

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Cezar-Nicolae IONESCU
aus Iași (Rumänien)

Tag der mündlichen Prüfung:

08.05.2009

Katalyse und Katalysatoren zur Hydroformylierung langkettiger Olefine in überkritischem Kohlendioxid

Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Dinjus
Prof. Dr. Markus Enders

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2005 bis März 2008 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus, Herrn Dr. S. Pitter sowie Herrn Dr. O. Walter im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

.....

Cezar-Nicolae Ionescu

Abstract Deutsch

Eine Prozessentwicklung berücksichtigt für katalytische Reaktionen und Reaktionsschritte auch Möglichkeiten, wie der Katalysator rezykliert und seine Leistungsfähigkeit gesteigert werden kann. Die vorliegende Arbeit befasste sich am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Octen in überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$) mit der Untersuchung verschiedener Ansätze, wie dieses realisiert werden kann. $scCO_2$ als Reaktionsmedium bietet den Vorteil, dass durch seine Verwendung das Phasenregime der normalerweise in einem heterogenen Gas-Flüssig-Zweiphasengemisch ablaufenden Hydroformylierung derart eingestellt werden kann, dass sie homogen in der $scCO_2$ -Phase verläuft. Damit gleichzeitig die Vorteile einer homogenen Katalyse bestehen bleiben, sind für die Entwicklung entsprechender Verfahren, bzw. Verfahrensschritte auch Daten über die Löslichkeit der Katalysatoren in $scCO_2$ nötig. In dieser Arbeit wurden die Löslichkeiten von Kobaltkomplexen des Typs $Co_2(CO)_6(Phosphan)_2$ in $scCO_2$ sowie unter Bedingungen, die die Zusammensetzung unter realen Reaktionsbedingungen simulieren, bestimmt. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Löslichkeitsuntersuchungen wurde ein Derivat dieses Komplextyps ausgewählt, mit dem die Recyclingfähigkeit in der Katalyse in einer systematischen Reihe von Wiederholungsexperimenten getestet wurde. Das Abscheiden des Katalysators vom Reaktionsgemisch erfolgte durch Änderung der Zustandsvariablen Druck, mit anschließender Mikrofiltration. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Katalysatorrecycling nur dann zu akzeptablen Umsatz- und Selektivitätswerten führt, wenn der entsprechende Phosphanligand nachdosiert wird, deutbar als ein Leaching des Liganden in der Sequenz von Reaktion und Trennung. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit des weiteren Katalysatorsysteme berücksichtigt, von denen eine erhöhte Resistenz gegen Leaching vermutet wird. Grundkonzept dieser Überlegungen ist die Verknüpfung von $scCO_2$ als Reaktionsmedium mit dem SILP-Konzept für die Hydroformylierung mit Rhodiumkomplexen. Die Ergebnisse belegen zunächst, dass das Recyclingverhalten der untersuchten Rhodiumkatalysatoren bereits alleine durch die Anwendung von $scCO_2$ als Solvens deutlich verbessert wird. Die Applikation des SILP-Konzepts, d. h. die Immobilisierung homogener Katalysatoren in einer flüssigen ionischen Matrix auf der Oberfläche fester Trägerpartikel ergab in den vorliegenden Untersuchungen deutliche Hinweise darauf, dass teilweises Rhodium-Leaching die Ursache für eine langsame Abnahme der Aktivität bei wiederholter Verwendung war. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob die Leaching-Tendenz durch die Verankerung der Metallzentren über bidendale Donorfunktionen direkt auf einem anorganischen Trägermaterial minimierbar ist.

Die Experimente zeigten in diesem Fall, dass über eine Reihe von 14 Wiederholungsversuchen kein Aktivitäts- oder Selektivitätsverlust zu beobachten war. Allerdings wurde durch die Immobilisierung eine deutliche Aktivitätsabnahme verursacht; so sank die TOF_{50} von 30.000 h^{-1} (beobachtet für die homogenen Analoga) auf immer noch akzeptable 700 h^{-1} für den immobilisierten Komplex.

