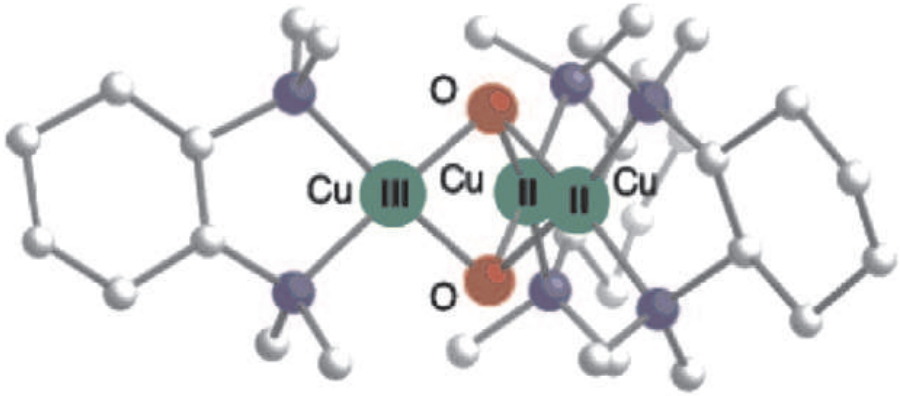


Abb. 3.7: Kationischer Teil der Kristallstruktur eines μ_3-O–Cu_3-Komplexes (Modellkomplex für ein dreikerniges Kupferzentrum der pMMO). Entstanden aus einer „Vier-Elektronenreduktion“von Disauerstoff durch drei Kupfer(I)-Komplexe mit stickstoffhaltigem Liganden [30].

gefunden worden sind.

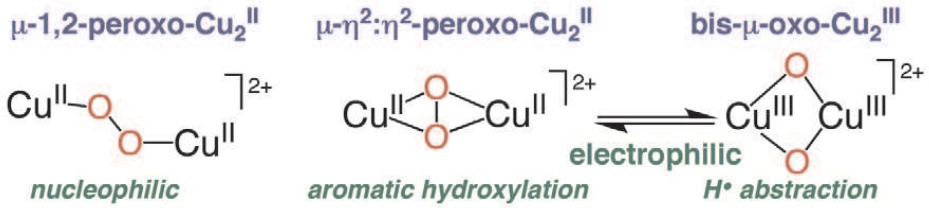


Abb. 3.8: Übersicht über die kristallographisch oder spektroskopisch charakterisierten Cu–O_2-Spezies [30].

Für einen zweikernigen Kupfercluster (siehe Abb. 3.8) in der pMMO gibt es die meisten Belege (zwei Röntgenstrukturen und stützende EXAFS- und ESR-Daten). Das end-on μ-1,2-peroxo-Cu_2^{II}-Addukt hat einen nukleophilen Charakter und verfügt nur über eine begrenzte Reaktivität [33, 34]. Dem gegenüber zu stellen sind die beiden isomeren Addukte μ-η^2:η^2-peroxo-Cu_2^{II} und bis-μ-oxo-Cu_2^{III}. Auch wenn es sich um Isomere handelt, sind sie spektroskopisch unterscheidbar und verfügen über verschiedene Reaktivitätsmuster.

Aktivitätsstudien an isolierter pMMO ergeben einen KIE (Kinetic Isotope Effect) von 5,2-5,4 [35], woraus zu schließen ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

bei der enzymatischen Reaktion eine C–H-Bindungsspaltung ist. Die Franck-Condon-Barriere für die C–H-Bindungsspaltung ist für das μ-η^2:η^2-peroxo-Cu_2^{II}-Addukt wesentlich höher als für das bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukt. Der Zusammenhang zwischen Franck-Condon-Barriere und C-H-Abstraktion wird in Abb. 3.9 gezeigt [30].

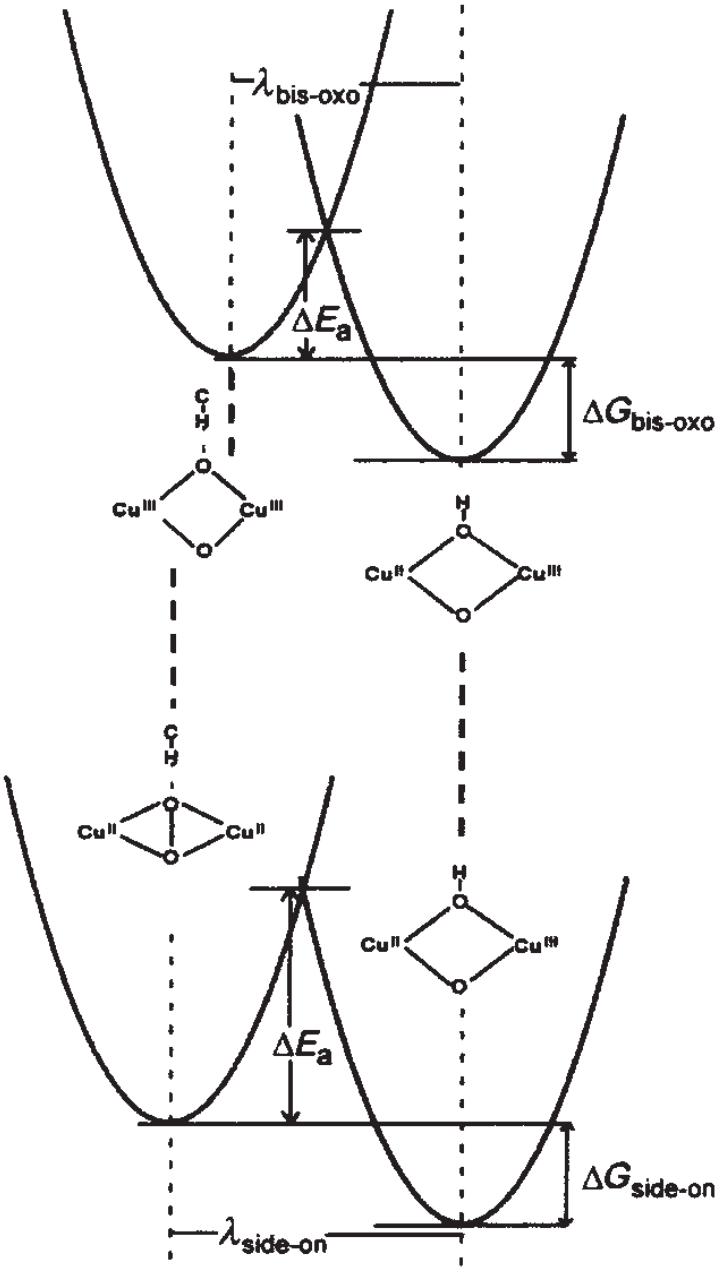


Abb. 3.9: Franck-Condon Barrieren der bis-μ-Oxo (oben) und side-on-Peroxo (unten) Spezies für die H-Atom-Abstraktion; λ = geometrische Verzerrung [36].

Der Übergangszustand für das letztere Addukt zeigt einen wesentlich höheren Produkt-ähnlichen Charakter (Polanyi-Hammond-Postulat). Für beide Addukte gibt es in der Literatur Beispiele, dass sie die Oxidation der C–H-Bindung katalysieren. Ein Hinweis auf die Erklärung könnte sein, dass Mechanismusstudien zur N-Dealkylierung verschiedene Aktivitätsparameter für beide Addukte erkennen lassen. Nach Himes und Karlin [30] können über diese Studien zur N-Dealkylierung Rückschlüsse auf die C-H-Abstraktion gezogen werden. Weiter führen Himes und Karlin [30] aus, dass nicht die C–H-Abstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern die Isomerisierung des μ-η^2:η^2-peroxo-Cu_2^{II}-Addukts zum bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukt. Dies deckt sich mit der Erkenntnis, dass die Franck-Condon-Barriere für das bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukt wesentlich geringer ist, als für das μ-η^2:η^2-peroxo-Cu_2^{II}-Addukt [30, 37].

Bei N-Dealkylierungen tritt die C–H-Bindungsspaltung bei wesentlich schwächeren C–H-Bindungen auf als sie in Methan vorkommen. Es sind jedoch bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukte mit zweizähnigen Pyridylethylaminliganden bekannt, die Cyclohexadien und Dihydroacridin über den C–H-Abstraktionsmechanismus (validiert durch KIE-Messungen) oxidieren [38]. Taki et al. [38] vermuten aufgrund der 2. Ordnung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes in Bezug auf das bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukt, dass vor der Oxidation durch Disproportionierung zweier dieser Addukte eine aktivere Spezies gebildet wird (siehe Abb. 3.10) [30].

Nach Himes und Karlin [30] sind die bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukte die Zwischenstufen, welche für die katalytische Oxidation von stärkeren C–H-Bindungen (z.B. Cyclohexan) verantwortlich sind. Die Umsetzung an den Kupferkomplexen gelingt aber nur mit den Liganden β-Diketimin oder Bis(2-Picolylamin) und darüber hinaus ist ein großer Überschuss an Wasserstoffperoxid bzw. ^{t}BuOOH nötig [40, 41]. Die kinetischen Reaktionswege und die genauen Intermediate wurden bisher nicht untersucht [30].

Die Aufnahme eines Elektrons durch das bis-μ-oxo-Cu_2^{III}-Addukt lässt die Reaktivität laut DFT-Studien steigen [22, 30, 42]. Die theoretisch-chemischen Untersuchungen von

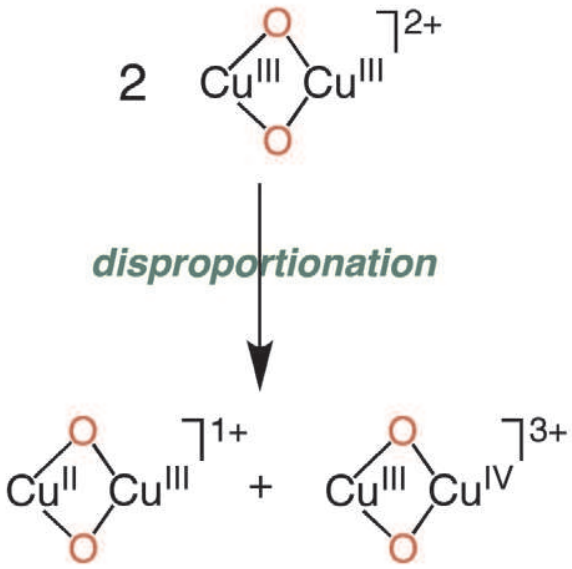


Abb. 3.10: Vermutete Disproportionierung zu einer aktiveren Spezies [39].

Chen und Chan [43] untermauern diese Annahme, obgleich diese Annahme für aktive dreikernige Cu_3–O_2-Spezies nicht zutrifft [43].

3.4.3 Einkernige Kupfercluster

Eine Vielzahl von einkernigen Cu–O_2-Spezies wurden in der Vergangenheit spektroskopisch und/oder kristallographisch charakterisiert. Diese Spezies können zum einen an einem einkernigen Kupferzentrum oder zum anderen an jeweils einem der beiden Kupferatomen eines zweikernigen Kupferclusters auftreten. Oben in Abb. 3.11 sind die drei bekannten und nachgewiesen Spezies aufgeführt. Es handelt sich dabei um end-on $Cu^{II} - O_2^{\bullet -}$, side-on $Cu^{II} - (\eta^2\text{-}O_2^{\bullet -})$ und side-on $Cu^{III} - (\eta^2\text{-}O_2^{2-})$ Spezies. Diese Spezies verfügen nur über eine geringe oxidative Reaktivität (nur Oxidation von Phenol) [44–47]. Verschiedene DFT-Studien sagen aus, dass diese Spezies nicht in der Lage sind, Methan zu oxidieren [42, 48, 49].

Das hypothetische „cupryl“ ist in Abb. 3.11 (unten) gezeigt. Nach Himes und Karlin [30] konnte diese Spezies bisher nie in einem molekularen oder enzymatischen System nachgewiesen werden, obwohl indirekte Beweise auf die Existenz hinweisen und

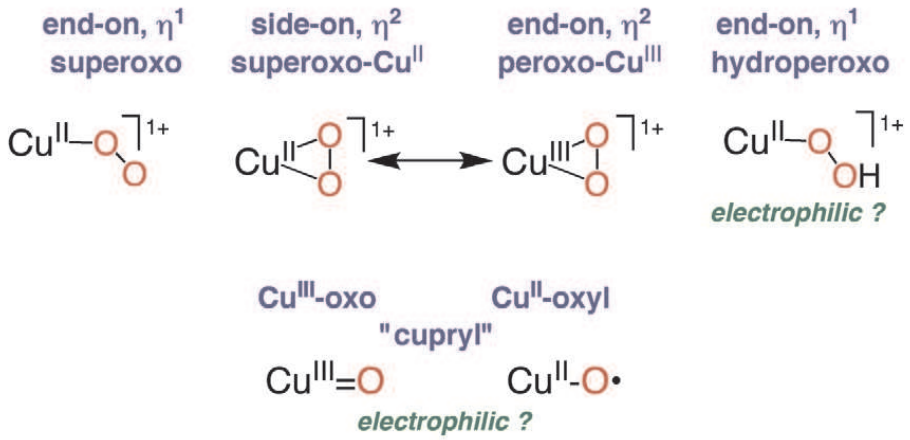


Abb. 3.11: Übersicht über die kristallographisch oder spektroskopisch charakterisierten einkernigen Cu–O_2-Spezies [30].

nur diese Spezies eine Methanoxidation an einem einkernigen Kupferzentrum katalysieren könnte.

3.4.4 Fazit

Die Wahrscheinlichkeit, dass die pMMO als aktives Zentrum ein einkerniges Kupferzentrum aufweist, ist sehr gering. Die hohe Selektivität spricht gegen einen radikalischen Oxidationsmechanismus und darüber hinaus ist in einem Enzym die Existenz einer so hoch reaktiven Spezies eher unwahrscheinlich. Aber wie bereits beschrieben, kann im Fall eines einkernigen Kupferzentrums theoretisch nur eine „cupryl"-Spezies die Methanoxidation bewerkstelligen.

Die Existenz des dreikernigen Kupferzentrums in der pMMO ist wahrscheinlich, aber ob es sich dabei um das aktive Zentrum der pMMO handelt, wird unter den beteiligten Wissenschaftlern noch kontrovers diskutiert. Eine abschließende Antwort auf diese Frage kann nur nach weiteren Untersuchungen und einem tieferen Verständnis des grundlegenden Mechanismus gegeben werden.

Auf Basis der aktuellen Faktenlage in der Literatur scheint das zweikernige Kupferzentrum, das in Abb. 3.12 aufgeführt ist, am ehesten das aktive Zentrum zu sein,

womit die Frage des zusätzlichen benötigten Elektrons, das für die nötige Reaktivitätssteigerung essentiell ist, derzeit nicht beantwortet ist.

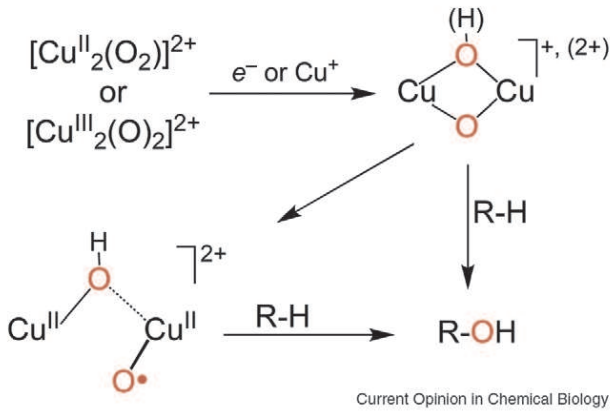


Abb. 3.12: Von Himes und Karlin [30] favorisierte Cu–O_2-Spezies für die Aktivierung von starken C–H-Bindungen, wobei das zusätzliche Elektron von einem Kupfer(I)-ion aus der lokalen Umgebung stammen könnte.

3.5 Der Katalysezyklus der sMMO

In der Übersichtsarbeit von Tinberg und Lippard [23] ist der mögliche Mechanismus der sMMO aufgezeigt und wird im Folgenden wiedergegeben.

Die „soluble Methane Monooxygenases“ (sMMO) ist aus einem Hydroxylaseprotein (MMOH) sowie einem regulativ wirkenden Protein (MMOB) und einer Reduktase (MMOR) aufgebaut. Das Hydroxylaseprotein (MMOH) enthält zwei katalytisch aktive Dieisen-Zentren. Die Reduktase (MMOR) transferiert die vom NADH übertragenen Elektronen zur Hydroxylase. Das regulativ wirkende Protein (MMOB) verbindet in einer komplexen Weise den Elektronentransfer mit der Substratoxidation [23]. Der katalytische Zyklus ist in Abb. 3.13 aufgezeigt und wird im Folgenden erläutert.

Im ersten Schritt wird die im „Ruhezustand“ befindliche Dieisen(III)-Spezies H_{ox}

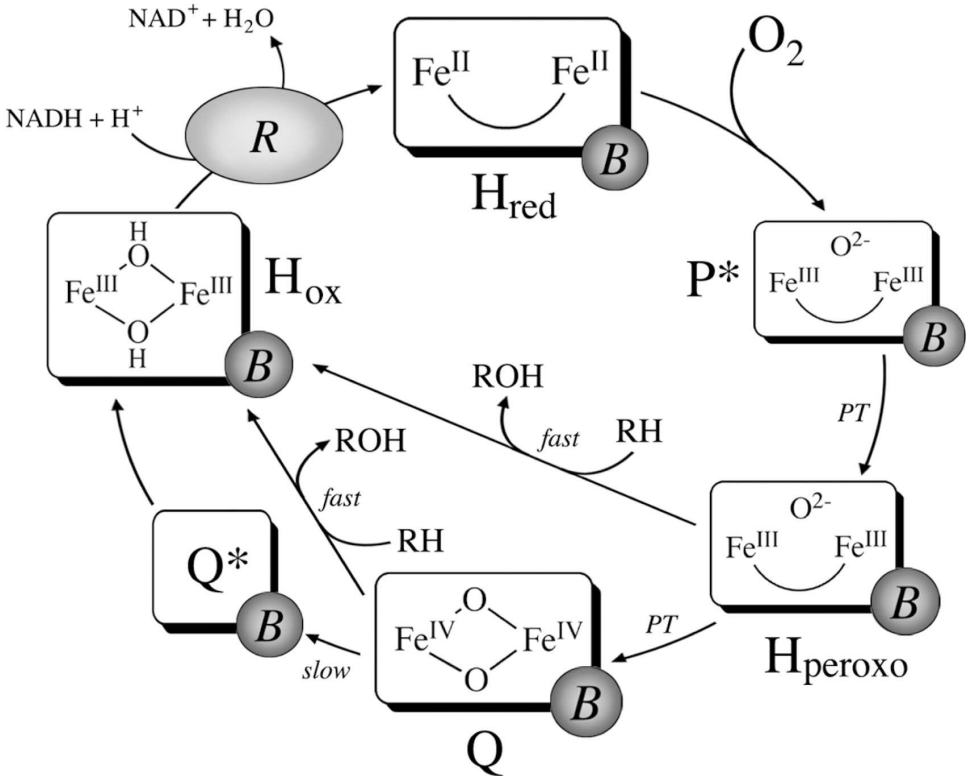


Abb. 3.13: Aktueller Stand: Katalysezyklus der sMMO [23].

mit Hilfe zweier Elektronen aus NADH (Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid, reduzierte Form) zu einer O_2-aktiven Spezies H_{red} reduziert. Diese Spezies reagiert mit Disauerstoff zu P* (**vermutlich** eine Peroxospezies) [50, 51]. P* wandelt sich schnell in einem protonengetrieben Prozess zu H_{peroxo} (**eindeutig** eine Peroxospezies) um [51, 52]. Aufgrund von Analogieschlüssen zu Peroxozwischenstufen anderer Proteine [53–57] sowie theoretischen Berechnungen [58] ist die wahrscheinlichste Struktur des H_{peroxo} eine gauche μ-1,2-peroxo-Spezies, wobei auch ein nicht-planarer μ-η^2:η^2-Peroxiddieeisen(III)-Bindungsmodus [59–61] vorgeschlagen wird [23].

Ein geeignetes Substrat könnte durch die H_{peroxo}-Spezies direkt oxidiert werden, wobei bei Abwesenheit eines Substrat die Umwandlung der Spezies H_{peroxo} in einem zweiten protonengetriebenen Prozess zur Zwischenstufe Q erfolgt [51,52]. Die Reaktivität dieser Zwischenstufe mit diversen Substraten wurde hinreichend untersucht und es ist allgemein akzeptiert, dass diese Spezies für die Methanoxidation verantwortlich ist [50, 62–64]. Studien, welche „High-Level Density Functional Theory"-Rechnungen

anwenden, legen nahe, dass die Methanhydroxylierung mit Hilfe der Zwischenstufe Q durch einen Protonen gekoppelten outer-sphere Elektronentransfer aus der σ-C-H-Bindung initiiert wird [65]. Dieser Mechanismus ist in Abb. 3.14 abgebildet [23].

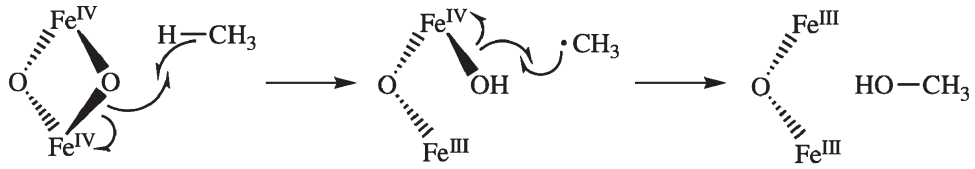


Abb. 3.14: Mechanismus der Methanhydroxylierung mit Hilfe von Q [23].

Obwohl davon ausgegangen wird, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus der sMMO der Wasserstofftransfer enthalten ist, haben mehrere Studien gezeigt, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion mit dem Substrat und der BDE des Substrats gibt. An dieser Stelle zeigt sich, dass der Reaktionsmechanismus bzw. der Katalysezyklus der sMMO noch nicht vollständig verstanden ist [23].

In der Vergangenheit ist man von der Zwischenstufe Q als die einzig aktive Komponente im Katalysezyklus ausgegangen. Neueste Forschungsergebnisse legen aber nahe, dass auch die H_{peroxo}-Spezies die Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffsubstrate katalysieren könnte [23, 62, 66].

Wie erwähnt ist der exakte Katalysezyklus der pMMO bisher unbekannt im Gegensatz zur sMMO. Daher bietet der oben aufgeführte Katalysezyklus der sMMO die Möglichkeit, Analogieschlüsse für die Methanoxidation in der pMMO zu ziehen. Dabei beachtet werden muss, dass das aktive Zentrum der sMMO Eisen und das der pMMO Kupfer enthält. Durch Kombination der Informationen aus dem Stand der Forschung zur pMMO und dem Katalysezyklus der sMMO können folgende Fakten festgehalten werden. Bekannt von der pMMO (siehe Abb. 3.1) ist, dass statt NADH wie bei der sMMO der Co-Faktor CytC (Cytochrom C) als Reduktionsäquivalent genutzt wird. Da von beiden Enzymen der Disauerstoff nur zu 50 % ins Oxidationssubstrat Methan, d. h. das Produkt ist Methanol, eingebaut wird und das übrige

Sauerstoffatom als Wassermolekül aus dem Zyklus ausgeschleust wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass die prinzipiellen Prozesse im Mechanismus sehr ähnlich sein sollten und der Katalysezyklus der sMMO mit kleinen Veränderungen auch für die pMMO gelten könnte. Der große Unterschied zwischen beiden Enzymen ist neben dem jeweils aktiven Metall der Umsatzgrad, der bei der sMMO höher liegt als bei der pMMO. Da jedoch die pMMO aufgrund ihrer höheren Substratspezifität effizienter ist, werden die zur Verfügung stehenden Ressourcen ganz selektiv in das gewünschte Produkt Methanol umgesetzt.

3.6 Oxidationsmechanismen

Thema der vorliegenden Arbeit ist die selektive C-H-Bindungsoxidation mit molekularem Sauerstoff. Versuche in der Methanoxidation, mit den MOFs als Katalysatoren, haben im zulässigen Temperaturbereich keine katalytische Aktivität gezeigt. Dagegen konnte mit der Tetralinoxidation eine Reaktion gefunden werden, bei der MOFs schon erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt wurden [2].

Die Tetralinoxidation soll als Modellreaktion genutzt werden, um das Potential der während der Promotion untersuchten MOFs beurteilen zu können. Damit die Beurteilung auf wissenschaftlicher Basis geschehen kann, muss die theoretische Grundlage, d. h. alle möglichen Reaktionsmechanismen, welche als Erklärung für die katalytische Reaktion in Frage kommen, vollständig dargelegt werden. Bei der hierfür durchgeführten Recherche konnten folgende Mechanismen als relevant identifiziert werden: radikalische Autoxidation mit anschließendem Abbau der Peroxide – katalysiert an Metallzentren oder unkatalysiert bei höheren Peroxidkonzentrationen – sowie die Oxidation an Kupferzentren, über die in Kapitel 3.4 aufgezeigten Spezies. Wie dort ausgeführt wurde, ist es am wahrscheinlichsten, dass das aktive Zentrum der pMMO ein zweikerniger Kupferkomplex ist. Eine katalytische Tetralinoxidation über eine zweikernige Kupferspezies wäre somit bioinspiriert nach der pMMO (Begriffserklärung in Kapitel 3.2).

Im Folgenden werden die Oxidationsmechanismen, welche für die Umwandlung des Edukts Tetralin mit molekularem Sauerstoff in die Produkte Tetralon und Tetralol relevant sind, erklärt. Begonnen wird im ersten Abschnitt mit der **Autoxidation**, d. h. der Reaktion von Tetralin mit molekularem Sauerstoff zu den Oxidationsprodukten Tetralol und Tetralon, jedoch ohne Katalysator. Als Benchmarkreaktion ist die Tetralinoxidation nur dann geeignet, wenn kein oder nur ein sehr geringer Blindumsatz auftritt. Eine simple Beurteilung des Katalysators ist also nur in diesem Fall gewährleistet, da sonst der Blindumsatz aus der Messung herausgerechnet werden müsste. Metallhaltige Katalysatoren können beim Abbau der Peroxide katalytisch eingreifen. Das entscheidende Stichwort in diesem Zusammenhang ist der Begriff **„Haber-Weiss-Zyklus“**. Neben diesem Mechanismus können aber auch Metallionen als Initiatoren für eine radikalische Reaktion dienen.

Die Entwicklung der MOFs war **biomimetisch auf das Enzym pMMO** ausgelegt und daher kann bei der pMMO, obwohl der zugrunde liegende Mechanismus nicht final aufgeklärt ist, von einer oxidativen Insertion des Sauerstoffatoms in die C-H-Bindung, zur selektiven Bildung des Alkohols, ausgegangen werden. Eine genaue Zusammenfassung aller bekannten Fakten zum Mechanismus der C-H-Bindungsoxidation in der pMMO wird in Kapitel 3.6.2 gegeben.

3.6.1 Radikalbasierte Tetralinoxidation

3.6.1.1 Blindreaktion – Autoxidation

Mit dem Begriff Blindreaktion (BR) ist in dieser Arbeit die radikalische Autoxidation von Tetralin mit Sauerstoff gemeint. Es wird davon ausgegangen, dass Tetralin bei Gegenwart von Sauerstoff das Hydroperoxid bildet. Wie bei allen Autoxidationen muss von einem Starterradikal ausgegangen werden. Potentiell kann ein Metallion durch einen Ein-Elektronenübertrag vergleichbar zu einem Radikal fungieren. In Abb. 3.15 [67] sind hierzu der Start, das Kettenwachstum, die Kettenverzweigung sowie der Kettenabbruch dargestellt.

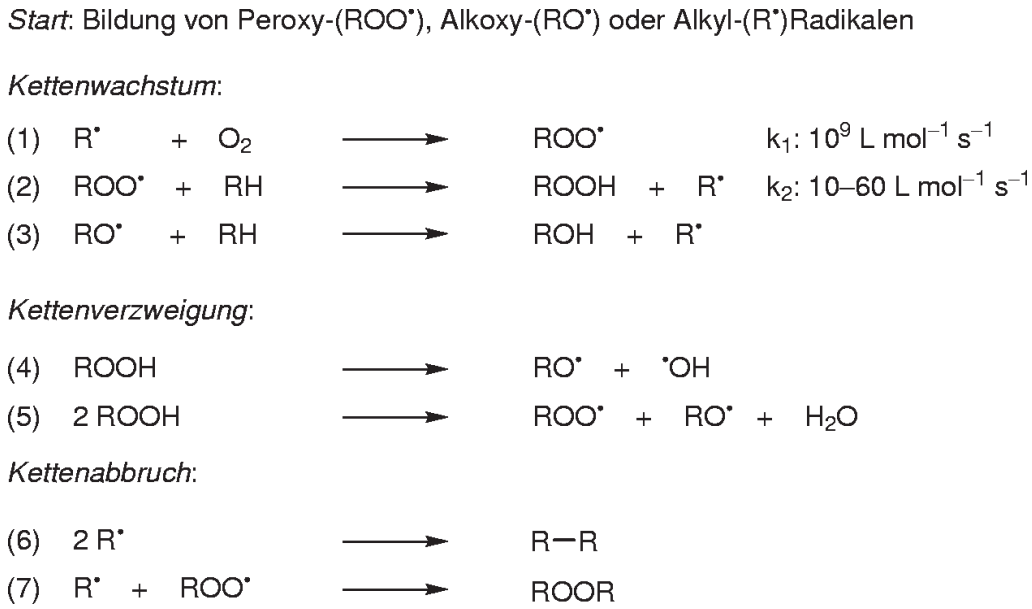


Abb. 3.15: Reaktionsmechanismus der Autoxidation nach [67].

Die gebildeten Peroxide können leicht durch UV-Licht und Wärme [67] zerfallen und dabei weitere Radikale bilden.

3.6.1.2 Abbaureaktion – Haber-Weiss-Zyklus

Peroxide können nicht nur in Radikale zerfallen, sondern auch zu den Produkten abgebaut werden. Ein häufig auftretender Abbaumechanismus ist unter dem Namen Haber-Weiss-Zyklus bekannt, welcher schon bei Llabrés i Xamena et al. [2] die theoretische Grundlage bildete. Aber eine genaue Untersuchung, ob dieser Sachverhalt zutrifft, wurde nicht durchgeführt. Ryan et al. [3] haben dieses Thema aufgegriffen und prüften mittels theoretisch-chemischer Berechnungen den Mechanismus auf Plausibilität in Bezug auf Kupfer. Grundlage ihrer Arbeit ist die Auswahl der Methoden und Basissätze, welche in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Im Folgenden sind alle Bindungsenthalpiewerte, welche der Literaturstelle [3] entnommen sind, zum besseren Verständnis mit dem Faktor 4,1868 von kcal in kJ umgerechnet.

Es ist dabei notwendig, dass hier zwischen dem Zeit-Aufwand für die Berechnung und der Genauigkeit der Ergebnisse ein Kompromiss getroffen werden muss.

Die in Fett gedruckte Zeile zeigt die verwendete Methode und den Basissatz. Rein theoretisch könnte eine viel größere Präzision, siehe vorletzte Zeile, erreicht werden, aber bei der hohen Anzahl, der zu berechnenden Atome, sind aufwendigere Methoden mit zu hohen Rechenzeiten verbunden.

Tabelle 3.2: Vergleich der verschiedenen Methoden, Funktionale und Basissätze nach Ryan et al. [3] mit den experimentellen Werten von Reints et al. [68] und Clifford et al. [69].

Methode/ Funktional	Basissatz	O-O Bdg.-Enth. / (kJ mol^{-1})	O-H Bdg.-Enth. / (kJ mol^{-1})
DFT/B3LYP	6-31G	147,4	321,1
DFT/B3LYP	6-31G(d)	170,0	318,2
DFT/B3LYP	6-31+G(d,p)	153,7	337,9
DFT/B3LYP	**6-311G(d,p)//6-31G(d,p)**	**161,2**	**331,6**
DFT/B3LYP	6-311G(d,p)	160,8	332,0
MP2	6-31G(d)	200,1	324,5
MP2	6-31+G(d,p)	197,6	361,3
CBS-QB3	-	191,3	359,2
G3B3	-	182,5	356,7
Exp. Werte*		**184,6**	**355,9±8,4**

Bdg.-Enth. = Bindungsenthalpie

* = Literaturwerte: Reints et al. [68] und Clifford et al. [69]

Als Modell für die Katalysatoren wurden die katalytisch relevanten Strukturmotive der Kristallstruktur verwendet. Ebenfalls wurden die Linker nicht mit ihrer vollständigen Struktur, sondern reduziert auf bindungsrelevante Teilstrukturen in der Berechnung berücksichtigt. Bei Verwendung aller Atome wären die Berechnungen zu zeitaufwendig gewesen. In Abb. 3.16 ist das Modell für das Co-Phenylimidazolat und das Cu(II)-2-Hydroxypyrimidinolat (CuPymo), im Folgenden als Co-MOF und Cu-MOF bezeichnet, gezeigt. Diese beiden MOF-Strukturen sind der Publikation von Llabrés i Xamena et al. [2], welche die Grundlage und Referenz für die eigene Arbeit auf dem Gebiet der Tetralinoxidation bildet, entnommen. Das letzte der drei gezeigten Modelle ist Speziellen dem MOF HKUST-1 (CuBTC) oder allgemein der Paddlewheel-Struktur (Pad) nachempfunden. Abschließend ist zu den Modellen zu

sagen, dass hier doch in hohem Maße vereinfacht werden muss, damit dann eine Berechnung mit ausreichender Präzision und in einer angemessenen Zeit möglich ist.

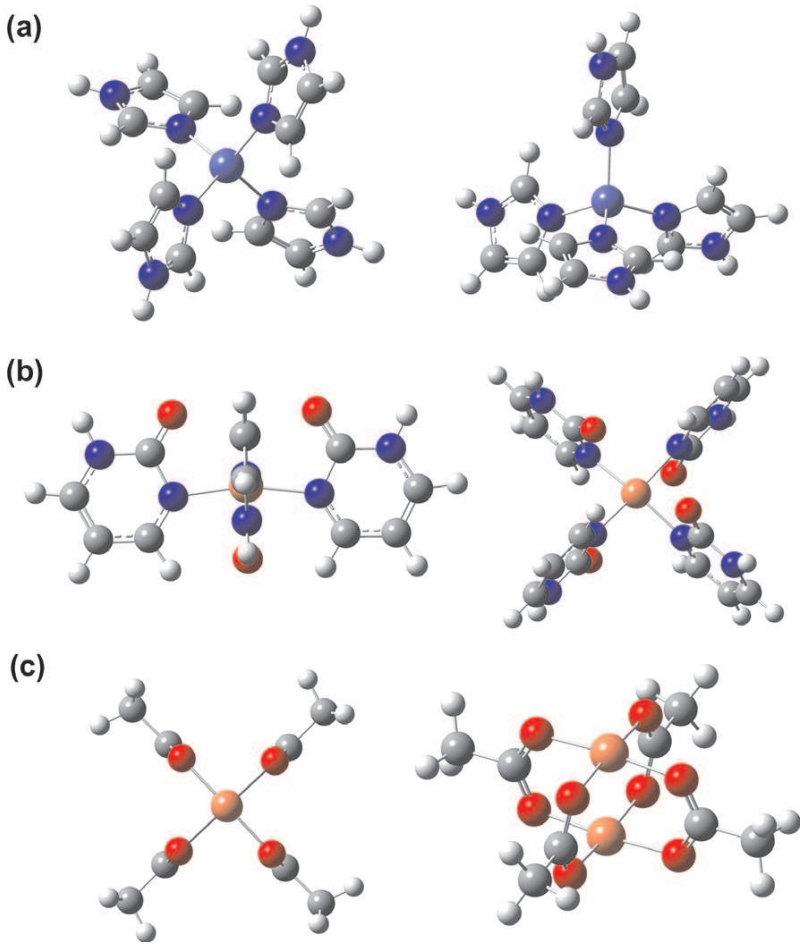


Abb. 3.16: MOF-Modelle: (a) Co-MOF, (b) Cu-MOF und (c) HKUST-1 [3].

Neben den Vereinfachungen bei den MOF-Modellen wird auch das Substratmolekül Tetralin hierbei durch Ethylbenzol ersetzt. Der erste Schritt bei den Berechnungen ist eine Geometrieoptimierung auf einem niedrigen Theorie-Level (Basissatz), genauer also statt TZVP/6-311G(d,p) nur TZVP/6-31G(d,p). TZVP wird dabei für das Kupfer-Atom als Basissatz verwendet und 6-31G(d,p) bzw. 6-311G(d,p) für alle anderen Atome in Verbindung mit dem B3LYP-Funktional. Wie die Autoren ausführten, ist diese Vorgehensweise, belegt mit anderen Veröffentlichungen, eine bewährte und auch verifizierte Methode. Da bei den Untersuchungen der Abbau der Peroxide untersucht werden soll und dieser Vorgang einhergeht mit einer Änderung der Spin-

Multiplizität, muss diesem Umstand mit einer speziellen Anpassung nach Harvey et al. [70] Rechnung getragen werden. Weitere Details zur genauen Vorgehensweise werden an dieser Stelle nicht beschrieben und es wird auf die Veröffentlichung verwiesen [3].

Als Grundlage für die Berechnungen des Mechanismus wurde von Ryan et al. [3] der Haber-Weiss-Zyklus angenommen, welchen auch Llabrés i Xamena et al. [2] als vorherrschenden für den Peroxidabbau in der Tetralinoxidation ansehen. Der vorgeschaltete Mechanismus zur Bildung des Peroxids ist, so die Autoren, gut verstanden. Nach Ryan et al. [3] sollte der Kohlenwasserstoff mit dem Sauerstoff auch ohne Katalysator das Peroxid bilden.

Der Abbau der Peroxide beim Haber-Weiss-Zyklus beinhaltet Redoxvorgänge am Metallzentrum. Im Folgenden ist der Zyklus kurz notiert:

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO^{\bullet} + OH^{-} + [M^{(n+1)+}] \tag{3.4}$$

$$ROOH + [M^{(n+1)+}] \rightarrow ROO^{\bullet} + H^{+} + M^{n+} \tag{3.5}$$

Ryan et al. [3] postulieren, gestützt durch weitere Literaturstellen, dass die reaktive Spezies am aktiven Zentrum bleibt und es deshalb zu keiner Redoxreaktion kommt. Diese Erweiterung des Zyklus ist im Folgenden gezeigt.

$$M^{2+} + ROOH \rightarrow [M^{2+}\text{-}ROOH] \tag{3.6}$$

$$[M^{2+}\text{-}ROOH] \rightarrow [M(OH)]^{2+} + RO^{\bullet} \tag{3.7}$$

$$[M(OH)]^{2+} + ROOH \rightarrow M^{2+}(H_2O) + ROO^{\bullet} \tag{3.8}$$

$$M^{2+}(H_2O) \rightarrow M^{2+} + H_2O \tag{3.9}$$

$$\textbf{Netto-Reaktion:}\quad 2\,ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ROO^{\bullet} + H_2O \tag{3.10}$$

Insbesondere das Detail, dass Wasser anstatt von OH^{-} und H^{+} entsteht, trägt der Tatsache Rechnung, dass die Oxidation in einem sehr unpolaren Lösungsmittel, wie z.B. dem Substrat Tetralin, durchgeführt wird. Die Stabilisierung einer ionischen Spezies ist in diesem Medium daher eher unwahrscheinlich.

Bevor der Zerfall des Peroxids von Ryan et al. [3] am Metall-Zentrum betrachtet wurde, ist in einem ersten Schritt das Ethylbenzolperoxid (Tetralinhydroperoxid-Modell) in der Nähe des Metallzentrums platziert und energetisch optimiert worden. Diese Vorgehensweise wurde dann für verschiedene Ausgangskonstellationen durchgeführt. Beim Co-MOF entfernte sich das Hydroperoxid vom Metallzentrum, was laut den Autoren darauf zurückzuführen ist, dass das Metallzentrum sterisch zu sehr abgeschirmt ist, um mit einem Gastmolekül dieser Größe interagieren zu können. Im nächsten Schritt wurde vom Produktkomplex (vgl. Gleichung 3.7) ausgegangen und dabei konnte der Komplex frei relaxieren. Dies führte aufgrund der starken Co-$^{\bullet}$OH-Wechselwirkung zur Umwandlung der Geometrie von quadratisch planar zu trigonal bipyramidal. Diese starke Geometrie-Veränderung ist in einem hoch-symmetrischem MOF unwahrscheinlich. Die beiden bisher genannten Gründe legen nahe, dass der Abbau der Peroxide im Inneren der Poren unwahrscheinlich ist.

Die gleichen Berechnungen wie für den Co-MOF wurden auch für den Cu-MOF durchgeführt und das Resultat war das selbe, obwohl beim Cu-MOF eine zusätzliche Koordinationssphäre modelliert wurde. Nur die terminalen Kupferatome, abgesättigt mit Ammoniak, wurden fixiert und alle anderen Atome (siehe Abb. 3.17) konnte frei relaxieren. Trotzdem verlässt das Peroxid das Metallzentrum und die Berechnungen legen nahe, dass auch beim Cu-MOF eine Reaktion im Inneren der Poren unwahrscheinlich ist.

