

Inhaltsverzeichnis

Teil I: Chemische Grundlagen

- 1 Was ist eigentlich Katalyse?
Definition, Varianten und Beispiele 3
 - 1.1 Definition der Katalyse 3
 - 1.2 Die verschiedenen Spielarten der Katalyse 5
 - 1.3 Die steuernde Wirkung des Katalysators 8
 - 1.4 Die Katalyse als Teil der „Grünen Chemie“ 10
 - 1.5 Informationsquellen über die Katalyse 11
- 2 Homogene Übergangsmetallkatalyse: eine junge Wissenschaft
Historische Entwicklung 17
- 3 Wie groß ist die wirtschaftliche Bedeutung?
Homogene Katalyse in der Industrie 26
 - 3.1 Einsatzbereiche der Katalyse 26
 - 3.2 Bedeutende homogenkatalytische Verfahren 27
 - 3.3 Homogene Katalyse zur Synthese von Feinchemikalien 28
- 4 Selektivitäten, RZA, TON, TOF und Co.
Definition wichtiger Zielgrößen 34
 - 4.1 Umsatz 34
 - 4.2 Ausbeute 35
 - 4.3 Selektivität 36
 - 4.4 Weitere wichtige Zielgrößen 40
 - 4.5 Die Qual der Wahl 44
- 5 Organometalchemische Grundlagen
Bindungen, Elementarschritte und Katalysezyklen 48
 - 5.1 Liganden 48
 - 5.2 Wechsel der Oxidationszahl 51
 - 5.3 Wechsel von Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie 52
 - 5.4 Die Elementarschritte 53
 - 5.5 Katalysezyklen 59

6	Die „Kapitäne“ der homogenen Katalyse	
	Die Übergangsmetallkomplexe	64
6.1	Gruppe IIIB und die Lanthaniden	64
6.2	Metalle der Gruppe IVB	65
6.3	Metalle der Gruppen VB bis VIIB	65
6.4	Die „Eisenmetalle“ der Gruppe VIII	66
6.5	Die Edelmetalle der Gruppe VIII	67
6.6	Gold, ein Edelmetall der Gruppe IB	73
6.7	Kosten der Katalysatormetalle	75
6.8	Verfügbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren	77
6.9	Ein typischer Versuch: Synthese des Palladiumbis(acetylacetonat)	78
7	Die „Steuermänner“ der homogenen Katalyse	
	Die Komplexliganden	82
7.1	Monoligand oder Chelat?	82
7.2	Die Basizität der Liganden	85
7.3	Der Raumkegelwinkel („Tolman-Winkel“)	90
7.4	Der Bisswinkel	93
7.5	Kosten und Zugänglichkeit von Liganden	95
7.6	Ein typischer Versuch: Synthese von Biphephos	99
7.7	Ligandenstabilität	101
8	Das Reaktionsmedium	
	Die Lösungsmittel	107
8.1	Kriterien zur Lösungsmittelauswahl	108
8.2	Mischbarkeit von Lösungsmitteln	113
8.3	Lösungsmittel als Katalysatoren	114
8.4	Inhibierender Einfluss von Lösungsmitteln	115
8.5	Verfügbarkeit und Reinheit von Lösungsmitteln	115
8.6	Spezielle Lösungsmittel	118
9	Der „Spezialfall“	
	Asymmetrische Katalyse	122
9.1	Glossar zur asymmetrischen Katalyse	122
9.2	Ein kurzer Blick zurück	127
9.3	Mechanistische Betrachtungen	129
9.4	Chirale Liganden	134
9.5	Überblick über homogenkatalytische asymmetrische Synthesen	136
9.6	Industrielle Anwendungen	137
10	Wann läuft eine chemische Reaktion ab?	
	Thermodynamik der homogenen Katalyse	143
10.1	Freie Reaktionsenthalpie und Energiediagramm	143
10.2	Berechnung bzw. Abschätzung der freien Reaktionsenthalpie	145
10.3	Thermodynamische Betrachtung komplexer Reaktionssysteme	146