Abstract English

A process development for catalytic reactions includes the possibility of catalyst recycling, to increase its efficiency. The present work focused on the example of hydroformylation of 1-octene in supercritical carbon dioxide (scCO₂) with the development of different approaches and how this could be realized. Supercritical carbon dioxide offers the advantage by its use as solvent which control the reaction under heterogeneous conditions like the scCO₂ phase in the homogeneous reaction. Therewith simultaneously the advantages of homogeneous catalysis to remain, are for the development of corresponding process, or process steps also data on the solubility of the catalysts in scCO₂ needed. In this work was determined the solubility of cobalt complexes of the type Co₂(CO)₆(Phosphane)₂ in scCO₂ and conditions under which the composition of real reaction conditions simulate. Based on the results of these solubility investigations was a derivative of this complex type chosen whose recyclability in the catalysis in a series of systematic repetition of experiments was tested. The precipitation of the catalyst occurs through the change of state variables (p, T) and the separation through micro filtration and then reused in the catalysis. The results show that a catalyst recycle led to acceptable conversion and selectivity values if during the recycling experiments the ligand was recharged in the reactor, which was an indication of the ligand-leaching. For this reason, were further catalyst systems in this work included, which were assumed to be against Leaching resistant. This basic concept consideration is the linking of scCO₂ as reaction medium with SILP concept for the hydroformylation with rhodium complexes. The results show in this case that the recycling behavior through the application of scCO₂ as solvent will be clearly improved. The application of SILP concept, i.e. the immobilization of homogeneous catalysts on ionic liquid matrix on the surface of solid support revealed in this investigation strong evidence that a partial rhodium leaching is the cause of a slow decrease in activity after repeated use. Therefore, was subsequently investigated whether the leaching tendency by anchoring the metal center on a bidentate donor function is minimized. The recycling experiments showed that after 14 experiments no activity or selectivity loss could be observed. The immobilized complexes showed a *TOF*₅₀ with a maximum of 700 h⁻¹ as an acceptable activity, even if the immobilization caused a decrease in the activity from about 30.000 h⁻¹ to 700 h⁻¹ compared with the corresponding homogeneous experiments.

Liste der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Alox	Al ₂ O ₃
BF ₄	Tetrafluoroborat
BINAS	2,2`-Bis((diphenylphosphino)methyl-1,1`-binaphthyl, 4-8 fach sulfoniert
BISBI	2,2`-Bis((diphenylphosphino)methyl-1,1`-biphenyl
BISBIS	2,2`-Bis((diphenylphosphino)methyl-1,1`-biphenyl, 4-8 fach sulfoniert
BMIM	1-Butyl-3-methyl-imidazolium
Bu	Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
CP/MAS	Cross-Polarization Magic Angle Spinning
DMSO	Dimethylsulfoxid
FT-IR	Fourier Transform Infrarot
ICP-OES	Optische ICP-Emissionsspektrometrie
IL	Ionic Liquid
ITC-CPV	Institut für Technische Chemie Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren
Me	Methyl
NAPHOS	2,2`-Bis((diphenylphosphino)methyl-1,1`-binaphthyl
NBD	Norbornadien
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OctMIM	1-Octyl-3-methyl-imidazolium
OTf	Trifluormethylsulfonat
PF ₆	Hexafluorophosphat
Ph	Phenyl
PrMIM	1-Propyl-3-methyl-imidazolium
REM	Rasterelektronmikroskop
RT	Raumtemperatur

RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
scCO ₂	Überkritisches Kohlendioxid
SCF	Überkritisches Fluid
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SiPNP	Bis-Diphenylphosphano-3-Aminopropyl- triethoxysilan
TFE	Tetrafluorethylen
Tf ₂ N	Trifluoromethylsulfonylamid
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn-Over-Frequency
TON	Turn-Over-Number
TPP	Triphenylphosphan
TPPTS	Triphenylphosphan-trisulfonat