Die bisherigen Resultate veranlassten die Autoren, sich die Poren der MOFs genauer anzuschauen und zu prüfen, ob Tetralinhydroperoxid sowie die Oxidationsprodukte überhaupt in die Poren passen bzw. ob die Porenöffnungen zum Eindiffundieren groß genug sind. Zusammenfassend kann zum Cu-MOF gesagt werden, dass in den Poren zwar der Abstand zwischen den zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen 8,1 Å beträgt, dieser Wert aber die van-der-Waals-Radien der Atome nicht berücksichtigt. Wenn dies erfolgt, wird nur noch ein Wert von 5,04 Å ermittelt. Darüber hinaus kann der Wert von Llabrés i Xamena et al. [2] für den Durchmesser der verbindenden Poren

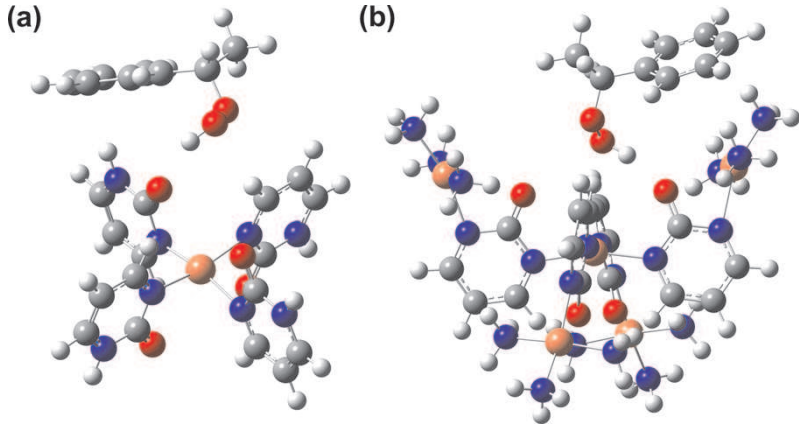


Abb. 3.17: Optimierte Struktur für den Cu-MOF mit (a) fixiertem quadratisch planaren Cluster und (b) um eine Koordinationssphäre erweiterten Cluster, wobei die sekundären Kupferatome mit Ammoniakmolekülen abgesättigt sind [3].

von Ryan et al. [3] nicht nachvollzogen werden. Der Vergleich mit dem kinetischen Durchmesser von Ethylbenzol, welcher 5,85 Å beträgt, macht deutlich, dass die Diffusion im MOF fast unmöglich oder zumindest stark gehemmt sein muss. Die Schlussfolgerung aus dieser Betrachtung ist, dass die katalytische Reaktion nur auf der Oberfläche des Katalysators stattfinden kann.

Im Anschluss zu Co-MOF und Cu-MOF wurde HKUST-1 bzw. die Paddlewheel-Struktur (Pad) näher betrachtet. Hierbei zeigen die Berechnungen, dass das Hydroperoxid an das Metallzentrum bindet. Dabei kann zwischen zwei Koordinationsmöglichkeiten, je nachdem welches Sauerstoffatom des Peroxids jeweils am Metallzentrum koordiniert, unterschieden werden (siehe Abb. 3.18).
Nachdem gezeigt werden konnte, dass das Peroxid an das Metallzentrum bindet, wurden die Energien für die verschiedenen Zwischenstufen und Übergangszustände entlang der Reaktionskoordinate berechnet. Hier zeigt sich, dass sich sowohl im Komplex als auch in der Gasphase für das Spin-Crossing (SC) und die O–O-Bindungsspaltung fast identische Energien (Abb. 3.19) ergeben [Spin-Crossing@Pad: 35,6-36,8 kcal mol^{-1} (149,1-154,1 kJ mol^{-1}) und Spin-Crossing@Gasphase: 36,0-36,7 kcal mol^{-1} (150,7-153,7 kJ mol^{-1})]. Diese Werte zeigen, dass der katalytische Abbau des Peroxids am HKUST-1 sehr unwahrscheinlich ist. Die Berechnungen gelten genau genommen nur für die Gasphase, können aber auch auf unpolare Medien, wie sie

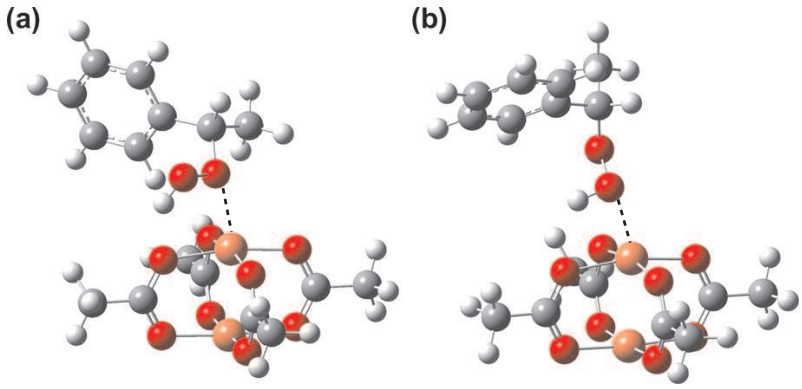


Abb. 3.18: Komplexstruktur zwischen Ethylbenzolhydroperoxid und Paddlewheel-Struktur. (a) R**O**OH und (b) RO**O**H nach [3].

in der Tetralinoxidation vorliegen, übertragen werden. In der Gasphase liegen kaum Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vor und diese Situation ist mit unpolaren Lösungsmitteln, die keine Lösungsmitteleffekte zeigen, vergleichbar.

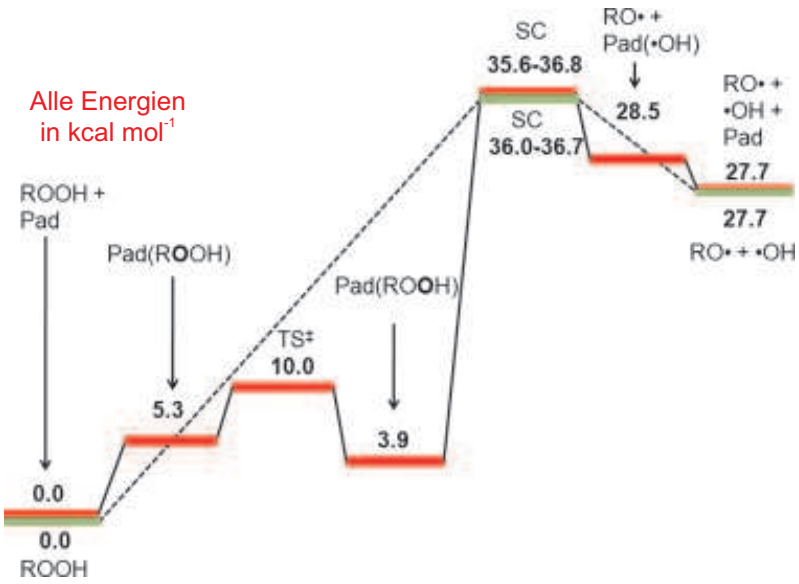


Abb. 3.19: Freie Gibbs-Energie entlang der Reaktionskoordinate für die Umsetzung von Ethylbenzolperoxid an der Paddlewheel-Struktur (rot) und Gasphase (grün). TS = transition state (Übergangszustand), SC = spin crossing [3].

Ein wichtige Frage in Bezug auf den Haber-Weiss-Zyklus ist die Frage der Oxidationsstufe des Metalls. Wie aus den Gleichungen 3.4 bis 3.5 hervorgeht, erfährt das Metallzentrum während des Zyklus eine Oxidation und daran anschließend eine

Reduktion. Ausgehend von Cu(I) ist dies sicherlich plausibel. Wird aber von Cu(II) ausgegangen, wie das bei dem Cu-MOF (HKUST-1) der Fall ist, ist die Oxidation zu Cu(III) äußerst unwahrscheinlich, da Kupfer in dieser Oxidationsstufe nicht stabil ist. Hier zeigt der von Ryan et al. [3] vorgeschlagene erweiterte Haber-Weiss-Zyklus seinen Vorteil, da durch Berechnung der Mulliken-Ladung gezeigt werden konnte, dass dieser Wert beim Kupfer über den gesamten Reaktionszyklus nur im Bereich von 0,63-0,69 variiert und somit fast kein Ladungsübertrag (Charge-Transfer) stattfindet, wobei diese Aussage, nur mit umgekehrten Vorzeichen, auch für das Sauerstoffatom, variiert von -0.414 bis -0,487, gilt. Das Produkt wird daher auch als $[M(OH)]^{2+}$ geschrieben und nicht als $[M^{3+}(OH^-)]^{2+}$. Wenn nun noch die Aussage der Autoren über den Co-MOF auf den Cu-MOF übertragbar wäre, dass die Bindung des •OH zum Metallzentrum sehr stark ist, könnte dies die Erklärung für ein eventuell auftretendes Auslaugen (Leaching) sein.

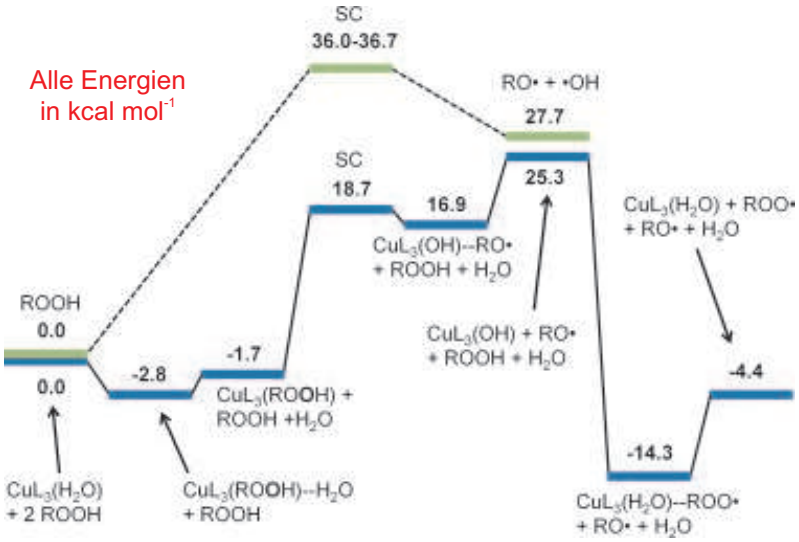


Abb. 3.20: Freie Gibbs-Energie entlang der Reaktionskoordinate für die Umsetzung von Ethylbenzolperoxid an der äußeren Oberfläche von Cu-MOF (CuPymo, blau) und Gasphase (grün). TS = transition state (Übergangszustand), SC = spin crossing [3].

Abgeschlossen haben Ryan et al. [3] ihre theoretisch-chemischen Berechnungen mit der Prüfung der Theorie, ob die katalytische Peroxidspaltung an der äußeren Oberfläche des Cu-MOF (CuPymo) möglich ist. Modelliert wurde ein solch potentiell aktives Zentrum an der Oberfläche durch ein aktives Zentrum aus dem Inneren des MOFs, bei

dem ein koordinierender Linker weggelassen und durch ein Wassermolekül ersetzt wurde. Die resultierende Energie (Abb. 3.20) für das Spin-Crossing an der Oberfläche liegt mit 18,7 kcal mol^{-1} (78,3 kJ mol^{-1}) deutlich unterhalb des Werts von 36,0-36,7 kcal mol^{-1} der Energie für die Gasphasen-Reaktion (36,0-36,7 kcal mol^{-1} bzw. in kJ: 150,7-153,7 kJ mol^{-1}).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der erweiterte Haber-Weiss-Zyklus eine plausible Theoriegrundlage bildet und für die Mechanismusdiskussion in der Tetralinoxidation wichtig ist. Darüber hinaus können mit der Erkenntnis, dass der Abbau der Peroxide nur an der äußeren Oberfläche des Cu-MOF (Cu-Pymo) und nicht am Kupfer der Paddlewheel-Struktur des HKUST-1 (Pad, CuBTC) erfolgen kann, die eigenen Ergebnisse der Tetralinoxidation vor einem fundierteren theoretischen Hintergrund diskutiert werden.

3.6.2 Bioinspirierte Produktbildung nach der pMMO

Bis heute ist die genaue Struktur der pMMO nicht bekannt (Kapitel 3.3, Seite 18ff) weshalb auch der Katalysezyklus nicht abschließend aufgeklärt ist. Bisher gibt es nur Vermutungen, welche mit Berechnungen an Modell-Komplexen geprüft wurden. Darüber hinaus wurden von Chan et al. [21] auch katalytische Versuche an Modell-Komplexen durchgeführt, wie zuvor in Kapitel 3.4 (Seite 27ff) beschrieben.

Es wird vermutet, dass der Mechanismus über eine oxidative Insertion in die C-H-Bindung erfolgt. Andernfalls wäre bei der pMMO keine so hohe Selektivität gegenüber Methan zu erwarten. Alternativ wäre ein radikalischer Prozess möglich, aber das Methan-Radikal wäre in diesem Fall energetisch extrem instabil, sofern es intrinsisch nicht stabilisiert wird. Darüber hinaus sind radikalische Prozesse immer sehr unselektiv, welches der hohen Selektivität der pMMO widerspricht. Am Beispiel des zweikernigen Kupferzentrums (Kapitel 3.3.3, Seite 22ff) wurde von Himes und Karlin [30] eine oxidative Insertion, wie in Abb. 3.21 gezeigt, in die C-H-Bindung postuliert.

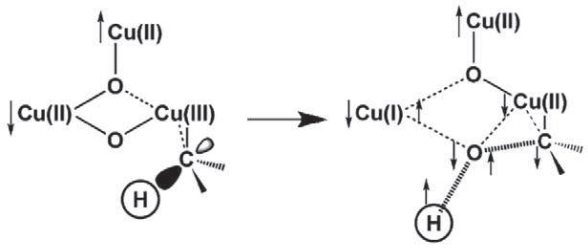


Abb. 3.21: Biomimetische oxidative Insertion des Sauerstoffs in die Methan-C-H-Bindung an einem sauerstoffaktivierten zweikernigen Kupferzentrum [30].

Im Umkehrschluss lässt sich über die Selektivitätsverteilung auf den der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismus schließen. Die Erkenntnisse für die eigene Arbeit aus dem Kapitel 3.6 sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 3.3: Erkenntnisse für eigene Arbeit – Selektivitätsverteilung.

	$S_{Alkohol}$	S_{Keton}	$\frac{Alkohol}{Keton}$
Enzymatische Reaktion (pMMO)	hoch	niedrig	» 1
radikalische Reaktion	mittel	mittel	~ 1

3.7 Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)

Metallorganische Gerüstverbindungen (engl. metal organic framework, MOF) sind eine neuartige Klasse nanoporöser Materialien. Es handelt sich dabei um kristalline Koordinationspolymere mit einem streng regulären Porensystem. Den englischen Begriff „metal organic framework“ hat Omar Yaghi von der University of California, Los Angeles, geprägt. Die über die Zeit von Yaghi et al. entwickelten MOFs wurden enumerativ benannt, begonnen mit MOF-2 aus dem Jahr 1998 über MOF-177 aus dem Jahr 2004 [71] bis aktuell zu MOF-1001 aus dem Jahr 2009 [72, 73]. Diese Materialklasse wird im Moment für ihre Anwendungen als Gasspeicher, Energiespeicher (Adsorptionswärme) und Katalysatoren intensiv untersucht. Die Vorteile der MOFs

liegen in ihrer hohen strukturellen Variabilität, großen spezifischen Oberfläche (NU-110, A_{BET}: 7.140m^2g^{-1} [74]) sowie ihrer einstellbaren Selektivität (Form-, Regio- und Enantioselektivität). Darüber hinaus sind biomimetische bzw. bioinspirierte Ansätze (Begriffserklärung in Kapitel 3.2) durch deren hohe Variabilität umsetzbar. Die Nachteile der MOFs sind ihre, bis jetzt im Vergleich zu Zeolithen, geringe thermische, chemische und mechanische Stabilität. Ein weiterer Nachteil gegenüber den Zeolithen ist ihre zum Teil sehr aufwendige und teure Synthese.

MOFs sind aus metallhaltigen Knotenpunkten (engl. nodes), den Metall- oder Metalloxidclustern, und organischen Linkern aufgebaut. Das Strukturmotiv, das sich durch die Koordination der Linker an den metallhaltigen Knotenpunkten ergibt, wird als sekundäre Baueinheit (engl. Secondary Building Unit) bezeichnet. Diese SBUs, siehe Abb. 3.22, verfügen dabei über ein sehr große Vielfältigkeit, sodass, ähnlich wie bei einem Baukastensystem, im Zusammenspiel mit den organischen Linkern MOFs individuell mit den gewünschten Eigenschaften wie Textur oder Funktionalität entwickelt werden können. Hierbei ist aber zu beachten, dass es bevorzugte Strukturen gibt, sodass die gezielte Synthese von individuellen MOFs bei weitem, selbst für den erfahrenen anorganischen Chemiker, nicht trivial ist. Für tiefergehende Informationen sei auf die Übersichtsarbeit von Furukawa et al. [74] aus dem Arbeitskreis von Prof. Omar M. Yaghi verwiesen.

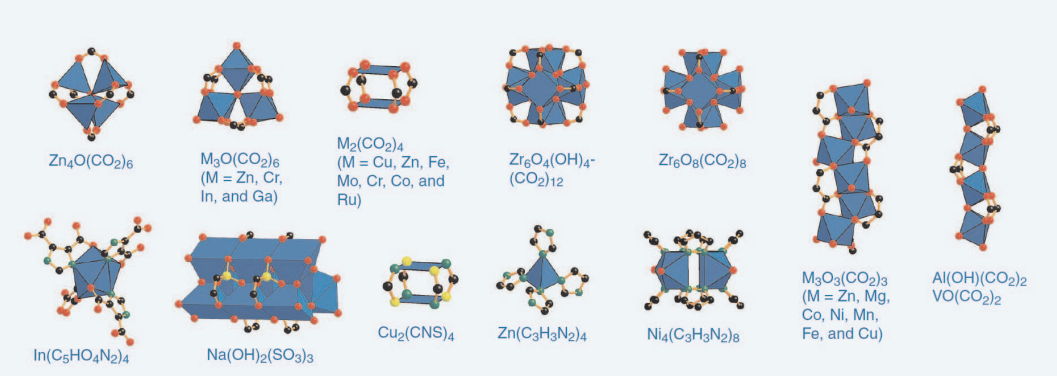


Abb. 3.22: Übersicht – Secondary Building Units – SBUs: schwarz: C; rot: O; grün: N; gelb: S; violett: P; hellgrün: Cl; blau: Polyeder - Metallionen [74].

Für die Linker (Abb. 3.23) gilt eine noch höhere Variabilität, da durch die Vielfalt der organischen Synthesen nahezu jeder gewünschte Linker hergestellt werden kann, wobei diese Individualität der Linker sie aber auch andererseits sehr aufwendig und teuer macht. Eine Gegenüberstellung aller theoretisch verfügbaren Materialien ist schwierig, aber laut „Database of Zeolite Structures“ gibt es bei Zeolithen 213 Strukturtypen (Stand: 20.01.2014, http://www.iza-structure.org/databases/). Nach Furukawa et al. [74] sind in der Cambridge Structural Database (CSD) von MOFs (1D, 2D, 3D) ca. 6000 Strukturen eingetragen, wobei der Vergleich der beiden Zahlen nur eingeschränkt zulässig ist. Ferner jedoch ist festzustellen, dass sich die Anzahl der Zeolith-Strukturtypen in den letzten Jahren kaum verändert hat, dem gegenüber aber unterdessen die Anzahl an MOF-Strukturen stark angestiegen ist.

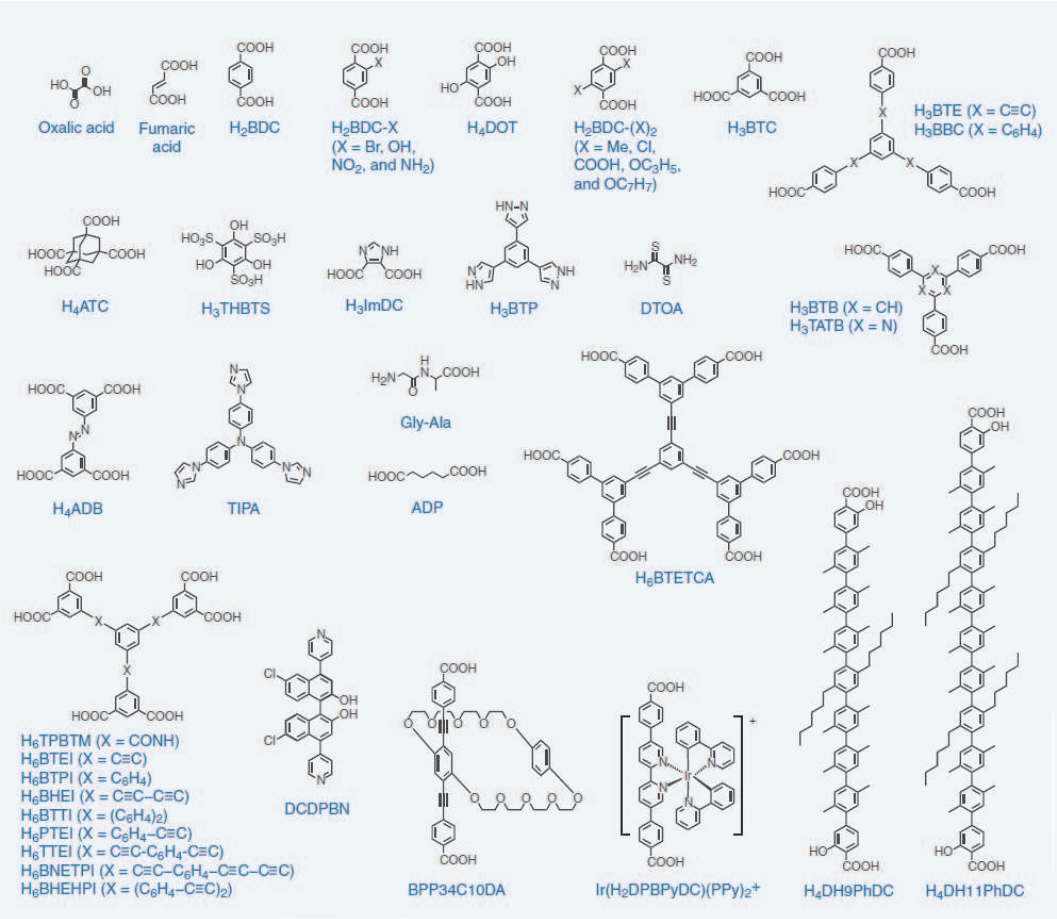


Abb. 3.23: Übersicht – Organische Linker: AIPA, tris(4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl)amine; ADP, adipic acid; TTFTB4-,4,4′,4″,4‴-([2,2′-bis(1,3-dithiolylidene)]-4,4′,5,5′-tetrayl)tetrabenzoate [74].

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum der MOFs ist ihre Zugehörigkeit zu den Koordinationspolymeren. In Abb. 3.24 ist der prinzipielle strukturelle Unterschied zwischen Koordinationspolymer und Komplexpolymer gezeigt. Bei vollständiger Entfernung der Metall- bzw. Metalloxidcluster zerfällt das Koordinationspolymer zu niedermolekularen Verbindungen (Metallion und Linker), wohingegen beim Komplexpolymer das Polymer erhalten bleibt.

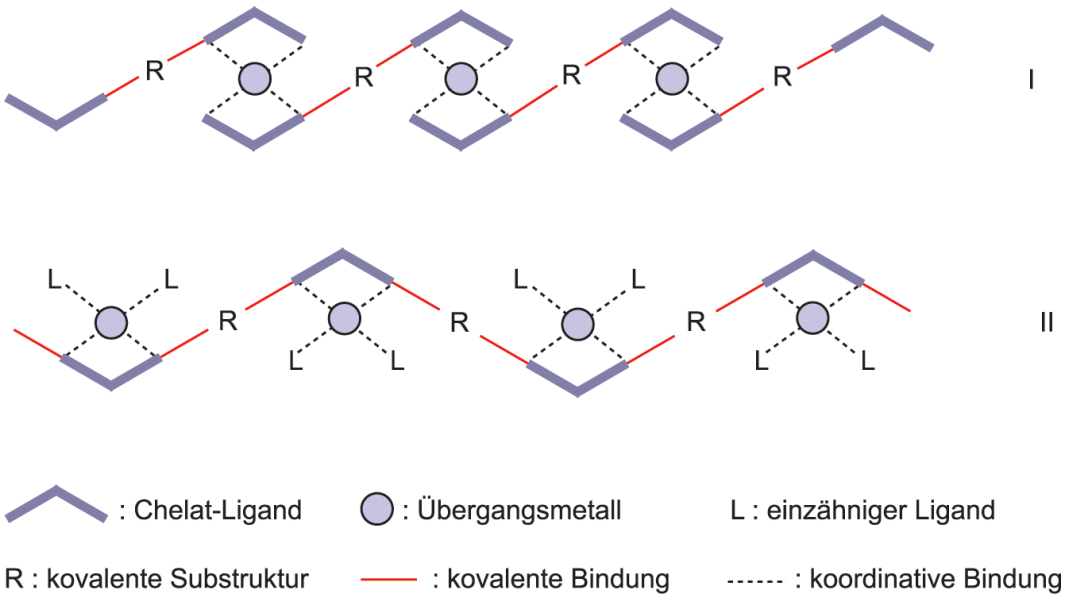


Abb. 3.24: Schema zur Unterscheidung von Koordinations- (I) bzw. Komplexpolymer (II) nach [75].

Seit einigen Jahren unterliegen die MOFs einer starken Entwicklung. In Abb. 3.25 ist die Entwicklung (Stand: 05.09.2013, SciFinder®) anhand der Anzahl an Publikationen zum Begriff „Metal Organic Framework“ (rot) aufgezeigt und darüber hinaus nach den folgenden Begriffen verfeinert:

- Synthese (engl. synthesis, **orange**)
- Anwendung (engl. application, **gelb**)
- Katalyse (engl. catalysis, **grün**)
- Gasspeicher (engl. gas storage, **türkis**)
- Wärmespeicher (engl. heat storage, **dunkelblau**)

Die Analyse des Schaubilds aus Abb. 3.25 ergibt, dass es in den letzten Jahren eine exponentielle Entwicklung bei den „MOF-Publikationen“ gab. Diese lässt sich aber zum größten Teil auf die Synthese (orange) zurückführen und nur ein kleiner Teil, unter 25 % der Publikationen, widmet sich den Anwendungen (gelb). Darüber hinaus wurden die MOF-Publikationen noch auf die im Moment aktuellen Anwendungsgebiete „Gas Storage“ (türkis) und „Heat Storage“ (dunkelblau) unterteilt. Hier zeigt sich im Vergleich, dass bei den Anwendungen die Katalyse prozentual den größten Anteil hat. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zur Zeit der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten auf der Synthese neuer MOF-Strukturen liegt und die Anwendung sich noch eher in den Anfängen befindet. Diese Arbeit soll einen weiteren Beitrag leisten, Cu-MOFs in der Katalyse zu etablieren.

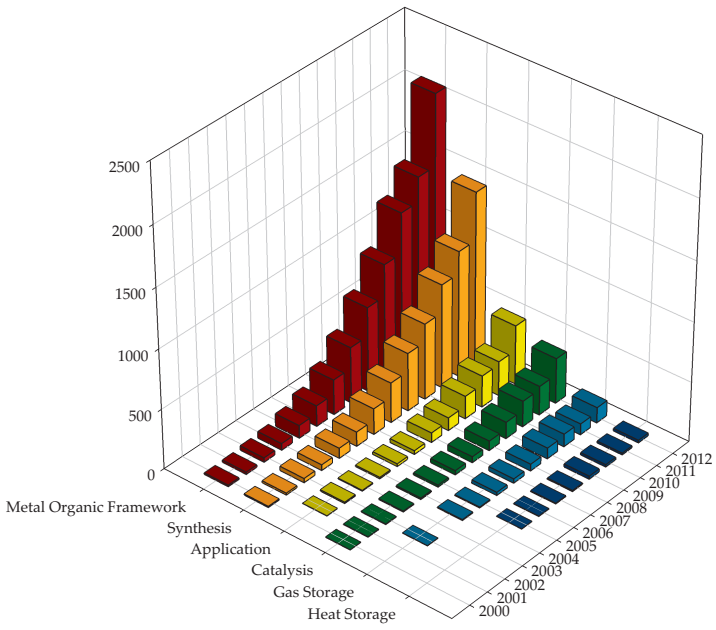


Abb. 3.25: MOF-Publikationsentwicklung von 2000 bis 2012: Metal Organic Framework (rot), Synthesis (orange), Application (gelb), Catalysis (dunkelgrün), Gas Storage (türkis) und Heat Storage (dunkelblau) – Stand 05.09.2013, SciFinder®.

3.7.1 MOF-Konzepte für die Katalyse

Es gibt mehrere Konzepte, das katalytisch aktive Zentrum in den MOF zu integrieren. Beim **Konzept 1** wird der MOF, wie auch bei Zeolithen üblich, als Träger für die aktiven Zentren (z.B. Metalle, molekulare Katalysatoren) genutzt. Bei der Verwendung von MOFs kann dabei aber von ihren spezifischen Eigenschaften, wie den zum Teil großen Porenöffnungen (98 Å, IRMOF-74-XI [76]), dem hohen Porenvolumen (4,40 cm^2 g^{-1}, NU-110 [77]) sowie der großen spezifischen Oberfläche (7140 m^3 g^{-1}, NU-110 [77]) stark profitiert werden [74]. Unter Anwendung von **Konzept 2** werden die im MOF vorhandenen SBUs, genauer das Metallion bzw. die Metallcluster, für die Katalyse als aktives Zentrum genutzt. Im **Konzept 3** wird der andere Grundbaustein der MOFs, der organische Linker, für die Katalyse gezielt modifiziert. In Abb. 3.26 sind diese Konzepte veranschaulicht.

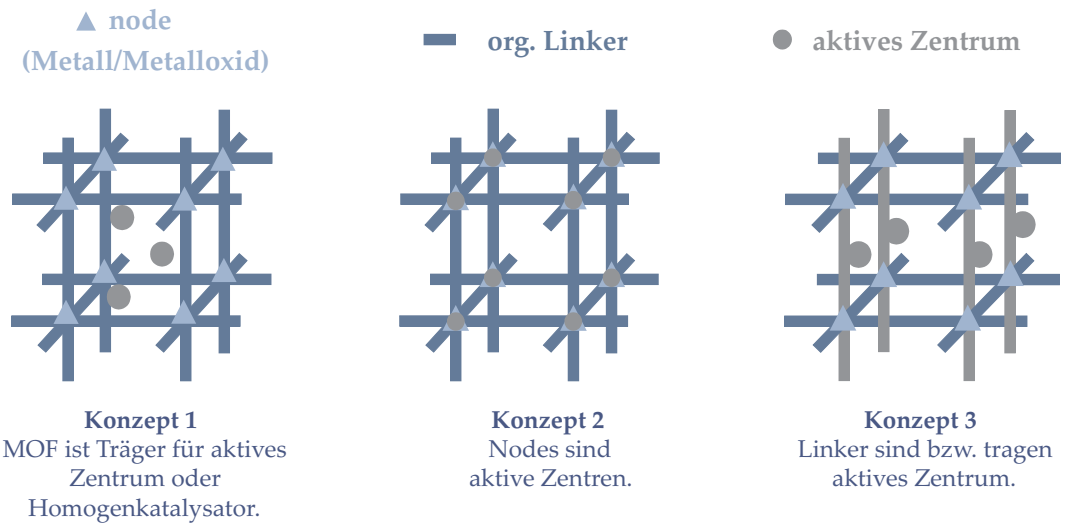


Abb. 3.26: MOF-Katalysekonzepte.

3.7.2 Prinzipien des MOF-Designs

Die Prinzipien des MOF-Designs können beispielsweise von molekularen Katalysatoren oder Biokatalysatoren abgeleitet werden, siehe Bionik (Kapitel 3.2). Dabei kann die Umsetzung der Prinzipien des MOF-Designs in Katalysatoren mittels der „Unifying

Concepts in Catalysis“ erfolgen [78]. Dies bedeutet, dass alle Disziplinen der Katalyse, d. h. homogene, heterogene und Biokatalyse sowie die Ingenieurswissenschaften und Simulationsspezialisten zusammenarbeiten. Durch vielfältige Synergieeffekte lassen sich Probleme viel schneller lösen, da die benötigte Zeit für die Iterationsschritte verkürzt werden kann.

Alle in der hier vorliegenden Arbeit eingesetzten MOFs folgen dem **Konzept 2**. Dies bedingt, dass zwei komplementäre Eigenschaften vereint werden müssen, nämlich einerseits, eine hohe Flexibilität und Porosität am aktiven Zentrum und andererseits eine hohe allgemeine strukturelle Stabilität. Daraus ergibt sich, dass durch eine flankierende Methode, beispielsweise Computersimulationen, der beste Kompromiss zwischen beiden Eigenschaften gefunden werden muss, um einen optimalen Katalysator zu erhalten. Darüber hinaus können Adsorptions- und Diffusionseffekte an MOFs einen Einfluss auf die Stabilität und die katalytische Aktivität haben und somit eine einfache Ursache-Wirkungs-Beziehung deutlich verkomplizieren.

Wichtig für eine funktionierende Katalyse am aktiven Zentrum ist die Zugänglichkeit des selbigen. Hierbei kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

- Flexible und reversible Linkerdissoziationen, um kurzzeitig freie Koordinationsstellen zu bilden.
- Aktivierung, um dauerhafte freie Koordinationsstelle zu erhalten:
  - Chemische Aktivierung (Bsp.: Formiat lässt sich unter CO_2-Bildung thermisch zersetzen und es verbleibt eine freie Koordinationsstelle.)
  - Physikalische Aktivierung (Lösungsmittelentfernung: Lösungsmittel besetzt am aktiven Zentrum eine Koordinationsstelle, welches leicht durch Erwärmen entfernbar ist (Bsp. Wasser, Methanol, etc.))

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien und Labormaterial

4.1.1 Chemikalien

Eine Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien befindet sich in Tabelle 4.1. Diese Chemikalien wurden, soweit es nicht anders angegeben ist, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	**Reinheit**	**Hersteller**	**Artikelnr. Charge**
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	99 %	Sigma-Aldrich	522651 SHBB1962V
1,2,3,4-Tetrahydro-1-Naphthalenol	97 %	Sigma-Aldrich	122408 1385559V
3,4-Dihydro-1(2H)-Naphthalenon	97 %	Sigma-Aldrich	T19003 MKBB0759V
Basolite® C 300 (HKUST-1/CuBTC)	k. A.	Sigma-Aldrich	688614 S45327278
Natriumhydroxid EMSURE® ACS, Reag. Ph.Eur.	p. a.	Merck-Millipore	k.A. k.A.
Ammoniaklösung 25 %	tech. rein	Scharr	5246 k.A.
Salzsäure 35-37 %	chem. rein	Scharr	5250 k.A.
Salzsäure 37 %	p. A.	Bernd Kraft	05430.3100 1452899
Schwefelsäure 96 %	chem. rein	Scharr	15356 k.A.
2-Hydroxypyrimidin	> 97 %	Merck	8.18698.0025 S37495
Kupfer(II)-acetylacetonate	99,99 % *	Sigma-Aldrich	514365 MKBG8060V
Kupfer(II)-dichlorid · H_2O	≥ 99 %	Roth	CN82.2 459106273
Kupfer(II)-naphthenat	77 % **	Dr. Ehrenstorfer GmbH	C 1169900 71019

* = metal basis

** = Suspension in Mineralöl - Cu-Anteil 8.7 % (Titration)

4.1.2 Labormaterial

Für die praktische Arbeit wurde auf Spritzen und Kanülen der Firma B | Braun sowie für Volumina über 10 ml die Spritzenvorsatzfilter der Firma Macherey-Nagel und für Volumina unter 10 ml die Spritzenvorsatzfilter der Firma Roth verwendet.

Tabelle 4.2: Zusammenstellung des verwendeten Labormaterials.

Bezeichnung	Hersteller	Artikelnummer
Spritzen		
1 ml Injekt®	Henke-Sass, Wolf	4010-200VO
2 ml Injekt®	B | Braun	4606027V
5 ml Injekt®	B | Braun	4606051V
10 ml Injekt®	B | Braun	4606108V
20 ml Injekt®	B | Braun	4606205V
Kanülen		
0.40 x 20 mm BL/LB Sterican®	B | Braun	4657705
1.20 x 40 mm BC/SB Sterican®	B | Braun	4665120
0.80 x 120 mm BL/LB Sterican®	B | Braun	4665643
Spritzenvorsatzfilter		
Volumina > 10 ml		
CHROMAFIL® Xtra PET-20/25, 0.2 µm, Ø 25 mm	Macherey-Nagel	729221
Volumina < 10 ml		
Rotilabo®-Spritzenfilter, PTFE, 0.2 µm, Ø 15 mm	Roth	KC94.1
Septen		
Stopfen Ø 14.9 mm mit umstülpbarem Rand	Saint Gobain Performance Plast	407015-20
Stopfen Ø 12.7 mm mit umstülpbarem Rand	Saint Gobain Performance Plast	407013-50

4.2 Analytik

4.2.1 Atomemmissionsspektroskopie

Die aus den Leaching-Versuchen erhaltenen Proben wurden nach der in Kapitel 4.2.1.1 beschriebenen Methode aufgeschlossen und in dem am Institut für Technische Chemie (ITC) vorhandenen ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma - Optisches Emissionsspektrometer) analysiert. Im Rahmen der Nachweisgrenze von 1-10 ppm konnte jedoch kein Kupfer detektiert werden. Da trotzdem davon ausgegangen werden musste, dass die Leaching-Proben katalytisch relevante Mengen Kupfer enthalten, wurde nach einer Möglichkeit innerhalb der Universität Stuttgart gesucht, um die Proben mit einer höheren Empfindlichkeit vermessen zu können. Das Institut für Mineralogie und Kristallchemie (IMI) verfügt über ein ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie) und an diesem Gerät konnte der Kupfergehalt mit einer Nachweisgrenze von 1 ppb bestimmt werden. Bei optimalen Bedingungen kann diese Grenze noch einmal um eine Zehnerpotenz nach unten verschoben werden.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die zuvor genannten Nachweisgrenzen für wässrige Proben gelten und nicht auf organische Lösungen übertragbar sind. Bei der vollständigen Überführung (Aufschluss) der organischen kupferhaltigen Probe (ca. 200 mg) in eine wässrige kupferhaltige Lösung (100 ml, ca. 100 g) erfolgt eine hohe Verdünnung. Eine direkte Analyse der organischen Probe ist nur durch eine teure Modifizierung des ICP-OES möglich und erschwerend kommt dann hinzu, dass durch den organischen Anteil die Plasmaflamme nur unter Rußentwicklung brennt (hohes Rauschen des Messsignals). Somit musste die hoch-empfindliche Methode zur Analyse der wässrigen Proben angewendet werden, um den Kupfergehalt im Bereich unter 1 ppm für organische Lösungen zu ermitteln.

Ein weiteres Problem in der Analyse organischer Lösungen besteht darin, dass die kommerziell erhältlichen Mehrelementstandardlösungen von Merck aber nur als wässrige Lösungen verfügbar sind, da in organischen Lösungsmitteln sind die

meisten Metallsalze nur eingeschränkt löslich.

Deshalb wurde für die Analytik der organischen Proben auf einen Aufschluss mit anschließender Analyse der wässrigen Proben am ICP-MS zurückgegriffen.

4.2.1.1 Probenvorbereitung - Aufschluss

Der Mikrowellen-Aufschluss ist der erste Schritt, um die kupferhaltigen organischen Proben auf ihren Metallgehalt hin zu analysieren. In Abb. 4.1 ist die Aufschluss-Anleitung, welche in Zusammenarbeit mit Frau Fingerle (ITC) und der Firma Berghof (Mikrowellen-Hersteller) entstanden ist, aufgezeigt.

Anwendungsbericht: Speedwave three™ MWS-3⁺

Mikrowellenaufschluss einer Tetralinlösung

Zusammenfassung

Die Mischung aus Tetralin (CAS: 119-64-2), Tetralon (CAS: 529-34-0) und α-Tetralol (CAS: 529-33-9) wird mit Hilfe einer Mikrowelle der Firma BERGHOF in einer salpetersauren Lösung aufgeschlossen.

Ausstattung

Type	Hersteller
Speedwave three™ MWS-3⁺	Berghof
DAP-60K	Berghof

Reagenzien

HNO_3 (65%)	5 ml
H_2O_2 (30%)	1 ml
H_2O	1 ml

Verhältnis (5:1:1)

Durchführung

Ca. 100 mg der Probe in das Aufschlussgefäß geben. Anschließend mit 5 ml Salpetersäure und 1 ml Wasserstoffperoxid versetzen und vorsichtig schütteln bzw. mit einem sauberen Rührfisch aus Teflon oder Glas rühren. Mindestens 20-30 min warten/mischen bevor das Gefäß verschlossen wird. Den Mikrowellenaufschluss nach dem folgenden Temperaturprogramm durchführen.

Temperaturprogramm

Gerät: Speedwave three™ MWS-3⁺

Schritt	T / °C	p / bar	t_a / min	t / min	Power / %
1	140	k. A.	5	8	k. A.
2	175	k. A.	5 (SP*: 3)	5	k. A.
3	210	k. A.	4	20	k. A.

*SP = später

Maximaltemperatur 220°C; Wasserstoffperoxid zerfällt bei ca. 135°C.

Abb. 4.1: Anwendungsbericht – Aufschluss einer Tetralin-, Tetralol- und Tetralon-haltigen organischen Lösung.

Anschließend werden die Proben aus dem Mikrowellen-Aufschluss-Gefäß in einen 250 ml Kolben oder 100 ml-Kolben überführt und bis zum Kalibrierstrich mit bide-

stilliertem Wasser aufgefüllt. Die Probenvorbereitung ist mit diesem Arbeitsschritt abgeschlossen und die eigentliche Messung kann jetzt durchgeführt werden.

4.2.1.2 ICP-MS - Messung

Die eigentliche Messung der Proben erfolgte am Institut für Mineralogie und Kristallchemie (IMI) in der Azenbergstr. 18, 70174 Stuttgart an einem Agilent Serie 7700 ICP-MS (Abb. 4.2). Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herr Dr. Joachim Opitz (IMI) ausgeführt.

Abb. 4.2: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, Laser Ablation (LA-ICPMS) am Institut für Mineralogie und Kristallchemie (IMI) der Universität Stuttgart.

Für die Messung am ICP-MS wird bei jeder Sequenz an Proben zuerst mit fünf verschieden konzentrierten Maßlösungen kalibriert (0 ppb, 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb, 1000 ppb). Im Anschluss daran werden die einzelnen unbekannten Proben gemessen. Wichtig bei der Messung ist, dass immer ein sogenanntes authentisches Lösungsmittel verwendet wird. Dies bedeutet, dass in diesem Lösungsmittel sämtliche Komponenten enthalten sind, außer dem Element, welches mittels ICP-MS quantifiziert werden soll. Für die Tetralinoxidation folgt daraus, dass ein Blindversuch in der Tetralinoxidation durchgeführt und anschließend aufgeschlossen wird. Im Prinzip

ist das sogenannte authentische Lösungsmittel eine normale Messung aus der Tetralinoxidation, nur mit dem Unterschied, dass kein Katalysator zugegeben wurde (Blindmessung/Blindprobe). Diese Probe gilt als Null-Referenz, da auch die hochreine Salpetersäure, das eingesetzte Wasserstoffperoxid sowie das bidestillierte Wasser über einen messbaren Metallgehalt verfügen. Nur wenn dieser Hintergrundwert berücksichtigt wird, können aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden. Die verwendeten Kalibrierstandards müssen ebenfalls mit dem authentischen Lösungsmittel hergestellt werden, d. h. die Mehrelementstandardlösung von Merck wird mit authentischem Lösungsmittel deshalb auf die benötigten Konzentrationen verdünnt.