- 11** Wie läuft die Reaktion ab?
Kinetik der homogenen Katalyse 150
- 11.1 Häufig auftretende Kinetikverläufe 150
- 11.2 Das Energiediagramm zur Erläuterung der Regioselektivität 152
- 11.3 Das Energiediagramm zur Erläuterung der Enantioselektivität 153
- 11.4 Durchführung von Kinetikmessungen 154
- 11.5 Ein konkretes Beispiel: Die (isomerisierende) Hydroformylierung von Octenen 156
- 11.6 Mögliche Störungen bei kinetischen Messungen 159
- 12** Kann man in die homogene Katalyse „hineinsehen“?
Überblick über die spektroskopischen Methoden 163
- 12.1 UV/VIS-Spektroskopie 163
- 12.2 IR-Spektroskopie 164
- 12.3 NMR-Spektroskopie 168
- 12.3.1 ¹H-NMR-Spektroskopie 168
- 12.3.2 NMR-Spektroskopie mit para-Wasserstoff 169
- 12.3.3 ³¹P-NMR-Spektroskopie 171
- 12.4 Massenspektroskopie 174
- 12.5 Röntgenfeinstrukturanalyse 174
- 12.6 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma 175

Teil II: Verfahrenstechnische Grundlagen

- 13** Wo läuft die Katalyse ab?
Reaktortypen 183
- 13.1 Reaktionen in der homogenen Flüssigphase 183
- 13.1.1 Rührkesselreaktor 183
- 13.1.2 Rohrreaktor 185
- 13.2 Fluid-Fluid-Systeme 186
- 13.3 Die Qual der Wahl 191
- 13.4 Druckreaktoren 193
- 13.5 Neue Trends 195
- 14** Arbeitet mein Katalysator wirtschaftlich?
Übersicht über die Methoden des Katalysator-Recyclings 201
- 14.1 Die Trennprinzipien 201
- 14.2 Fällung 203
- 14.3 Kristallisation 206
- 14.4 Adsorption 207
- 15** Die einfachste Entfernung leichtflüchtiger Produkte
Thermische Abtrennung 212
- 15.1 Die Trennprinzipien 212
- 15.2 Beispiel: Hydroformylierung 213

15.3	Beispiel: Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd	216
15.4	Beispiel: Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure	219
16	Der „gefangene“ Katalysator Membranverfahren	223
16.1	Membranen	224
16.2	Membranreaktoren	227
16.3	Polymerliganden	229
16.4	Anwendungsbeispiele	232
17	Aus homogen wird heterogen Immobilisierung auf festen Trägern	237
17.1	Die Grundprinzipien	237
17.2	Organische Träger	239
17.3	Anorganische Träger	241
17.4	Einige „Sonderfälle“	243
18	Der elegante Weg der Katalysatorabtrennung Flüssig-Flüssig-Mehrphasensysteme	252
18.1	Die Varianten der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik (FFZP)	253
18.2	Reaktion und Separation	255
18.2.1	Organisch/organische Zweiphasensysteme	256
18.2.2	Organisch/wässrige Zweiphasensysteme	256
18.2.3	Micellare Katalyse	263
18.3	Reaktion mit in-situ-Extraktion	265
18.4	Reaktion mit nachträglicher Extraktion	266
19	Die clevere Weiterentwicklung Temperaturgesteuerte Mehrphasensysteme	273
19.1	Temperaturgesteuerte Phasentransferkatalyse (TRPTC)	273
19.2	Temperaturgesteuerte Mikroemulsionen	275
19.3	Temperaturgesteuerte fluorhaltige Lösungsmittelsysteme	276
19.4	Temperaturgesteuerte polymergebundene Katalysatoren	279
19.5	Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML)	282
19.6	Ein kleiner Rückblick auf die Katalysator-Recyclingmethoden	285

Teil III: Homogenkatalytische Reaktionen

20	Ein Wegweiser durch den Dschungel Überblick über die C-C-Verknüpfungen	295
21	Der technische Weg zu Aldehyden und Alkoholen Hydroformylierungen	302
21.1	Die Edukte	304
21.2	Die Katalysatoren	304

- 21.3 Die Mechanismen 307
- 21.4 Die industriellen Verfahren 308
- 21.5 Die asymmetrische Hydroformylierung 312
- 21.6 Heterogenisierte Hydroformylierungskatalysatoren 313
- 21.7 Ein typischer Versuch: Hydroformylierung von 1-Octen 313