Inhaltsverzeichnis

<i>Abstract Deutsch</i>	<i>I</i>
<i>Abstract English</i>	<i>III</i>
<i>Liste der verwendeten Abkürzungen</i>	<i>IV</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>VI</i>
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	5
3 Stand der Forschung	6
3.1 Hydroformylierung	6
3.1.1 Katalysatoren.....	6
3.1.2 Mechanismus der Hydroformylierung	10
3.1.3 Verfahrenstechnische Aspekte	12
3.2 Überkritisches Kohlendioxid	16
3.2.1 Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel	17
3.2.2 Überkritisches Kohlendioxid in Katalyse und Komplexchemie	19
3.2.3 Überkritisches Kohlendioxid für die Katalyse: Katalysatorrecycling	24
3.3 Heterogenisierung von Homogen-Katalysatoren	27
3.3.1 Mehrphasenkatalyse.....	27
3.3.2 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien	31
4 Ergebnisse und Diskussion	36
4.1 Hydroformylierung von 1-Octen	36
4.2 Versuchsanlage für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ (P.A.S.C.A.R.)	37
4.2.2 Dosiereinheit	38
4.2.3 Versuchsdurchführung	38
4.3 Homogenkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂	40
4.3.1 Kobaltkatalysierte Hydroformylierung mit Kobaltkomplexen des Typs <i>trans</i> -Co ₂ (CO) ₆ (P-x) ₂ ...	40
4.3.2 Herstellung und Charakterisierung von Aryl- und Alkylphosphan-modifizierten Kobaltkomplexen	40
4.3.3 Löslichkeitsuntersuchungen von Komplexen des Typs <i>trans</i> -Co ₂ (CO) ₆ (P-x) ₂	44
4.3.4 Löslichkeit von Kobaltkomplexen in scCO ₂	50
4.3.4.1 Löslichkeit von K-6 in scCO ₂	51
4.3.5 Modellierung der Löslichkeit von Kobaltkomplexen in scCO ₂	53
4.3.6 Über die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in Reaktionsgemischen.....	55
4.3.7 Löslichkeit von K-1, K-2 und K-6 in einem 1-Hexen/scCO ₂ -Gemisch im Vergleich	61
4.3.8 Recycling-Experimente mit {Co ₂ (CO) ₆ [P(<i>m</i> -F-C ₆ H ₄) ₃] ₂ } (K-6).....	64

4.4 Herstellung, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von phosphanmodifizierten Rhodiumkomplexen.....	66
4.4.1 Imidazolium-funktionalisierte Phosphanliganden.....	66
4.4.2 Geträgerte Rhodium-Komplexe, Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften ...	72
4.4.3 Aktivität des Katalysators (TOF)	77
4.4.4 Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂ mit [Rh(COD) ₂]OTf oder [Rh(COD) ₂]BF ₄	78
4.4.5 Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂ mit [Rh(COD) ₂]OTf/SiPNP	80
4.4.6 Hydroformylierung von 1-Octen mit [Rh(COD)(SiPNP)]OTf	82
4.4.7 Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂ mit [Rh(SiPNP) ₂]OTf.....	84
4.4.8 Immobilisierung der Rhodiumkomplexe auf γ -Al ₂ O ₃	85
4.4.9 Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂ mit immobilisierten SiPNP-Liganden.....	87
4.4.10 Einfluss des Rh/Träger-Verhältnisses bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit immobilisiertem [Rh(COD)(SiPNP)]OTf.....	88
4.4.11 Immobilisierter Rh-Katalysator [Rh(SiPNP) ₂]OTf.....	97
5 Zusammenfassung.....	99
6 Experimenteller Teil.....	104
6.1 Allgemeine Arbeitsweise.....	104
6.1.1 Verwendete Chemikalien	104
6.2 Analytik.....	105
6.2.1 Kernresonanzspektroskopie	105
6.2.2 FT-IR-Spektroskopie.....	106
6.2.3 UV/VIS-Spektroskopie	106
6.2.4 Massenspektrometrie.....	106
6.2.5 Elementaranalyse	106
6.2.6 Schmelzpunktbestimmung	106
6.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse	107
6.2.8 Gaschromatographie.....	107
6.2.9 ICP-OES.....	107
6.2.10 REM.....	107
6.3 Herstellung von Kobaltkomplexen	108
6.4 Synthese von Phosphanliganden	110
6.4.1 Synthese von Phosphano-funktionalisierter ionischen Flüssigkeit (P-10)	110
6.4.2 Synthese des Diphosphazans SiPNP	112
6.5 Synthese von Rhodiumkomplexen.....	113
6.5.1 Synthese von [Rh(COD)(SiPNP)]OTf.....	113
6.5.2 Synthese von [Rh(SiPNP) ₂]OTf.....	114
6.6 Immobilisierung auf γ-Al₂O₃	115