Als Ausgangslösung für die Kalibrierung wird die ICP-Mehrelementstandardlösung VI von Merck (Artikelnummer: 110580) verwendet, welche 30 verschiedene Elemente in verdünnter Salpetersäure enthält. Durch diese Vorgehensweise kann auf alle wichtigen möglichen metallischen Verunreinigungen hin untersucht werden. Technisch wird immer ein konstanter Volumenstrom zum Plasma garantiert, sodass das Gerät die Counts der einzelnen m/z-Werte mit Hilfe der Kalibrierlösungen ins Verhältnis setzen kann. Dies bedeutet, dass bei großen Unterschieden der physikalischen Eigenschaften zwischen Kalibrierlösung und Probenlösung Fehler entstehen können. Im hier vorliegenden Fall können diese Fehler aber stark minimiert werden, da es sich bei der Kalibrierlösung und den Proben um Lösungen mit sehr ähnlicher Zusammensetzung handelt, die jeweils mit authentischem Lösungsmittel erstellt wurden.

4.2.1.3 ICP-MS - Auswertung

Für die Auswertung der erhaltenen Roh-Daten wird die Agilent-Software „Masshunter“ verwendet. Als Resultat werden die Ergebnisse für jede Probe in der Einheit (ppt)/ppb/ppm erhalten. Diese Angaben müssen mit Hilfe der Gesamtmenge an Probenlösung und der Einwaage beim Aufschluss auf die Ausgangskonzentration zurückgerechnet werden und durch den Vergleich mit dem Kupfergehalt im eingesetzten Katalysator (MOF) kann der Grad des Leachings bestimmt werden.

4.2.2 Gaschromatographie

Die Auswertung der Tetralinoxidation erfolgt mittels eines Offline-Gaschromatographen (Offline-GC). Beim verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um ein HP 6890N mit angeschlossenem 7683 AutoSampler und 7683 Injector sowie einer HP-5 Säule der Firma Agilent (Cat. 19091J-413, 30 m x 0.320 mm x 0.25 μm).

4.2.2.1 Kalibrierung des Gaschromatographen

Für die Kalibrierung wurden die Produkte (Tetralol und Tetralon) bei der Firma Sigma-Aldrich käuflich erworben und mittels dieser Substanzen Kalibrierstandards mit 5 Ma.-%, 10 Ma.-%, 15 Ma.-%, 20 Ma.-% und 25 Ma.-% Produkt (Tetralol und Tetralon) im Edukt (Tetralin) hergestellt. Ausgehend von einer 25 Ma.-% Kalibrierstammlösung – bestehend aus 75 Ma.-% Tetralin (Flüssigkeit bei RT), 12,5 Ma.-% an Tetralol (Feststoff bei RT) und 12,5 Ma.-% an Tetralon (Flüssigkeit bei RT) – wurden die Kalibrierstandards durch direkte Verwendung oder Verdünnung erhalten. Dabei ist das Verhältnis von Tetralol zu Tetralon immer 1:1, sodass in der 20 Ma.-%-Lösung der Kalibrierstandard aus 10 Ma.-% Tetralol, 10 Ma.-% Tetralon und 80 Ma.-% Tetralin besteht. Die Angabe der Konzentration in Bezug auf das Volumen des Kalibrierstandards ist nicht möglich, da es sich bei α-Tetralol um einen Feststoff handelt. **Alle Konzentrationsangaben sind daher in Stoffmenge pro Masse der Lösung angegeben.**

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wird daher zuerst aus den Einwaagen die Stoffmengenkonzentration in mmol pro Masse berechnet und danach die aus dem Chromatogramm erhaltenen Flächen unter den Peaks gegen die Konzentration in $mmol \cdot g^{-1}$ aufgetragen. Aufgrund der Tatsache, dass die Stoffmenge an Tetralin deutlich höher ist, als die der Produkte, muss bei der Darstellung (siehe Abb. 4.3) im Diagramm auf zwei verschiedene Skalierungen zurückgegriffen werden.

Darüber hinaus wurde darauf geachtet, dass alle Analysen mit derselben Methode

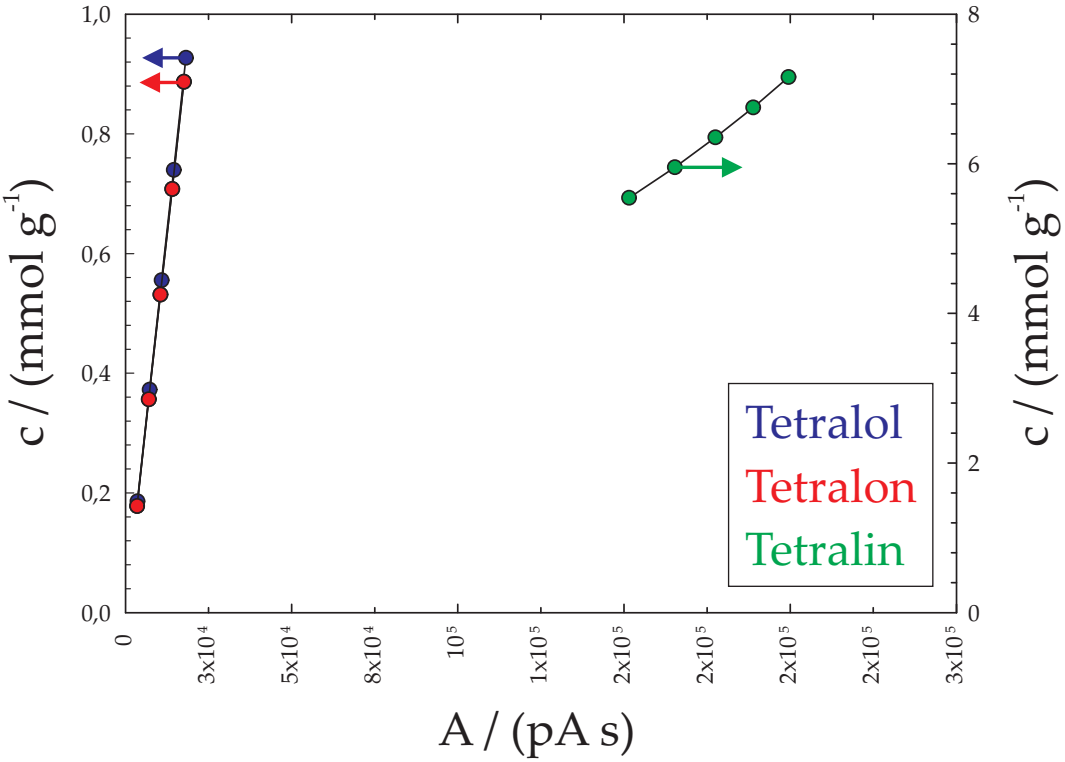


Abb. 4.3: Kalibriergeraden für die Tetralinoxidationsauswertung.

durchgeführt und damit einhergehend immer gleiche Messparameter wie Säulenvolumenstrom, Temperatur, Trägergas und Säule angewendet wurden. In Tabelle 4.3 sind die Parameter der Methode **Trlinox.M** sowie der apparative Aufbau wiedergegeben:

4.2.2.2 Reaktionstechnische Kenngrößen

Die Formeln zur Berechnung des Umsatzgrades und der Ausbeuten sowie der Selektivitäten wird im Folgenden hergeleitet:

$$U_i = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}} = 1 - \frac{c_i}{c_{i,0}} \tag{4.1}$$

$$= 1 - \frac{c_{Tetralin}}{c_{Tetralin} + c_{Tetralol} + c_{Tetralon}} \tag{4.2}$$

Tabelle 4.3: Tetralinoxidation – Methode – **Trlinox.M**

HP 6890N mit Autosampler			
Hersteller:		Agilent Technologies, Inc., USA	
Gerätebezeichnung:		**Modellnummer:**	
6890N Network GC System		G 1530N	
7683 Series AutoSampler		G 2614A	
7683 Series Injector		G 2613A	
HP-5 Säule		19091J-413	
Säule - HP-5		**Split**	
Maße	**30 m x 0,32 mm x 0,25 µm**	Splitverhältnis	**20:1**
Säulenstrom / ml min^{-1}	**1,6**	Splitflow / ml min^{-1}	**31,3**
Gasgeschwindigkeit / cm s^{-1}	**41**		
Säulendruck / bar	**0,476**		
Temperaturprofil		**Inlet**	
0 - 5 min (isotherm)	**200**	Temperatur / °C	**280**
5 - 6 min (PostRun)	**220**		
FID		**Injektor**	
Temperatur / °C	**250**	Volumen / µl	**0,2**
Samplerate / Hz	**20**		

Mit der Formel für die Kalibrierung des Gaschromatographen

$$c_i = m_i \cdot A_i \tag{4.3}$$

ergibt sich

$$U = 1 - \frac{m_{Tetralin} \cdot A_{Tetralin}}{m_{Tetralin} \cdot A_{Tetralin} + m_{Tetralol} \cdot A_{Tetralol} + m_{Tetralon} \cdot A_{Tetralon}} \tag{4.4}$$

Durch Ausklammern und Kürzen wird daraus die Formel für den Umsatzgrad erhalten:

$$U = 1 - \frac{A_{Tetralin}}{A_{Tetralin} + \frac{m_{Tetralol}}{m_{Tetralin}} A_{Tetralol} + \frac{m_{Tetralon}}{m_{Tetralin}} A_{Tetralon}} \tag{4.5}$$

Der Umsatzgrad einer Reaktion wird so nur dann korrekt ermittelt, wenn alle Produkte erfasst werden. Bei der Tetralinoxidation entsteht neben den bisher genannten Produkten Tetralol und Tetralon noch das Tetralinhydroperoxid. Dies kann aber mittels Gaschromatographie nicht direkt analysiert und muss daher über eine alternative Methode bestimmt werden. Insofern handelt es sich um einen Teilumsatzgrad, der um die Ergebnisse der TPP-Methode ergänzt werden muss (siehe Kapitel: 4.2.2.3).
Die Steigungen $m_{Tetralin}$, $m_{Tetralol}$ und $m_{Tetralon}$ werden aus den Auftragungen der Peakflächen gegen die Konzentrationen ermittelt (siehe Abb. 4.3). Durch lineare Regression konnten für die Steigungen folgende Werte ermittelt werden:

$$m_{Tetralin} = 3,597\ 10^{-5}\ mmol\ g^{-1}\ pA^{-1}\ s^{-1}$$
$$m_{Tetralol} = 5,087\ 10^{-5}\ mmol\ g^{-1}\ pA^{-1}\ s^{-1}$$
$$m_{Tetralon} = 5,035\ 10^{-5}\ mmol\ g^{-1}\ pA^{-1}\ s^{-1}$$

Die Ermittlung der Ausbeute des Produkts Tetralol erfolgt durch Formel 4.6:

$$Y_{Tetralol} = \frac{m_{Tetralol} \cdot A_{Tetralol}}{m_{Tetralin} \cdot A_{Tetralin} + m_{Tetralol} \cdot A_{Tetralol} + m_{Tetralon} \cdot A_{Tetralon}} \tag{4.6}$$

Nach Ausklammern und Kürzen wird folgender Ausdruck erhalten:

$$Y_{Tetralol} = \frac{A_{Tetralol}}{\frac{m_{Tetralin}}{m_{Tetralol}} A_{Tetralin} + A_{Tetralol} + \frac{m_{Tetralon}}{m_{Tetralol}} A_{Tetralon}} \tag{4.7}$$

In analoger Weise lässt sich für die Ausbeute von Tetralon folgender Ausdruck entwickeln:

$$Y_{Tetralon} = \frac{A_{Tetralon}}{\frac{m_{Tetralin}}{m_{Tetralon}} A_{Tetralin} + \frac{m_{Tetralol}}{m_{Tetralon}} A_{Tetralol} + A_{Tetralon}} \tag{4.8}$$

Für die Selektivitäten der einzelnen Produkte wird die bekannte Beziehung

$$Selektivität = \frac{Ausbeute}{Umsatzgrad} \tag{4.9}$$

verwendet, wobei für eine korrekte Berechnung der Selektivitäten die Ausbeute und der Umsatzgrad nach Korrektur durch die TPP-Methode verwendet werden muss.

4.2.2.3 TPP-Methode – Bestimmung der Peroxid-Konzentration

Die Methode zur Bestimmung der Peroxid-Konzentration ist aus der Literaturstelle von Llabrés i Xamena et al. [2] entnommen. Die zu analysierende Probe wird in zwei Proben aufgeteilt, wobei anschließend eine der Proben mit Triphenylphosphin (TPP) versetzt wird. Die Peroxid-Konzentration kann nun durch den Vergleich der beiden Proben bestimmt werden. In der Probe mit TPP wird das enthaltene Peroxid zum korrespondierenden Alkohol reduziert und das TPP oxidiert.

Durch Multiplikation des Werts der oben aufgeführten Geradensteigungen der Kalibriergeraden mit den Peakflächen von Tetralin, Tetralon und Tetralol, kann die Stoffmengenkonzentration in mmol g^{-1} für die Probe, mit und ohne TPP, bestimmt werden. Jetzt können die **Stoffmengenkonzentrationen in mmol g^{-1}** von Tetralin, Tetralon und Tetralol für die Probe mit und ohne TPP gegenübergestellt werden. Bei der Reaktion von TPP mit der Probe ist davon auszugehen, dass das Tetralon keine Reaktion mit dem TPP eingeht und nur das Peroxid zum Tetralol reduziert wird. Auf dieser Grundlage kann die Auswertung erfolgen. Die Probe mit TPP wird durch die TPP-Zugabe verdünnt, sodass alle Peakflächen von Tetralin, Tetralol und Tetralon kleiner werden. Um aber die Werte miteinander vergleichen zu können, benötigt man einen internen Standard. Dieser ist im hier vorliegenden Fall das Tetralon, da wie oben beschrieben, eine Reaktion von Tetralon und TPP auszuschließen ist. Durch Vergleich des Wertes für Tetralon der Probe, mit und ohne TPP, wird ein Skalierungsfaktor bestimmt, womit die Werte der Probe mit TPP, auf das Niveau ohne TPP, angehoben werden können. Anschließend wird vom Wert des Tetralols aus der Probe mit TPP, d. h. der Tetralol-Wert ist durch die Reduktion des Peroxids zum Alkohol erhöht worden, der Wert des Tetralols ohne TPP abgezogen und die Differenz ist der Wert für das Peroxid, da aus einem Peroxidmolekül ein Alkoholmolekül im 1:1-Verhältnis gebildet wird. Nach dieser Auswertung ist für die Probe nicht nur die **Stoffmengenkonzentrationen in mmol g^{-1}** für Tetralin, Tetralol und Tetralon bekannt, sondern auch die des Peroxids. Anschließend können die reaktionstechnischen Kenngrößen, wie Umsatzgrad, Ausbeuten und Selektivitäten, berechnet werden.

4.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung wurden von den synthetisierten Feststoffen Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) an einem Bruker AXS D8 Advance mit Cu-K_α-Strahlung (λ = $0{,}15406 \cdot 10^{-9}$ m) aufgenommen. Der Winkelbereich war je nach Probe unterschiedlich.

4.2.4 Stickstoffadsorption

Zur Bestimmung der texturellen Eigenschaften wie der BET-Oberfläche, der Porengrößen bzw. Porengrößenverteilungen wurden bei 77 K die Stickstoffadsorptionsisothermen an einer Quantachrom Autosorb 3B bzw. Quantachrom Autosorb 1 aufgenommen. Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. Sabine Schuster, Matthias Scheibe sowie Dipl.-Chem. Thomas Montsch durchgeführt.

4.3 Standardvorgehen

4.3.1 Passivierung

Für die Passivierung werden alle für den Versuch nötigen Glasgeräte, welche direkten Kontakt mit der Reaktionslösung haben können, für mindestens 12 Stunden in 1 M Natronlauge getaucht. Anschließend werden die Glasgeräte für mindestens 30 min in 1 M Salzsäure getaucht. Darauf folgend werden diese gründlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen und schließlich zum Trocknen in den 80 °C heißen Trockenschrank gelegt. In Tabelle 4.4 ist die Prozedur noch einmal zusammengefasst.

4.3.2 Tetralinlagerung

Die Neigung von Tetralin zur Bildung von Peroxiden ist dem Sicherheitsdatenblatt zu entnehmen. Daher wurden besondere Vorkehrungen getroffen. Die für die Versuche nötige Menge an Tetralin wurde immer maximal 15 Minuten vor dem Versuch aus der Glovebox ausgeschleust. Die von Sigma-Aldrich erhaltenen braunen Glasflaschen mit

Tabelle 4.4: Tetralinoxidation – Reinigungs- bzw. Passivierungsprozedur

Schritt	Mindestdauer	Lösung
1.	12 h	1 M Natronlauge
2.	30 min	1 M Salzsäure
3.	–	demin. Wasser
4.	–	Trocknen (80 °C)

Tetralin wurde vor der Erstentnahme in die Glovebox eingeschleust, sodass schon bei der Erstentnahme das zur Kompensation des entnommenen Tetralinvolumens nötige Gasvolumen aus der Glovebox (Sauerstoff unter 0,5 ppm) stammt. Bei Entnahme von Tetralin außerhalb der Glovebox wäre der Unterdruck in der Glasflasche durch Umgebungsluft kompensiert worden, wodurch Tetralin mit Sauerstoff in Kontakt käme und damit die Bildung von Peroxiden möglich gewesen wäre. Alternativ könnte der Unterdruck auch durch eine weitere Kanüle mit angeschlossenem Inertgas ausgeglichen werden, was aber Stickstoff in hinreichender Reinheit voraussetzt.

Somit kann ein Fehler bei der Lagerung des Tetralins, welcher zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen hätte führen können, ausgeschlossen werden.

4.3.3 Versuchsaufbauten

4.3.3.1 Semi-Batch-Versuche

Der Versuchsaufbau der Tetralinoxidation besteht aus Magnetrührer mit Temperaturfühler, Ölbad sowie einem 3-Hals-Kolben mit Magnetrührstäbchen, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 4.4 gezeigt.

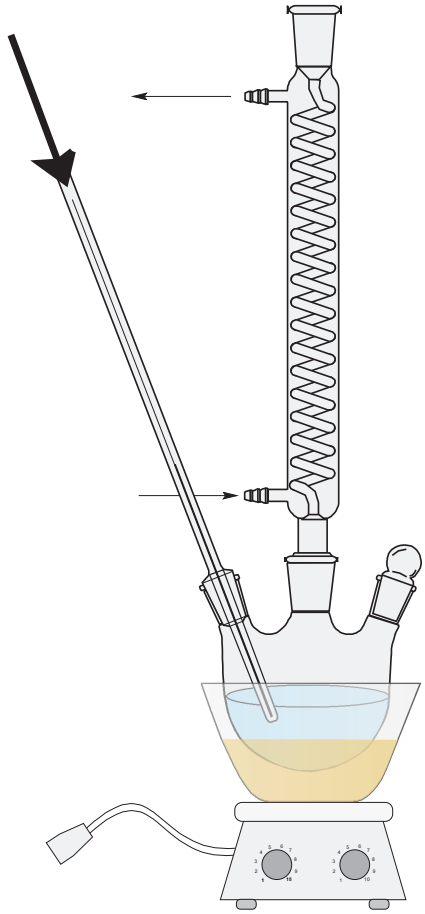


Abb. 4.4: Tetralinoxidation – Apparativer Aufbau.

4.3.3.2 Kontinuierliche Versuche

Für die Tetralinoxidation in kontinuierlicher Reaktionsführung wurde die Versuchsanlage verwendet, welche von Dipl.-Chem. Jan Sonntag [79] aufgebaut und im Rahmen seiner Promotion verwendet wurde. Alle im Folgenden aufgeführten Vorgehensweisen basieren auf der Promotion von Dipl.-Chem. Jan Sonntag, insbesondere die Verwendung der Kombination eines Hochdruck- und Niederdruck-Separators zur Probenentnahme. Als Reaktor für die Reaktion wurde ein 10 cm langes Restek®-Rohr (Hersteller: Restek GmbH, Artikelnummer: 22506-5, Tubing, Sulfinert .085" ID x 1/8" OD, Sulfinert 0.020" Thick Wall min.) verwendet. Das Produkt der Firma Restek® wird auch unter dem Begriff „Siltek®/Sulfinert® Deactivated Stainless Steel Tubing“ geführt. Die Passivierung der Rohre wird durch das Aufbringen einer Siliziumschicht (US Patent 6,444,326) erreicht. In Bezug auf die Aufbringung der Siliziumschicht ist

dem Patent nur zu entnehmen, dass hydriertes amorphes Silizium mit gasförmigem Siliziumhydrid unter Druck und Temperatur zusammengebracht und somit die Passivierung erreicht wird.

Festzuhalten ist, dass durch diese Passivierung unter Reaktionsbedingungen keine Metallionen aus dem Reaktor herausgelöst werden können und somit nur ein Leaching des Katalysator selbst für eventuell gefundenes Kupfer in der Lösung verantwortlich sein kann.

Für die Zuführung des Tetralins wird eine HPLC-Pumpe (Knauer Smartline Pump 100) verwendet, welche Drücke über 50 bar und Volumenströmen von 0.05 bis 10 ml min^{-1} erzeugen kann. Die Temperierung des Reaktors und damit die Festlegung der Reaktionstemperatur erfolgt durch einen Thermostaten (Huber Ministat 230). Der für die Reaktion nötige Sauerstoffstrom von 6 ml min^{-1} wird durch einen Brooks® -MFC (Delta Smart II Mass Flow) bereitgestellt. Nach der Reaktion im Reaktor wird die Reaktionsmischung einem Hochdruck-Separator zugeführt und nach Akkumulation von ca. 0,5 ml wird diese Flüssigkeitsmenge aus dem Hochdruck-Separator in den Niederdruck-Separator (Raumdruck) überführt. Dieses Vorgehen ist notwendig, da bei direkter Druckentspannung (Reaktionsdruck auf Atmosphärendruck), also bei der Abfüllung der Reaktionsmischung in kleine Probenfläschchen, das bei Reaktionsdruck (40 bar) eingelöste Gas aus der Lösung entweicht und es zu einer starken Schaumbildung kommt. Durch die kontrollierte Druckentspannung der Reaktionsmischung vom Hochdruck- in den Niederdruck-Separator kann die Schaumbildung in den Niederdruck-Separator verlagert werden, sodass bei der Probenentnahme aus dem Niederdruck-Separator keine Probleme mehr auftreten.

Für weitere Details der Anlage, Bilder sowie Informationen zur Entwicklung der selbigen sei auf die Dissertation von Dipl.-Chem. Jan Sonntag verwiesen, die sich mit der Untersuchung der katalytischen Aktivität von metallhaltigen AlPOs in der Cyclohexan- und Tetralinoxidation befasst [79].

4.3.4 Katalysator-Rückgewinnung

Bei der Katalysator-Rückgewinnung wurde auf die großen Spritzenvorsatzfilter (siehe Tabelle 4.2) zurückgegriffen. Nach der Durchführung eines Batch-Versuches in der Tetralinoxidation wird mit einer 20 ml Spritze und 200 mm Kanüle die komplette Reaktionsmischung aus Edukt, Produkt und dem darin enthaltenen festen Katalysator aufgezogen und anschließend durch den 25 mm Spritzenvorsatzfilter gepresst. Das Filtrat wurde wieder zurück in den Kolben gegeben, in welchem der Versuch ausgeführt wurde. Der Katalysator wird in einem offenen Gefäß im Abzug getrocknet, da eine Trocknung im Ofen bei 80 °C zu unvorhergesehenen und nicht reproduzierbaren Veränderungen am selbigen führen kann.

4.4 Versuche

4.4.1 Katalysatorsynthese

4.4.1.1 CuPymo

Der MOF CuPymo, welcher als Katalysator für die Batch- wie auch für die kontinuierlichen Versuche verwendet wurde, wurde analog der Vorschrift von Tabares et al. [80] synthetisiert.

Für die Synthese wurde in eine 1000 ml Kristallisierschale 800 ml wässrige Ammoniaklösung (624 ml 25 % Ammoniaklösung und 156 ml demin. Wasser) gegeben. Anschließend wurden unter Rühren in der Ammoniaklösung $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (4,4659 g, 0,02619 mol) und 2-Hydroxypyrimidinhydrochlorid (7,0364 g; 0,05308 mol) gelöst. Zum Kristallisieren wurde die tiefblaue Lösung in der Kristallisierschale über Nacht stehen gelassen. Der an der Oberfläche der Lösung abgeschiedene MOF wurde entnommen und mit demin. Wasser neutral gewaschen. Dabei wurden auch eventuell anhaftende Nebenprodukte (Salze) entfernt. Das dunkelviolette Produkt wurde mit einer Ausbeute von 96 % erhalten. Zur Überprüfung, ob das gewünschte Produkt

entstanden ist, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms stimmten mit den Reflexen aus der Literatur [80] überein.

Zur Verwendung des Katalysators CuPymo in der kontinuierlichen Tetralinoxidation wurde eine Trockenpressagglomeration angewendet. Der MOF wurde in Polyethylenfolie gegeben und in einer Weberpresse, bei einem Druck von ca. 1190 bar, gepresst. Der gepresste MOF wurde anschließend vorsichtig im Mörser gemahlen und anschließend mit zwei Prüfsieben (315 μm und 200 μm) fraktioniert.

4.4.2 Semi-Batch-Tetralinoxidation

4.4.2.1 Standard-Versuch

Für einen Standard-Versuch in der Tetralinoxidation wurden ca. 22 ml reines Tetralin aus der Glovebox ausgeschleust. Anschließend wird die Masse des 3-Hals-Kolbens sowie der drei Stopfen und des Magnetrührstäbchens notiert, um den eventuellen Gewichtsverlust durch Verdampfen während der Reaktion überprüfen zu können. Danach werden genau 20 g Tetralin in den Kolben eingewogen sowie der Katalysator hinzugefügt. Die Gesamtmasse des 3-Hals-Kolbens, der drei Stopfen, des Magnetrührstäbchens sowie des Tetralins und Katalysators wird erneut notiert. Das Ölbad des Versuchsaufbaus wird auf 90 °C erhitzt, der Magnetrührer eingeschaltet (Voreinstellung: 500 $U \cdot min^{-1}$) und danach das Gaseinleitungsrohr mit dem QuickFit vorbereitet sowie die Kühlwasserzufuhr für den Rückflusskühler auf einen kleinen Volumenstrom eingestellt. Da die Menge der rekondensierenden Reaktionsmischung im Rückflusskühler nicht sehr groß ist, reicht ein geringer Kühlwasserstrom, da die meiste Wärme bereits durch den Luftstrom im Abzug abgeleitet wird.

Zum Versuchsstart wird der 3-Hals-Kolben mit noch allen drei Stopfen im Ölbad fixiert und vor dem Verbinden mit dem Rückflusskühler wird der mittlere Stopfen entfernt. Anschließend wird der linke Stopfen entfernt und das vorbereitete Gaseinleitungsrohr mit Quickfit eingesetzt. Dabei wird darauf geachtet, dass das

Gaseinleitungsrohr nicht in die Lösung eintaucht. Vor diesem Schritt muss der Volumenstrom der synthetischen Luft, mittels des Blasenzählers, auf 0,5 $ml \cdot s^{-1}$ eingestellt werden. Wenn dies erfolgt ist, wird das Gaseinleitungsrohr soweit in den 3-Hals-Kolben eingeschoben bis die Glasrohrspitze das sich drehende Magnetrührstäbchen berührt. Jetzt wird das Gaseinleitungsrohr minimal zurückgezogen bis keine Berührungsgeräusche mehr vernehmbar sind und nun kann die Startzeit notiert werden.

4.4.2.2 Blindversuche

Ein Blindversuch verläuft analog zu einem Standardversuch (siehe Kapitel 4.4.2.1) mit dem Unterschied, dass der Reaktionsmischung kein Katalysator hinzugefügt wird.

4.4.2.3 Radikalstarter

Ein Versuch mit Radikalstarter verläuft analog zu dem in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Standardversuch, mit dem Unterschied, dass die Reaktionsmischung anstelle des Katalysators mit 7,7 mg Dibenzoylperoxid (DBPO) versetzt wird. Die Reaktionsgleichungen des Zerfalls von DBPO sind im folgenden dargestellt:

$$\text{Ph-C(O)-O-O-C(O)-Ph} \xrightarrow{\Delta\ T\ /\ h \cdot \nu} 2x\ \text{Ph-C(O)-O}^{\bullet} \qquad (4.10)$$

$$\text{Ph-C(O)-O}^{\bullet} \xrightarrow[-\ CO_2]{} \text{Ph}^{\bullet} \qquad (4.11)$$

Unter der Annahme, dass alle DBPO-Moleküle vollständig in zwei Radikale (Mechanismus siehe Abb. 4.5) zerfallen, besteht zwischen Tetralinmolekülen und Radikalen ein Verhältnis von 2400:1, wobei allerdings nicht von einer 100 % Ausbeute an Radikalen ausgegangen werden kann.

4.4.2.4 Zeitaufgelöste Tetralinoxidation

Ein zeitaufgelöster Versuch wird analog zu dem in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Standardversuch durchgeführt. Die Zeitdauer erstreckt sich dabei aber über 30 Stunden und zu den Zeitpunkten 6 Stunden, 24 Stunden und 30 Stunden nach Start wird

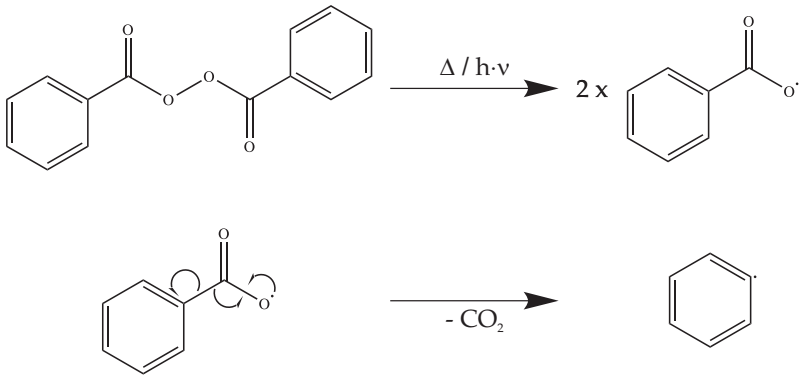


Abb. 4.5: Dibenzoylperoxid – Zerfall zum Radikal.

eine Probe von 1,3 ml der Reaktionslösung entnommen. Um für die Probenentnahme nicht einen der drei Stopfen des 3-Hals-Kolbens entfernen zu müssen, wird schon von Beginn an der rechte der drei Stopfen durch ein Septum ersetzt. Ein Entweichen der Gasphase während der Probenentnahme kann dadurch ausgeschlossen und der Masseverlust über die Reaktionszeit somit minimiert werden.

Bei der Probenentnahme sollte möglichst nur die für die Analytik notwendige Menge an Lösung, d. h. kein Katalysator entfernt werden. Um diese beiden Anforderungen erfüllen zu können, wird die Probenentnahme mittels eines 15 mm Spritzenvorsatzfilters an einer 2 ml-Spritze mit 120 mm Kanüle ausgeführt. Innerhalb von ca. 10 Sekunden kann durch das Septum und den Filter eine Menge von 1,8 ml gefilterte Reaktionsmischung abgezogen werden. Ungefähr 0,5 ml der Lösung müssen zurück in den 3-Hals-Kolben gepresst werden, damit der aus der Reaktionsmischung entfernte Katalysator wieder in die Reaktionsmischung zurück transferiert wird. Eine Kontrolle, ob der abfiltrierte Katalysator wieder vollständig zurück in die Reaktionsmischung gespült wurde, kann durch die Verwendung von teiltransparenten Spritzenvorsatzfiltern erfolgen. Anschließend kann durch vollständiges Entleeren des Spritzenvorsatzfilters in die Spritze ein Volumen von ca. 1.3 ml Reaktionsmischung erhalten werden. Details zu den verwendeten Spritzen, Kanülen sowie Spritzenvorsatzfilter sind der Tabelle 4.2 aus Kapitel 4.1.2 zu entnehmen.

Wie auch beim Standard-Versuch wird über den Versuch hinweg der Massenverlust dokumentiert, d. h. die Massen **vor** und **nach** dem Versuch werden exakt notiert. Der durch die Probenentnahmen verursachte Massenverlust muss aber mit berücksichtigt werden. Daher wird die Leer- und Voll-Masse der Spritze mit Spritzenvorsatzfilter und Kanüle ermittelt, um aus der Differenz die entnommene Masse aus der Reaktionsmischung zu bestimmen.

4.4.2.5 Hot-Filtration-Test

Beim Hot-Filtration-Test muss der feste Katalysator aus der heißen Reaktionslösung möglichst schnell entfernt werden, um untersuchen zu können, ob die Reaktion auch ohne festen Katalysator weiterhin abläuft.

Ein Hot-Filtration-Test unterscheidet sich von einem zeitaufgelösten Versuch in Kapitel 4.4.2.4 dahingehend, dass nach 6 Stunden die komplette Reaktionslösung mittels einer 120 mm-Kanüle in eine 20 ml-Spritze überführt wird und über einen Spritzenvorsatzfilter (Ø= 25 mm) in einen gereinigten 3-Hals-Kolben gefiltert wird. Alle weiteren Glasgeräte des Versuchsaufbaus werden ebenfalls gewechselt, d. h. der Magnetrührfisch, die Stopfen, das Septum, das Gaseinleitungsrohr sowie der dazugehörige QuickFit-Anschluss. Der Rückflusskühler wird nicht ausgetauscht, aber vor dem Einsetzen der gefilterten Reaktionsmischung im gereinigten 3-Hals-Kolben wird mit 50-100 ml Aceton gespült. Nach 30-90 Sekunden ist der Rückflusskühler über dem heißen Ölbad getrocknet und das Einsetzen der gefilterten Reaktionsmischung ins Ölbad kann erfolgen.

4.4.2.6 Tetraloloxidation

Die Reaktionsmischung der Tetraloloxidation entspricht der Reaktionsmischung eines Stabilitätstests (Tabelle 4.5), wobei Tetralin und Tetralon (bezogen auf deren Masse) durch das inerte Lösungsmittel Tetradecan ersetzt werden. Die Katalysatormenge entspricht der eines normalen Tetralinoxidationsversuchs.

4.4.2.7 Stabilitätstest

Um die chemische Stabilität der MOF-Katalysatoren beurteilen zu können, wurde ein Stabilitätstest an einer Schlenklinie ohne Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt. Der 3-Hals-Kolben wird mit zwei Stopfen, einem Septum sowie einem Magnetrührfisch ausgestattet und mit der aus der Tabelle 4.5 zu entnehmenden Reaktionsmischung befüllt. Diese Zusammensetzung der Reaktionsmischung basiert auf der Analyse eines Hot-Filtration-Tests mit CFA-5. Dabei wurde nach 30 Stunden eine Zusammensetzung von 77,5 % Tetralin, 15,5 % Tetralon und 7,0 % Tetralol ermittelt (Umsatzgrad 22,5 %). THP ist kommerziell nicht in einer zertifizierten Reinheit erhältlich und hätte von einem Labor unter hohem Kostenaufwand extra hergestellt werden müssen. Aus diesem Grund wurde für diesen Versuch das Ergebnis der Auswertung ohne die TPP-Methode verwendet. Diese Abweichung sollte aber zu keinem großen Fehler führen, da nach den Ergebnissen dieser Arbeit, bei der Katalyse an CFA-5, die THP-Konzentration immer sehr gering und somit vernachlässigbar ist.

Die Stabilitätstest mussten alle mit derselben Zusammensetzung der Reaktionsmischung (siehe Tabelle 4.5) durchgeführt werden, da ansonsten kein Vergleich der Stabilitäten der Katalysatoren untereinander möglich ist. Dies gilt auch für die ICP-MS Analytik (siehe Kapitel 4.2.1.2). Alle getesteten MOFs unterscheiden sich aber in ihrer katalytischen Aktivität und somit im erreichten Umsatzgrad. Es wäre daher aufschlussreich gewesen das Leaching direkt in dem Reaktionsgemisch zu testen, welches dann auch dem erreichten Umsatzgrad entsprochen hätte. Dies war aber aufgrund der beschränkten Messzeit am ICP-MS nicht möglich.

4.4.2.8 Untersuchungen zur Leachingrelevanz

Ein Versuch zur Untersuchung der katalytischen Relevanz des Leachings wurde analog zu dem in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Standardversuch durchgeführt. Davon abweichend wurde statt des festen Katalysators eine vorher berechnete Menge an Kupfer(II)acetat-Stammlösung eingewogen und auf 20 g mit Tetralin aufgefüllt.

Tabelle 4.5: Tetralinoxidation – Stabilitätstest – Reaktionsmischung

Chemikalie	Masse / g	Stoffmengenanteil (χ_i) / %
Tetralin	15,000	77,5
Tetralon	3,4279	15,5
Tetralol	1,5694	7,0

4.4.3 Kontinuierliche Tetralinoxidation

Für einen Versuch in der kontinuierlichen Tetralinoxidation wurde die Versuchsanlage von Dipl.-Chem. Jan Sonntag [79] verwendet. Vor dem ersten Versuch wurde die Anlage über 12 Stunden lang mit Tetralin gespült, um eventuelle Verunreinigungen aufgrund der Vorbenutzung zu entfernen. Das Druck-Rückhalteventil wurde auf 40 bar eingestellt und diese Einstellung wurde für alle durchgeführten Versuche beibehalten.

4.4.3.1 Standard-Versuch

Zur Vorbereitung eines Standard-Versuchs werden zwei neue Swagelok®1/8"-Eckstück mit einer kleinen Menge Glaswolle bestückt. Anschließend wird der 10 cm lange Reaktor (Details siehe Kapitel 4.3.3.2) mit zwei Swagelok®-Verschraubungen versehen und mit einem der Eckstück verschraubt. Nun kann über die noch offene Seite des Rohres mit Hilfe eines Übergangstücks (1/8" auf 1/2") der Katalysator eingefüllt werden. Die verwendete Katalysatormasse liegt zwischen 190-220 mg. Wenn nach Entfernen des Übergangstücks das Rohr vollständig mit Katalysator gefüllt ist, kann der Reaktor mit dem verbleibenden Eckstück verschraubt werden. Andernfalls muss nochmals nachgefüllt werden. Eine schematische Zeichnung des Reaktors mit Glaswolle ist in Abb. 4.6 gezeigt (Die Grafiken der Swagelok®-Eck-Stücke sind dem Swagelok®-Katalog entnommen.).

Nach dem Einbau des Reaktors wird die Anlage auf einen Anlagendruck von 40 bar gebracht und anschließend auf Dichtigkeit geprüft. Das Tetralin wurde wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben für diesen Versuch (ca. 45 ml) zur Verfügung gestellt. Nach Ablas-

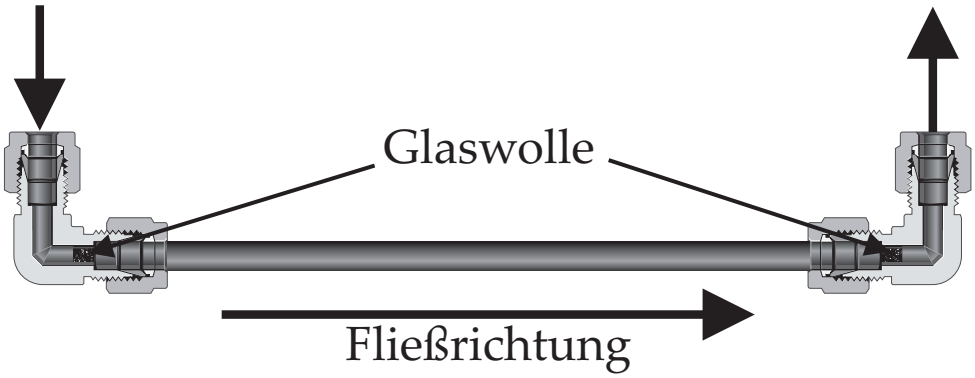


Abb. 4.6: Kontinuierliche Tetralinoxidation – Reaktor.

sen des Anlagendrucks über die Flüssigphasenabscheider wird die HPLC-Pumpe eingeschaltet und durch Öffnen und Schließen des Purge-Ventiles zunächst nur der Pumpenkopf gespült. Bei einem eingestellten Dosierstrom von 0,5 ml min^{-1} Tetralin kann der Druck in der Anlage erneut mit Stickstoff aufgebaut werden. Nun kann der Stickstoff-MFC auf 6 ml min^{-1} eingestellt werden. Ab diesem Zeitpunkt dauert es ca. 1,5-2 Stunden bis im Hochdruck-Flüssigphasenabscheider Tetralin zu sehen ist. Eine Stunde vor Ablauf dieses Zeitraums wird der Thermostat auf die gewünschte Versuchstemperatur programmiert und eingeschaltet.

Wenn das Tetralin den Hochdruck-Flüssigphasenabscheider erreicht hat, kann der Reaktor in das Ölbad des Thermostaten eingetaucht und die Gaszufuhr von 6 ml min^{-1} Stickstoff auf 6 ml min^{-1} Sauerstoff umgestellt werden. Nun beginnt der Versuch. Dabei wird jeder Versuch auf einem dafür vorgesehenen Protokollblatt notiert. Hierauf wird auch vermerkt, auf welchem Platz des GC-Probensamplers die erhaltenen Proben einsortiert werden. Ab dem Startzeitpunkt wird alle 20 Minuten eine Probe von ca. 1 ml Volumen entnommen. Nach Beendigung des Versuch (Versuchsdauer: 5-6 Stunden) wird der Reaktor aus dem Ölbad entnommen und die Gaszufuhr von Sauerstoff auf Stickstoff des gleichen Volumenstroms umgestellt und es werden weitere drei Proben genommen. Nach Abschluss dieses letzten Arbeitsschritts wird die HPLC-Pumpe abgeschaltet und der Druck der Anlage langsam über die Flüssigphasenabscheider abgelassen. Über Nacht wird die Anlage mit dem zuvor eingestellten Stickstoffvolumentstrom von 6 ml min^{-1} gespült, um die Anreicherung

von Sauerstoff in der Anlage zu verhindern und der damit verbundenen potentiellen Bildung von Peroxiden entgegenzuwirken.