- 22** Der vielseitige Einschub des Kohlenmonoxids
Weitere Carbonylierungen 321
 - 22.1 Reaktionen zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff 321
 - 22.2 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkenen und Vinylarenen 323
 - 22.3 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Dienen 324
 - 22.4 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkinen 325
 - 22.5 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkoholen 327
 - 22.6 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Halogenverbindungen 329
 - 22.7 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit sonstigen Verbindungen 329
 - 22.8 Ein typischer Versuch: Carbonylierung von Styrol 330

- 23** Die Verknüpfung von Aliphaten zu kurzen Ketten oder mittleren Ringen
Oligomerisation und Cyclooligomerisation 335
 - 23.1 Oligomerisation von Alkenen 335
 - 23.1.1 Ethen 335
 - 23.1.2 Propen 342
 - 23.1.3 Weitere Monoene 343
 - 23.2 Diene 345
 - 23.3 Alkine 347
 - 23.4 Cooligomerisationen 348
 - 23.4.1 Ethen und Butadien 348
 - 23.4.2 Ethen und Styrol (Hydrovinylisierung) 349
 - 23.4.3 Cooligomerisationen mit Alkinen 350
 - 23.5 Ein typischer Versuch: Selektive Synthese des *trans*-1,4-Hexadiens in einem Zweiphasensystem 351

- 24** Das „Bäumchen-wechsle-dich von Molekülgruppen“
Metathese 358
 - 24.1 Mechanismus und Katalysatoren 361
 - 24.2 Industrielle Anwendungen 366
 - 24.3 Asymmetrische Metathese 369
 - 24.4 Alkinmetathese 370
 - 24.5 Mehrphasenmetathese 372
 - 24.6 Ein typischer Versuch: Metathese von 1-Octen 373

- 25** Der gezielte Aufbau von Makromolekülen
Polymerisationen 379
 - 25.1 Polyethylen und die Ziegler-Katalyse 379
 - 25.2 Polypropylen und die Metallocenkatalyse 384

25.3	Weitere Polyolefine	389
25.4	Polydiene	390
25.5	Polyketone	391
25.6	Polyalkine	393
25.7	Post-Metallocene	393
25.8	Ein typischer Versuch: Polymerisation von Ethen mit einem Ziegler-Katalysator	395
26	Die Addition von Nitrilgruppen	
	Hydrocyanierungen	403
26.1	Hydrocyanierung von Alkenen	405
26.2	Hydrocyanierung von Dienen	408
26.3	Hydrocyanierungen von Alkinen	411
26.4	Asymmetrische Hydrocyanierung	412
26.5	Ein typischer Versuch: Monohydrocyanierung von 1,3-Butadien	413
27	Der Einbau von C₈- und C₁₀-Ketten	
	Telomerisationen	418
27.1	Reaktionen, Mechanismen und Katalysatoren	418
27.2	Telomerisationen des Butadiens	422
27.2.1	Butadien und sauerstoffhaltige Nucleophile	422
27.2.2	Butadien und stickstoffhaltige Nucleophile	427
27.2.3	Butadien und kohlenstoffhaltige Nucleophile	427
27.2.4	Carboxy-Telomerisation	428
27.2.5	Cyclische Telomere	429
27.3	Telomerisationen des Isoprens	430
27.4	Telomerisation in Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystemen	432
27.5	Ein typischer Versuch: Zweiphasige Telomerisation von Butadien mit Ethylenglykol	434
28	Die Aktivierung eines „inaktiven“ Moleküls	
	Reaktionen des Kohlendioxids	441
28.1	Kohlendioxid und Alkane	442
28.2	Kohlendioxid und Alkene	443
28.3	Kohlendioxid und Diene	445
28.4	Kohlendioxid und Alkine	448
28.5	Kohlendioxid und Aromaten	449
28.6	Kohlendioxid und Wasserstoff	449
28.7	Kohlendioxid und Epoxide	452
28.8	Kohlendioxid und Amine	454
28.9	Polymere aus Kohlendioxid	455
28.10	Ein typischer Versuch: Umsetzung von Kohlendioxid mit Butadien zum δ -Lacton	457