6.7	Löslichkeitsmessungen in überkritischem Kohlendioxid	117
6.7.1	Kalibrierungsdaten der untersuchten Kobaltkomplexe	117
6.7.2	Löslichkeitsdaten der untersuchten Kobaltkomplexen in reinem scCO ₂ bei 50°C.....	117
6.7.3	Löslichkeitsdaten der untersuchten Kobaltkomplexen in simulierten Reaktionsgemischen bei 50°C	121
6.8	Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage zur Hydroformylierung	125
6.8.1	Versuchsaufbau der Versuchsanlage PASCAR	125
6.8.2	Versuchsdurchführung	132
6.9	Kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂.....	134
6.9.1	Katalysatorrückführung.....	134
6.10	Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂	135
6.10.1	Homogenkatalysierte Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren	135
6.10.2	Heterogenkatalysierte Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren	138
7	<i>Anhang</i>.....	141
7.1	Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten des dargestellten Kobaltkomplexes	141
7.2	Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten des dargestellten Rhodiumkomplexes	143
7.3	Hydroformylierung von 1-Octen	146
7.3.1	Hydroformylierung mit der immobilisierten ionischen Flüssigkeit.....	146
7.3.2	Hydroformylierung mit der immobilisierten Rh/SiPNP-Al ₂ O ₃	148
7.3.3	Hydroformylierung mit der immobilisierten [Rh(COD)(SiPNP)]OTf.....	149
7.3.4	Hydroformylierung mit der immobilisierten [Rh(SiPNP) ₂]OTf.....	157
8	<i>Literaturverzeichnis</i>.....	158
	<i>Danksagung</i>.....	163

Alkohole produziert werden [2,3]. Von den Aldehyden lassen sich die folgenden Verbindungsklassen ableiten (Abbildung 1.1) [4]:

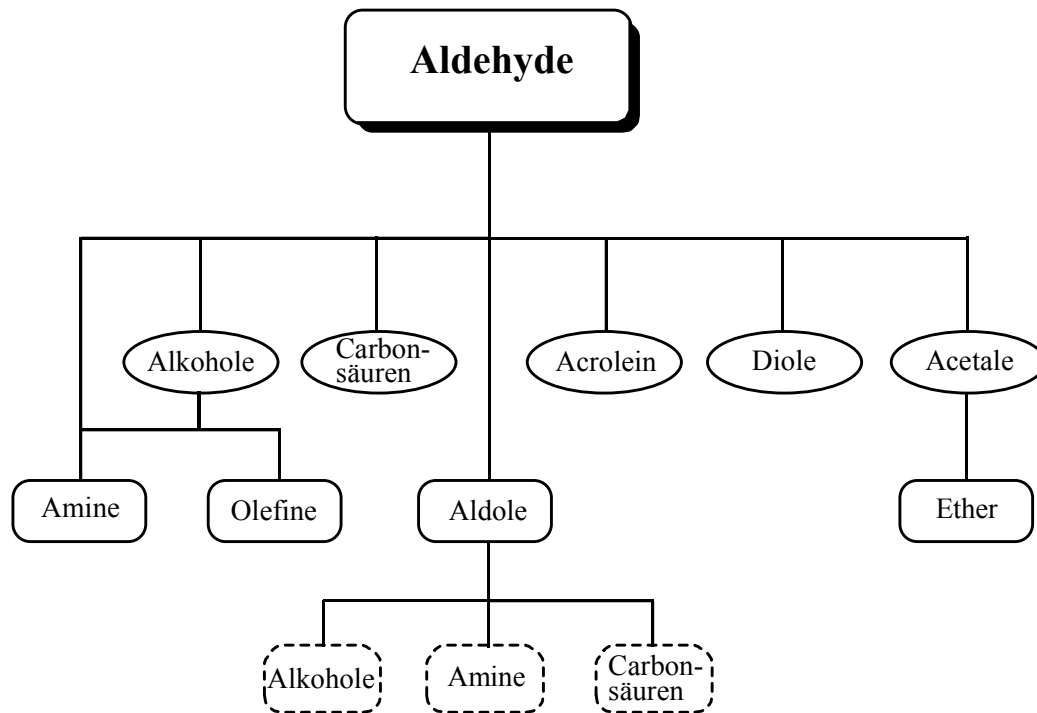


Abbildung 1.1 Von Aldehyden ableitbare Verbindungsklassen.

Spricht man heute über eine moderne Katalysatorentwicklung im Sinne einer nachhaltigen Chemie oder auch Green Chemistry, ist es unerlässlich, in die Prozesse auch ein effizientes Katalysatorrecycling zu integrieren. Interessant wird diese Fragestellung für eine Reaktion wie die Hydroformylierung, die am besten mit molekular aufgebauten Übergangsmetallkatalysatoren funktioniert. Für die Hydroformylierung werden in der industriellen Reaktionstechnik verschiedene Methoden angewendet, um den Katalysator von dem Reaktionsgemisch abzutrennen und wiederzuverwerten.

Bei der klassischen Hydroformylierung liegen Edukte, Produkte und der Katalysator homogen im Reaktionsmedium verteilt vor. Eine Möglichkeit für die Trennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten besteht in der destillativen Abtrennung der flüchtigen Aldehyde zusammen mit dem Synthesegas. Das Verfahren wird im *UCC-Process* zur Hydroformylierung von Propen durchgeführt [6]. Da länger-kettige Aldehyde schwer verdampfbar sind, ist dieses Verfahren auf die Abtrennung kurzkettiger Olefine/Aldehyde beschränkt.

Eine weitere Möglichkeit für die Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten ist die Destillation. Beim *Celanese-Verfahren* werden Aldehyde bis zu *n*-Nonanal erzeugt [8]. Die Destillation stellt jedoch eine thermische Belastung für die Produkte und den Katalysator dar. Bei hohen Temperaturen können etwa aus langkettigen Aldehyden Hochsieder und Dicköle gebildet werden, die auch die Verfahrensökonomie negativ beeinflussen. Des Weiteren kann der Katalysator durch hohe Temperaturen zersetzt werden.

Die Extraktion von Katalysator oder Produkten eröffnet eine im Vergleich zur Destillation mildere aber auch aufwendigere Möglichkeit zur Separation des Katalysators und dessen Recycling. Ein solches Verfahren wurde von *Union Carbide Corp.* für die Hydroformylierung von α -Olefinen der Kettenlänge C_8 bis C_{14} entwickelt [6]. Als Katalysator wird ein Rhodium-Phosphan-Komplex eingesetzt. Die Trennung der Aldehyde erfolgt in einem vierstufigen Trenn- und Aufarbeitungsverfahren. Nach der Trennung ist eine zusätzliche destillative Reinigung der Produkte notwendig. Durch diese Schritte wird das Verfahren sehr teuer, zudem ist die Katalysatorabtrennung und Rückführung nicht vollständig.