4.4.3.2 Blindversuch

Ein Blindversuch wird analog zum Standardversuch (Kapitel 4.4.3) durchgeführt, wobei der Katalysator durch eine volumenäquivalente Menge an Solarsilizium (ca. 431 mg) ersetzt wird. Die Auswahl des Inertmaterials fiel deshalb auf Solarsilizium, da es von allen verfügbaren Inertmaterialien das Material mit dem geringsten Anteil an Metallverunreinigungen ist.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren in der selektiven C-H-Bindungsoxidation mit molekularem Sauerstoff zu untersuchen.

Im Folgenden wird mit einer Vorstellung des Projekts sowie der im Rahmen des Projekts eingesetzten MOFs begonnen, um anschließend anhand der durchgeführten Versuche die Eignung dieser MOFs als Katalysator zu ermitteln. Hierzu wurden als katalytisch relevante Eigenschaften die chemische Stabilität und die katalytische Aktivität im Batch- bzw. kontinuierlichen Betrieb untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse interpretiert und im Ausblick dann die eventuell noch nötigen Verbesserungen angesprochen.

5.1 Vorstellung der Projekte

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Projekts „Entwicklung biomimetischer Katalysatoren zur Methanolsynthese“ des Ministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg entstanden (Förderprogramm: „Molekulare Bionik“). Projektpartner war die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dirk Volkmer, Inhaber des Lehrstuhls für Festkörper- und Materialchemie am Institut für Physik der Universität Augsburg.

Darüber hinaus wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Harald Krautscheid (Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Anorganische Chemie) MOFs erhalten, welche aus dem Projekt „Heteronuclear MOFs for applications in adsorption and redox catalysis“ hervorgegangen sind. Das Projekt ist eingebettet in das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1362 „Porous Metal-Organic Framework“, welchem auch Prof. Volkmer mit dem Teilprojekt „Redox-Active MOF-5 Isotypes: Novel Entatic State Catalysts?“ angehört.

Im Folgenden sollen nun beide Arbeitsgruppen kurz vorgestellt werden, wobei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass alle in den Kapiteln 5.1 bis 5.5 dargestellten Charakterisierungen auf die Arbeiten der jeweiligen dort angegebenen Arbeitsgruppen und nicht auf die eigenen Arbeiten zurückzuführen sind.

5.1.1 Arbeitsgruppe Prof. Volkmer

In der vorliegenden Kooperation übernimmt die Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer die Synthese und Charakterisierung der neu entwickelten bioinspirierten MOFs und die Arbeitsgruppe von Prof. Klemm die katalytischen Tests. Über die Rückkoppelung der katalytischen Ergebnisse sollen neue Impulse für die Weiterentwicklung der MOFs erhalten werden. In Abb. 5.1 ist die Zusammenarbeit dargestellt.

5.1.2 Arbeitsgruppe Prof. Krautscheid

Im Verlauf dieser Arbeit wurden wir durch eine Recherche auf die MOFs Cu-IH-SO_4^{2-} und Cu-IPhH-SO_4^{2-} aufmerksam. Diese Materialien entsprechen dem dieser Arbeit zugrunde liegenden Konzept des bioinspirierten Design-Ansatzes. Im Besonderen ist hier das Konzept der dreikernigen Kupfereinheit in den MOFs verwirklicht, wie im übrigen auch bei den Materialien Ortho und CFA-2 aus der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer. Der Arbeitsgruppe Prof. Krautscheid ist es aber darüber hinaus gelungen, diese dreikernige Einheit mit einer zweikernigen Kupfereinheit („paddle wheel“-Struktur)

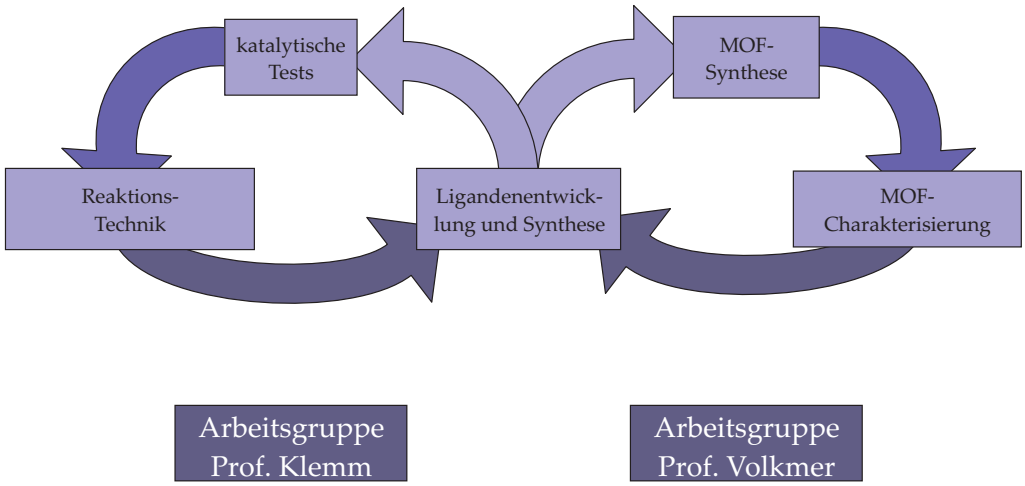


Abb. 5.1: Projektübersicht.

zu kombinieren. Dies sollte nach der Theorie mit einer erhöhten chemischen Stabilität einhergehen, über welche die Materialien Ortho und CFA-2 nicht verfügten.

5.2 Cu-MOFs aus der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer

Der Projektpartner stellte im Verlauf des Projekts, in chronologischer Reihenfolge, die Verbindungen Ortho, CFA-2, CFA-5 und Cu-MFU-4l zur Verfügung. Alle MOFs gehen aus der bioinspirierten Entwicklung nach dem Vorbild der pMMO (siehe Kapitel 3.2) hervor und basieren auf dem **MOF-Konzept 2** (Kapitel 3.7.1). Dies bedeutet, dass die Knotenpunkte auch gleichzeitig die aktiven Zentren für die Reaktion darstellen.

5.2.1 Ortho

Bei der Verbindung Ortho [81] handelt es sich nicht um einen MOF, sondern um eine supramolekulare Verbindung mit oktaedrischer Struktur. Im Gegensatz zu einem MOF hat Ortho zwar eine Nahordnung, aber keinen polymeren Charakter und somit ist es nicht möglich, eine Wiederholungseinheit, welche mehrere Metallzentren mit einander verbindet, zu formulieren. Der Linker der Verbindung ist 1,2-Bis(3,5-Dimethyl-1H-Pyrazol-4-yl)Benzol (Linker-Übersicht: siehe Abb. B.1, Seite 162). Der Name der Verbindung kommt von der Ortho-Stellung der Substituenten am Benzolring. Die Oxi-

dationsstufe des Kupfers in der Verbindung ist +II, wodurch sich die Summenformel $[Cu_2(C_{16}H_{16}N_4)] \cdot DMAc$ ergibt. In der Verbindung sind drei Poren zu identifizieren, welche Größen von 3,1 Å, 10,07 Å sowie 3,79 × 5,29 Å aufweisen. In synthetischer Luft ist die Verbindung bis 200 °C und in einer Stickstoffatmosphäre bis 300 °C stabil. Das Besondere dieser Verbindung ist aber, dass es sich um eine Verbindung handelt, in der das vorgeschlagene dreikernige Zentrum der pMMO verwirklicht ist und darüber hinaus das Kupfer wie bei der pMMO durch Stickstoffatome koordiniert ist. In Abb. 5.2 ist das dreikernige Strukturmotiv abgebildet.

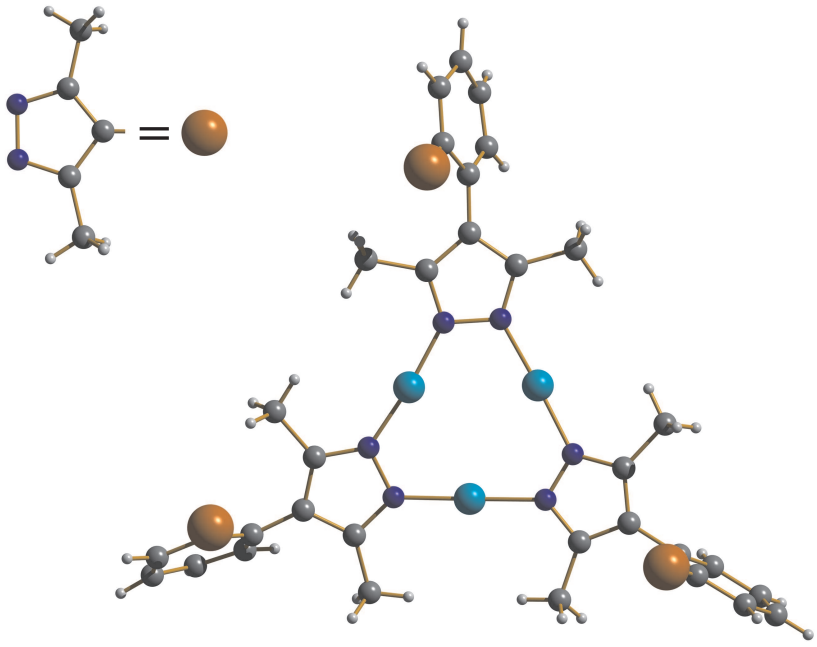


Abb. 5.2: Strukturmotiv des Orthos [81].
C = grau, H = weiß, N = blau, O = rot, Cu = türkis.

In Tabelle 5.1 ist ein Vergleich der Bindungslängen zwischen Ortho und der pMMO wiedergegeben. Es zeigt sich, dass zwar Ortho ein dreikerniges Kupferzentrum enthält, aber die Cu-Cu-Bindung um ca. 0,6 Å länger und die Cu-N-Bindung um ca. 0,15 Å kürzer ist als in der pMMO. Die Bioinspiration ist somit mit der dreikernigen Kupfereinheit gegeben, aber die Bindungslängen entsprechen nicht denen im Enzym.

Tabelle 5.1: Bindungslängen in Ortho

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1,97
Ortho	3,15-3,28	1,80-1,88 (N)

5.2.2 CFA-2

Die Verbindung CFA-2 [82] hat als Gemeinsamkeit mit Ortho die dreikernige Kupfereinheit, ist aber im Gegensatz zu Ortho ein MOF. Die Summenformel von CFA-2 ist $[Cu_2(C_{30}H_{20}N_4)]\cdot 2\,DEF \cdot MeOH$, wobei es sich beim Linker um die Verbindung 3,3',5,5'-Tetraphenyl-1H,1'H-4,4'-Bipyrazol handelt (siehe Abb. B.1, Anhang B). Die Oxidationsstufe von Kupfer im MOF ist +I. Nach Auswertung der Argon-Physisorptionsdaten liegen die Durchmesser der Poren zwischen 12 und 14,5 Å. Thermisch ist die Verbindung bis 300 °C in synthetischer Luft stabil, unterliegt aber Strukturveränderungen. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Temperaturbereich bis ca. 140 °C verliert der MOF seine Struktur und damit auch die Porosität. Die ursprüngliche Struktur und Porosität kann durch erneute Kontaktierung mit Lösungsmittel wieder vollständig und somit reversibel hergestellt werden. Unter Stickstoffatmosphäre ist die Verbindung bis 600 °C stabil [82]. In Abb. 5.3 ist das Strukturmotiv von CFA-2 gezeigt.

In Tabelle 5.2 sind die Bindungslängen im Vergleich zur pMMO gezeigt. Der Unterschied in den Bindungslängen zwischen dem MOF und der pMMO liegt mit ca. 0,7 Å bei der Cu-Cu-Bindung und ca. 0,1 Å bei der Cu-N-Bindung auf sehr ähnlichem Niveau. Eine dreikernige Kupfereinheit ist zwar als potentiell aktives Zentrum im MOF enthalten, aber die Bindungslängen unterscheiden sich von dem in der pMMO vorliegenden aktiven Zentrum.

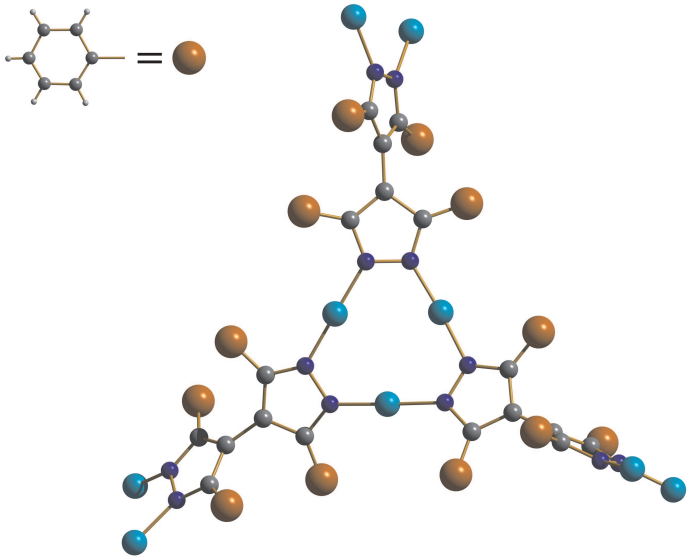


Abb. 5.3: Strukturmotiv des CFA-2 [82].
C = grau, H = weiß, N = blau, O = rot, Cu = türkis.

Tabelle 5.2: Bindungslängen in CFA-2

	d_{Cu-Cu} / Å	$d_{Cu-N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1,97
CFA-2	3,19-3.24	1,85 (N)

5.2.3 CFA-5

Die Verbindung CFA-5 [1] ist aus einem Zwölfring von Kupferatomen aufgebaut, wobei das Kupfer in der Oxidationsstufe +II enthalten ist. Die Summenformel ist $[Cu_2(C_{16}H_{16}N_4)(OMe)_2]\cdot 2MeOH$ und die Verbindung 1,3-Bis(3,5-Dimethyl-1H-Pyrazol-4-yl)Benzol wird als Linker verwendet (siehe Abb. B.1, Anhang B). Thermisch ist CFA-5 in synthetischer Luft bis 150 °C stabil. Ferner sind nach Auswertung der Argon-Physisorptionsmessung Poren zwischen 5 und 8 Å sowie 11 und 25 Å vorhanden. Darüber hinaus hat der Kanal, welcher durch den MOF in z-Richtung verläuft, einen Durchmesser von 6,02 Å. In Abb. 5.4 ist das Strukturmotiv von CFA-5 dargestellt (Der Kanal verläuft senkrecht zur Bildebene.).

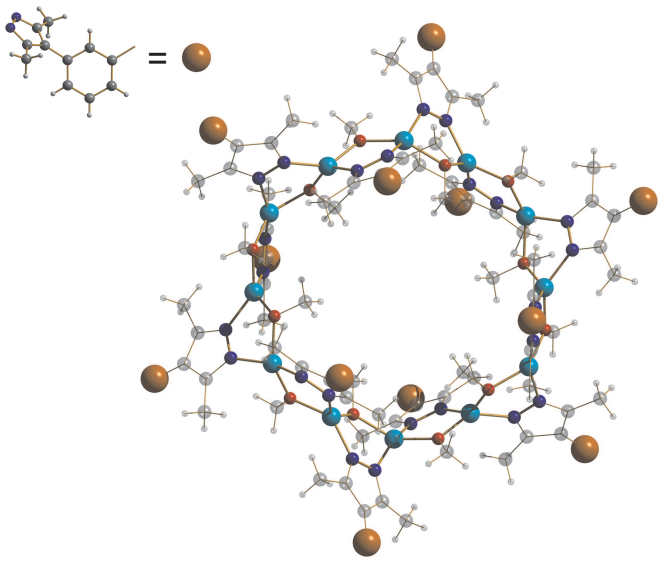


Abb. 5.4: Strukturmotiv des CFA-5 [1].
C = grau, H = weiß, N = blau, O = rot, Cu = türkis.

Eine Besonderheit von CFA-5 ist das Vorliegen eines sogenannten „Entatic State“, d.h. das Kupfer wird von den koordinierenden Atomen nicht in einer für Kupfer üblichen Koordinationsgeometrie – quadratisch planar oder oktaedrisch – umgeben, sondern es liegt eine verzerrte, quadratisch planare Koordinationsgeometrie vor (siehe Abb. 5.5). Genauer gesagt ist ein Atom aus der Ebene, welche die anderen drei Atome aufspannen, hinaus verschoben. Energetisch gesehen liegt dieser „Entatic State“ höher und somit ungünstiger als die bevorzugte quadratisch planare bzw. oktaedrische Geometrie. Mit der energetisch ungünstigeren Lage geht auch eine geringere Stabilität des Metallkomplexes einher, was eine höhere katalytische Aktivität erwarten lässt. Tonigold et al. [83] (aus der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer) haben den „Entatic State“ in einer Publikation ausführlich für die Verbindungen MFU-1 und MFU-2 beschrieben.

Die Bindungslängen für CFA-5 sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben.

Die Bioinspiration im MOF CFA-5 liegt in der Gegenwart von Kupfer als aktivem Metall und einer Kupfer-Ligandenumgebung bestehend aus Stickstoffatomen. Wie aus Tabelle 5.3 zu entnehmen ist, sind die Bindungslänge in einem ähnlichen Bereich wie

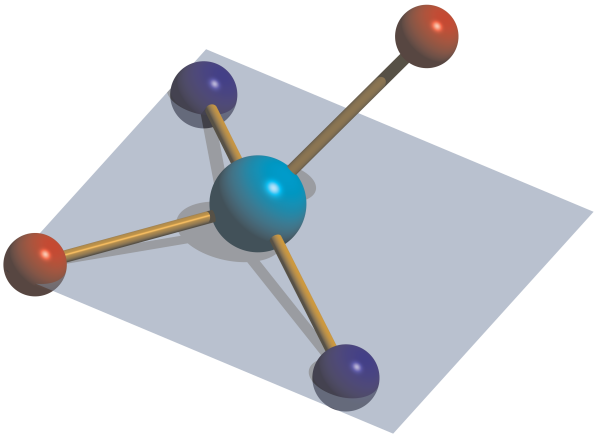


Abb. 5.5: „Entatic State“ Koordinationsgeometrie des Kupfers in CFA-5 [eingereicht].
C = grau, H = weiß, N = blau, O = rot, Cu = türkis.

Tabelle 5.3: Bindungslängen in CFA-5

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1.97
CFA-5	3,22	1,93

für die bisher beschriebenen MOFs, wobei es sich nicht um ein zweikerniges, sondern um ein zwölfkerniges Kupferzentrum, handelt. Zwei benachbarte Kupferatome innerhalb des Zwölfrings haben jedoch eine um 0,7 Å deutlich geringeren Cu-Cu-Abstand im Vergleich zur pMMO. Die Cu-N-Bindung ist in der pMMO mit 1,95-1,97 Å fast auf gleichem Niveau wie die in CFA-5 mit 1,93 Å. Dies ist eventuell ein Hinweis darauf, dass auch in der pMMO ein „Entatic State“ vorliegt. Darüber hinaus ist mit der einzähnigen Methoxygruppe eine koordinierende Verbindung zwischen den Kupferatomen vorhanden, welche sich leichter als mehrzähnige Linker (Chelate, [84]) entfernen lässt, wobei davon auszugehen ist, dass eine vollständige Entfernung der Methanolat-Liganden sicherlich zu Problemen mit der Strukturstabilität des MOFs führt.

5.2.4 Cu-MFU-4*l*(arge)

In der Verbindung Cu-MFU-4l*arge* wird Zink oktaedrisch von den Stickstoffatomen der Linker koordiniert. Über vier der acht Flächen des Oktaeders sitzen weitere vier Zinkionen, welche durch eine Austauschreaktion durch Kupfer ersetzt werden können. Dieser Austausch kann aber, im Gegensatz zum Austausch mit Kobalt, nicht vollständig erfolgen. Die Summenformel der Verbindung ist $[Zn(Zn_{1,69}Cu_{2,31}Cl_4)(C_{12}H_4N_6O_2)_3]$, wobei das Kupfer in der Oxidationsstufe +II enthalten ist. Der Linker des MOFs ist die Verbindung 1H,7H-[1,4]Dioxino[2,3-f:5,6-f']Bisbenzotriazol (siehe Abb. B.1, Anhang B). Der MOF verfügt über zwei verschiedene Porengrößen, die zum einen 12,04 Å und zum anderen 18,53 Å betragen. Thermisch ist der MOF in synthetischer Luft bis 300 °C stabil und das Strukturmotiv ist in Abb. 5.6 gezeigt.

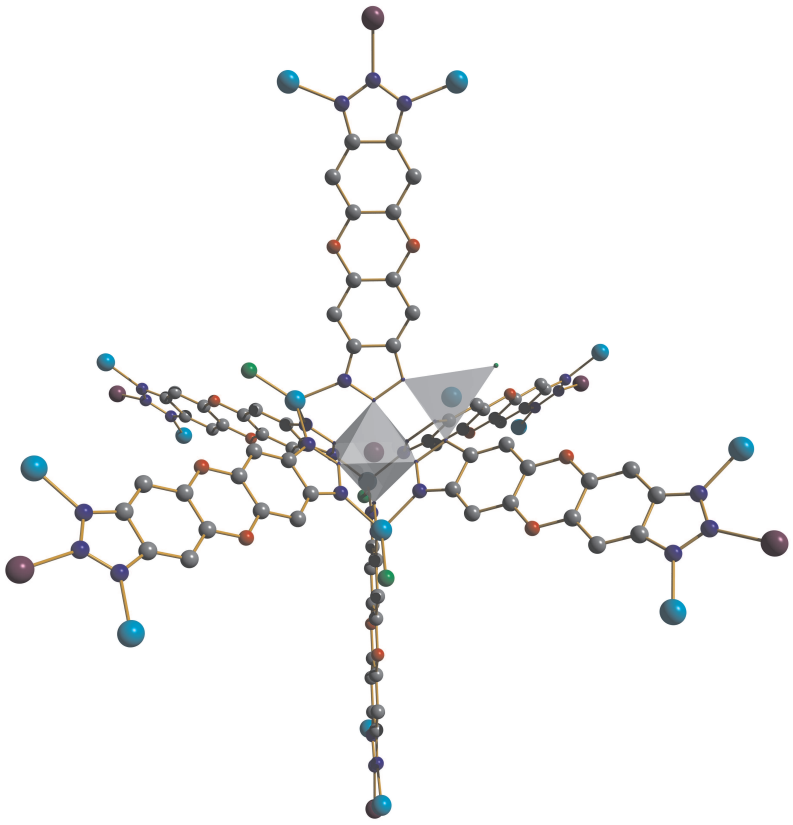


Abb. 5.6: Strukturmotiv des Cu-MFU-4*l*(arge).
C = grau, N = blau, O = rot, Cu/Zn = türkis, Zn = violett, Cl = hellgrün.

Für die katalytischen Versuche wurde neben der zuvor beschriebenen Chlorid-Form von der AG Volkmer noch eine weitere Form, die Formiat-Form, zur Verfügung gestellt. Bei dieser Form wurde im MOF das enthaltene Chlorid (siehe Summenformel) durch ein Formiat ersetzt. Durch Aktivieren dieser Form erhält man einen aktivierten MOF, welcher über eine freie Koordinationsstelle verfügt und nun Kupfer in der Oxidationsstufe +I enthält, da bei der Aktivierung das Formiat als CO_2 entweicht und das Elektron auf das Kupfer übertragen wird.

In der Tabelle 5.4 sind die Bindungslängen aufgeführt und es ist zu entnehmen, dass die Länge der Cu-Cu-Bindung beim Cu-MFU-4*l(*arge*)* 5,9 Å beträgt. Aufgrund dieser Bindungslänge kann nur von einem einkernigen Kupferzentrum ausgegangen werden. Eine Interaktion zweier Kupferzentren über diese Distanz ist auszuschließen. Einkernige Kupfereinheiten können aber ebenfalls, wie in Kapitel 3.4.3 aufgeführt, mit molekularem Sauerstoff eine reaktive Spezies bilden.

Tabelle 5.4: Bindungslängen in Cu-MFU-4l

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1,97
Cu-MFU-4l	5,90	1,98 (N)

Die Bioinspiration des MOFs Cu-MFU-4*l(*arge*)* beschränkt sich somit auf Kupfer als aktives Zentrum sowie eine Koordination des Kupfers durch stickstoffhaltige Liganden.

5.3 Cu-MOFs aus der AG Prof. Krautscheid

In Kapitel 2 ist die Arbeitshypothese für die Dissertation beschrieben, welche aussagt, dass koordinative Sauerstoff-Bindungen gut für die chemische Stabilität sind, da sie sehr stabile Bindungen zum Kupfer bilden. Kupfer-Stickstoff-Bindungen sind dage-

gen schwächer und damit einhergehend sind diese flexibler und erlauben reversible Wechselwirkungen mit dem Substrat. Diese Flexibilität ermöglicht es, dass kurzzeitig für das Substrat freie Koordinationsstellen am aktiven Zentrum zur Verfügung stehen. Darüber hinaus wirken sich stickstoffhaltige Liganden positiv auf die Kupferaktivität aus. Ein MOF, welcher beide Koordinationen in sich vereint, sollte auf Grund dieser theoretischen Erwägungen besonders gut für die Katalyse geeignet sein.

Die MOFs des Arbeitskreises von Prof. Krautscheid [85] erfüllten die genannten Kriterien. Die beiden erhaltenen MOFs sind Teil der MOF-Serie $^{3}_{\infty}[\{Cu_3(\mu_3\text{–}OH)(SO_4^{2-})\}_4\{Cu_2(H_2O)_2\}_3(H\text{-}\mathbf{R}\text{-}trz\text{-}ia)_{12}]$, welche von Lincke et al. [85] veröffentlicht wurden, wobei die Verbindung Cu–IH–SO_4^{2-} (Verbindung 1 Lincke et al. [85]) am Linker für R ein H und die Verbindung Cu–IPhH–SO_4^{2-} (Verbindung 6 Lincke et al. [85]) ein Ph für R enthält. Ein Vergleich der Linker-Strukturformeln ist in Abb. 5.7 gegeben.

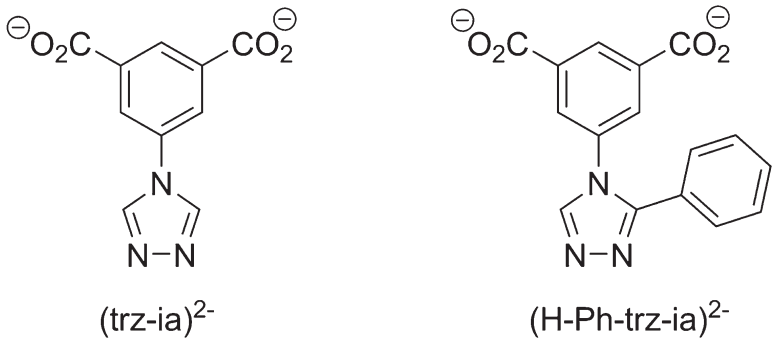


Abb. 5.7: Linker - Cu–IH–SO_4^{2-} (links) und Cu–IPhH–SO_4^{2-} (rechts) [85].

Die folgenden MOFs Cu–IH–SO_4^{2-} und Cu–IPhH–SO_4^{2-} aus dem Arbeitskreis von Prof. Krautscheid sind deshalb von besonderem Interesse, da sie zwei bisher schon bekannte Strukturmotive in sich vereinen und sich die beiden MOFs dabei nur in der Art der Substituenten des Linkers unterscheiden. Zum einen kann die auf Sauerstoffatomen basierende Kupfer-„paddle wheel"-Struktur, bekannt aus dem CuBTC, und zum anderen die auf Stickstoff basierende dreikernige Kupfereinheit, bekannt aus Ortho (Kapitel 5.2.1), identifiziert werden. CuBTC sollte aufgrund der oben

beschriebenen Arbeitshypothese zu den stabilsten Verbindungen gehören, welche im Rahmen der Arbeit vorgestellt wurden. In Bezug auf die katalytische Aktivität sollten Verbindungen, die auf dem biomimetischen Design-Ansatz (dreikernige Kupfereinheit, Kapitel 3.2) beruhen, eine besonders hohe Aktivität aufweisen. Das Aufbauschema ist in Abb. 5.8 gezeigt.

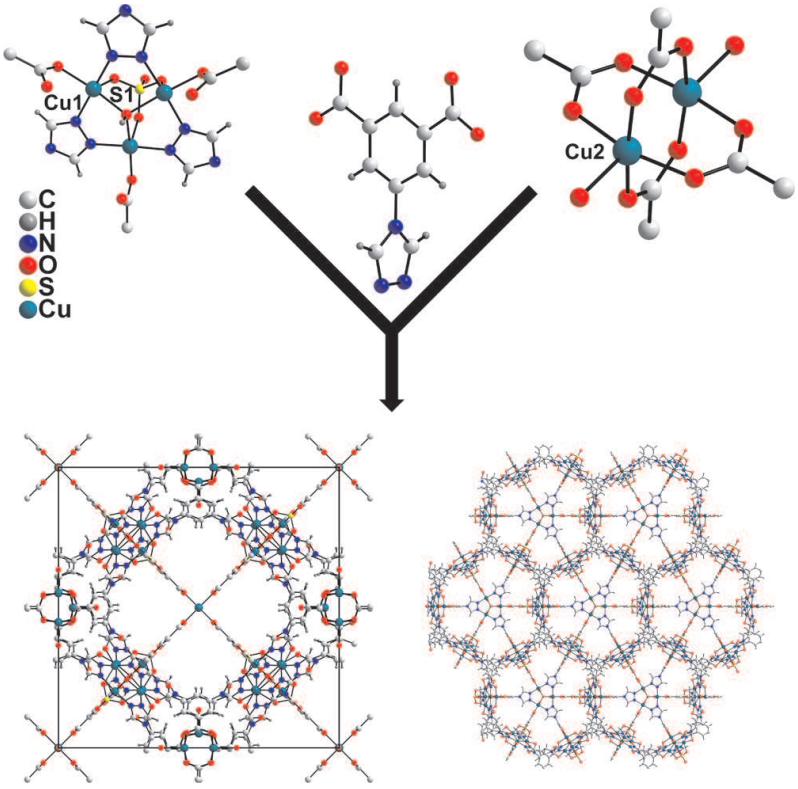


Abb. 5.8: Aufbauschema des Cu–IH–SO_4^{2-} aus [85].

5.3.1 Cu–IH–SO_4^{2-}

Der MOF Cu–IH–SO_4^{2-} verfügt über ein zweikerniges Kupferzentrum als Strukturmotiv („paddle wheel"-Sturktur), welches aus dem CuBTC bekannt ist. Darüber hinaus verfügt die Verbindung über ein dreikerniges Kupferzentrum, welches in dieser Form auch in Ortho vorkommt. In beiden Strukturmotiven liegt Kupfer in der Oxidationsstufe +II vor. Die Summenformel des MOFs ist $Cu_{18}C_{120}H_{76}N_{36}O_{74}S_4$. Aus der ermittelten Kristallstruktur wurden die verfügbaren Poren von Lincke et al. [85] berechnet.

Der MOF enthält eine große Poren mit einem Durchmesser von 9,8 Å welche dem Käfig in der Struktur zugeordnet werden kann (siehe Abb. 5.9) sowie kleinere Poren mit Durchmessern von 5,1 Å und 5,8 Å. Letztere sind laut Lincke et al. [85] auf Durchtrittsfenster zwischen den großen Poren zurückzuführen.

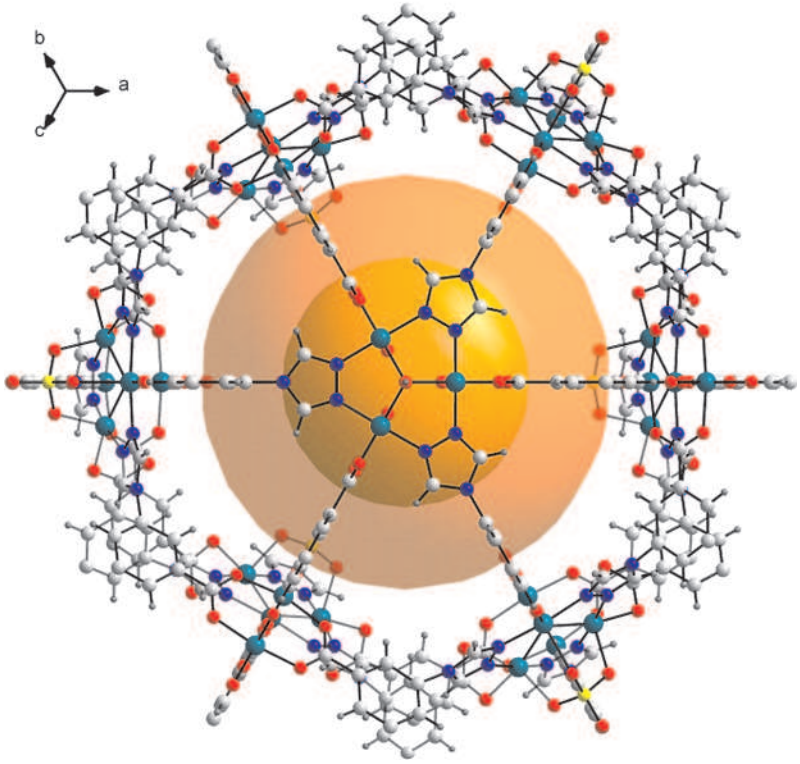


Abb. 5.9: 9,8 Å Pore im Käfig von Cu–IH–SO_4^{2-} aus [85].

Die thermische Stabilität des MOFs bis 300 °C wurde mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. temperature-dependent X-ray powder diffraction, TD-PXRD) bestimmt. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Kristallinität im Temperaturbereich zwischen 140-170 °C verloren geht. In folgender Abbildung 5.10 ist das Strukturmotiv dargestellt, wobei der Übersichtlichkeit halber die Linker, welche oberhalb und unterhalb der Ring-Ebene lägen, entfernt worden sind. In Abb. 5.11 ist das Strukturmotiv mit diesen Linkern dargestellt.

Die Bindungsabstände sind in Tabelle 5.5 wiedergegeben.

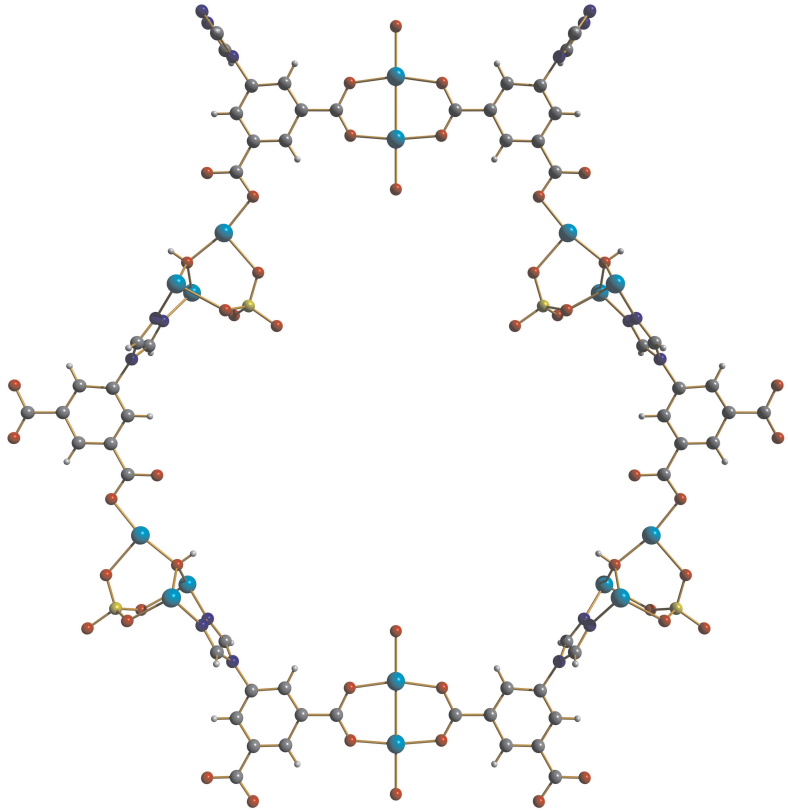


Abb. 5.10: Strukturmotiv des Cu–IH–SO_4^{2-} nach [85].
C = grau, N = blau, O = rot, Cu = türkis, S = gelb.

Tabelle 5.5: Bindungslängen in Cu–IH–SO_4^{2-}

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
Zweikernig (CuBTC, „paddle wheel “)		
pMMO	2,51	1,95-1,97
Cu–IH–SO_4^{2-}	2,68	1,95-1,99 (O)
Dreikernig (Ortho)		
pMMO	2,51	1,95-1.97
Cu–IH–SO_4^{2-}	3,36	1,98 (N)
		1,99 (O)

Im MOF Cu–IH–SO_4^{2-} sind beide Arten des potentiell aktiven Kupferzentrums enthalten. Beim Vergleich der Cu-N-Bindungslängen des MOFs mit denen der pMMO fällt

auf, dass sie im gleichen Längenbereich liegen und das gilt für beide Arten des Kupferzentrums. Im Gegensatz dazu fallen die Cu-Cu-Bindungslängen für das zweikernige Kupferzentrum um 0,17 Å länger und für das dreikernige Kupferzentrum sogar um 0,85 Å länger aus als in der pMMO. Aufgrund der großen Cu-Cu-Bindungsabstände ist die vollständige Umsetzung der Biomimetik nicht gegeben, aber durch die zwei- sowie dreikernigen Kupferzentren sind ihre grundlegenden Prinzipien verwirklicht.

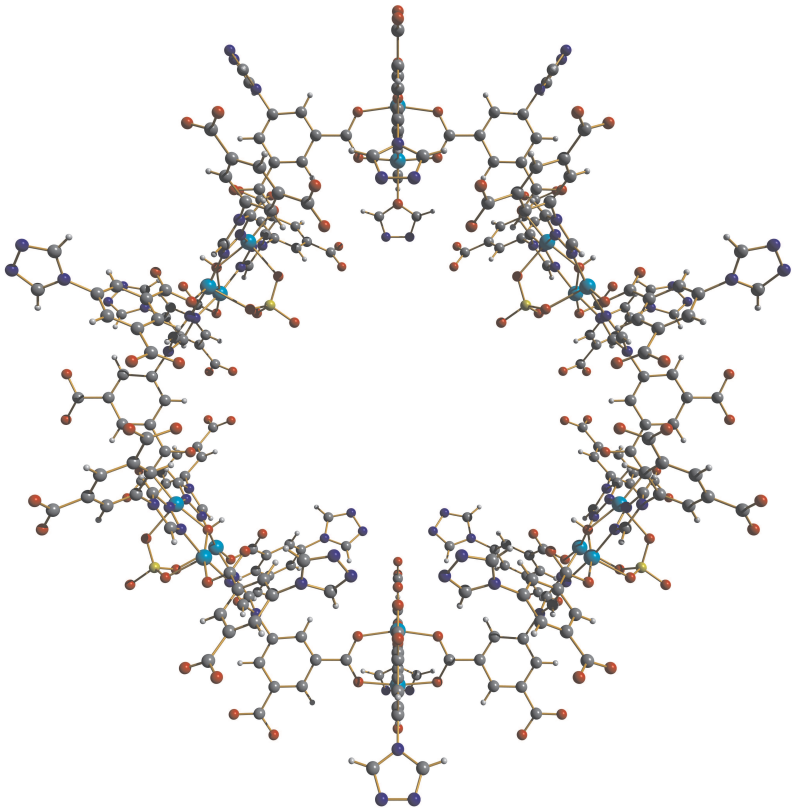


Abb. 5.11: Strukturmotiv ohne Vereinfachung des Cu–IH–SO_4^{2-} [85].
C = grau, N = blau, O = rot, Cu = türkis, S = gelb.

5.3.2 Cu–IPhH–SO_4^{2-}

Diese Verbindung ist analog zum MOF Cu–IH–SO_4^{2-}, aber der Pyrazolring ist dabei an einem Kohlenstoff mit einem Phenylring substituiert. Der Unterschied der beiden Linker ist in Abb. 5.7 gezeigt. Weitergehende kistallographische Daten sind nicht verfügbar, aber über Pulverdiffraktometrie konnte von Lincke et al. [85] bestätigt

werden, dass die gleiche Struktur wie beim MOF Cu–IH–SO_4^{2-} vorliegt. Darüber hinaus bleibt die Kristallinität der Verbindung auch oberhalb von 170 °C erhalten, bei welcher Temperatur die Kristallinität des MOFs Cu–IH–SO_4^{2-} verloren geht.

5.4 Cu-MOFs - Referenzmaterial

5.4.1 CuPymo

CuPymo wird in der vorliegenden Arbeit als Referenzmaterial verwendet. Die Synthese des Materials ist in Kapitel 4.4.1.1 beschrieben.

Der MOF enthält ein einkerniges Kupferzentrum mit der Oxidationsstufe +II und die Summenformel der Verbindung ist $CuC_8H_{10,5}N_4O_{4,25}$. Der Linker des MOFs ist 2-Hydroxypyrimidin (siehe Abb. B.1, Anhang B). Die Poren der Verbindung haben laut Tabares et al. einen Durchmesser von 8,1 Å und 14 Å. Wie schon in Kapitel 3.6.1.2 beschrieben, können Ryan et al. [3] den Wert von 8,1 Å nicht nachvollziehen, da Tabares et al. die van-der-Waals-Radien nicht berücksichtigt haben. Mit der Berücksichtigung wird nur noch ein Durchmesser von 5,04 Å erhalten. Darüber hinaus können Ryan et al. [3] auch den Wert für den Durchmesser der großen Pore nicht nachvollziehen [3]. Das Strukturmotiv ist in Abb. 5.12 gezeigt.

Thermisch ist die Verbindung bis 250 °C stabil, wobei der Verlust des im Kristall gebundenen Wassers im Temperaturbereich zwischen 50 und 140 °C erfolgt. Die Bindungslängen der Verbindung sind der Tabelle 5.6 zu entnehmen.

Tabelle 5.6: Bindungslängen in CuPymo

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1,97
CuPymo	5,57	1,98 (N)

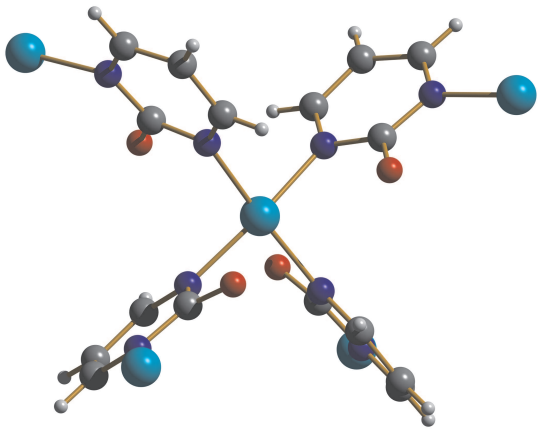


Abb. 5.12: Strukturmotiv des CuPymo nach [80].
C = grau, H = weiß, N = blau, O = rot, Cu = türkis.