- 29** Der schnelle Weg zu kleinen Ringen
Cyclopropanierungen 465
- 29.1 Die Simmons-Smith-Reaktion 465
- 29.2 Die katalytische Cyclopropanierung 467
- 29.3 Technische Anwendungsbeispiele 471
- 29.4 Cyclopropene 473
- 29.5 Ein typischer Versuch: Synthese des Phenoxymethylcyclopropan 474
- 30** Die Synthese von Fünfringen
Pauson-Khand-Reaktionen 480
- 30.1 Der Mechanismus der CPKR 481
- 30.2 Verschiedene Katalysatormetalle 482
- 30.3 Asymmetrische Pauson-Khand-Reaktion 484
- 30.4 Pauson-Khand-Reaktionen mit Aldehyden 484
- 30.5 Anwendungen der Pauson-Khand-Reaktion 485
- 30.6 Ein typischer Versuch: Pauson-Khand-Reaktion eines Enins 487
- 31** Viele neue Namensreaktionen
C–C–Verknüpfungen mit Aromaten 491
- 31.1 Mizoroki-Heck-Reaktionen 492
- 31.2 Sonogashira-Hagihara-Reaktionen 494
- 31.3 Suzuki-Miyaura-Reaktion 495
- 31.4 Kreuzkupplungen mit Metallorganyle 497
- 31.5 Weitere C–C–Verknüpfungen mit Aromaten 500
- 31.6 Ein typischer Versuch: Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Chloracetophenon und Phenylacetylen 502
- 32** C–H-Verknüpfungen
Hydrierungen 509
- 32.1 Katalysatoren und Mechanismen 509
- 32.2 Asymmetrische Hydrierung 511
- 32.3 Hydrierung verschiedener funktioneller Gruppen 515
- 32.4 Hydrierung in Zweiphasensystemen 517
- 32.5 Heterogenisierte Hydrierkatalysatoren 518
- 32.6 Transferhydrierungen 519
- 32.7 Technische Anwendungen 520
- 32.8 Ein typischer Versuch: Ringspaltende Hydrierung eines δ -Lactons zu Nonadiensäuren 525
- 33** C–O-Verknüpfungen
Oxidationen 532
- 33.1 Wacker-Oxidationen 533
- 33.2 Epoxidierungen 536
- 33.3 Asymmetrische Dihydroxylierungen 540
- 33.4 Oxidative Spaltung von C=C-Doppelbindungen 541

- 33.5 Oxidationen von Alkylaromaten 543
- 33.6 Oxidationen von Aromaten 545
- 33.7 Oxidationen funktioneller Gruppen 546
- 33.8 Ein typischer Versuch: Ru-katalysierte Oxidation von 1-Octanol mit NMO 550

34 C-N-Verknüpfungen

Aminierungen 558

- 34.1 Aminierung von Arylhalogeniden 559
- 34.2 Hydroaminierung von Alkenen 561
- 34.3 Hydroaminierung von Dienen 565
- 34.4 Hydroaminierung von Alkinen 566
- 34.5 Aminierung funktioneller Gruppen 567
- 34.6 ...und noch ein paar Querverweise 568
- 34.7 Ein typischer Versuch: Aminierung von Iodbenzol mit Anilin 568

35 C-Si-Verknüpfungen

Hydrosilylierungen 575

- 35.1 Hydrosilylierung von Alkenen 575
- 35.2 Hydrosilylierung von Dienen 579
- 35.3 Hydrosilylierung von Alkinen 580
- 35.4 Hydrosilylierung von Ketonen 582
- 35.5 Ein typischer Versuch: Pt-katalysierte Hydrosilylierung von 10-Undecensäuremethylester 583

36 Wanderung von Doppelbindungen und Änderungen des Kohlenstoffgerüsts

Isomerisierungen 589

- 36.1 Isomerisierung von Alkenen 589
- 36.2 Isomerisierung substituierter Alkene 592
- 36.3 Gerüstumlagerungen 595
- 36.4 Ein typischer Versuch: Isomerisierung von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäuremethylester zu Norbornadien-2,3-dicarbonsäuremethylester 596

Teil IV: Neue Trends

37 Mehrere Syntheseschritte in demselben Topf

Tandemreaktionen 604

- 37.1 Mehrkomponentenreaktionen 605
- 37.2 Multifunktionelle Katalyse 606
- 37.3 Tandem- und verwandte Reaktionen 608
- 37.4 Ein typischer Versuch: Hydroaminomethylierung von 1-Octen in einem thermomorphen Lösungsmittelsystem 615