Aus den aufgezeigten Problemen ergibt sich ein grundsätzlicher Bedarf für eine Weiterentwicklung zu alternativen Verfahren und Verfahrensschritten mit integrierter Katalysatorabtrennung, besonders für die Hydroformylierung längerkettiger Olefine. Trotz zahlreicher erfolgversprechender wissenschaftlicher Ansätze konnte bis heute kein Verfahren entwickelt werden, welches das Problem des Katalysatorrecyclings für die Hydroformylierung von Olefinen der Kettenlänge C_8 bis C_{14} technisch und ökonomisch löst.

Homogen katalysierte Verfahren unterliegen grundsätzlich Beschränkungen, wenn sie zu industriellen Anwendungen hin weiterentwickelt werden und die Katalysator-/Produkt-trennung bzw. die Katalysatorwiederverwertung/-regenerierung zu einem wesentlichen ökonomischen Faktor wird. Die heterogene Katalyse weist gegenüber der homogenen Katalyse mit ihren häufig höheren Katalysatoraktivitäten und Produktselektivitäten den grundlegenden Vorteil der sehr einfachen und effizienten Katalysatorabtrennung auf.

Die Heterogenisierung eines homogenen Katalysators ist daher grundsätzlich eine Alternative, die dessen Abtrennung technisch vereinfacht und gleichzeitig die Vorteile der homogenen mit

denen der heterogenen Katalyse verbindet. Metall- und/oder Ligand-“leaching” erfordern jedoch spezielle Heterogenisierungstechniken.

Zu diesen Techniken gehören im weiteren Sinn auch die Varianten der Mehrphasenkatalyse, in denen in Wasser, in ionischen Flüssigkeiten, in fluororganischen Flüssigkeiten oder in überkritischen Fluiden katalysierte Reaktionen durchgeführt werden. Gemeinsames Merkmal ist, dass der aktive Katalysator in einer flüssigen stationären Phase verbleibt.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit befassen sich dementsprechend mit Möglichkeiten zur Katalysatorabtrennung. Alternativ werden zwei unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt, die als Gemeinsamkeit die Anwendung von $scCO_2$ als Solvens für die als Testreaktion herangezogene Hydroformylierung von 1-Octen aufweisen.

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit werden Möglichkeiten eines Katalysatorrecyclings in der Hydroformylierung längerkettiger Olefine in scCO_2 untersucht. Dabei sollen unterschiedliche Lösungsansätze, bzw. Aspekte, die eine Prozessführung beeinflussen, verfolgt werden. Untersuchungen zur Prozess-integrierten Katalysatorabtrennung in scCO_2 sollen Möglichkeit aufzeigen, die Reaktion unter homogenen Bedingungen durchzuführen. Zielstellung dieses Aspekts ist es, durch Änderung der Zustandsvariablen (p, T) Bedingungen zu identifizieren, bei denen der Katalysator oder eine Katalysator-reiche Phase präzipitieren und so von den löslichen Komponenten abgetrennt werden kann. Zu Grunde gelegt werden existierende Löslichkeitsdaten von Katalysatoren, bzw. ihren Vorläuferkomplexen in scCO_2 . Da reale Systeme (unter Reaktionsbedingungen) in ihrer Zusammensetzung nicht der idealisierten reinen CO_2 -Phase entsprechen, sollen die Löslichkeitsuntersuchung an Komplexen auch auf CO_2 -reiche Phasenzusammensetzungen erweitert werden, die den Bedingungen einer realen Hydroformylierung zumindest nahekommen (s. **Kapitel 4.3.1**).

Ein zweiter Lösungsansatz stellt die Kombination einer SILP-Katalyse mit scCO_2 dar. Merkmal hierbei ist, dass der homogene Katalysator in einer flüssigen Grenzschicht immobilisiert wird. Dabei kann die Anwendung von scCO_2 als Lösungsmittel und damit als mobile Phase einmal die Löslichkeit und damit die Mobilität der Katalysators in der mobilen Phase herabsetzen. Der Katalysator kann alternativ auch direkt auf dem Trägermaterial heterogenisiert werden und somit vergleichend hinsichtlich seiner Recyclingeigenschaften untersucht werden (s. **Kapitel 4.4.8**).