5.4.2 CuBTC

Das zweite Referenzmaterial für die Arbeit ist die Verbindung CuBTC, welches von Chui et al. [86] stammt. Die besondere Eignung der Substanz als Referenzmaterial liegt zum einen daran, dass es ebenfalls als Referenz von Ryan et al. [3] verwendet wird (siehe Kapitel 3.6.1.2) und zum anderen käuflich bei Sigma-Aldrich zu erwerben ist (siehe „Basolite®C 300 (HKUST-1/CuBTC)“ in Tabelle 4.1, Seite 56).

Die Verbindung CuBTC enthält Kupfer in der Oxidationsstufe +II und der Linker der Verbindung ist Benzol-1,3,5-tricarbonsäure. Die Summenformel ergibt sich somit zu $[Cu_3(C_9H_3O_6)_3(H_2O)_3]\cdot xH_2O$. Nach Schlichte et al. [87] beträgt die Porengröße nach dem Zylindermodell von Horvath-Kawazoe (HZ) 10,7 Å und darüber hinaus ist die Verbindung bis ca. 260 °C stabil (TD-PXRD).

Die Struktur des CuBTC basiert auf dem sogenannten Paddlewheel-Strukturmotiv, welches in Abb. 5.13 gezeigt ist.
Bei der Betrachtung der in Tabelle 5.7 aufgeführten Bindungslängen fällt auf, dass der Unterschied im Cu-Cu-Bindungsabstand mit 0,12 Å relativ gering ausfällt. Es ist

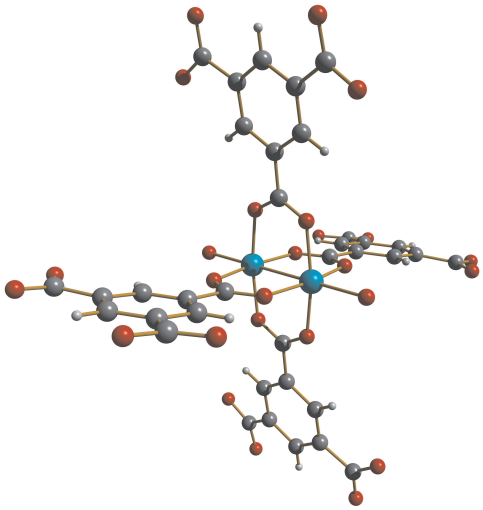


Abb. 5.13: Strukturmotiv des CuBTC nach [86].

aber zu beachten, dass hier nicht wie in der pMMO über Stickstoffatome zum Kupfer koordiniert wird, sondern über Sauerstoffatome des Carboxylat-Linkers.

Tabelle 5.7: Bindungslängen in CuBTC

	$d_{Cu\text{-}Cu}$ / Å	$d_{Cu\text{-}N/O}$ / Å
pMMO	2,51	1,95-1,97
CuBTC	2,63	1,95 (O)

5.5 Blindversuche

Für das Testen der Cu-MOFs musste eine zuverlässige und reproduzierbare Oxidationsreaktion mit molekularem Sauerstoff gefunden werden, um eine fundierte Bewertung der MOFs aus den katalytischen Ergebnissen ableiten zu können. Hierzu sollte die Reaktion folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Literaturstelle mit Katalyseergebnissen zur Validierung der Testreaktion
   (a) Katalysator: MOF
   (b) Der MOF sollte einfach und günstig synthetisierbar sein
   (c) Katalysator sollte ohne Vorbereitung (z.B. Trockenpressagglomeration) einsetzbar sein
2. In Flüssigphase durchführbar
3. Einfacher apparativer Aufbau
4. Einfache Durchführung

Die Tetralinoxidation in flüssiger Phase erfüllt alle oben genannten Bedingungen. Es liegt eine Veröffentlichung von Llabrés i Xamena et al. [2] vor. Darüber hinaus ist die Präparation des dort verwendeten MOFs CuPymo nicht nur einfach, sondern es kann auf die Erfahrungen aus der eigenen Diplomarbeit [88] zurückgegriffen werden. Die Bedingungen unter denen die Tetralinoxidation ausgeführt wurde, sind direkt aus der Publikation von Llabrés i Xamena et al. [2] entnommen, aber mit der Anpassung, dass, statt wie angegeben 7 g Tetralin, 20 g Tetralin pro Versuch verwendet wurden. In Tabelle 5.8 sind alle angewendeten Parameter aufgeführt.

Tabelle 5.8: Tetralinoxidation – Versuchsbedingungen

Tetralin	20 g (0.151 mol)
Cu:Tetralin	1:2000
Temperatur	90 °C
$\dot{V}_{\text{Synth. Luft}}$	0,5 ml $\cdot s^{-1}$

Bei den ersten Versuchen mit den Verbindungen Ortho und CFA-2, siehe Kapitel 5.2, wurde ein Umsatzgrad in der Tetralinoxidation beobachtet. Der zur Kontrolle

durchgeführte Blindtest, d. h. ein normaler Versuchsablauf, nur ohne Katalysator, zeigte aber ebenfalls einen Umsatzgrad von bis zu 50 %. Dieser Blindumsatz war unabhängig davon, wie intensiv die Reinigung mit Aceton, Spülmittel und Scheuerpulver durchgeführt wurde.

Da die genannten Katalysatoren nach der Reaktion gelöst vorliegen bzw. sich teilweise aufgelöst haben, besteht die Vermutung, dass es deren Rückstände sind, speziell die Kupferionen, welche im Glaskolben und am Magnetrührstäbchen zurück bleiben. In der organischen Chemie ist es üblich für Reaktionen, welche sensitiv in Bezug auf Verunreinigungen sind, das verwendete Labormaterial in einem Lauge-Tauchbad zu reinigen bzw. zu passivieren. Die in Kapitel 4.3.1 aufgeführte Prozedur wurde empirisch entwickelt und anschließend konnte ein Blindumsatz unter 0,5 % beobachtet werden. Dazu wurden die Gaschromatogramme des reinen Tetralins und der Reaktionsmischung des Blindversuchs verglichen und es wurde im Rahmen der Messgenauigkeit des Gaschromatographen kein Unterschied festgestellt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Passivierungsprozedur die aus der Literaturstelle von Llabrés i Xamena et al. [2] bekannte Methode der Tetralinoxidation soweit verbessert wurde, dass reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden konnten.

5.6 Einfluss von Radikalstartern – Blindumsatz

Die richtige Auswahl der Passivierungsprozedur führte zur Frage, wie sensitiv die Tetralinoxidation in Bezug auf Verunreinigungen ist. Wenn Tetralin bei der Lagerung mit Luft bzw. Sauerstoff in Verbindung kommt, bilden sich Peroxide (Information aus dem Sicherheitsdatenblatt) und diese wiederum können zu einem Blindumsatz führen.Der Sachverhalt wurde in einer Versuchsreihe geprüft, in welcher ein Blindversuch mit einem Versuch verglichen wurde, in welchem DBPO (Dibenzoylperoxid) als Radikalstarter (385 ppm) zu Beginn der Reaktion zugesetzt wurde. Das Verhältnis

zwischen Tetralinmolekülen und Radikalen beträgt 2400:1 (bei 100 % Radikalausbeute). Weitere Details zur Durchführung des Versuchs sind dem Kapitel 4.4.2.3 zu entnehmen.

In Abb. 5.14 ist zu sehen, dass ohne den Radikalstarter nur ein vernachlässigbarer Umsatzgrad erreicht wird. Aber im Vergleich mit dem Versuch mit Radikalstarter zeigt sich, dass schon geringe Mengen (385 ppm) an Radikalstarter zu einem signifikanten Umsatzgrad führen.

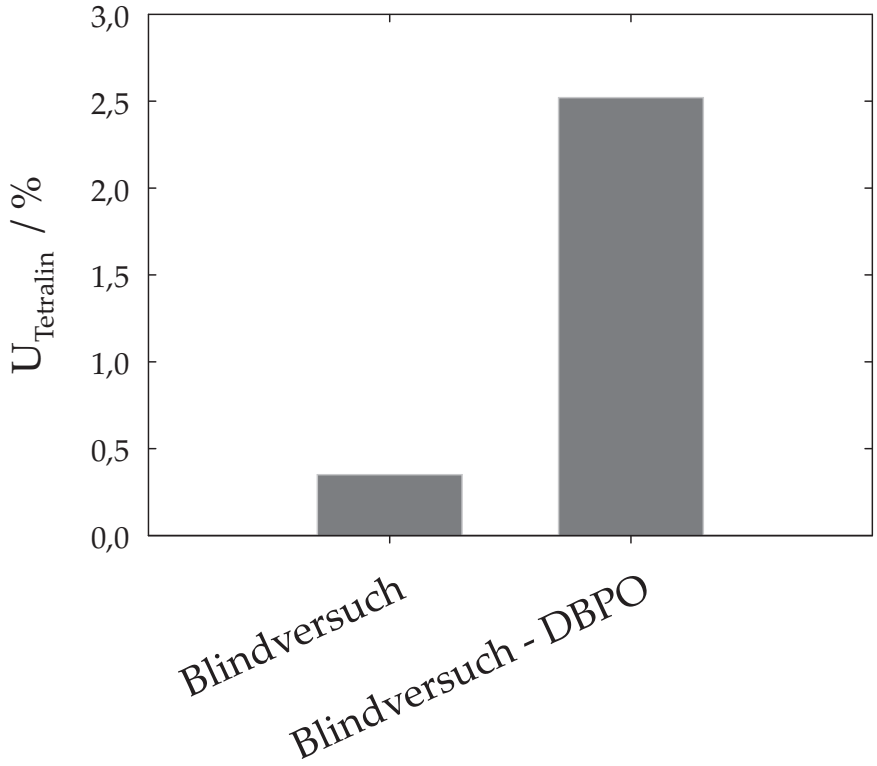


Abb. 5.14: Tetralinoxidation – Blindversuch – Umsatzgrad.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Radikal = 2400:1.

Bei der Betrachtung der verschiedenen Selektivitäten der Versuche zeigt sich, dass der Umsatzgrad sich hauptsächlich auf die Bildung des Peroxids zurückführen lässt (siehe Abb. 5.15). Das Verhältnis von Tetralol zu Tetralon liegt bei ca. 0,55 und dies gilt sowohl für den Versuch mit als auch für den ohne Radikalstarter.

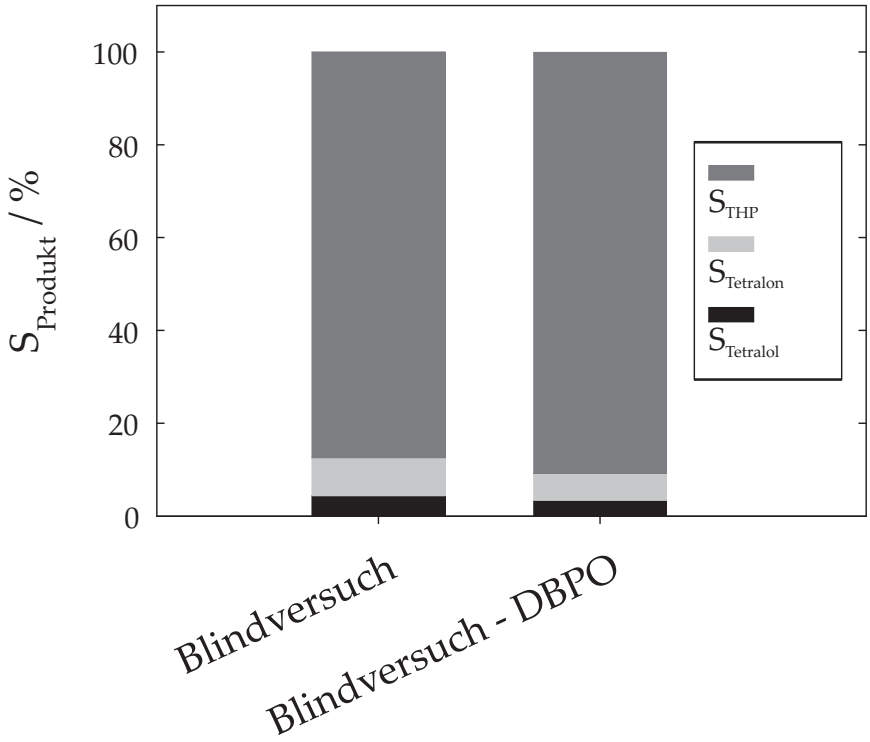


Abb. 5.15: Tetralinoxidation – Blindversuch – Selektivität.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$= 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Radikal = 2400:1.

Zusammenfassend kann für diese Versuchsreihe festgehalten werden, dass bei der Durchführung der Tetralinoxidation auf sehr reine Chemikalien geachtet werden muss, da schon geringe Mengen an Radikalstarter zu einem Beitrag zum Gesamtumsatz führen können. Die Vorversuche mit den nicht vollständig sauberen Glasgeräten (aus diesem Versuch ging die Passivierungsmethode hervor) legen außerdem nahe, dass nicht nur organische Radikalstarter (z.B. DBPO) den radikalischen Mechanismus starten können, sondern auch andere metallische Verunreinigungen, welche an der Glaswand des Kolbens anhaften. Darüber hinaus muss auch auf ein peroxidfreies Edukt (Tetralin) geachtet werden, da durch Licht oder Wärme die Peroxide zersetzt werden und sich somit Radikale bilden können.

5.7 Erhöhung der chemischen Stabilität

Mit den Verbindungen Ortho (Kapitel 5.2.1) und CFA-2 (Kapitel 5.2.2) wurden, wie in Kapitel 5.5 beschrieben, Versuche zur Tetralinoxidation durchgeführt, um deren katalytische Aktivität zu bestimmen. Es wurden nach 24 Stunden mit 12 % für CFA-2 und 23 % für Ortho im Vergleich zum Blindversuch signifikante Umsatzgrade erzielt, wie aus Abb. 5.16 hervorgeht. Es konnte aber nach 24 Stunden Reaktionszeit bei beiden Versuchen kein Feststoff mehr abgetrennt werden. Diese geringe chemische Stabilität unter Reaktionsbedingungen ist für Ortho einfach zu erklären, da es sich, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, um eine supramolekulare Verbindung handelt. Dagegen gehört CFA-2 zur Klasse der MOFs, besitzt aber dennoch nur eine geringe chemische Stabilität.

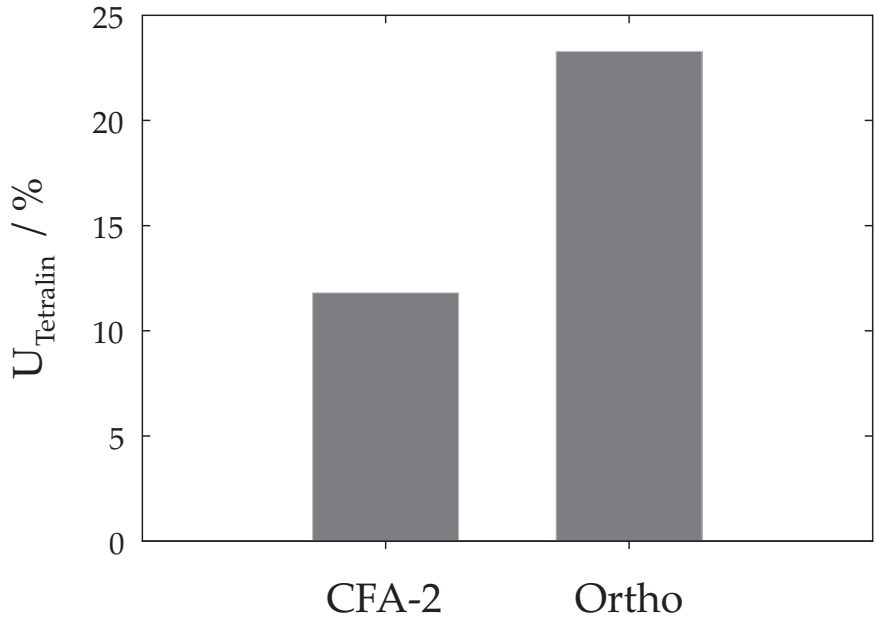


Abb. 5.16: Tetralinoxidation – Ortho und CFA-2 – Umsatzgrad.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

Wie aus den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 hervorgeht, liegt die Bioinspiration der beiden Verbindungen in der dreikernigen Kupfereinheit als Strukturmotiv. Darüber hinaus koordinieren beide Linker wie in der pMMO über Stickstoffatome zum Kupfer. In

Abb. 5.17 sind die Selektivitäten der beiden Katalysatoren aufgezeigt und es ist zu sehen, dass beide Katalysatoren mehr Tetralon als Tetralol bilden.

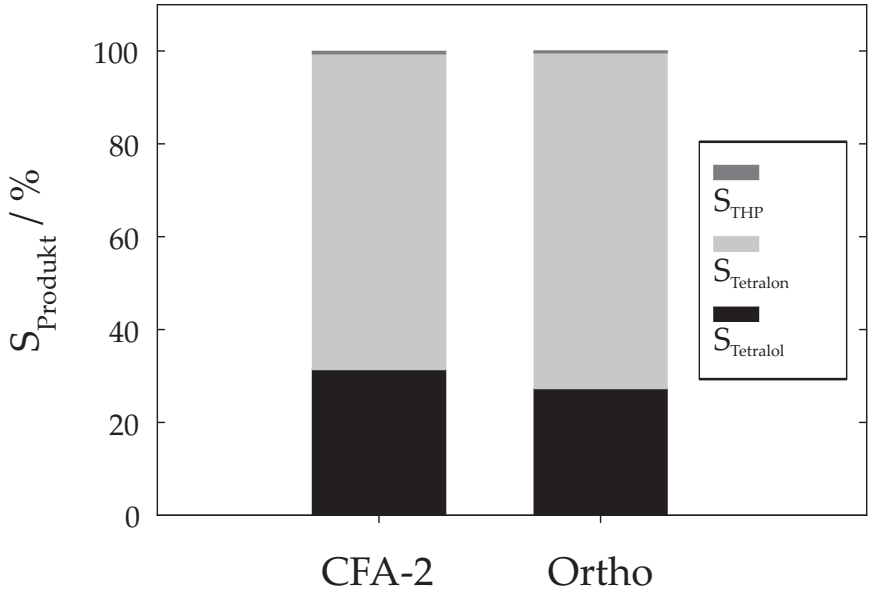


Abb. 5.17: Tetralinoxidation – Ortho und CFA-2 – Selektivität.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

Dieses Verhältnis ist aber für eine bioinspirierte Umsetzung nicht zu erwarten. Hierbei sollte ein Tetralol/Tetralon-Verhältnis von weit über eins erreicht werden. Der Wert sollte sogar gegen unendlich streben, wenn überhaupt kein Tetralon gebildet wird. Tatsächlich misst man jedoch Tetralol/Tetralon-Verhältnisse von 0,46 (CFA-2) beziehungsweise 0,38 (Ortho). Diese Werte lassen viel mehr auf einen radikalischen Mechanismus schließen. Darüber hinaus ist der Peroxidanteil mit ca. 0,5 % sehr gering im Vergleich zu den Blindversuchen (siehe Abb. 5.15). Bei den Blindversuchen ist kein Kupfer in Lösung, sodass daraus geschlossen werden kann, dass die Kupferionen den Peroxidabbau katalysieren und somit ein nur noch geringer Peroxidanteil ermittelt werden kann.

Die geringe chemische Stabilität der Verbindung Ortho ist, wie oben erwähnt, leicht zu erklären. Aber auch für den MOF CFA-2 lässt sich bei genauerer Betrachtung

der pMMO-Struktur (Kapitel 3.2) eine Erklärung finden. Die pMMO ist weniger mit MOFs (Koordinationspolymer) vergleichbar, sondern eher mit einem Komplexpolymer (siehe Abb. 3.24), da das Grundgerüst über kovalente Bindungen aufgebaut ist und die enthaltenen Kupferionen bzw. Metallionen koordinativ gebunden sind. Auch bei vollständiger Entfernung aller Kupferionen bleibt die Peptidstruktur erhalten. Bei MOFs sind die Metallionen die Bindeglieder zwischen den Linkern und somit zerfällt der MOF bei der Entfernung der Metallionen.

Dieser Lösungsansatz der kovalenten Bindungen kommt prinzipbedingt für die MOFs jedoch nicht in Frage. Zwar sind in der Literatur seit 2005 auch COFs [89] bekannt (engl. Covalent Organic Frameworks), aber die Umsetzung einer Bioinspiration ist schwieriger als bei MOFs. Aber eine Kombination von verschieden starken Wechselwirkungen könnte zu einer erhöhten chemischen Stabilität unter Reaktionsbedingungen führen. Kernproblem des **MOF-Konzepts 2** (Kapitel 3.7.1) ist, dass für zwei unterschiedliche Anforderungen dieselbe Lösungsstrategie geeignet sein muss. Zum einen sollte die Bindung des Linkers zum Kupfer nicht zu stark sein, um die nötige katalytische Aktivität zu erreichen, und zum anderen aber stark genug, dass der Katalysator eine ausreichend hohe Stabilität unter Reaktionsbedingungen aufweist.

Zur Lösung dieses Optimierungsproblems stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann der MOF aus zwei verschiedenen Linkern aufgebaut werden („mixed linker“ Systeme), welche jeweils verschiedene funktionelle Gruppen beinhalten, und zum anderen können zwei funktionelle Gruppen in einem Linker kombiniert werden. Ein Beispiel für das „mixed linker“ System ist die Verbindung CFA-5 und exemplarisch für die zweite Option stehen die Verbindungen Cu–IH–SO_4^{2-} und Cu–IPhH–SO_4^{2-}. Neben diesen beiden Möglichkeiten besteht noch eine dritte Möglichkeit, wobei dies nicht bei jedem MOF möglich ist. In der Verbindung Cu-MFU-4*l*(arge) sind nach der Synthese alle Knotenpunkte mit Zinkionen (Abb. 5.6: violette und türkisene Atome) besetzt, aber vier (türkis) der fünf Positionen können durch Kupfer in einer postsynthetischen Modifizierung ausgetauscht werden.

Nur das violette dargestellte Zentralatom kann nicht durch Kupfer ausgetauscht werden. Dies hat den Vorteil, dass hierdurch das zentrale Zinkatom für die nötige chemische Stabilität sorgt und dann über die anderen Kupferatome die katalytische Aktivität in den MOF eingebracht wird.

Die Verbindungen Ortho, CFA-2 und CuBTC enthalten nur einen Linker und dieser trägt wiederum nur eine Art von funktioneller Gruppe, sodass diese Verbindungen auch keiner der oben genannten Lösungsansätze zugeordnet werden können.

5.8 Batch-Tetralinoxidation: Katalytische Resultate an MOFs

Aus den Arbeiten zur Erhöhung der chemischen Stabilität sind die Verbindungen CFA-5, Cu-MFU-4*l*(arge), Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} sowie CuPymo (Referenz) und CuBTC (Referenz) als in soweit stabil hervorgegangen, dass über die 24 Stunden Reaktionszeit des Standardversuches (Kapitel 4.4.2.1) zumindest kein vollständiges Auflösen der Katalysatorproben beobachtet wurde. In Abb. 5.18 sind die katalytischen Resultate dieser MOFs abgebildet.

Auffallend ist, dass der Umsatzgrad des MOFs CFA-5 auf ähnlichem Niveau wie der Umsatzgrad des Referenzmaterials CuPymo liegt. Bei den restlichen Materialien zeigt nur Cu-MFU-4l in der Chlorid-Form keinen signifikanten Umsatzgrad. In folgender Abbildung 5.19 sind die Selektivitäten der MOFs nach 24 Stunden Reaktionszeit zu den Produkten Tetralol, Tetralon und Tetralinhydroperoxid gezeigt. Die Peroxid-Konzentration wurde mit Hilfe der TPP-Methode ermittelt, welche in Kapitel 4.2.2.3 beschrieben ist.

Insbesondere ist das Tetralol-zu-Tetralon-Verhältnis aufschlussreich (siehe Abb. 5.20), da die meisten Katalysatoren ein 1:2-Verhältnis (Tetralol:Tetralon) zeigen. Bei einem rein biomimetischen Reaktionsablauf sollte nur der Alkohol gebildet werden. Dieser

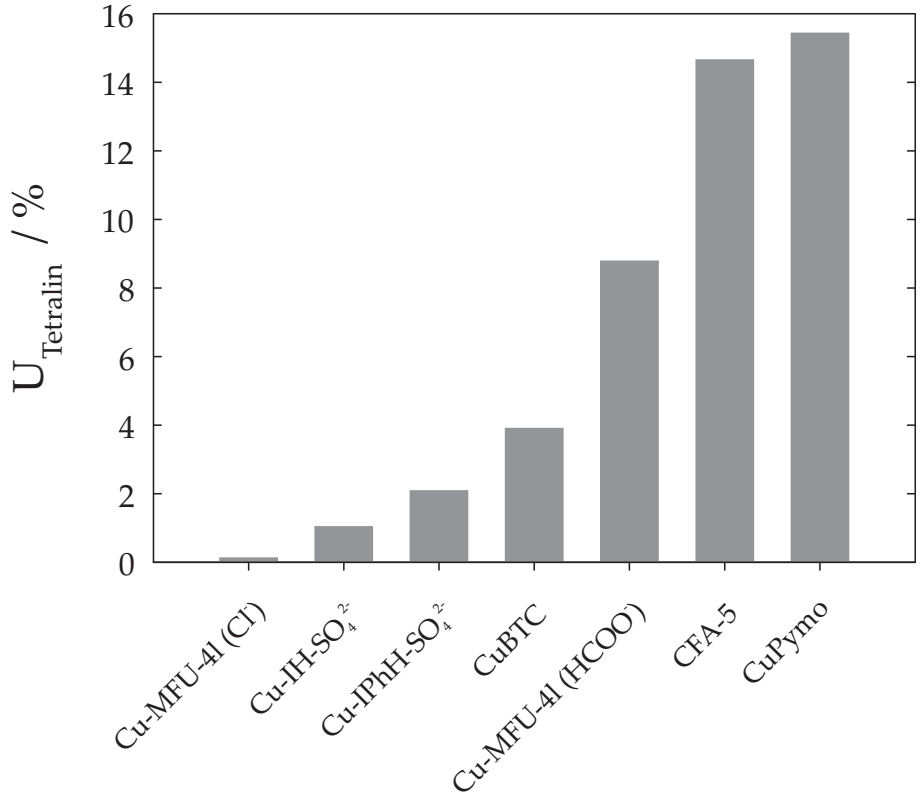


Abb. 5.18: Tetralinoxidation – MOFs – Umsatzgrad.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

Fall tritt bei keinem der untersuchten Katalysatoren auf und daher muss davon ausgegangen werden, dass die oxidative Sauerstoff-Insertion in die C-H-Bindung keine mechanistische Relevanz bei der Tetralinoxidation hat. Insbesondere wäre die oxidative Sauerstoff-Insertion, wenn sie stöchiometrisch abläuft, nicht zu detektieren (unter den gegebenen Bedingungen). Unter der Annahme, dass alle im MOF enthaltenen Kupferzentren aktiv sind, d. h. zugänglich und mit Sauerstoff zur aktiven Sauerstoffspezies reagiert haben, würde der gebildete Alkohol einem Umsatzgrad von 0,05 % entsprechen. Dieser Umsatzgrad ist aber im Rahmen der Messgenauigkeit des GC sowie dem in Kapitel 5.6 ermittelten Blindumsatz nicht zu bestimmen.

In Abb. 5.21 ist die Selektivität zu Tetralinhydroperoxid der MOFs noch einmal separat dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die MOFs CuPymo (Referenzmaterial) und CFA-5, im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren, nur eine sehr geringe Peroxidkonzentration am Ende des Versuchs aufweisen. Deshalb scheint sich diese

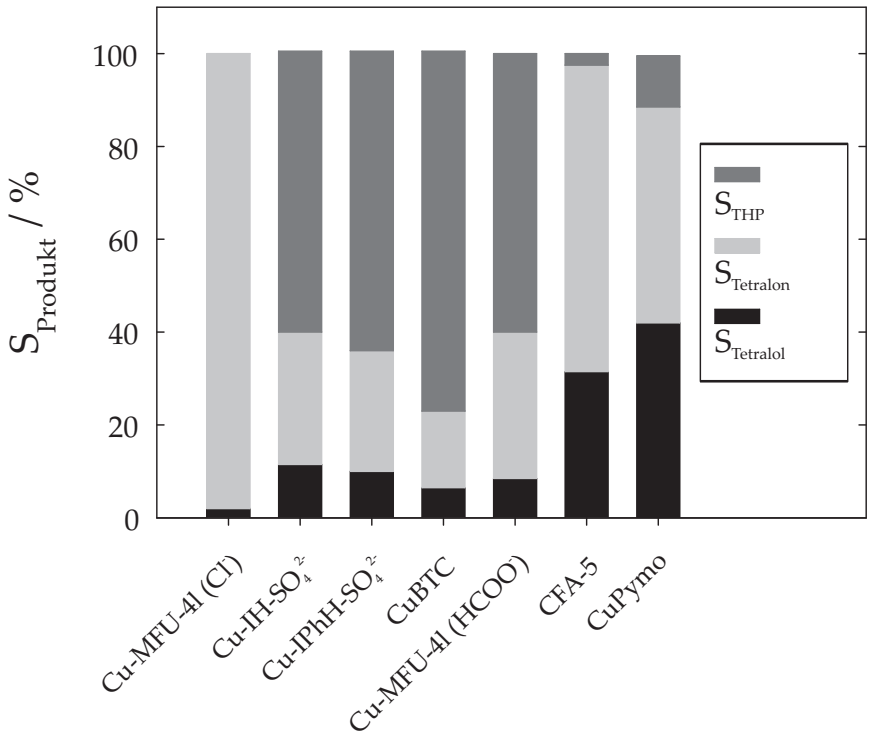


Abb. 5.19: Tetralinoxidation – MOFs – Selektivitäten.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

experimentelle Beobachtung mit der Theorie von Ryan et al. [3] zu decken, welche besagt, dass das Peroxid an oberflächennahen Kupferatomen von CuPymo katalytisch abgebaut werden kann (Kapitel 3.6.1). In ihrer Publikation stellen sie diese These mittels quantenchemischer Berechnungen auf, wobei keine flankierenden Experimente durchgeführt wurden. Darüber hinaus mussten der MOF sowie das Substrat (Peroxid) aufgrund des sonst zu hohen Rechenaufwandes vereinfacht werden, um die Gesamtzahl der Atome zu verringern. Insoweit wäre eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Ergebnisse wünschenswert. Die bisher im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind mit der Theorie von Ryan et al. [3] konsistent.

Der entscheidende Ansatz der theoretischen Untersuchungen von Ryan et al. [3] ist die Anpassung des bekannten Haber-Weiss-Zyklus auf Kupfer. Mit computerge-

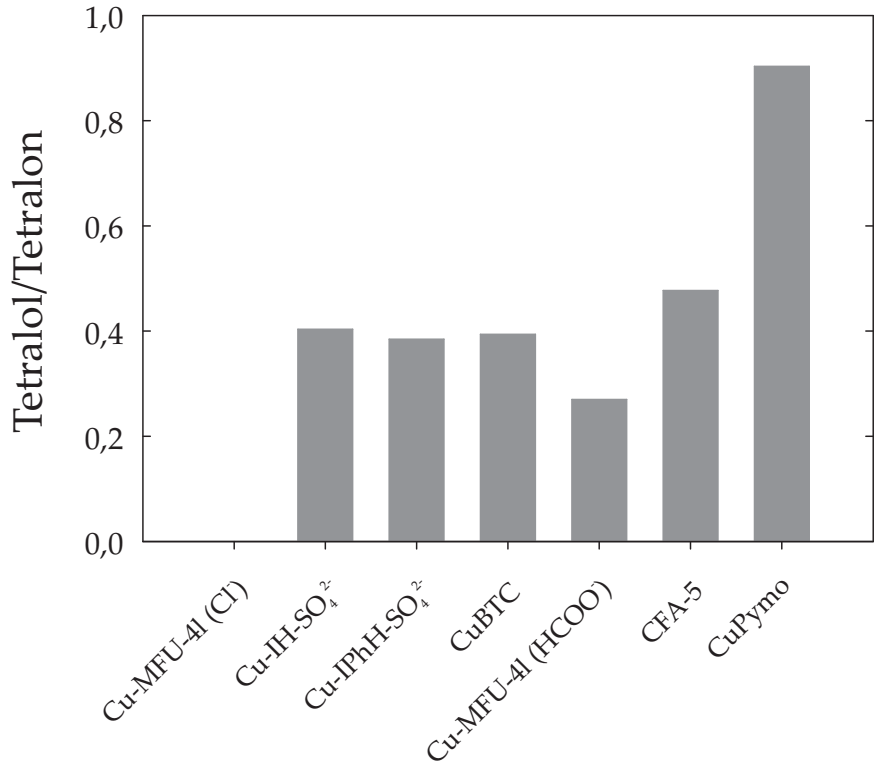


Abb. 5.20: Tetralinoxidation – MOFs – Tetralol/Tetralon-Verhältnis.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

stützten Berechnungen wurde anhand der beiden Materialien CuBTC und CuPymo untersucht, wie dieser alternative Haber-Weiss-Zyklus an einem Kupfer-Zentrum genau ablaufen könnte, da die Reaktion im klassischen Haber-Weiss-Zyklus über die Oxidationsstufe +III des Metalls verläuft, welche aber für Kupfer äußerst instabil und somit unwahrscheinlich ist. Insofern scheint es plausibel, dass Kupfer hier einem alternativen Reaktionsmechanismus unterliegt. Wie in Kapitel 3.6.1.2 genauer beschrieben, ist der entscheidende Unterschied nach Ryan et al. [3] die Spezies $[M(OH)]^{2+}$, in welcher kein Elektronenübertrag vom Kupfer auf den Sauerstoff des OH-Radikals erfolgt und somit die Spezies $[M^{3+}(OH^-)]^{2+}$ nicht auftritt. Ein Peroxid-Abbau analog zum Haber-Weiss-Zyklus ist somit nach den Berechnungen unter der Beibehaltung der für Kupfer günstigeren Oxidationsstufe +II möglich.

Auch CuBTC war Gegenstand der Untersuchungen von Ryan et al. [3] und es

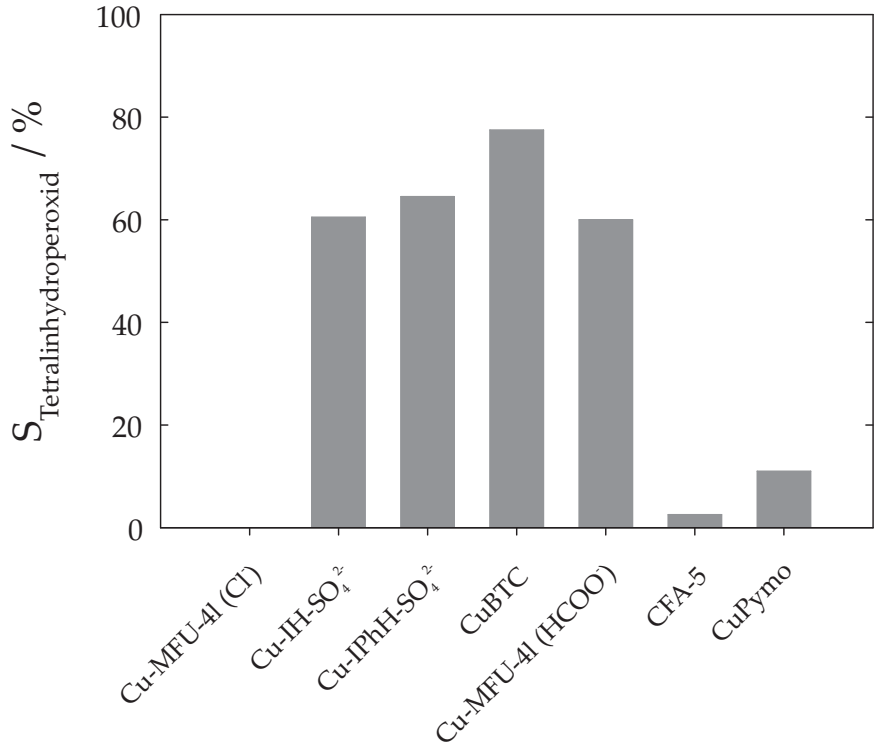


Abb. 5.21: Tetralinoxidation – MOFs – Tetralinhydroperoxid-Selektivität.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1

wurde ermittelt, dass auch an den Kupferatomen an der äußeren Oberfläche der Peroxid-Abbau energetisch ungünstig ist. Wie in Abb. 5.21 zu erkennen ist, trifft diese Aussage zu. CuBTC hat am Ende des Versuchs die höchste Selektivität zum Tetralinhydroperoxid im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Da auch die Katalysatoren Cu-MFU-4*l(*arge*)* (Formiat-Form), Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} hohe Peroxid-Konzentrationen aufweisen, scheint hier die analoge Erklärung wie für CuBTC zu gelten, dass an der Oberfläche der Peroxid-Abbau energetisch ungünstig ist.

Auch CuBTC war Gegenstand der Untersuchungen von Ryan et al. [3] und es wurde ermittelt, dass auch an den Kupferatomen an der äußeren Oberfläche der Peroxid-Abbau energetisch ungünstig ist. Wie in Abb. 5.21 zu erkennen ist, trifft diese Aussage zu. CuBTC hat am Ende des Versuchs die höchste Selektivität zum Tetralinhydroperoxid im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Da auch die

Katalysatoren Cu-MFU-4*l(*arge*)* (Formiat-Form), Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} hohe Peroxid-Konzentrationen aufweisen, scheint hier die analoge Erklärung wie für CuBTC zu gelten, dass an der Oberfläche der Peroxid-Abbau energetisch ungünstig ist.

Die Katalysatoren mit hohen Peroxidkonzentrationen unterscheiden sich untereinander deutlich im Umsatzgrad, wobei die Spanne von ca. 1 % bis über 9 % reicht. Eine plausible Erklärung für diese Beobachtung ist, dass sich die Katalysatoren in Bezug auf die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxids unterscheiden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass geleachte Kupferionen eine Rolle spielen, wie in Kapitel 5.10.2 aufgezeigt wird. Die Ergebnisse des Stabilitätstests werden jedoch zeigen (Kapitel 5.10.1), dass keine Korrelation zwischen deren Kupfer-Leaching und der Peroxidkonzentration besteht, da Cu-MFU-4l (Formiat) trotz hoher chemischer Stabilität (kaum Cu-Leaching) hohe Peroxidkonzentrationen und hohe Umsatzgrade aufweist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die experimentellen Ergebnisse konform mit den theoretisch-chemischen Berechnungen von Ryan et al. [3] sind. Es konnte ferner gefunden werden, dass CFA-5 und CuPymo ein fast identisches katalytisches Ergebnis liefern, weshalb geschlossen werden kann, dass hier ein ähnlicher Mechanismus vorliegt. Insbesondere müssen beide Katalysatoren über die Fähigkeit verfügen, den Abbau von Peroxiden zu katalysieren. Bei den übrigen Katalysatoren muss der Peroxidabbau unkatalysiert ablaufen. Nach Denisov und Afanas'ev [90, Seiten 149ff] stehen hierfür zwei verschiedene Mechanismen zur Verfügung, zum einen der monomolekulare und zum anderen der bimolekulare, wobei der bimolekulare Abbau von 1,1-Dimethylethylhydroperoxid um vier Größenordnungen schneller abläuft als der monomolekulare. Die kritische Phase beim unkatalysierten Oxidationsmechanismus ist somit, neben der Bildung des Peroxids, der Übergang vom monomolekularen zum bimolekularen Abbaumechanismus. Der Zeitraum, in welchem der monomolekulare Mechanismus vorherrscht, könnte in einem U-t-Diagramm (Umsatz vs. Zeit) als eine Art Induktionsperiode interpretiert werden. Eine Möglichkeit dies näher zu untersuchen wären in diesem Fall zeitaufgelöste Versuche.

5.9 Zeitaufgelöste Tetralinoxidation

Um einen detaillierteren Einblick in die Tetralinoxidation zu gewinnen, wurden die katalytische Reaktion zeitaufgelöst untersucht. Darüber hinaus wurden auch Versuche durchgeführt, bei welchen der Katalysator nach 6 Stunden vollständig abfiltriert wurde. Diese Vorgehensweise ist in der Literatur unter dem Begriff der Heißfiltration (Hot-Filtration-Tests) bekannt. Die genaue Durchführung für die verschiedenen Arbeitsabläufe ist in Kapitel 4.4.2.5 aufgeführt.

Um die Theorie von Ryan et al. [3] zu überprüfen, eignen sich die Hot-Filtration-Tests in besonderem Maße. Unter der Annahme, dass die Theorie von Ryan et al. [3] stimmt, müssten die Katalysatoren CuPymo und CFA-5 in der zeitaufgelösten Tetralinoxidation mit und ohne Hot-Filtration-Test unterschiedliche Konzentrationsverläufe zeigen. Bei der zeitaufgelösten Tetralinoxidation, in der der Katalysator die gesamte Versuchsdauer zugegen ist, sollte die Peroxidkonzentration über die gesamte Versuchsdauer niedriger sein als bei der Tetralinoxidation mit Hot-Filtration-Test, da bei diesem Test der feste Katalysator nach 6 Stunden nicht mehr zur Verfügung steht, um die Peroxide abzubauen. Nach der Theorie von Ryan et al. [3] sollten die Katalysatoren CFA-5 und CuPymo zudem einen anderen zeitlichen Tetralinhydroperoxid-Konzentrationsverlauf (THP-Konzentrationsverlauf) zeigen wie die Katalysatoren CuBTC, Cu-MFU-4*l*(arge), Cu–IH–SO_4^{2-} sowie Cu–IPhH–SO_4^{2-}, da bei CFA-5 und CuPymo die gebildeten Peroxide an den Cu-Zentren des MOFs abgebaut werden können. Die anderen untersuchten MOF-Katalysatoren können den Abbau der Peroxide nicht katalysieren und der Peroxidabbau erfolgt monomolekular durch Stöße zwischen Peroxid- und Lösemittelmolekülen oder bimolekular mit einem weiteren Peroxid.