- 38** Der schnelle Weg zum Optimum
Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatz-Katalysatortestung 623
- 38.1 Grundlagen und Definitionen 623
- 38.2 Parallele Reaktorsysteme 625
- 38.3 Sequenzielle Reaktorsysteme 630
- 39** Arbeiten in „grünen Lösungsmitteln“
Green Solvents 637
- 39.1 Ionische Flüssigkeiten 637
- 39.2 Überkritische Lösungsmittel 643
- 39.3 Fluorierte Lösungsmittel 646
- 39.4 Polyether 647
- 39.5 Schlussfolgerungen 648
- 40** Erschließung neuer Rohstoffquellen
Alkanaktivierungen 656
- 40.1 Mechanistische Überlegungen 657
- 40.2 Alkanoxidationen 659
- 40.3 Alkancarboxylierungen 660
- 40.4 Alkanmetathese 661
- 40.5 Alkanhydrogenolyse 661
- 40.6 Alkanborylierung 662
- 40.7 Alkansulfonierung 662
- 40.8 Ein Blick zurück 663
- 41** Der Griff in die Luft
Homogenkatalytische Aktivierung von Stickstoff 668
- 41.1 Übergangsmetall-Stickstoff-Komplexe 669
- 41.2 Stöchiometrische Reaktionen des Stickstoffmoleküls 671
- 41.3 Homogenkatalytische Synthese von Ammoniak 672
- 42** Das Bessere ist der Feind des Guten
Weitere effiziente Ligandklassen 679
- 42.1 Stickstoffliganden 680
- 42.2 Ungewöhnliche Phosphorliganden 683
- 42.3 Liganden mit Elementen der Gruppe VIA 685
- 42.4 Liganden mit Elementen der Gruppe IVA 687
- 42.5 Polymere Liganden 689
- 43** Zwischen homogener und heterogener Katalyse
Nanokatalyse 695
- 43.1 Synthese und Eigenschaften von Nanokatalysatoren 696
- 43.2 Stabilisierung der Nanopartikel 697
- 43.3 Heterogenisierung von Nanopartikeln auf Trägersubstanzen 700
- 43.4 Katalyse mit Metallnanopartikeln 701

44	Der Griff in die Natur	
	Homogene Katalyse mit nachwachsenden Rohstoffen	708
44.1	Katalytische Reaktionen von Fettstoffen	710
44.1.1	Katalytische Funktionalisierung ungesättigter Fettstoffe	711
44.1.2	Katalytische Oligomerisierung ungesättigter Fettstoffe	714
44.1.3	Katalytische Oxidationen ungesättigter Fettstoffe	715
44.1.4	Katalytische Metathese ungesättigter Fettstoffe	716
44.1.5	Katalytische Derivatisierung des Glycerins	719
44.2	Katalytische Reaktionen von Kohlenhydraten	720
45	Andere Möglichkeiten der Aktivierung	
	Elektrokatalyse/Sonokatalyse/Fotokatalyse/Mikrowelle/Höchstdruck	728
45.1	Elektrokatalyse	728
45.2	Fotokatalyse	730
45.3	Sonokatalyse	733
45.4	Mikrowellenkatalyse	735
45.5	Höchstdruckkatalyse	738
46	Vom Labor in Richtung Produktion	
	Verfahrensentwicklung in Miniplants	746
46.1	Miniplant mit kontinuierlich betriebemem Rührkesselreaktor (Miniplant I)	748
46.2	Miniplant mit Schlaufenreaktor und Phasenseparator (Miniplant II)	752
46.3	Miniplant mit Düsenumlaufreaktor und Phasenseparator (Miniplant III)	754
46.4	Miniplant mit einer Mischer-Abscheider-Batterie (Miniplant IV)	757
46.5	Fazit	758
47	Ein Blick nach vorn	
	Die Zukunft der Homogenen Katalyse	763
47.1	Neue Rohstoffe	763
47.2	Neue Reaktionen	769
47.3	Neue Katalysatoren	772
47.4	Neue Methoden	774
	Antworten zu den Quickies	777
	Stichwortverzeichnis	805