In Abb. 5.22 ist der Umsatzgradverlauf für alle getesteten Katalysatoren gezeigt.

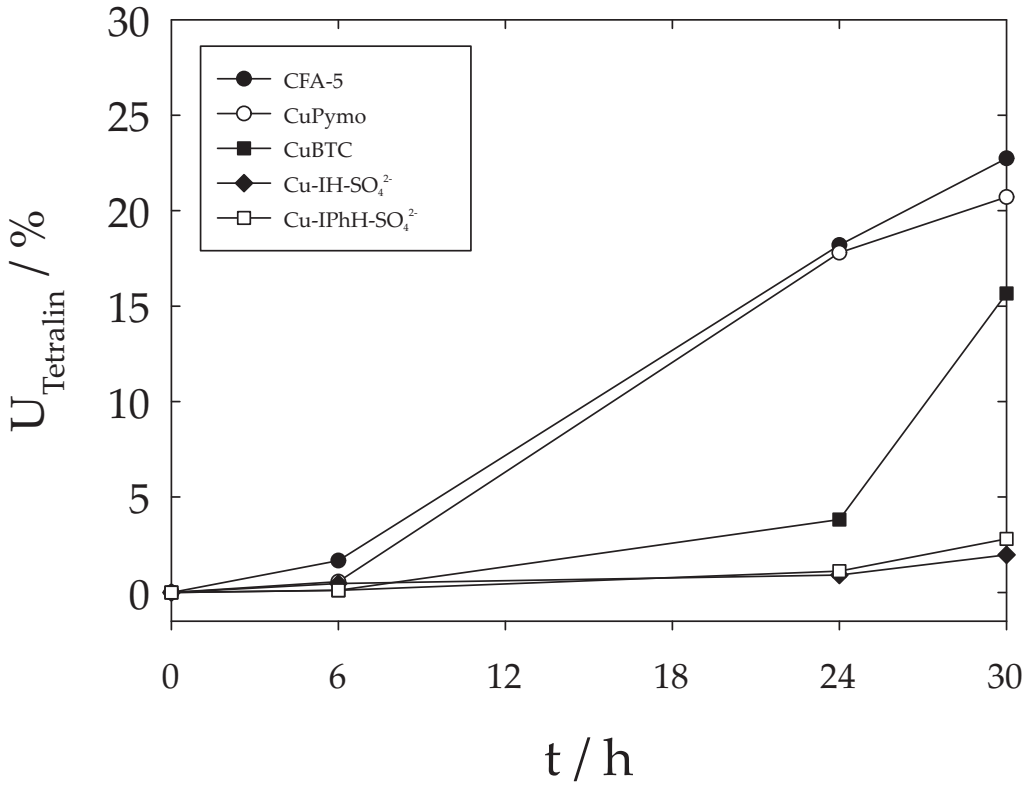


Abb. 5.22: Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf: Umsatzgrad (Standard-Versuch)[1] .
T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$= 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

Zu erkennen ist, dass es drei unterschiedliche Verläufe gibt. Die Katalysatoren Cu-Pymo und CFA-5 zeigen den frühesten Anstieg des Umsatzgrades, d. h. diese haben die kürzeste Induktionsperiode, dann folgt der CuBTC und erst nach 30 Stunden Reaktionszeit steigen die Umsatzgrade bei Cu–IH–SO_4^{2-} sowie Cu–IPhH–SO_4^{2-} leicht an.

Der zeitliche Verlauf der Tetralinhydroperoxidkonzentration (THP) wird in Abb. 5.23 gezeigt.

Die drei Katalysatoren CuBTC, Cu–IH–SO_4^{2-} und Cu–IPhH–SO_4^{2-} zeigen einen stetigen Anstieg der Peroxidkonzentration über den gesamten Zeitbereich. Dies ist

[1]Für eine Versuchsdurchführung mit Cu-MFU-4*l*(arge) war die erhaltene Katalysatormenge zu gering.

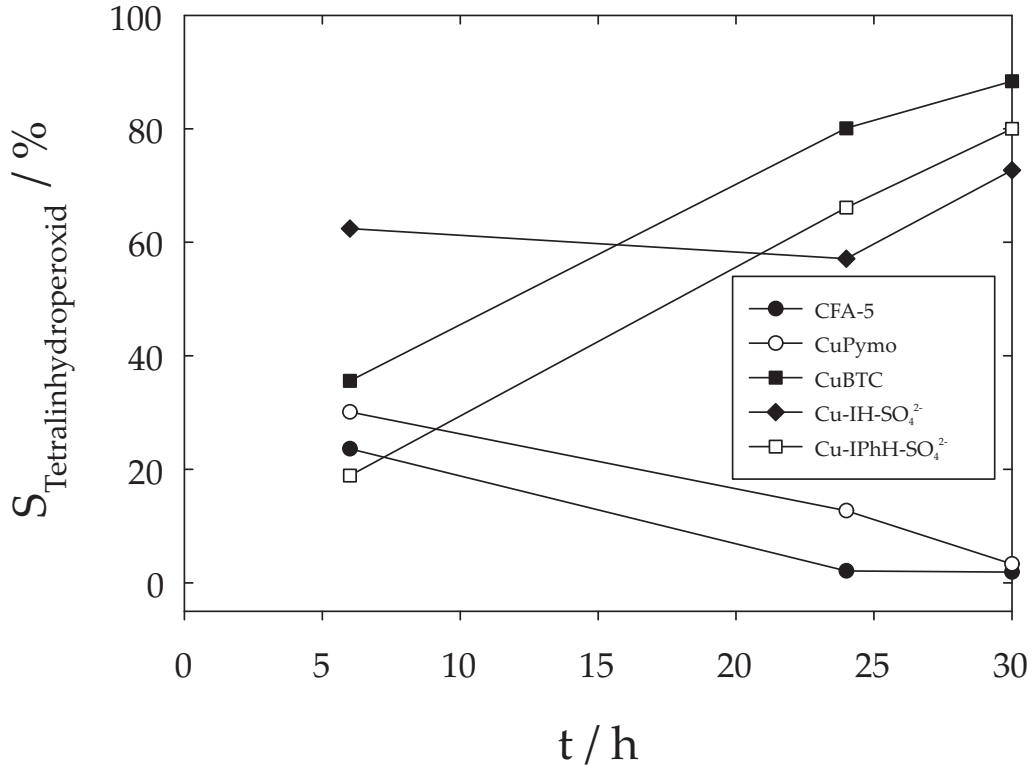


Abb. 5.23: Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – THP-Selektivität (Standard-Versuch).
T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

nach der Theorie von Ryan et al. [3] auch so zu erwarten, ebenso wie das Absinken der Peroxidkonzentration bei den Katalysatoren CFA-5 und CuPymo. Bei diesen beiden Katalysatoren kann der Katalysator den Abbau des Peroxids, wie die quantenmechanischen Berechnungen vorhersagen, katalysieren.

Zur weiteren Untersuchung dieses Sachverhalts wurde die oben angesprochene Heißfiltration durchgeführt, bei welchen nach 6 Stunden Reaktionszeit der feste Katalysator abfiltriert wurde. Somit kann der feste Katalysator nicht mehr in den Bildungsprozess des Peroxids sowie in dessen Abbauprozess eingreifen. Beim direkten Vergleich der Umsatzgradverläufe ist nur ein geringer Unterschied zu erkennen, denn beim Hot-Filtration-Versuch ist lediglich das Umsatzgrad-Niveau niedriger im Vergleich zum Versuch ohne Abfiltrieren (Abb. 5.24).
Der entscheidende Unterschied im Versuchsverlauf wird nur bei der Betrachtung

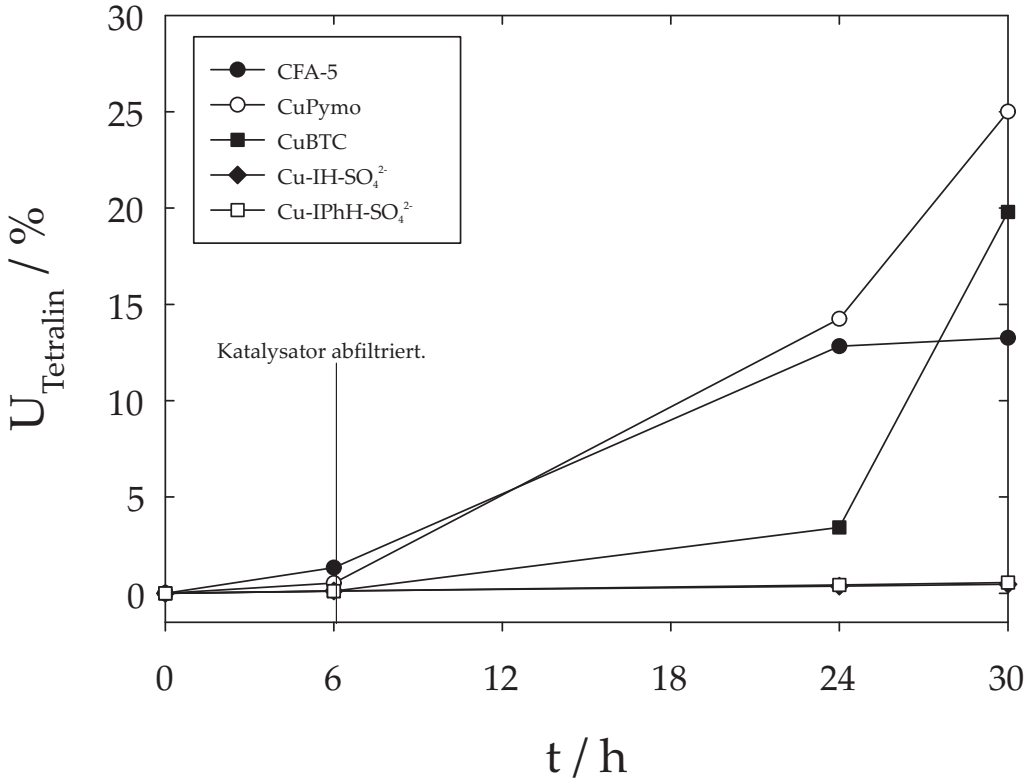


Abb. 5.24: Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – Umsatzgrad (Hot-Filtration).
T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$= 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

der THP-Konzentration ersichtlich (Abb. 5.25). Die THP-Konzentrationen steigen bei allen MOFs nach dem Abfiltrieren des Katalysators an. Nur beim MOF CFA-5 steigt zuerst die THP-Konzentration leicht an und sinkt dann zum Ende des betrachteten Versuchszeitraums wieder.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass auch die Ergebnisse der zeitaufgelösten Tetralinoxidation mit der Theorie von Ryan et al. [3] konform sind. Darüber hinaus erwies sich die Methodik des Hot-Filtration-Versuchs als geeignet, um zu bestimmen, ob die Katalysatoren Peroxide abbauen können. Jedoch ist hiermit nicht zu klären, ob die Katalyse an der innerern oder äußerern Oberfläche stattfindet.

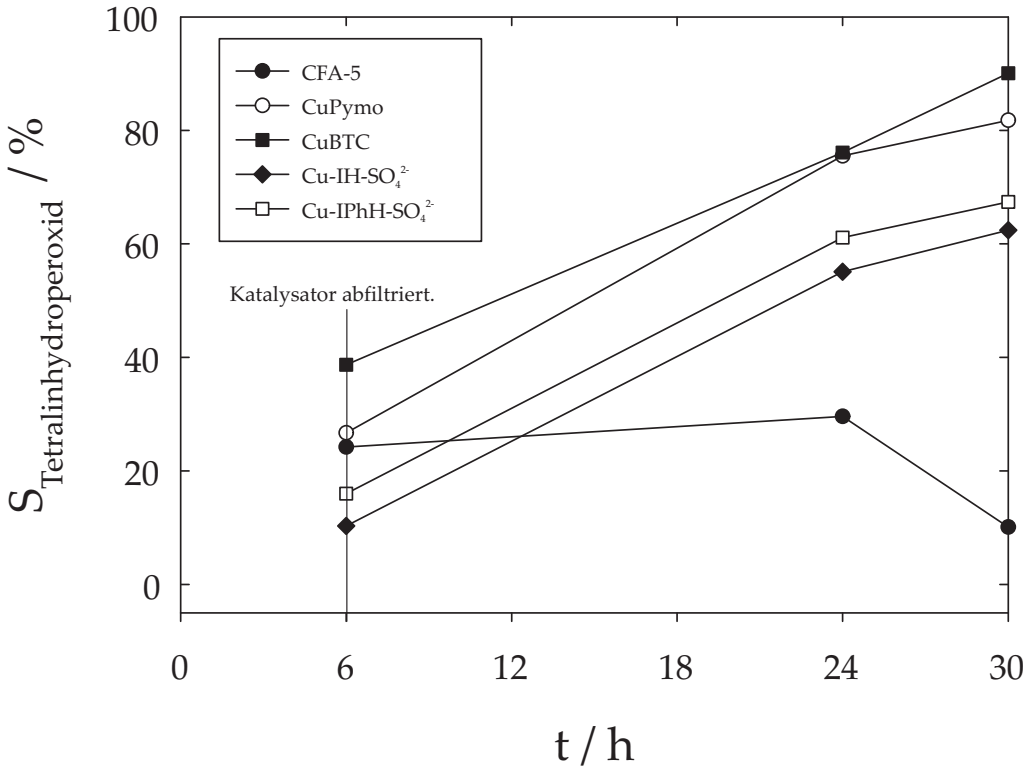


Abb. 5.25: Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – THP-Selektivität (Hot-Filtration).
T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$= 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

5.10 Leaching

Ein Leaching der aktiven Spezies ist bei heterogen katalysierten Reaktionen in flüssiger Phase ein immer zu beachtendes Problem, insbesondere bei Katalysatoren, bei denen über die chemische Stabilität unter Reaktionsbedingungen wenig bekannt ist.

Im Fall der Tetralinoxidation besteht die Möglichkeit, dass die Produkte Tetralol und Tetralon zu einem Leaching der aktiven Spezies, d. h. des Kupfers, führen können. Insbesondere zu beachten gilt, dass es sich bei Tetralin um ein unpolares Lösungsmittel handelt und die Produkte Tetralol und Tetralon durch die enthaltenen Sauerstoffatome deutlich polarer sind[1]. Ein Leaching der aktiven Spezies durch Koor-

[1]Von einem Leaching der Kupferionen in ein unpolares Lösungsmittel (Tetralin) ist nicht auszugehen, da selbst die chemisch instabile Verbindung Ortho über 24 Stunden bei 90 °C in Tetralin stabil war

dination des Sauerstoffatoms der Produktmoleküle an das Kupferzentrum könnte zu einem Auswaschen des Kupfers in die Flüssigphase führen.

In einem ersten Schritt soll daher die Stabilität in einer für alle Katalysatoren gleichen Produktmischung untersucht werden. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.10.1 beschrieben. Darüber hinaus wird im darauffolgenden Kapitel 5.10.2 die Relevanz des Leachings auf die katalytischen Ergebnisse diskutiert.

5.10.1 Chemische Stabilität

Die Stabilität der Katalysatoren wurde in einer für alle Katalysatoren (CuPymo, CuBTC, Cu-MFU-4l-($HCOO^-$), Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} und CFA-5) gleichen Mischung der beiden Produkte Tetralol und Tetralon untersucht, da das Leachingverhalten der Katalysatoren nur unter gleichen Bedingungen, d. h. bei identischem Lösungsmittelgemisch, vergleichbar ist.

Das Ergebnis des chemischen Stabilitätstests im Produktgemisch zeigt, dass die Verbindung CuBTC hier das im Vergleich größte Leaching, d. h. die geringste chemische Stabilität, aufweist. Darüber hinaus nimmt das Leaching in der Reihenfolge CuBTC, CuPymo, CFA-5, Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} ab. Die Verbindung Cu-MFU-4l-($HCOO^-$) besitzt die höchste Stabilität, da im Rahmen der Messgenauigkeit (0,1-1 ppb in wässriger Lösung[2]) kein Leaching messbar war. Daraus kann aber auch abgeleitet werden, dass für die chemische Stabilität mehrere Faktoren von Bedeutung sein müssen. Aus dem tendenziell hohen Leaching der Verbindung CuBTC kann geschlossen werden, dass trotz der im Vergleich zur Cu-N-Koordination stabileren Cu-O-Koordination sowie eines zweizähnigen und tritopischen Liganden (Benzol-1,3,5-Tricarbonsäure) ein messbares Leaching auftreten kann. Ein möglicher Grund, welcher das Leaching bei CuBTC erklären könnte, liegt in den zwei freien Koordi-

(Der Katalysator war abfiltrierbar.). Die ICP-MS-Analytik war zu diesem Zeitpunkt der Arbeit noch nicht verfügbar.

[2]Der Bezugswert für die organische Lösung liegt durch die Verdünnung durch die Aufschlussmethode in etwa bei 1 ppm.

nationsstellen des Kupfer-„paddle wheel"-Motivs. In Abb. 5.13 (Seite 98) sind die freien Koordinationsstellen durch die zwei Sauerstoffatome gekennzeichnet, welche von zwei Wassermolekülen stammen. Bei der verwendeten Katalysatorprobe sind die Koordinationsstellen nicht von Wassermolekülen belegt, da mit der aktivierten, d. h. wasserfreien Probe, gearbeitet wurde.

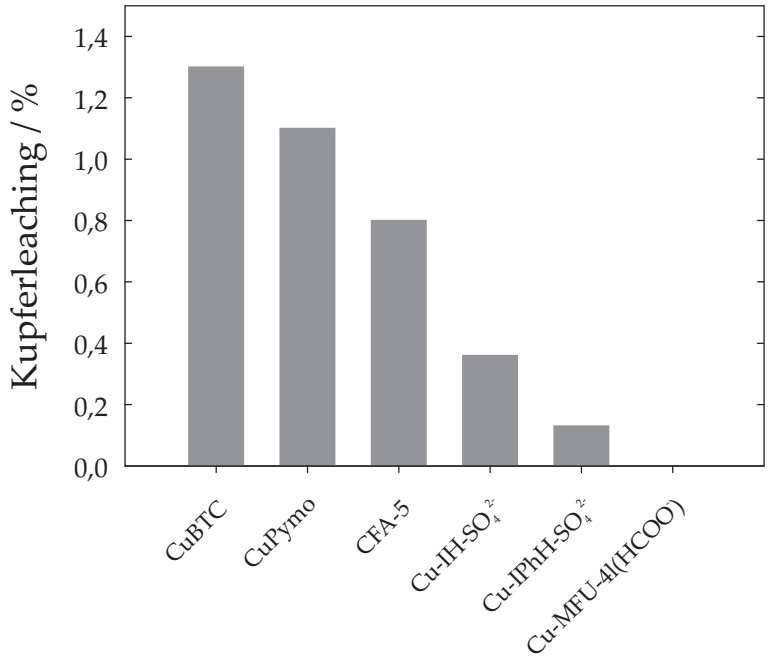


Abb. 5.26: Tetralinoxidation – Stabilitätstest.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Stickstoff}$= 0,5 ml ·s^{-1}; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

Das beobachtete Leaching von CuPymo ist dagegen auf die schwächere Cu-N-Koordination zurückzuführen. Prinzipiell verfügt zwar der Ligand 2-Hydroxypyridin über ein Sauerstoffatom, welches aber nicht an der Koordination beteiligt ist. Die erhöhte Stabilität von CFA-5 liegt höchst wahrscheinlich an der Kombination der beiden Bindungsarten Kupfer-Stickstoff sowie Kupfer-Sauerstoff (siehe Abb. 5.4, Seite 87). Bei den Verbindungen Cu–IH–SO_4^{2-} und Cu–IPhH–SO_4^{2-} liegt die hohe Stabilität, wie bei CFA-5, an der Kombination der beiden Bindungsarten Kupfer-Stickstoff und Kupfer-Sauerstoff, allerdings mit dem Unterschied, dass bei Cu–IH–SO_4^{2-} und

Cu–IPhH–SO_4^{2-} die Kupfer-Sauerstoff-Koordination hier von einer Carboxygruppe ausgeht und nicht wie bei CFA-5 von einer Alkoholatgruppe. Die hohe Stabilität der Verbindung Cu-MFU-4*l*-($HCOO^-$) liegt wohl hauptsächlich an der Struktur des sekundären Bauelements (SBU) sowie dem sterisch stark abgeschirmten zentralen Zinkatom (weitere Details siehe Kapitel 5.2.4), denn die Verbindung Cu-MFU-4*l* verfügt nur über die schwächere Cu-N-Koordination.

Die relevanten Faktoren für eine hohe chemische Stabilität und damit einhergehend eine geringe Tendenz zum Leaching sind, wie die Ergebnisse der Stabilitätstests zeigen, theoretisch nicht einfach abzuleiten. Es scheint hier ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Faktoren, wie Stärke der Ligand-Kupfer-Koordination, sterischer Abschirmung und Porengröße vorzuliegen. Insbesondere die Kombination von unterschiedlichen Kupferkoordinationen (Sauerstoff/Stickstoff) zu einem Strukturmotiv scheint aber zu tendenziell sehr stabilen Verbindungen zu führen (siehe Cu–IH–SO_4^{2-} und Cu–IPhH–SO_4^{2-}).

Eine geringe chemische Stabilität geht mit einer möglichen Überlagerung von homogen katalysierten Beiträgen einher (siehe Kapitel 5.10.2). Diese geringe chemische Stabilität hat aber andererseits, wegen den schwachen Bindungen vom Linker zum aktiven Zentrum, den Vorteil, dass das aktive Zentrum freie Koordinationsstellen aufweist. Bei zu starken Bindungen der Linker zum aktiven Zentrum kann trotz prinzipieller Aktivität in der betrachteten Reaktion kein Umsatzgrad erhalten werden, da das Edukt-Molekül nicht an das aktive Zentrum binden kann.

Die chemische Stabilität von Katalysatoren hat in der Katalyse ambivalenten Charakter, da sowohl eine zu hohe als auch eine zu geringe Stabilität sich ungünstig auf das Verhalten der Katalysatoren auswirken können. Als Orientierung für die zukünftige Katalysatorenentwicklung lässt sich aus den bisher gewonnen Ergebnissen ableiten, dass vor allem bei Katalysatoren mit geringer chemischer Stabilität die ermittelte katalytische Aktivität kritischer beurteilt werden muss. Insbesondere bei Oxidationsreaktionen von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff

besteht immer die Möglichkeit für eine radikalische peroxidbasierende Reaktion, welche durch ein Leaching des Metallions aus dem aktiven Metall-Zentrum verursacht wird. Insbesondere birgt dies den Nachteil, dass eine eventuell vorhandene katalytische Aktivität des aktiven Zentrums des festen Katalysators auf diese Weise nur schwer zu ermitteln ist, da sie von der Homogenreaktion überlagert wird. Um dies zu verhindern, besteht zum einen die Möglichkeit, die Reaktion in einer anderen Phase durchzuführen, beispielsweise der Gasphase, in der kein Leaching auftritt oder zum anderen die Möglichkeit, die Katalysatoren in ihrer chemische Stabilität zu verbessern. Wie das Kapitel 5.10.2 zeigen wird, darf der Einfluss des homogen katalysierten Beitrags nicht unterschätzt werden.

5.10.2 Leachingrelevanz

Für ein während der heterogenen Katalyse auftretendes Leaching muss dessen katalytische Relevanz, insbesondere wenn es sich um ein geringes Leaching von wenigen Prozent der aktiven Zentren des festen Katalysators handelt, erst nachgewiesen werden. Zur Klärung dieser Frage waren mehrere Probleme zu lösen. Zuerst musste eine Cu-Verbindung identifiziert werden, welche sich quantitativ in unpolaren Lösungsmittel wie Tetralin auflösen lässt und darüber hinaus dann noch mit ausreichend geringem Fehler eingewogen werden kann. Diverse Recherchen bei den verschiedenen Chemikalienherstellern ergaben, dass es in Tetralin lösliche Kupferverbindungen gibt, diese aber in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise „White Spirit“, verkauft werden. Als „White Spirit“ wird üblicherweise Testbenzin verstanden, wobei meistens keine genaue Zusammensetzung bekannt ist. Auch auf Nachfrage beim Hersteller konnte die genaue Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht zufriedenstellend geklärt werden. Für eine Bestimmung der Leachingrelevanz ist deshalb diese Kupferverbindung nicht geeignet.

Um dieses Problem zu lösen, wurde ein anderer Weg beschritten, indem aus einer in Tetralin kaum löslichen Kupferverbindung, genauer Kupfer(II)-acetylacetonat, unter Erwärmung eine gesättigte Lösung hergestellt wurde. Diese wurde wiederum

mittels ICP-MS auf ihren Kupfergehalt hin untersucht und mit der nun bekannten Kupferkonzentration konnten durch eine Verdünnungsreihe der Stammlösung sehr kleine Konzentrationen an Kupfer in Tetralin hergestellt werden. Dabei musste bei der gesamten Prozedur darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht mit Luftsauerstoff in Kontakt kommt. Es wäre sonst damit zu rechnen gewesen, dass der Sauerstoff mit dem Tetralin Peroxide bildet, welche während des Versuchs in der Tetralinoxidation einen nicht reproduzierbaren Einfluss auf das Ergebnis genommen hätten (siehe Kapitel 5.6). Die Ausführung der oben genannten Arbeitsschritte erfolgte in einer Glovebox, in welcher der Sauerstoffgehalt unterhalb von 0,9 ppm lag. Somit konnte gewährleistet werden, dass nur eine vernachlässigbare Menge an Sauerstoff mit der Kupfer-Tetralin-Stammlösung in Kontakt kam.

Zur Messung der katalytischen Relevanz von gelöstem Kupfer (Homogenreaktion) wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Kupferkonzentrationen nach Kapitel 4.4.2.8 durchgeführt und mittels der Gaschromatographie ausgewertet, wobei die Ergebnisse in Abb. 5.27 gezeigt sind. Von besonderer Bedeutung für die eigene Arbeit ist die Erkenntnis, dass schon ein geringes Kupfer-Leaching von 2 ppm (in organischer Reaktionslösung) zu einem Umsatzgrad von ca. 8 % führen können.

Die allgemein geringe Löslichkeit der Kupferverbindungen in Tetralin macht es an dieser Stelle sehr aufwendig, verschiedene Ligandenumgebungen, wie beispielsweise stickstoffhaltige, zu testen und sich nicht nur allein auf sauerstoffhaltige, wie beim Acetylacetonat, zu beschränken. Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Kupferverbindungen getestet, aber keine ließ sich quantitativ lösen. Somit war es nicht möglich, einen genauen Gehalt an Kupfer zu erhalten. Die einzige Möglichkeit, eine Lösung mit bekannter Kupferkonzentration zu generieren, war die Bestimmung des Kupfergehaltes per ICP-MS. Nicht untersucht wurden speziellere Verbindungen wie beispielsweise Porphyrinsysteme, welche große unpolare Bereiche aufweisen aber auch polare zur Bindung des Kupfers. Somit kann abschließend als potentielle Verbindung ein Porphyrinsystem in Verbindung mit Kupfer gelten, wobei die Löslichkeit in Tetralin noch zu überprüfen und zudem diese Vorgehensweise sicherlich mit deutlich

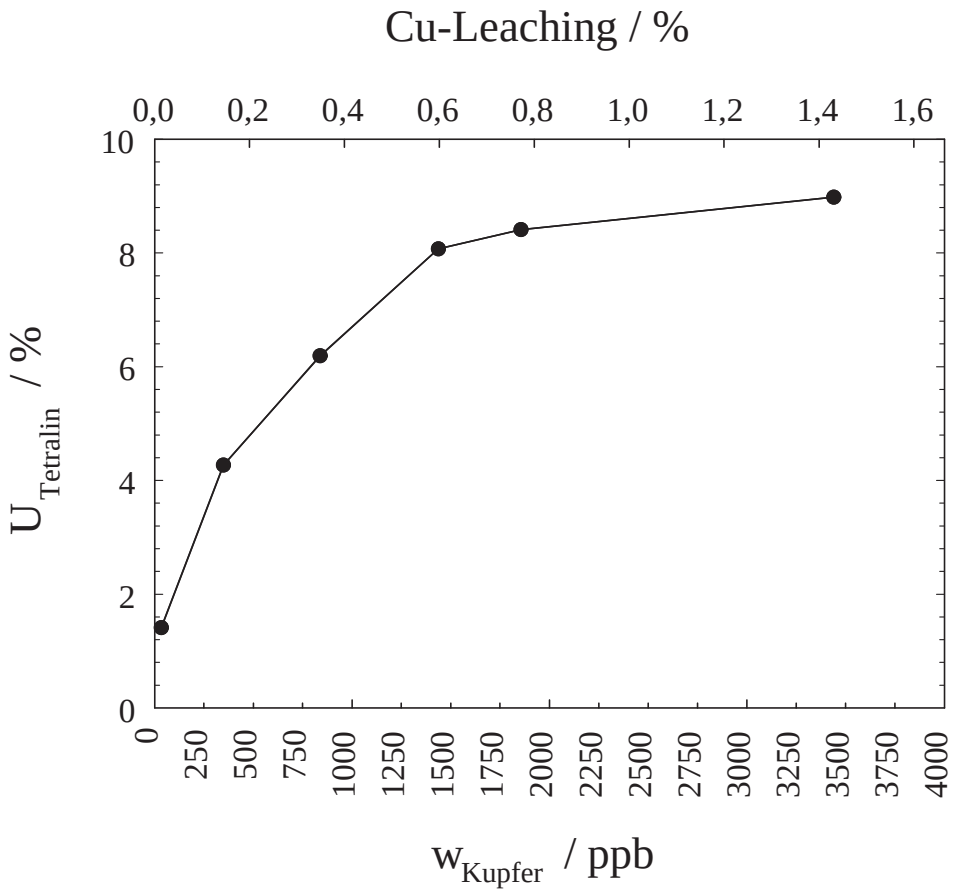


Abb. 5.27: Tetralinoxidation – Umsatzgrad gegen geleachtes Kupfer.
Die ppb-Angabe bezieht sich auf die organische Lösung (nicht die wässrige Analyselösung).
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin

höheren Materialkosten verbunden ist.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde versucht, den homogenen und daraus im Umkehrschluss den heterogenen Anteil der Gesamtreaktion zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, dass die drei Versuche zur Bestimmung des Umsatzgrads (Kapitel 5.8), dem Leaching (Kapitel 5.10.1) sowie der Leachingrelevanz (dieses Kapitel) nicht auf exakt gleichen Reaktionsbedingungen basieren, wodurch eindeutige Rückschlüsse und quantitative Aussagen erschwert werden.

In Abb. 5.28 sind die Abbildungen 5.24 und 5.26 im direkten Vergleich gezeigt.

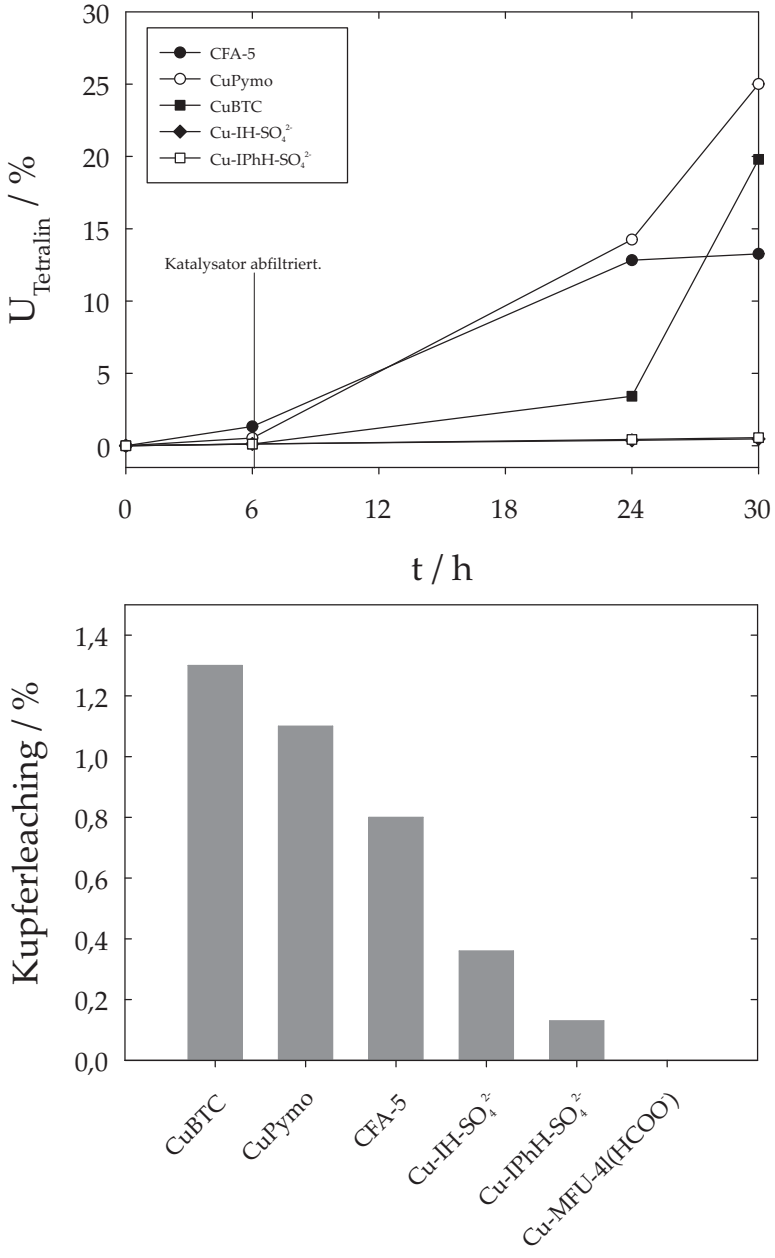


Abb. 5.28: Tetralinoxidation – Hot-Filtration-Test-Umsatz gegen Kupfer-Leaching.
t_R = 24 h; T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$ = 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin

Es fällt auf, dass die MOFs, welche eine lange Induktionsperiode aufweisen – zu erkennen am langsameren Anstieg des Umsatzgrades – auch das tendenziell geringste Leaching aufweisen. Das Leaching der MOFs korreliert demzufolge mit der Länge der Induktionsperiode (geringes Leaching ⇒ lange Induktionsperiode), was den

Schluss erlaubt, dass das Leaching nötig für die Initiierung der Produktbildung sein könnte. Die einzige Ausnahme in diesem Kontext ist CuBTC. Dies könnte aber auch darauf zurückzuführen sein, dass bei CuBTC nach dem Auslaugen die sekundären Baueinheiten („paddle wheel"-Sturktur) in Lösung erhalten bleiben und somit das Kupfer abgeschirmt wird. Es ist zu vermuten, dass die sekundären Baueinheiten dann nach einiger Zeit ebenfalls zerfallen. In Abb. 5.29 ist ein direkter Vergleich (Standard-Versuch und Hot-Filtration-Test) der MOFs CuBTC, CuPymo sowie CFA-5 gezeigt. Der Unterschied in den Konzentrationsverläufen ist jedoch nicht groß, wodurch geschlussfolgert werden kann, dass der Katalysator schon am Anfang der Reaktion nämlich über das Leaching die Initiierung startet und im weiteren Verlauf keinen signifikanten Einfluss mehr auf den Umsatzgrad hat. Nur bei CFA-5 ist ein deutlicherer Effekt des Katalysators zum Ende des Versuchs zu sehen, da mit dem Katalysator der Umsatzgrad weiter ansteigt als ohne. CFA-5 nimmt daher wahrscheinlich auf jeweils zwei getrennte Aspekte des Mechanismusses Einfluss, zum einen auf die Reaktion von Tetralin und Sauerstoff (↑ Umsatzgrad) und zum anderen auf den Abbau des Peroxids (↓ S_{THP}). Für CuPymo als Katalysator sollten die bisher gemachten Aussagen ebenfalls gelten, jedoch ist dies aber nur zum Teil der Fall, denn bei CuPymo sinkt nur zum Ende des betrachteten Reaktionszeitraum die Selektivität zum Tetralinhydroperoxid ab. Der Umsatzgrad ist aber zum Ende hin ohne Katalysator höher als mit. Es könnte bei der Diskussion zu CFA-5 eingewendet werden, dass bei vorhandenem Katalysator über die gesamte Reaktionszeit auch das Leaching weitergeht. Dieses mögliche weitere Leaching hat aber wohl keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatzgrad, da bei allen anderen MOFs, außer CFA-5, der Umsatzgrad ohne Katalysator höher ist als mit Katalysator, sodass hier nach anderen Ursachen gesucht werden muss.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sehr wahrscheinlich das Leaching die Initiierung der Reaktion verursacht. Im weiteren Reaktionsverlauf zeigen nur CFA-5 sowie CuPymo einen heterogenen katalytischen Anteil, nämlich beim Peroxidabbau. Im Gegensatz hierzu zeigen CuBTC, Cu–IH–SO_4^{2-}, Cu–IPhH–SO_4^{2-} sowie Cu-MFU-4*l*-($HCOO^-$) keine Aktivität.

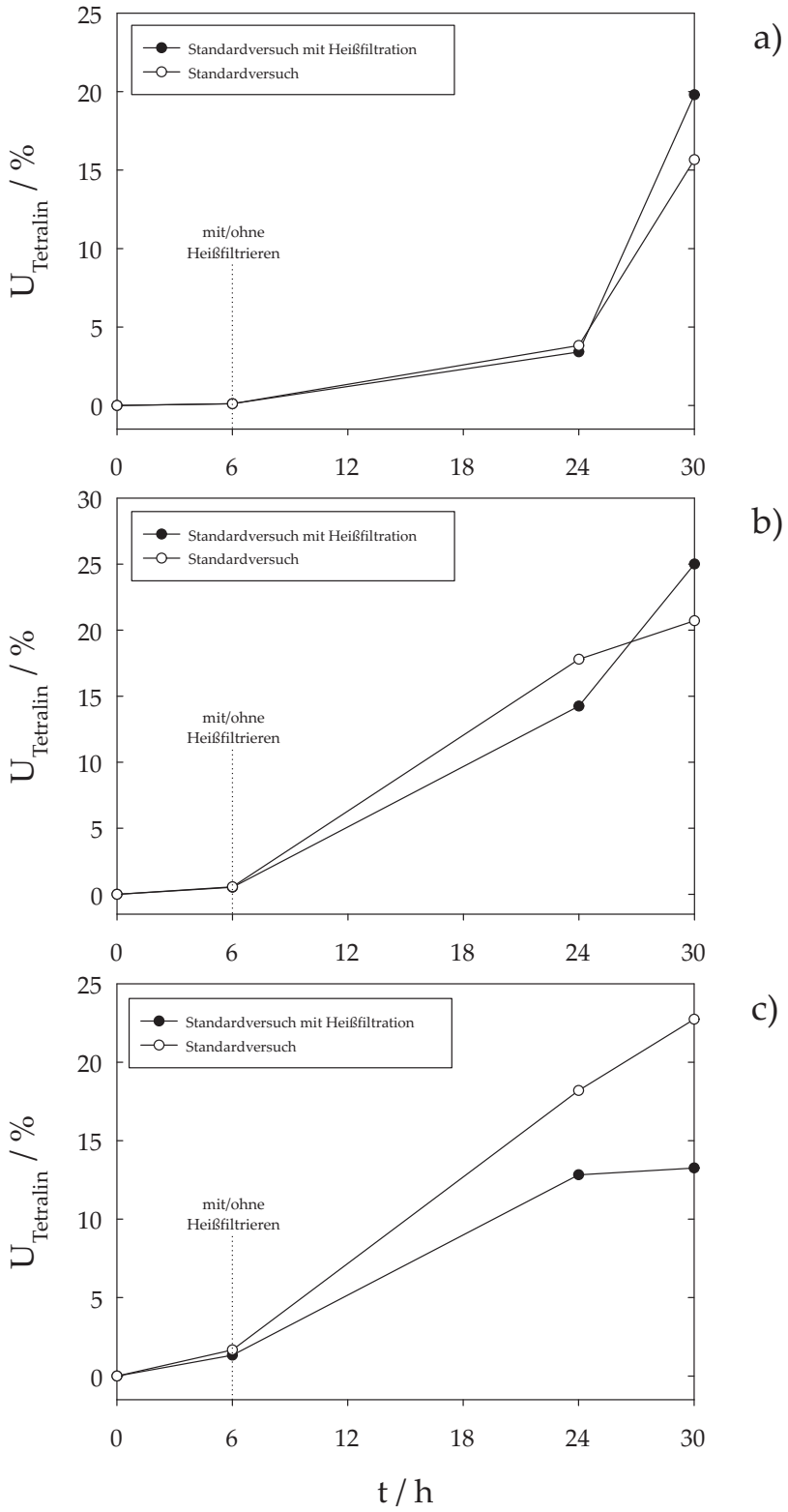


Abb. 5.29: Zeitaufgelöster Oxidationsverlauf – Vergleich – HFT und Standardversuch.

a) CuBTC; b) CuPymo; c) CFA-5.

T = 90 °C; $\dot{V}_{Synth.\ Luft}$= 0,5 ml $\cdot s^{-1}$; 20 g Tetralin; Tetralin:Cu = 2000:1.

5.10.3 Leachingmechanismus

Bisher nicht besprochen wurde der Mechanismus bzw. Ablauf des Leachings. Insbesondere die Erkenntnis, dass der MOF CFA-5 vor und nach dem Stabilitätstest ein sehr ähnliches Diffraktogramm liefert ist überraschend. Die Reflexe sind noch an den selben Stellen wie vor dem Stabilitätstest, d. h. die Struktur hat sich nicht verändert (siehe Abb. 5.30). Insgesamt ist aber die Kristallinität und damit die Intensität der Reflexe signifikant zurückgegangen. Trotz des Erhalts der Struktur – nach XRD-Analyse – konnte mittels ICP-MS ein Kupfer-Leaching durch die Produkte von 0,8 % (bezogen auf die im MOF ursprünglich vorhandene Kupfermenge) festgestellt werden (Abb. 5.26).

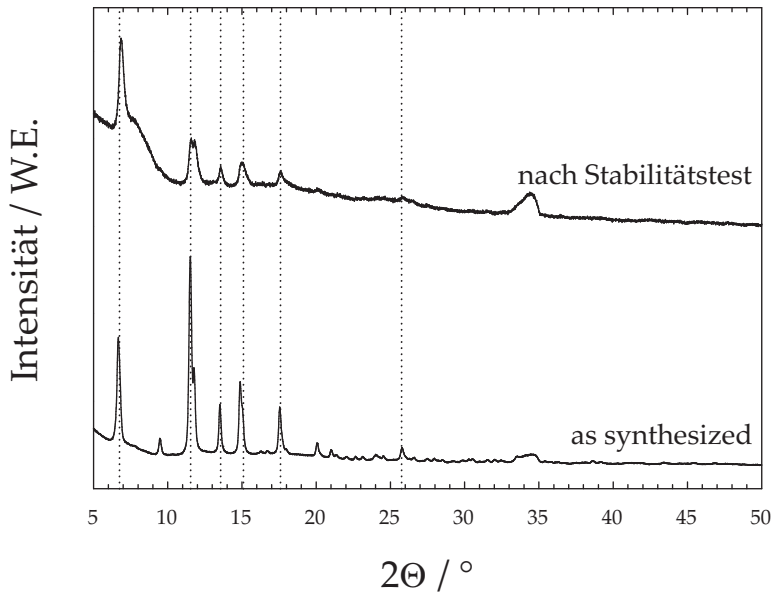


Abb. 5.30: XRD-Vergleich CFA-5 – Vor und nach dem Stabilitätstest.

Eine plausible Erklärung für das Phänomen scheint das „Shrinking-Core Model“zu sein, welches seit langem in der Literatur bekannt ist. Der entscheidende Punkt ist, dass sich trotz Leachings an der Struktur nichts verändert. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die Katalysatorpartikel wahrscheinlich von der Oberfläche her langsam abgebaut werden.

Fazit ist, dass eine Untersuchung des Leachings von MOF-Katalysatoren mittels XRD nicht unbedingt aussagekräftig sein muss, obwohl diese Methodik häufig für diesen Zweck in der Fachliteratur angewendet wird. Wenn bei einer XRD-Untersuchung – vor und nach der Reaktion – die signifikanten Reflexe für die untersuchte Verbindung bzw. den untersuchten Katalysator verschwinden, kann von einer Zerstörung der Verbindung mit einhergehendem Leaching ausgegangen werden. Ein Ausschluss vom Leaching kann aber ausgehend von einer XRD-Untersuchung nicht erfolgen und muss um eine Untersuchung der Lösung per ICP-OES bzw. ICP-MS und/oder einem Hot-Filtration-Test ergänzt werden.

5.11 Kontinuierliche Tetralinoxidation

Im Allgemeinen liefert die kontinuierliche Reaktionsführung für Reaktionen, in welchen ein Auslaugen „Leachen“ aktiver Zentren vom festen Katalysator erwartet wird, neue Erkenntnisse, da die ausgelaugten Metallionen in der Reaktionslösung nicht akkumulieren können, sondern mit dem Produktvolumenstrom aus dem Reaktionsvolumen ausgetragen werden. Somit kann eine Reaktion mit vernachlässigbar geringem homogenen Anteil untersucht werden. Es ist dabei aber zu beachten, dass bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung oftmals deutlich andere Reaktionsbedingungen notwendig sind als beim Batch-Versuch. Insbesondere kann die Verweilzeit nur in deutlich geringerem Maß frei gewählt werden. Im Batch-Reaktor liegen typische Reaktionszeiten bei mehreren Stunden, während in kontinuierlichen Reaktoren, insbesondere Mikroreaktoren, maximale Verweilzeiten im Minutenbereich sinnvoll sind. Um im vorliegenden Fall trotz geringerer Reaktionszeit einen detektierbaren Umsatzgrad zu erhalten, werden statt synthetischer Luft reiner Sauerstoff verwendet und die Reaktionstemperatur sowie der Druck erhöht. In Tabelle 5.9 sind die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der beiden Arten der Reaktionsführung gegenübergestellt:

Die Durchführung der kontinuierlichen Tetralinoxidation ist in Kapitel 4.3.3.2 beschrieben. Die Zusammensetzungen des Produktgemischs unterscheiden sich am

Tabelle 5.9: Tetralinoxidation – Vergleich der Versuchsbedingungen

		Batch	Kontinuierlich
Temperatur	=	90 °C	90-150 °C
Verweilzeit	=	im Stundenbereich	im Minutenbereich
Druck	=	1 bar	40 bar
Oxidationsmittel	=	synth. Luft	reiner Sauerstoff

Eingang und am Ausgang des Abscheiders. Dies ist auf das Totvolumen des Abscheiders, in welchem sich frisches und schon vorhandenes Produktgemisch vermischen, zurückzuführen. Zu Beginn des Versuchs wird die Anlage mit reinem Tetralin gespült, sodass sich der Flüssigphasenabscheider zuerst mit reinem Tetralin füllt. Mit Start des Versuchs gelangt nun das gebildete Produkt mit dem Produktvolumenstrom in die Flüssigphasenabscheider und wird durch das schon vorhandene Tetralin verdünnt. Die Reaktion im Reaktor kann daher nur zeitverzögert detektiert werden (Die Totzeit liegt etwa zwischen 30 und 60 Minuten). Links in Abb. 5.31 ist der bisher beschriebene Zusammenhang (ohne Desaktivierung) noch einmal schematisch verdeutlicht, wobei in schwarz der theoretische Verlauf ohne Totvolumen gezeigt ist und in rot der Verlauf, welcher in der Anlage mit Totvolumen ermittelt würde. Ferner kann bei katalytischen Reaktionen eine Desaktivierung des Katalysators eintreten, wodurch der Umsatzgrad mit der Zeit abnimmt (rechts in Abb. 5.31):

Durch die Kombination von einem gasförmigen (Sauerstoff) und einem flüssigen (Tetralin) Edukt ergibt sich in der Anlage ein sogenannter „Slug Flow“. Dies bedeutet, dass abwechselnd Gas- und Flüssigkeitspfropfen durch die Anlage fließen. In Abb. 5.32 ist dieser „Slug Flow“ gezeigt.

Dipl.-Chem. Jan Sonntag hat in seiner Dissertation [79] zeigen können, dass dieser „Slug Flow“ im Bereich der Katalysatorschüttung gestört bzw. aufgehoben wird und die Flüssigkeit deutlich langsamer durch den Reaktor fließt als die Gasphase. Genauer

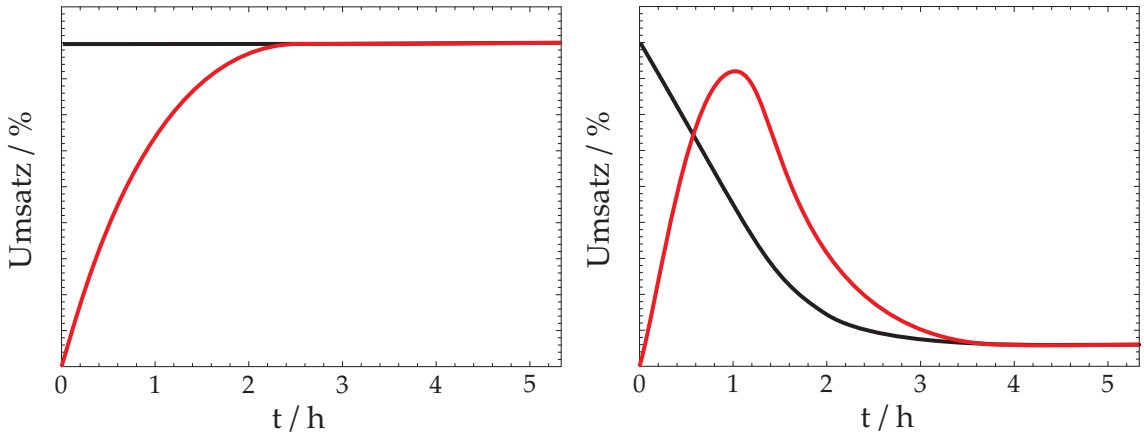


Abb. 5.31: Kontinuierliche Tetralinoxidation – Theoretische Verläufe:
Links: **Ohne** Desaktivierung; Rechts: **Mit** Desaktivierung
Schwarze Linie: Theoretischer Verlauf ohne Totvolumen; Rote Linie: Theoretischer Verlauf mit Totvolumen.

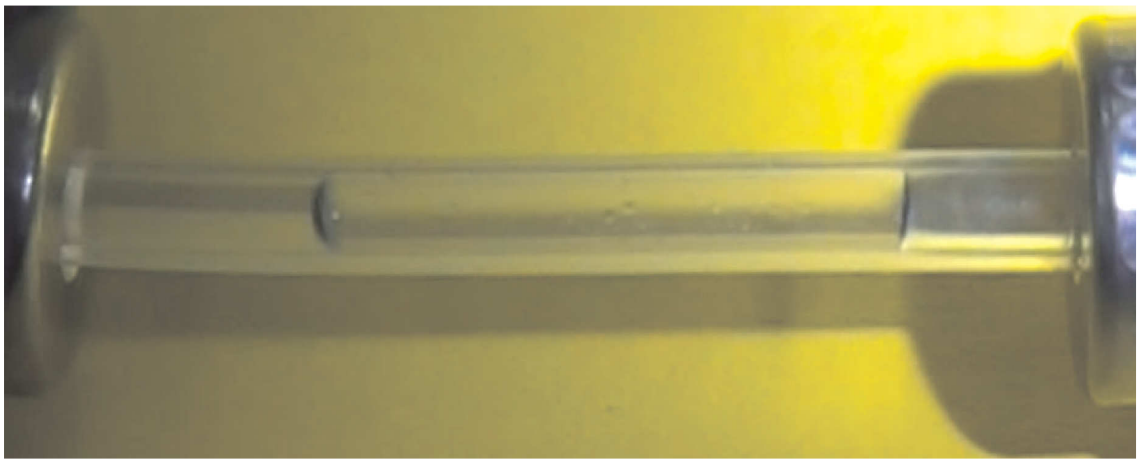


Abb. 5.32: Kontinuierliche Tetralinoxidation – „Slug Flow“.

gesagt bildet sich am festen Katalysatorpartikel ein Flüssigkeitsfilm und die Gasphase strömt durch das Zwischenkornvolumen. Dies wurde detailliert durch Bestimmung der Verweilzeitcharakteristik mittels Stoßmarkierung ermittelt. Dieses Hintergrundwissen ist entscheidend bei der Betrachtung der Verweilzeit. Die hydrodynamische Verweilzeit τ ergibt sich aus folgendem Ausdruck.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0} \tag{5.1}$$

$\dot{V}_0$ lässt sich durch Addition der Volumenströme von Tetralin und Sauerstoff ermitteln. Das Reaktionsvolumen (V) ist berechenbar, da die Länge des Rohres sowie der Innendurchmesser bekannt sind (Details siehe Kapitel 4.3.3.2). Das Reaktionsvolumen ergibt sich zu 0,366 ml und der Gesamtvolumenstrom $\dot{V}_0$ am Eingang zu 6,05 ml min^{-1}. Daraus resultiert eine hydrodynamische Verweilzeit von 3,6 Sekunden, wobei das Volumen der Schüttung nicht berücksichtigt ist. Unter der Annahme, dass die Schüttung 60 % des Reaktionsvolumens einnimmt, reduziert sich die hydrodynamische Verweilzeit auf 2,4 Sekunden. Nach den Arbeiten von Dipl.-Chem. Jan Sonntag liegt jedoch die tatsächliche Verweilzeit der Flüssigkeit, bedingt durch die Auflösung des „Slug Flow"-Regimes innerhalb des Reaktors, bei ca. 90 Sekunden. Im Weiteren wird deshalb die tatsächliche Verweilzeit der Flüssigkeit als $\bar{t}$ bezeichnet und mit 90 Sekunden angegeben. Für weitere Details sei auf die Dissertation von Dipl.-Chem. Jan Sonntag verwiesen [79].

5.11.1 Kontinuierliche Tetralinoxidation - Blindumsatz

Zur Ermittlung des Blindumsatzes wurde ein Reaktor der Länge 10 cm verwendet, in welchem hochreines „Solarsilizium" von Dr.-Ing. Anton Demin als Schüttung verwendet wurde. Weitere Details zum Material sind seiner Dissertation zu entnehmen [91]. In Abb. 5.33 ist der Umsatzverlauf bei verschiedenen Temperaturen gezeigt, wobei ab einer Temperatur von 130 °C der Blindumsatz deutlich ansteigt. Die Versuche sollten somit bei einer Temperatur von 120 °C durchgeführt werden, da bei dieser Temperatur der beste Kompromiss zwischen Blindumsatz und Reaktivität gegeben scheint.

5.11.2 Kontinuierliche Tetralinoxidation - Katalytischer Umsatz

Für die kontinuierlichen Versuche in der Tetralinoxidation sind nur Katalysatoren geeignet, welche bisher in den Batch-Versuchen eine hohe Aktivität gezeigt haben, nämlich die MOFs CuPymo und CFA-5. Problematisch in diesem Zusammenhang ist, dass für einen Versuch in der kontinuierlichen Tetralinoxidation deutlich mehr an Katalysator (~ 200 mg) benötigt wird wie für einen Batch-Versuch (~ 20 mg). Eine

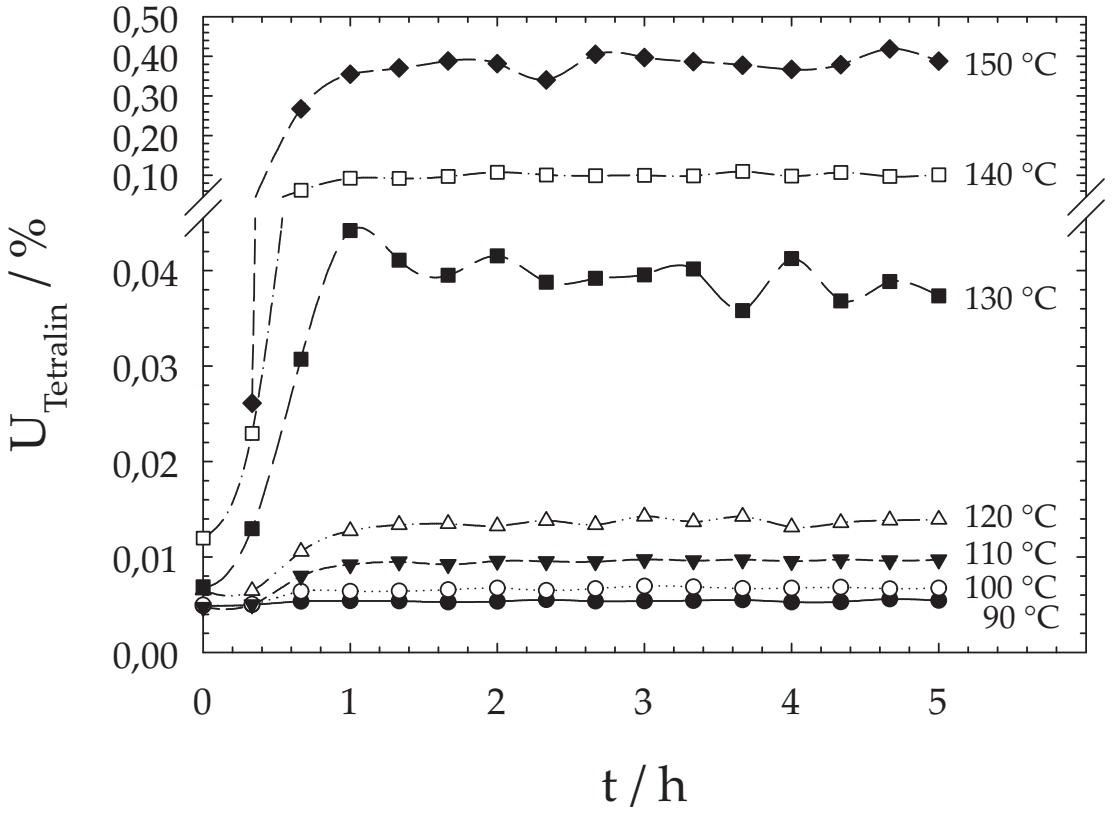


Abb. 5.33: Kontinuierliche Tetralinoxidation – Blindumsatz.
Schüttung = Solarsilizium; p = 40 bar; $\dot{V}_{Tetralin}$ = 0,05 ml min^{-1}; $\dot{V}_{O_2}$ = 6 ml min^{-1}; $\bar{t}$ = 90 s.

Verwendung von CFA-5 für die Versuche kam daher nicht in Frage, da die Synthese der nötigen Menge an Katalysator nur unter hohem Zeitaufwand möglich gewesen wäre. Deshalb wurde für die kontinuierliche Tetralinoxidation CuPymo ausgewählt, da dieser zum einen günstig und in großen Mengen herzustellen ist und er zum anderen als Referenz gemäß der Publikation von Llabrés i Xamena et al. [2] dient sowie die Basis für die Untersuchungen von Ryan et al. [3] bildet.

Das festgestellte Leaching sollte bei einem kontinuierlichen Versuch keinen positiven Effekt auf den Umsatzgrad haben, sondern im Gegenteil einen negativen, da keine Akkumulation von herausgelösten Kupferionen im Reaktor möglich ist. In Abb. 5.34 sind die Verläufe des Umsatzgrades über die Zeit für die Temperaturen 90 °C, 120 °C und 130 °C gezeigt.

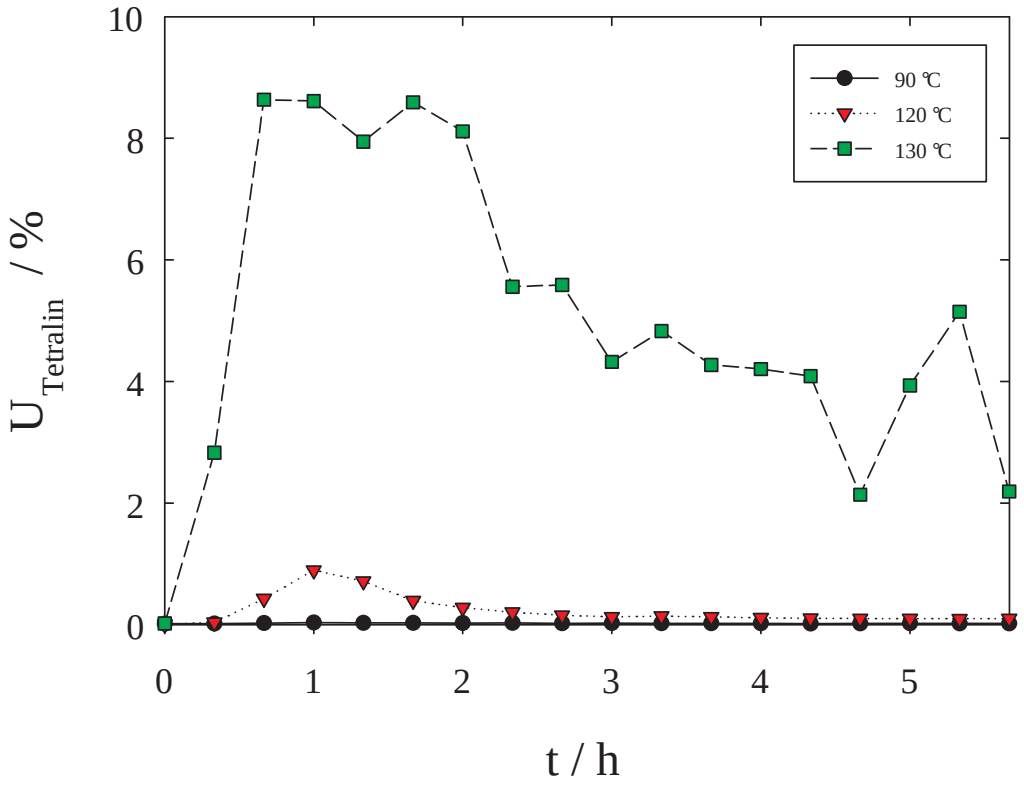


Abb. 5.34: Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo.
Schüttung = CuPymo; p = 40 bar; $\dot{V}_{Tetralin}$ = 0,05 ml min^{-1}; $\dot{V}_{O_2}$ = 6 ml min^{-1}; $\bar{t}$ = 90 s.

Deutlich zu erkennen ist, dass bei einer Temperatur von 90 °C und einer mittleren Verweilzeit der Flüssigkeit von 90 Sekunden kein signifikanter Umsatzgrad erzielt wird. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da im Batch-Versuchen bei 90 °C Reaktionszeiten von einigen Stunden erforderlich sind, um einen signifikanten Umsatzgrad zu beobachten. Erst ab einer Temperatur von 120 °C wird bei der kontinuierlichen Tetralinoxidation im Maximum ein Umsatzgrad von ca. 1 % gemessen. Die hohen Umsatzgrade von bis zu 8 % bei 130 °C können nicht auf die Blindreaktion zurückgeführt werden, da, wie aus Abb. 5.33 ersichtlich ist, der Blindumsatz bei dieser Temperatur nur ca. 0,04 % beträgt und somit vernachlässigbar ist. Der deutlich erhöhte Umsatzgrad bei 130 °C könnte auf eine markant erhöhte thermische Bildung von Peroxiden zurückgeführt werden. CuPymo hat darüber hinaus einen katalytischen Einfluss auf den Abbau der Peroxide, wodurch der deutliche Unterschied im Umsatzgrad

zwischen den Temperaturen 120 °C (siehe Abb. 5.35) und 130 °C (siehe Abb. 5.36) erklärt werden könnte.

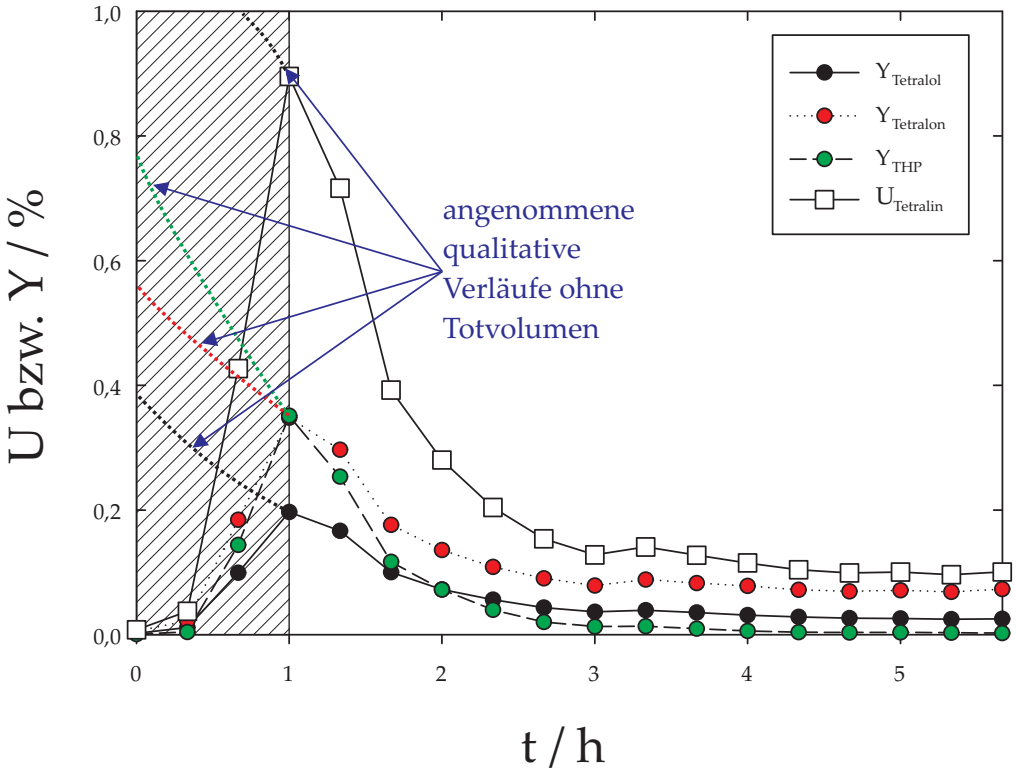


Abb. 5.35: Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo (120 °C):
weißes Rechteck: $X_{Tetralin}$;
roter Kreis: $Y_{Tetralon}$; schwarzer Kreis: $Y_{Tetralol}$; grüner Kreis: $Y_{Tetralinhydroperoxid}$
Schüttung = CuPymo; T = 120 °C; p = 40 bar; $\dot{V}_{Tetralin}$ = 0,05 ml min^{-1}; $\dot{V}_{O_2}$ = 6 ml min^{-1}; $\bar{t}$ = 90 s.

Der Verlauf der Peroxidkonzentration steigt zu Beginn fast parallel mit dem Umsatzgrad an und fällt ebenfalls parallel mit der Desaktivierung ab. Wie im Literaturteil unter Kapitel 3.6.1.2 beschrieben, ist die Metall-OH-Bindung der Zwischenstufe $[M(OH)]^{2+}$ sehr stabil und führt wahrscheinlich zum beobachteten Leaching. Durch eine Anwendung der ICP-MS-Methode auf die Proben des 120 °C-Versuch könnte eventuell bestätigt werden, dass mit dem Peroxid-Verlauf ein Leaching der Kupfer-Ionen einhergeht. Dies war aber aufgrund der geringen Messzeit am ICP-MS nicht

möglich.

Bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C ist zu erkennen, dass zu Beginn die Konzentration an Tetralinhydroperoxid nur langsam ansteigt. Nach 2,5 Stunden wird das Niveau von ca. 2 % Ausbeute erreicht, wobei mit diesem Anstieg einhergehend der Umsatz wieder abfällt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass bis zu diesem Zeitpunkt die Kupferionen vermutlich ausgelaugt wurden – ein Nachweis per ICP-MS konnte hier nicht erfolgen – und anschließend nicht mehr ausreichend Katalysezentren im MOF für den Abbau des Peroxids zur Verfügung stehen. Dies ist daran zu erkennen, dass ab diesem Zeitpunkt am Ausgang des Reaktors und damit in der Probelösung Peroxide nachgewiesen werden können.

Mit der kontinuierlichen Tetralinoxidation konnte gezeigt werden, dass der Katalysator eine Desaktivierung erfährt. Nach einer Stunde erreicht der Katalysator beim Umsatzgrad ein Maximum und fällt anschließend auf ca. 20 % des Maximums ab. Dieses Umsatzgradniveau bleibt anschließend bis zum Ende des Versuchs erhalten. Interessant ist, dass mit dem Anstieg des Umsatzgrads auf das Maximum auch die THP-Konzentration ansteigt und danach wieder auf nahe Null zurückgeht. Das Verhältnis zwischen Tetralol und Tetralon bleibt über den gesamten Verlauf der Reaktion bei einem 1:2-Verhältnis, wodurch darauf zu schließen ist, dass sich während des Versuchs höchstwahrscheinlich am grundsätzlichen Mechanismus der Reaktion nichts ändert. Eine abschließende Erklärung für den zu Beginn hohen Umsatzgrad kann nicht gegeben werden, aber zu vermuten ist, dass die Kupferzentren des noch unbenutzten Katalysators als Radikalstarter dienen. Hierdurch steigt die THP-Konzentration zu Beginn – Allerdings ist zu beachten, dass die Anlage zu diesem Zeitpunkt noch nicht einen stationären Zustand erreicht hat – stark an, sodass am Katalysator nicht alle THP-Moleküle abgebaut werden können und ein Teil der THP-Moleküle über den Produktvolumenstrom aus dem Reaktor ausgetragen und detektiert werden. Eventuell geht dieser Prozess der Peroxidbildung auch mit einem Kupfer-Leaching einher. Diese Vermutung könnte durch die oben erwähnte

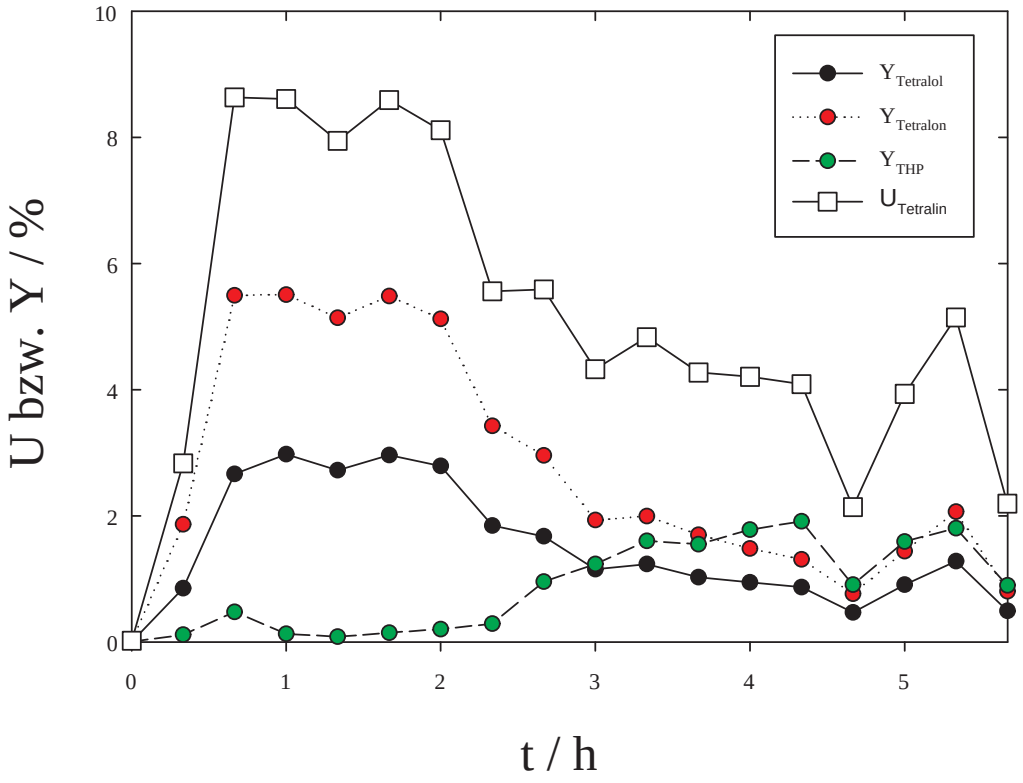


Abb. 5.36: Kontinuierliche Tetralinoxidation – CuPymo (130 °C):
weißes Rechteck: $X_{Tetralin}$;
roter Kreis: $Y_{Tetralon}$; schwarzer Kreis: $Y_{Tetralol}$; grüner Kreis: $Y_{Tetralinhydroperoxid}$
Schüttung = CuPymo; T = 130 °C; p = 40 bar; $\dot{V}_{Tetralin}$ = 0,05 ml min^{-1}; $\dot{V}_{O_2}$ = 6 ml min^{-1}; $\bar{t}$ = 90 s.

zusätzliche Anwendung der ICP-MS-Analytik auf die Proben der kontinuierlichen Tetralinoxidation gegebenenfalls bestätigt werden.

5.12 Tetralinoxidation - Alkohol-Oxidation

Ein wichtiger Aspekt für die Aufklärung des Mechanismus der Tetralinoxidation ist die Relevanz der Folgeoxidation des Alkohols zum Keton, genauer des Tetralols zum Tetralon. Für diese Fragestellung wurde ein Versuch durchgeführt, welcher in Kapitel 4.4.2.6 beschrieben ist. Das Resultat der Versuche ist, dass keine Umsetzung erfolgt ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Oxidation des Tetralols zum Tetralon

nicht durch Sauerstoffaktiverung am Katalysator und anschließende Oxidation des Alkohols zum Keton erfolgt, sondern dass das Tetralinhydroperoxid am Alkohol-Oxidationsmechanismuss direkt beteiligt sein muss oder dieser überhaupt nicht stattfindet. Wenn bei der Oxidation nur der Katalysator CFA-5, Sauerstoff und Tetralol zur Verfügung stehen, fehlt also Tetralin, welches für die Bildung des Peroxids notwendig ist.

Mit den Versuchen zur Tetralol-Oxidation konnte ein Hinweis darauf erhalten werden, dass der Katalysator nicht in die Oxidation vom Tetralin zum Tetralol in einer von der Natur nach dem Vorbild der pMMO inspirierten Weise eingreift.

5.13 Zusammenfassung und Mechanismusdiskussion

Zu Beginn der Arbeit stand die Arbeitshypothese, dass es möglich ist, Cu-MOFs nach dem Vorbild der Natur (pMMO) zu entwickeln, die eine Insertierung des Sauerstoffs in die C-H-Bindung des Tetralins und somit die Direktoxidation des Tetralins zum Tetralol katalysieren. Nach einer Vielzahl an experimentellen Untersuchungen und flankierenden Literaturrecherchen ergibt sich jedoch ein differenzierteres Bild.

Eine biomimetische Katalyse ist an den in dieser Arbeit verwendeten und von den vom Projektpartner entwickelten Cu-MOFs weitgehend auszuschließen, da Tetralinhydroperoxid und neben dem Alkohol auch das Keton gebildet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass eine stöchiometrische Umsetzung zu Tetralol (entspricht einem Umsatzgrad von 0,05 %) im Rahmen der Messgenauigkeit der Versuche und der Analytik nicht hätte detektiert werden können.

Eine radikalische Umsetzung des Edukts Tetralin zu den Produkten Tetralol und Tetralon konnte mittels der TPP-Methode bestätigt werden, da eindeutig THP (Tetralinhydroperoxid) als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte. Für eine THP-basierte Umsetzung ergeben sich laut Literatur mehrere Einzelreaktionen. Begonnen wird mit einem Startradikal ($I^{\bullet}$), welches auch durch ein Kupferion generiert

werden kann. Dies abstrahiert von einem Tetralinmolekül ($C_{10}H_{12}$) ein Wasserstoffradikal ($H^\bullet$) und bildet ein Tetralinradikal ($C_{10}H_{11}^\bullet$), welches durch Umsetzung mit Sauerstoff sowie einem weiteren Tetralinmolekül THP bildet.

$$I^\bullet + C_{10}H_{12} \longrightarrow C_{10}H_{11}^\bullet + IH \tag{5.2}$$

$$C_{10}H_{11}^\bullet + O_2 \longrightarrow C_{10}H_{11}OO^\bullet \tag{5.3}$$

$$C_{10}H_{11}OO^\bullet + C_{10}H_{12} \longrightarrow C_{10}H_{11}^\bullet + C_{10}H_{11}OOH \tag{5.4}$$

Das Peroxid kann nun **unkatalysiert** nach einem monomolekularen (langsamen) oder einem bimolekularen (schnellen) Abbaumechanismus gespalten werden. Darüber hinaus ist ein katalysierter Abbau nach dem modifizierten Haber-Weiss-Zyklus (siehe Kapitel: 3.6.1.2) möglich.

Homolytische Spaltung, monomolekular, [90]:

$$C_{10}H_{11}OOH \longrightarrow C_{10}H_{11}O^\bullet + HO^\bullet \tag{5.5}$$

Heterolytische Spaltung, bimolekular, [90]:

$$C_{10}H_{11}OOH + C_{10}H_{11}OOH \longrightarrow C_{10}H_{11}O^\bullet + C_{10}H_{11}O_2^\bullet + H_2O \tag{5.6}$$

Die auf diese Weise gebildeten Radikale können nach den folgenden Reaktionsgleichungen zu den Produkten umgesetzt werden.

Alkoholbildung [90]:

$$C_{10}H_{11}O^\bullet + C_{10}H_{12} \longrightarrow C_{10}H_{11}OH + C_{10}H_{11}^\bullet \tag{5.7}$$

Ketonbildung [92]:

$$C_{10}H_{11}O_2^\bullet + C_9H_{10}(CH)OOH \longrightarrow C_{10}H_{11}OOH + C_9H_{10}(C^\bullet)OOH \tag{5.8}$$

$$C_9H_{10}(C^\bullet)OOH \longrightarrow C_9H_{10}C(O) + HO^\bullet \tag{5.9}$$

Alkohol- und Ketonbildung [93]:

$$C_{10}H_{11}O_2^{\bullet} + C_{10}H_{11}O_2^{\bullet} \longrightarrow C_{10}H_{11}OH + C_{10}H_{10}(O) + O_2 \qquad (5.10)$$

Alle möglichen Mechanismen wurden zu einem Schema zusammengefasst (siehe Abb. 5.37).

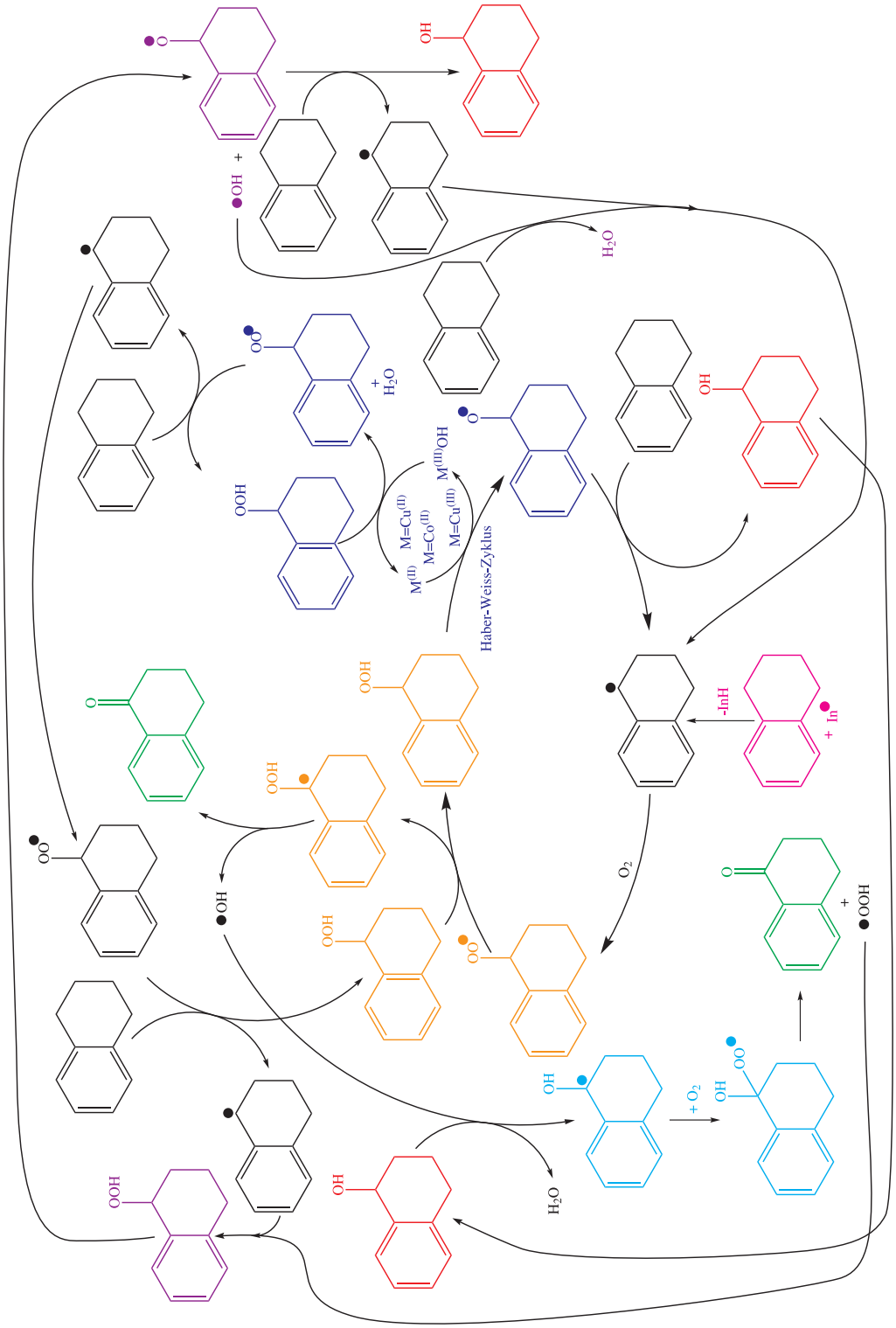


Abb. 5.37: Tetralinoxidation – Aktueller Mechanismusstand.

pink = Radikalstart; rot = Tetralol (Produkt); grün = Tetralon (Produkt)

orange = Emanuel et al. [92]; blau = Ryan et al. [3]; türkis = Denisov und Afanas'ev [90, Seite 263]; violett = Denisov und Afanas'ev [90, Seite 14]

Insbesondere der Start der Reaktion, d. h. die Bildung der ersten Radikale, ist ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Tetralinoxidation. Auch geringe Mengen an Verunreinigungen können zur Radikalbildung und damit zum Gesamtumsatz beitragen, d. h. das Ergebnis verfälschen. Deswegen müssen jegliche Verunreinigungen durch eine sorgfältige Passivierung (Kapitel 4.3.1) beseitigt werden.

Der von Ryan et al. [3] entwickelte modifizierte Haber-Weiss-Zyklus bietet die Möglichkeit den bisher bekannten Mechanismus zum Abbau von Peroxiden auf Kupfer zu übertragen, da die nach dem klassischen Haber-Weiss-Zyklus notwendige Änderung der Oxidationsstufe auf +III mit Kupfer unvereinbar ist. Die modifizierte Variante des Haber-Weiss-Zyklus von Ryan et al. [3] postuliert eine Kupferspezies, in welcher das Kupfer keine Änderung der Oxidationsstufe erfährt. Wie in Kapitel 5.8 beschrieben, konnte mit den eigenen experimentellen Ergebnissen die rein auf theoretischen Berechnungen beruhenden Schlussfolgerungen von Ryan et al. [3] bestätigt werden. Insbesondere mit der zeitaufgelösten Tetralinoxidation, siehe Kapitel 5.9, konnte gezeigt werden, dass bei CuPymo und dem im Rahmen dieser Arbeit vom Kooperationspartner entwickelten CFA-5 die Peroxidkonzentration über den gesamten Zeitraum deutlich geringer ist als bei CuBTC, bei welchem die höchste THP-Konzentration, im betrachteten Zeitraum, am Ende der Reaktionszeit erreicht wird.

Ferner konnte mit den Versuchen zur Tetralol-Oxidation gezeigt werden, dass eine Oxidation von Tetralol **nur** mit Katalysator und Sauerstoff in Substanz (d. h. Tetralol, ohne ein weiteres Lösungsmittel) nicht gelingt und somit auch bei der Oxidation von Tetralol zu Tetralon das Tetralin und/oder das Tetralinhydroperoxid unbedingt nötig sind.

5.14 Ausblick - Bioinspirierte Reaktionstechnik

Wie sich durch die Versuche zur Tetralinoxidation gezeigt hat, ist eine bioinspirierte Umsetzung des Substrats mit den untersuchten Cu-MOFs nicht feststellbar. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass ein stöchiometrischer Umsatz erhalten wird, welcher allerdings durch die radikalische Reaktion überlagert wird. Stöchiometrische Umsätze sind nur mittels hochempfindlicher Analytik detektierbar wie beispielsweise mittels einer Puls-Chemisorption in Kombination mit MS.

Zu Beginn der Arbeiten wurde davon ausgegangen, dass, wie in Abb. 3.6 gezeigt, eine gemischtvalente Kupfer-Spezies oder zwei Kupferatome plus ein Elektron dazu ausreichen, um eine Umsetzung von R–H zu R–OH zu erzielen. Die während der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sowie die Literaturrecherchen haben aber gezeigt, dass im aktuellen Stand des Wissens die bioinspirierte Umsetzung nach dem Vorbild der pMMO noch nicht hinreichend weit verstanden ist, um die selektive Oxidation von C-H-Bindungen zu Alkoholen im Labor nachzuahmen. Es ist jedoch bekannt, dass auch die pMMO die Oxidation von Methan zu Methanol nicht ohne einen Co-Katalysator (Cytochrom c) katalysieren kann (siehe Abb. 3.1).

Diese Kenntnisse führten zur These, dass in einem wässrigen Medium diese Art von Co-Katalysator zur Verfügung gestellt werden kann, wobei auch Protonierungs- sowie Deprotonierungsreaktionen möglich wären. Eine bioinspirierte Katalysatorentwicklung ist wohl für sich genommen nicht ausreichend, um eine Nachahmung der Natur im Labor zu erreichen und es deutete einiges darauf hin, dass der weiterführende Schritt wohl die bioinspirierte Reaktionstechnik sein wird. Hiermit ist gemeint, dass nicht nur die Edukte sowie der bioinspirierte Katalysator zur Verfügung gestellt werden müssen, sondern auch Redox-Äquivalente zur Regenerierung des Katalysators nach der Katalyse vorhanden sein müssen. Durch die Kombination beider Aspekte könnte es gelingen, die großen Vorteile der Natur-Katalysatoren (Enzyme) wie niedrige Reaktionstemperatur und hohe Selektivität für die chemische Technik zugänglich zu machen.

Eine zum Ende der Arbeit durchgeführte Literaturrecherche hat gezeigt, dass Shiota et al. [22] ihre Theorie zur Umsetzung von Methan zu Methanol in der pMMO ebenfalls anpassen mussten und in einer neuen Publikation aus dem Jahr 2013 [94] erklären, dass das Reaktionsschema aus Abb. 3.6 um ein Proton ergänzt werden muss, damit eine Umsetzung möglich ist (siehe Abb. 5.38).

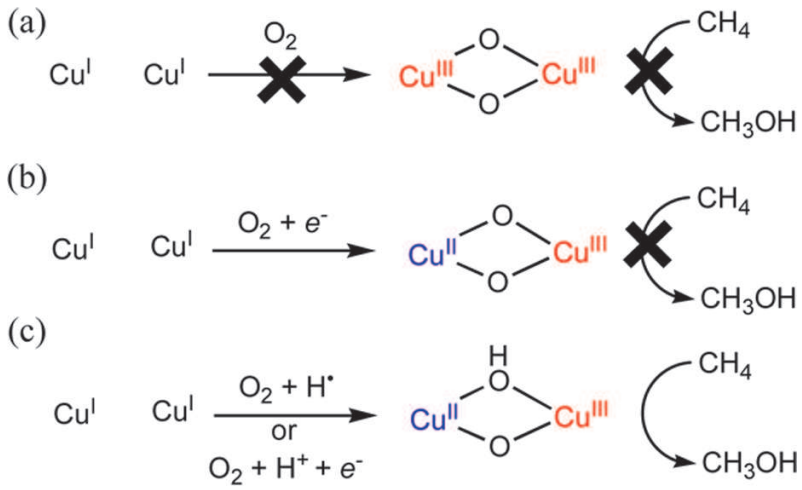


Abb. 5.38: Reaktive Kupfer-Spezies mit Proton [94].

Dies wäre eine Erklärung für die während der Arbeit gewonnene Erkenntnis, dass keine biomimetische bzw. bioinspirierte Umsetzung an den Katalysatoren zu beobachten war.

Kapitel 6

Literatur

[1] M. Grzywa, C. Geßner, B. Bredenkötter, D. Denysenko, J. Leusen, P. Kögerler, E. Klemm and D. Volkmer: „Coordination frameworks assembled from Cu^{II} ions and H_2-1,3-bdpb ligands: X-ray and magneto structural investigations, and catalytic activity in the aerobic oxidation of tetralin“, Dalton Trans. 43 (2014) 16846-16856.

[2] F. Llabrés i Xamena, O. Casanova, R. Galiasso Tailleur, H. Garcia and A. Corma: „Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of Cu^{2+} and Co^{2+} MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation“, Journal of Catalysis 255 (2008) 220-227.

[3] P. Ryan, I. Konstantinov, R.Q. Snurr and L.J. Broadbelt: „DFT investigation of hydroperoxide decomposition over copper and cobalt sites within metal-organic frameworks“, J. Catal. 286 (2012) 95-102.

[4] G.B. Shul'pin: „C-H functionalization: thoroughly tuning ligands at a metal ion, a chemist can greatly enhance catalyst's activity and selectivity“, Dalton Trans. 42 (2013) 12794-12818.

[5] G.A. Olah, A. Goeppert and G.K.S. Prakash, "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy", Second Updated and Enlarged Edition Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009, .

[6] I. Hermans, E.S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrá and A. Baiker: „Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges“, Top. Catal. 52 (2009) 1162-1174.

[7] G. Cruciani: „Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes“, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1973-1994.

[8] K. Weissermel and H.J. Arpe, "Industrielle organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte", 5., vollst. überarb. Aufl. Aufl., Wiley-VCH, 1998, 31-34.

[9] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein and H.J. Wernicke, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp(Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2008, 37-56.

[10] C. Haber, "Roempp-Online - Begriff: **Methanol**", 2014, http://www.roempp.com/ (Stand: 13.01.2014).

[11] P. Khirsariya and R.K. Mewada: „Single Step Oxidation of Methane to Methanol-Towards Better Understanding“, Procedia Eng. 51 (2013) 409-415.

[12] W. Nachtigall, "Bionik - Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002, 3.

[13] R.S. Hanson and T.E. Hanson: „Methanotrophic bacteria“, Microbiol. Mol. Biol. R. June (1996) 439-471.

[14] R.L. Lieberman and A.C. Rosenzweig: „The quest for the particulate methane monooxygenase active site“, Dalton Trans. 21 (2005) 3390-3396.

[15] R.L. Lieberman and A.C. Rosenzweig: „Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane“, Nature (London, U. K.) 434 (2005) 177-182.

[16] A.S. Hakemian, K.C. Kondapalli, J. Telser, B.M. Hoffman, T.L. Stemmler, and A.C. Rosenzweig: „The Metal Centers of Particulate Methane Monooxygenase from Methylosinus trichosporium OB3b“, Biochemistry 47 (2008) 6793-6801.

[17] R.L. Lieberman, K.C. Kondapalli, D.B. Shrestha, A.S. Hakemian, S.M. Smith, J. Telser, J. Kuzelka, R. Gupta, A.S. Borovik, S.J. Lippard, B.M. Hoffman, A.C. Rosenzweig and T.L. Stemmler: „Characterization of the Particulate Methane Monooxygenase Metal Centers in Multiple Redox States by X-ray Absorption Spectroscopy“, Inorg. Chem. 45 (2006) 8372-8381.

[18] R.L. Lieberman, D.B. Shrestha, P.E. Doan, B.M. Hoffman, T.L. Stemmler and A.C. Rosenzweig: „Purified particulate methane monooxygenase from Methylococcus capsulatus (Bath) is a dimer with both mononuclear copper and a copper-containing cluster“, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 100 (2003) 3820-3825.

[19] S.I. Chan, V.C.C. Wang, J.C.H. Lai, S.S.F. Yu, P.P.Y. Chen, K.H.C. Chen, C.L. Chen and M.K. Chan: „Redox Potentiometry Studies of Particulate Methane Monooxygenase: Support for a Trinuclear Copper Cluster Active Site“, Angew. Chem. 119 (2007) 2038-2040.

[20] R. Balasubramanian, S.M. Smith, S. Rawat, L.A. Yatsunyk, T.L. Stemmler and A.C. Rosenzweig: „Oxidation of methane by a biological dicopper centre“, Nature (London, U. K.) 465 (2010) 115-119.

[21] S.I. Chan, Y.J. Lu, P. Nagababu, S. Maji, M.C. Hung, M.M. Lee, I.J. Hsu, P.D. Minh, J.C.H. Lai, K.Y. Ng, S. Ramalingam, S.S.F. Yu and M.K. Chan: „Efficient Oxidation of Methane to Methanol by Dioxygen Mediated by Tricopper Clusters“, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 3731-3735.

[22] Y. Shiota and K. Yoshizawa: „Comparison of the Reactivity of Bis(μ-oxo)$Cu^{II}Cu^{III}$ and $Cu^{III}Cu^{III}$ Species to Methane“, Inorg. Chem. 48 (2009) 838-845.

[23] C.E. Tinberg and S.J. Lippard: „Oxidation Reactions Performed by Soluble Methane Monooxygenase Hydroxylase Intermediates H_{peroxo} and Q Proceed by Distinct Mechanisms“, Biochemistry 49 (2010) 7902-7912.

[24] J.D. Semrau, S. Jagadevan, A.A. DiSpirito, A. Khalifa, J. Scanlan, B.H. Bergman, B.C. Freemeier, B.S. Baral, N.L. Bandow, A. Vorobev, D.H. Haft, S. Vuilleumier

and J.C. Murrell: „Methanobactin and MmoD work in concert to act as the 'copper-switch' in methanotrophs“, Environ. Microbiol. 15 (2013) 3077-3086.

[25] J. Colby, D.I. Stirling and H. Dalton: „The soluble methane mono-oxygenase of Methylococcus capsulatus (Bath). Its ability to oxygenate n-alkanes, n-alkenes, ethers, and alicyclic, aromatic and heterocyclic compounds.“, Biochem. J. 165 (1977) 395-402.

[26] S.W. Lee, D.R. Keeney, D.H. Lim, A.A. Dispirito and J.D. Semrau: „Mixed Pollutant Degradation by Methylosinus trichosporium OB3b Expressing either Soluble or Particulate Methane Monooxygenase: Can the Tortoise Beat the Hare?“, Appl. Environ. Microbiol. 72 (2006) 7503-7509.

[27] S. Maji, J.C.M. Lee, Y.J. Lu, C.L. Chen, M.C. Hung, P.P.Y. Chen, S.S.F. Yu and S.I. Chan: „Dioxygen Activation of a Trinuclear $Cu^{I}Cu^{I}Cu^{I}$ Cluster Capable of Mediating Facile Oxidation of Organic Substrates: Competition between O-Atom Transfer and Abortive Intercomplex Reduction“, Chem. Eur. J. 18 (2012) 3955-3968.

[28] L. Que, Jr. and W.B. Tolman: „Biologically inspired oxidation catalysis“, Nature (London, U. K.) 455 (2008) 333-340.

[29] A.P. Cole, D.E. Root, P. Mukherjee, E.I. Solomon and T.D.P. Stack: „A Trinuclear Intermediate in the Copper-Mediated Reduction of O_2: Four Electrons from Three Coppers“, Science (Washington, DC, U. S.) 273 (1996) 1848-1850.

[30] R.A. Himes and K.D. Karlin: „Copper-dioxygen complex mediated C-H bond oxygenation: relevance for particulate methane monooxygenase (pMMO)“, Curr. Opin. Chem. Biol. 13 (2009) 119-131.

[31] A.M. Kirillov, M.N. Kopylovich, M.V. Kirillova, E.Y. Karabach, M. Haukka, M.F.C. Guedes da Silva and A.J.L. Pombeiroa: „Mild Peroxidative Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Mono-, Di-, Tri-, Tetra- and Polynuclear Copper Triethanolamine Complexes“, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 159-174.

[32] P. Roy, K. Dhara, M. Manassero and P. Banerjee: „Di-, Tetra-, and Polynuclear Copper(II) Complexes: Active Catalysts for Oxidation of Toluene and Benzene“, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 4404-4412.

[33] L.Q. Hatcher and K.D. Karlin: „Oxidant types in copper-dioxygen chemistry: the ligand coordination defines the Cu_n–O_2 structure and subsequent reactivity“, JBIC, J. Biol. Inorg. Chem. 9 (2004) 669-683.

[34] P.P. Paul, Z. Tyeklár, R.R. Jacobson and K.D. Karlin: „Reactivity Patterns and Comparisons in Three Classes of Synthetic Copper-Dioxygen {Cu_2–O_2} Complexes: Implication for Structure and Biological Relevance“, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5322-5332.

[35] S.I. Chan and S.S.-F. Yu: „Controlled Oxidation of Hydrocarbons by the Membrane-Bound Methane Monooxygenase: The Case for a Tricopper Cluster“, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 969-979.

[36] M.J. Henson, P. Mukherjee, D.E. Root, T.D.P. Stack and E.I. Solomon: „Spectroscopic and Electronic Structural Studies of the $Cu(III)_2$ Bis-μ-oxo Core and Its Relation to the Side-On Peroxo-Bridged Dimer“, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 10332-10345.

[37] E.I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.K. Lee and A.E. Palmer: „Oxygen Binding, Activation, and Reduction to Water by Copper Proteins“, Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 4570-4590.

[38] M. Taki, S. Itoh and S. Fukuzumi: „C–H Bond Activation of External Substrates with a Bis(μ-oxo)dicopper(III) Complex“, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6203-6204.

[39] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P.L. Holland, W.B. Tolman, L. Que, Jr. and S. Fukuzumi: „Aliphatic Hydroxylation by a Bis(μ-oxo)dicopper(III) Complex“, Angew. Chem., Int. Ed. 39 (2000) 398-400.

[40] C. Shimokawa, J. Teraoka, Y. Tachi and S. Itoh: „A functional model for pMMO (particulate methane monooxygenase): Hydroxylation of alkanes with H_2O_2 ca-

talyzed by β-diketiminatocopper(II) complexes“, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 1118-1127.

[41] A.C. Silva, T.L. Fernández, N.M.F. Carvalho, M.H. Herbst, J.B. ao, A. Horn Jr., J.L. Wardell, E.G. Oestreicher and O.A.C. Antunes: „Oxidation of cyclohexane catalyzed by bis-(2-pyridylmethyl)amine Cu(II) complexes“, Appl. Catal., A 317 (2007) 154-160.

[42] K. Yoshizawa and Y. Shiota: „Conversion of Methane to Methanol at the Mononuclear and Dinuclear Copper Sites of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO): A DFT and QM/MM Study“, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 9873-9881.

[43] P.P.-Y. Chen and S.I. Chan: „Theoretical modeling of the hydroxylation of methane as mediated by the particulate methane monooxygenase“, J. Inorg. Biochem. 1000 (2006) 801-809.

[44] E.A. Lewis and W.B. Tolman: „Reactivity of Dioxygen-Copper Systems“, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 104 (2004) 1047-1076.

[45] D. Maiti, D.H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M.C. Holthausen, A.A.N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler and K.D. Karlin: „Reactions of a Copper(II) Superoxo Complex Lead to C–H and O–H Substrate Oxygenation: Modeling Copper-Monooxygenase C–H Hydroxylation“, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 82-85.

[46] C.J. Cramer and W.B. Tolman: „Mononuclear Cu–O_2 Complexes: Geometries, Spectroscopic Properties, Electronic Structures, and Reactivity“, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 601-608.

[47] S. Itoh: „Mononuclear copper active-oxygen complexes“, Curr. Opin. Chem. Biol. 10 (2006) 115-122.

[48] B.F. Gherman, W.B. Tolman and C.J. Cramer: „Characterization of the Structure and Reactivity of Monocopper-Oxygen Complexes Supported by β-Diketiminate and Anilido-Imine Ligands“, J. Comput. Chem. 27 (2006) 1950-1961.

[49] A. Decker and E.I. Solomon: „Dioxygen activation by copper, heme and non-heme iron enzymes: comparison of electronic structures and reactivities“, Curr. Opin. Chem. Biol. 9 (2006) 152-163.

[50] B.J. Brazeau and J.D. Lipscomb: „Kinetics and Activation Thermodynamics of Methane Monooxygenase Compound Q Formation and Reaction with Substrates“, Biochemistry 39 (2000) 13503-13515.

[51] C.E. Tinberg and S.J. Lippard: „Revisiting the Mechanism of Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase from *M. capsulatus* (Bath): Evidence for a Multi-Step, Proton-Dependent Reaction Pathway“, Biochemistry 48 (2009) 12145-12158.

[52] S.K. Lee and J.D. Lipscomb: „Oxygen Activation Catalyzed by Methane Monooxygenase Hydroxylase Component: Proton Delivery during the O-O Bond Cleavage Steps“, Biochemistry 38 (1999) 4423-4432.

[53] J.A. Broadwater, J. Ai, T.M. Loehr, J. Sanders-Loehr and B.G. Fox: „Peroxodiferric Intermediate of Stearoyl-Acyl Carrier Protein δ^9 Desaturase: Oxidase Reactivity during Single Turnover and Implications for the Mechanism of Desaturation“, Biochemistry 37 (1998) 14664-14671.

[54] P. Moënne-Loccoz, J. Baldwin, B.A. Ley, T.M. Loehr and J.M. Bollinger, Jr.: „O_2 Activation by Non-Heme Diiron Proteins: Identification of a Symmetric μ-1,2-Peroxide in a Mutant of Ribonucleotide Reductase“, Biochemistry 37 (1998) 14659-14663.

[55] P. Moënne-Loccoz, C. Krebs, K. Herlihy, D.E. Edmondson, E.C. Theil, B.H. Huynh and T.M. Loehr: „The Ferroxidase Reaction of Ferritin Reveals a Diferric μ-1,2 Bridging Peroxide Intermediate in Common with Other O_2-Activating Non-Heme Diiron Proteins“, Biochemistry 38 (1999) 5290-5295.

[56] A.J. Skulan, T.C. Brunold, J. Baldwin, L. Saleh, J.M. Bollinger, Jr. and E.I. Solomon: „Nature of the Peroxo Intermediate of the W48F/D84E Ribonucleotide

Reductase Variant: Implications for O_2 Activation by Binuclear Non-Heme Iron Enzymes“, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8842-8855.

[57] V.V. Vu, J.P. Emerson, M. Martinho, Y.S. Kim, E. Münck, M.H. Park, and L. Que, Jr.: „Human deoxyhypusine hydroxylase, an enzyme involved in regulating cell growth, activates O_2 with a nonheme diiron center“, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106 (2009) 14814-14819.

[58] W.G. Han and L. Noodleman: „Structural Model Studies for the Peroxo Intermediate P and the Reaction Pathway from P $\longrightarrow$ Q of Methane Monooxygenase Using Broken-Symmetry Density Functional Calculations“, Inorg. Chem. 47 (2008) 2975-2986.

[59] B.F. Gherman, M.H. Baik, S.J. Lippard and R.A. Friesner: „Dioxygen Activation in Methane Monooxygenase: A Theoretical Study“, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 2978-2990.

[60] D. Rinaldo, D.M. Philipp, S.J. Lippard and R.A. Friesner: „Intermediates in Dioxygen Activation by Methane Monooxygenase: A QM/MM Study“, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 3135-3147.

[61] P.E.M. Siegbahn: „O-O Bond Cleavage and Alkane Hydroxylation in Methane Monooxygenase“, J. Biol. Inorg. Chem. 6 (2001) 27-45.

[62] A.M. Valentine, S.S. Stahl and S.J. Lippard: „Mechanistic Studies of the Reaction of Reduced Methane Monooxygenase Hydroxylase with Dioxygen and Substrates“, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3876-3887.

[63] E.A. Ambundo, R.A. Friesner and S.J. Lippard: „Reactions of Methane Monooxygenase Intermediate Q with Derivatized Methanes“, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8770-8771.

[64] S.K. Lee, B.G. Fox, W.A. Froland, J.D. Lipscomb, and E. Münck: „A Transient Intermediate of the Methane Monooxygenase Catalytic Cycle Containing an $Fe^{IV}Fe^{IV}$ Cluster“, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6450-6451.

[65] M.H. Baik, B.F. Gherman, R.A. Friesner and S.J. Lippard: „Hydroxylation of Methane by Non-Heme Diiron Enzymes: Molecular Orbital Analysis of C-H Bond Activation by Reactive Intermediate Q“, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14608-14615.

[66] L.G. Beauvais and S.J. Lippard: „Reactions of the Peroxo Intermediate of Soluble Methane Monooxygenase Hydroxylase with Ethers“, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7370-7378.

[67] S. Kubik and J. Hartmann-Schreier, "Roempp-Online - Begriff: **Autoxidation**", 2013, http://www.roempp.com/ (Stand: 03.09.2013).

[68] W. Reints, D.A. Pratt, H.G. Korth, and P. Mulder: „O-O Bond Dissociation Enthalpy in Di(trifluoromethyl) Peroxide (CF_3OOCF_3) as Determined by Very Low Pressure Pyrolysis. Density Functional Theory Computations on O-O and O-H Bonds in (Fluorinated) Derivatives“, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 10713-10720.

[69] E.P. Clifford, P.G. Wenthold, R. Gareyev, W.C. Lineberger, C.H. DePuy, V.M. Bierbaum and G.B. Ellison: „Photoelectron spectroscopy, gas phase acidity, and thermochemistry of tert-butyl hydroperoxide: Mechanisms for the rearrangement of peroxyl radicals“, J. Chem. Phys. 109 (1998) 10293-10310.

[70] J.N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz and W. Koch: „The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces“, Theor. Chem. Acc. 99 (1998) 95-99.

[71] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi: „A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals“, Nature (London, U. K.) 427 (2004) 523-527.

[72] Q. Li, W. Zhang, O. MiljanićŠ., C.H. Sue, Y.L. Zhao, L. Liu, C.B. Knobler, J.F. Stoddart and O.M. Yaghi: „Docking in Metal-Organic Frameworks“, Science (Washington, DC, U. S.) 325 (2009) 855-859.

[73] S. Kaskel: „Poren per Baukasten“, Nachr. Chem. 53 (2005) 394-399.

[74] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi: „The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks“, Science (Washington, DC, U. S.) 341 (2013) 1230444.

[75] R. Hanselmann, "Roempp-Online - Begriff: **Koordinationspolymere**", 2013, http://www.roempp.com/ (Stand: 05.09.2013).

[76] H. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J.F. Stoddart and O.M. Yaghi: „Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks“, Science (Washington, DC, U. S.) 336 (2012) 1018-1023.

[77] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, O. Yazaydin and J.T. Hupp: „Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit“, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 15016-15021.

[78] C. Limberg and M. Driess: „Unifying Concepts in Catalysis“, ChemCatChem 2 (2010) 711-712.

[79] J. Sonntag, Dissertation, Universität Stuttgart, *In Vorbereitung*.

[80] L.C. Tabares, J.A.R. Navarro, and J.M. Salas: „Cooperative Guest Inclusion by a Zeolite Analogue Coordination Polymer. Sorption Behavior with Gases and Amine and Group 1 Metal Salts“, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 383-387.

[81] M. Grzywa, B. Bredenkötter, D. Denysenko, S. Spirkl, W. Nitek and D. Volkmer: „A Metallosupramolecular Octahedron Assembled from Twelve Copper(I) Metal Ions and Six 4,4'-(1,2-Phenylene)bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ide) Ligands“, Z. Anorg. Allg. Chem. XX (2013) DOI: 10.1002/zaac.201300094.

[82] M. Grzywa, C. Geßner, D. Denysenko, B. Bredenkötter, F. Gschwind, K.M. Fromm, W. Nitek, E. Klemm and D. Volkmer: „CFA-2 and CFA-3 (Coordination Framework Augsburg University-2 and -3); novel MOFs assembled

from trinuclear Cu(I)/Ag(I) secondary building units and 3,3‘,5,5‘-tetraphenyl-bipyrazolate ligands“, Dalton Trans. 42 (2013) 6909-6921.

[83] M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Möllmer, J. Sauer and D. Volkmer: „Pyrazolate-Based Cobalt(II)-Containing Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalytic Oxidation Reactions: Elucidating the Role of Entatic States for Biomimetic Oxidation Processes“, Chem.–Eur. J. 17 (2011) 8671-8695.

[84] H. Sitzmann, "Roempp-Online - Begriff: **Chelate**", 2006, http://www.roempp.com/ (Stand: 26.01.2014).

[85] J. Lincke, D. Lässig, M. Kobalz, J. Bergmann, M. Handke, J. Möllmer, M. Lange, C. Roth, A. Möller, R. Staudt and H. Krautscheid: „An Isomorphous Series of Cubic, Copper-Based Triazolyl Isophthalate MOFs: Linker Substitution and Adsorption Properties“, Inorg. Chem. 51 (2012) 7579-7586.

[86] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen and I.D. Williams: „A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$“, Science (Washington, DC, U. S.) 283 (1999) 1148-1150.

[87] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel: „Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $Cu_3(BTC)_2$“, Microporous Mesoporous Mater. 73 (2004) 81-88.

[88] C. Geßner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2009.

[89] A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M.O. J. MatzgerandAdam and O.M. Yaghi: „Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks“, Science (Washington, DC, U. S.) 310 (2005) 1166-1170.

[90] E.T. Denisov and I.B. Afanas’ev, "Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology", CRC Press, 2005, 981.

[91] A. Demin, Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.

[92] N.M. Emanuel, E.T. Denisov and Z.K. Maizus: „Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons“, Science (Washington, DC, U. S.) 158 (1967) 248-249.

[93] G.A. Russell: „Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals“, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 3871-3877.

[94] Y. Shiota, G. Juhász and K. Yoshizawa: „Role of Tyrosine Residue in Methane Activation at the Dicopper Site of Particulate Methane Monooxygenase: A Density Functional Theory Study“, Inorg. Chem. 52 (2013) 7907-7917.

[95] C.E. Taylor, R.R. Anderson and R.P. Noceti: „Activation of methane with organopalladium complexes“, Catalysis Today 35 (1997) 407-413.

[96] M. Muehlhofer, T. Strassner and W.A. Herrmann: „New Catalyst Systems for the Catalytic Conversion of Methane into Methanol“, Angew. Chem., Int. Ed. 41 (2002) 1745-1747.

[97] R. Raja and P. Ratnasamy: „Direct conversion of methane to methanol“, Appl. Catal., A 158 (1997) L7-L15.

[98] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas and F. Schüth: „Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol“, Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 6909-6912.

[99] O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia and S. Hocine: „Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions“, J. Nat. Gas Chem. 17 (2008) 309-312.

[100] Q. Zhang, D. He and Q. Zhu: „Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location“, J. Nat. Gas Chem. 17 (2008) 24-28.

[101] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, B. Xu and Q. Zhu: „Comparative studies on direct conversion of methane to methanol/formaldehyde over La–Co–O and ZrO_2 supported molybdenum oxide catalysts“, Top. Catal. 32 (2005) 215-223.

[102] F. Li and G. Yuan: „Preparation of mesostructured barium sulfate and its application in methane activation“, J. Catal. 239 (2006) 282-289.

[103] F. Li and G. Yuan: „Low temperature catalytic conversion of methane to methanol by barium sulfate nanotubes supporting sulfates: $Pt(SO_4)_2$, $HgSO_4$, $Ce(SO_4)_2$ and $Pb(SO_4)_2$“, Chem. Commun. (2005) 2238-2240.

[104] N.V. Beznis, B.M. Weckhuysen and J.H. Bitter: „Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species“, Catal. Lett. 138 (2010) 14-22.

[105] N.V. Beznis, B.M. Weckhuysen and J.H. Bitter: „Partial Oxidation of Methane Over Co-ZSM-5: Tuning the Oxygenate Selectivity by Altering the Preparation Rout“, Catal. Lett. 136 (2010) 52-56.

Anhang A

Methanoxidation - Katalysatoren

In den folgenden drei Tabellen sind die Katalysatoren zur Selektivoxidation von Methan zu Methanol in drei Gruppen eingeteilt. Tabelle A.1 enthält Katalysatoren für Selektivoxidationen in flüssiger Phase (Flüssigphasenkatalysatoren), Tabelle A.2 enthält Katalysatoren für Selektivoxidationen in der Gasphase (Gasphasenkatalysatoren) Tabelle A.3 enthält Katalysatoren, die eine oxidative Umsetzung des Methans bei einer Arbeitstemperatur von nur 150 °C katalysieren. Ein Nachteil letztgenannter Katalysatoren ist, dass die gesamte Oxidation in einer Art Batch-Modus abläuft. Im ersten Schritt wird der Katalysator bei einer Temperatur von 550 °C (siehe Tabelle A.3) kalziniert, in einem zweiten Schritt erfolgt die oxidative Umsetzung des verdünnten Methans (8% CH_4 in He) ohne Sauerstoff und im dritten Schritt die Extraktion der am Katalysator adsorbierten Produkte.

Tabelle A.1: Homogen bzw. heterogen katalysierte selektive Gas/Flüssig-Oxidation des Methans(Reaktor: Autoklav)

Nr.	Katalysator	Umsatz	Selektivität						LM	Temp	Zeit	Druck	Ox.-Mittel	Lit.
			CH_3OH	HCHO	HCOOH	CO_2	CO	Andere						
	Homogene Katalysatoren (Phasenbestand: Gas/Flüssig)													
(1)	Pd(II)acetat	>1 %	-	-	-	-	-	100 % an $CF_3C(O)OCH_3$	$CF_3C(O)OH$	80 °C	<120 h	55,1 bar	HNO_3 (Spuren)	[95]
(2)	Pd(II)(NHC)*3	n. v.	-	-	-	-	-	100 % an $CF_3C(O)OCH_3$	Mix*4	90 °C	14 h	30 bar	$K_2S_2O_8$	[96]
(3)	$CuCl_{16}Pc$*5	4,8 %	40,2 %	**47,5 %**	7,2 %	5,1 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(4)	$CoCl_{16}Pc$	3,1 %	10,2 %	**80,5 %**	7,3 %	2,0 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(5)	$FeCl_{16}Pc$	5,3 %	41,2 %	**42,0 %**	8,3 %	8,5 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
	Heterogenisierte homogene Katalysatoren (Phasenbestand: Gas/Flüssig/Fest)													
(6)	$CuCl_{16}Pc$–Na–X*7	4,2 %	**51,5 %**	41,7 %	4,1 %	2,7%	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(7)	$CuCl_{16}Pc$–Na–Y*8	3,9 %	**53,5 %**	42,5 %	3,0 %	1,0 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(8)	$CuCl_{16}Pc$–K–L*9	1,1 %	10,7 %	5,6 %	**62,5 %**	21,2 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(9)	$CoCl_{16}Pc$–Na–X*10	2,8 %	12,5 %	**72,2 %**	10,9 %	4,4 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(10)	$FeCl_{16}Pc$–Na–X*10	4,9 %	**52,6 %**	42,3 %	3,2 %	1,9 %	-	-	CH_3CN	0 °C	12 h	10,34 bar	O_2/TBHP*6	[97]
(11)	PT-CTF*	n. v.	75%	-	-	HNP*2	-	-	Oleum	215 °C	2,5 h	40 bar	H_2SO_4/SO_3	[98]

n. v. = nicht verfügbar

„Homogene Katalysatoren“ = molekulare Katalysatoren

* = covalent triazine-based framework (CTF) / *2 = Hauptnebenprodukt (HNP)

*3 = N-heterocyclic carbene (NHC) / *4 = Mischung aus Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid (6:1)

*5 = Pc ≙ Phthalocyanin / *5 = *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP)

*7 = Natriumionen ausgetauschter Zeolith X als Träger / *8 = Natriumionen ausgetauschter Zeolith Y als Träger

*9 = Kaliumionen ausgetauschter Zeolith L als Träger / *10 = Natriumionen ausgetauschter Zeolith X als Träger

Tabelle A.2: Heterogen katalysierte selektive Gasphasenoxidation des Methans (Reaktor: Festbett)

Nr.	Katalysator	Umsatz	Selektivität						Selektivität		Temp	mod. VWZ^{+}	Druck	Ox.-Mittel	Lit.
			CH_3OH	HCHO	HCOOH	CO_2	CO	Andere	CH_3OH	HCHO					
	Heterogene Hochtemperaturkatalysatoren* (Phasenbestand: Gas/Fest)														
(1)	$PMo_{11}V$	3 %	19,89 %	7,28 %	-	40,90 %	43,54 %	-	n. v.	n. v.	700 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(2)	$PMo_{11}V$	13 %	12,25 %	15,64 %	-	45,04 %	45,86 %	-	n. v.	n. v.	750 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(3)	$PMo_{11}Fe$	4 %	23,68 %	12,92 %	-	19,86 %	43,54 %	-	n. v.	n. v.	700 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(4)	$PMo_{11}Fe$	23 %	10,64 %	26,08 %	-	17,42 %	45,86	-	n. v.	n. v.	750 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(5)	$SiMo_{11}Fe$	4 %	21,45 %	8,23 %	-	47,13 %	23,19 %	-	n. v.	n. v.	700 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(6)	$SiMo_{11}Fe$	32 %	7,85 %	20,46 %	-	43,84 %	27,85 %	-	n. v.	n. v.	750 °C	n. v.	Std.	O_2	[99]
(7)	Mo–V–Cr–Bi–O	13 ‡ %	61 ‡ %	n. v.	-	n. v.	n. v.	-	n. v.	n. v.	430 °C ‡	n. v.	50 bar	O_2	[100]
	Mars-van-Krevelen-Katalysatoren (Phasenbestand: Gas/Fest)														
(8)	3% $MoO_x/La–Co–O$	8,9 %	28,8 %	Trace	-	60,0 %	11,2 %	-	2,6 %	Trace	420 °C	14400	42 bar	O_2	[101]
(9)	7% $MoO_x/La–Co–O$	11,2 %	60,0 %	Trace	-	18,2 %	21,8 %	-	6,7 %	Trace	420 °C	14400	42 bar	O_2	[101]
(10)	10% $MoO_x/La–Co–O$	11,6 %	33,2 %	Trace	-	34,8 %	31,7 %	-	3,9 %	Trace	420 °C	14400	42 bar	O_2	[101]
(11)	8% MoO_x/ZrO_2	6,4 %	Trace	43,5 %	-	45,2 %	15,3 %	-	Trace	2,8 %	400 °C	12000	50 bar	O_2	[101]
(12)	12% MoO_x/ZrO_2	8,3 %	Trace	47,8 %	-	34,3 %	17,5 %	-	Trace	4,0 %	400 °C	12000	50 bar	O_2	[101]
(13)	20% MoO_x/ZrO_2	7,2 %	Trace	28,0 %	-	50,4 %	21,6 %	-	Trace	2,0 %	400 °C	12000	50 bar	O_2	[101]
	„Supported Liquid Phase"-Katalysatoren (Phasenbestand: Gas/Fest mit Flüssigfilm auf Katalysator)														
(14)	$H_2SO_4/VOSO_4/BaSO_4$	30,9 %	57,5 %	5,6 %	-	19,9 %	13,6 %	-	n. v.	n. v.	220 °C	n. v.	Std.	O_2	[102]
(15)	$H_2SO_4/VOSO_4/BaSO_4$	27 %	57 %	5,2 %	-	20,5 %	14,3 %	-	n. v.	n. v.	200 °C	n. v.	Std.	O_2	[102]
(16)	$H_2SO_4/VOSO_4/BaSO_4$	16 %	52 %	8,8 %	-	21 %	15,2 %	-	n. v.	n. v.	180 °C	n. v.	Std.	O_2	[102]
(17)	$H_2SO_4/PtSO_4/BaSO_4$	43,0 %	70 %	n. v.	-	n. v.	n. v.	-	n. v.	n. v.	220 °C	n. v.	Std.	O_2	[103]
(18)	$H_2SO_4/HgSO_4/BaSO_4$	36,9 %	66 %	n. v.	-	n. v.	n. v.	-	n. v.	n. v.	220 °C	n. v.	Std.	O_2	[103]
(19)	$H_2SO_4/CeSO_4/BaSO_4$	32,2 %	64 %	n. v.	-	n. v.	n. v.	-	n. v.	n. v.	220 °C	n. v.	Std.	O_2	[103]
(20)	$H_2SO_4/PbSO_4/BaSO_4$	30,3 %	61 %	n. v.	-	n. v.	n. v.	-	n. v.	n. v.	220 °C	n. v.	Std.	O_2	[103]

n. v. = nicht verfügbar / $^{+}$ = mod. VWZ (Verweilzeit) in $ml \cdot g_{Kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ / * = Selektivitäten z.T. nicht nachvollziehbar / ‡ = Werte sind aus einem Schaubild abgelesen

Tabelle A.3: Besonderheit: Sequentielle Batch-Methode[§] bei einem heterogenen Katalysator (Phasenbestand: Gas/Fest; Reaktor: Festbett)

Nr.	Katalysator	Ausbeute [‡]		Selektivität						Temp	Zeit	Druck	Ox.-Mittel	Lit.
		CH_3OH	HCHO	CH_3OH	HCHO	HCOOH	CO_2	CO	Andere					
(1)	Cu-A-2.2*	1,6	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(2)	Cu-A-2.4*	1,9	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(3)	Cu-A-2.6*	2,6	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(4)	Cu-N-1.6*[2]	0,7	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(5)	Cu-N-1.8*[2]	0,5	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(6)	Cu-N-1.9*[2]	0,6	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(7)	Cu-N-2.0*[2]	0,7	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(8)	Cu-C-1.7*[3]	0,7	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(9)	Cu-C-2.0*[3]	0,9	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(10)	Cu-C-1.9*[3]	0,8	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[104]
(11)	Co_IE_RT_A_0.9*[4]	0,07	0,21	25 %	75 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]
(12)	Co_IE_RT_N_0.6*[5]	0,00	0,00	0 %	0 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]
(13)	Co_IE_80_A_2.7*[6]	0,39	0,51	40 %	60 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]
(14)	Co_IE_80_N_1.7*[7]	0,22	0,34	45 %	55 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]
(15)	Co_IMP_A_2.5*[8]	0,31	0,0	100 %	0 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]
(16)	Co_IMP_N_2.5*[9]	0,33	0,0	100 %	0 %	n. v.	n. v.	n. v.	-	150 °C	25 min	Std.	O_2	[105]

[§] Batch ≙ 1. Schritt: Kalzinierung (Luft, 1000 ml $\cdot$ min^{-1}, 550 °C (Rampe: 0,5 K $\cdot$min^{-1}))

[§] Batch ≙ 2. Schritt: Reaktion (8 % CH_4 in He, 25 ml $\cdot$ min^{-1}, 150 °C)

[§] Batch ≙ 3. Schritt: Extraktion von 0,2 g Probe in 0,5 ml Ethanol für 1 Stunde. => GC-Analyse

n. v. = nicht verfügbar / [‡] Einheit = μ mol $\cdot$ (g $\cdot$ cat)$^{-1}$

* Cu-A-L bedeutet: Imprägnierung von NH_4-ZSM-5 mit Kupferacetat und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[2] Cu-N-L bedeutet: Imprägnierung von NH_4-ZSM-5 mit Kupfernitrat und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[3] Cu-C-L bedeutet: Imprägnierung von NH_4-ZSM-5 mit Kupferchlorid und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[4] Co_IE_RT_A_L bedeutet: Ionenaustausch an NH_4-ZSM-5 mit Kupferacetat bei RT und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[5] Co_IE_RT_N_L bedeutet: Ionenaustausch an NH_4-ZSM-5 mit Kupfernitrat bei RT und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[6] Co_IE_80_A_L bedeutet: Ionenaustausch an NH_4-ZSM-5 mit Kupferacetat bei 80 °C und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[7] Co_IE_80_N_L bedeutet: Ionenaustausch an NH_4-ZSM-5 mit Kupfernitrat bei 80 °C und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

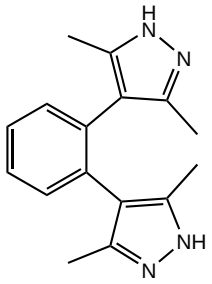
*[8] Co_IMP_A_L bedeutet: Imprägnierung von NH_4-ZSM-5 mit Kupferacetat und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

*[9] Co_IMP_N_L bedeutet: Imprägnierung von NH_4-ZSM-5 mit Kupfernitrat und L ist der Kupfergehalt in Gewichtsprozent

Anhang B

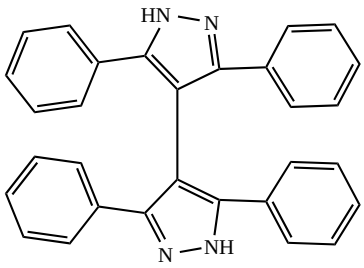
Übersicht der Linker

Ortho



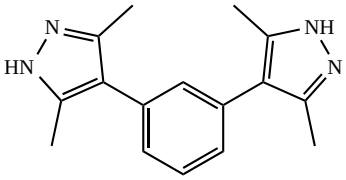
1,2-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl)benzene

CFA-2



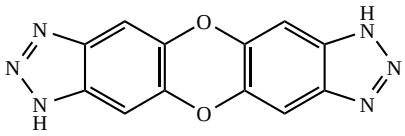
3,3',5,5'-tetraphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazole

CFA-5



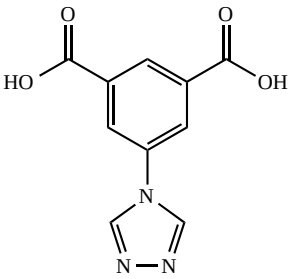
1,3-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzene

Cu-MFU-4l(arge)



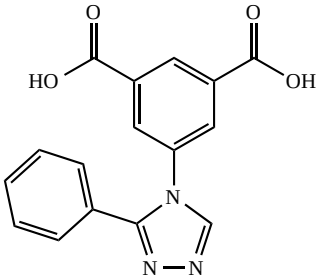
1H,7H-[1,4]Dioxino[2,3-f:5,6-f']bisbenzotriazole

Cu-IH-SO_4^{2-}



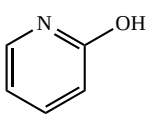
5-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)isophthalic acid

Cu-IPhH-SO_4^{2-}



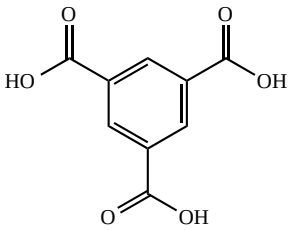
5-(3-phenyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl)isophthalic acid

CuPymo



2-hydroxypyridine

CuBTC



trimesic acid

Abb. B.1: Übersicht der Linker.