3 Stand der Forschung

3.1 Hydroformylierung

3.1.1 Katalysatoren

Der Hydroformylierungskatalysator besteht aus einem Übergangsmetall, welches in der Lage ist, ein Metallcarbonylhydrid zu bilden. Diese Metallcarbonylhydrid-Komplexe können auch durch Liganden modifiziert werden. Die Komplexe von Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems kommen dabei in erster Linie in Betracht. Die nicht modifizierten Katalysatoren zeigen folgende Reihenfolge in Aktivität als Funktion des Zentralmetalls auf [9]:



In der technischen Anwendung kommen nur Kobalt- und Rhodium-basierte Hydroformylierungskatalysatoren zum Einsatz. Im Vergleich zu Kobalt ist Rhodium wesentlich teurer. Jedoch sind mit Rhodiumkatalysatoren erheblich höhere Aktivitäten erzielbar, bei gleichzeitig oft günstigeren Chemo- und Regioselektivitäten. Allerdings ist die Verwendung von Rhodium nur dann ökonomisch sinnvoll, wenn entweder die Wertschöpfung in der Produktbildung hoch ist oder die Rhodiumverluste im jeweiligen Verfahren sehr gering gehalten werden können, was in den industriellen Oxoverfahren ganz unterschiedlich gelöst wird (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Vergleich industrieller Oxoverfahren [7].

KATALYSATOR	[CO(CO) ₄ H]	[CO(CO) ₃ (PBu) ₃ H]	[Rh(CO) ₄ H]	[Rh(CO)(TPP) ₃ H]	[Rh(CO)(TPPTS) ₃ H]
Temperatur [°C]	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
Druck [MPa]	20-30	5-15	20-30	1-5	4-6
Prozess	BASF	SHELL	Ruhrchemie	LPO	RCH/RP
Produkte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
Anteil an Nebenprodukten	Mittel	Hoch	Niedrig	Niedrig	Niedrig
n/i-Verhältnis (Propen)	80/20	88/12	50/50	92/8	95/5
Vergiftungs-empfindlichkeit	Niedrig	Mittel	Hoch	-	Hoch
Edukte	C ₂ -C ₂₀	höhere Olefine	niedere Olefine	niedere Olefine	niedere Olefine
Abtrennung Katalysator/Produkt	Verschieden	Druckdestillation	verschieden	Destillation	Phasentrennung
Katalysatorrückführung	unterschiedlich	im Sumpf	unterschiedlich	Katalysator verbleibt im Reaktor	in wässriger Phase

In der Hydroformylierung mit unmodifizierten Katalysatoren sind hohe Drücke zur Stabilisierung der Carbonyl-Hydrido-Komplexe notwendig. Mit Kobaltkatalysatoren, wie etwa im BASF-Prozess, liegt der Druck im Bereich zwischen 20 und 30 MPa. Durch den Einsatz von Tributylphosphan (modifizierter Katalysator) oder anderen, das Metallzentrum stabilisierenden Liganden, kann der Druck gesenkt werden, womit Reaktionsdrücke zwischen 3 und 10 MPa ausreichend sind. Dabei erhöht sich gleichzeitig das Verhältnis zwischen linearen und verzweigten Aldehyden zu Gunsten der in der Regel favorisierten linearen Produkte, allerdings auf Kosten einer sinkenden Katalysatoraktivität. Insgesamt zeigen die ligandmodifizierten Rhodium- im Vergleich zu den Kobaltkatalysatoren eine deutlich höhere Aktivität und Regioselektivität zu den gewünschten linearen Aldehyden und weisen eine längere Lebensdauer auf.

Durch die Einführung der Phosphanliganden steigt gleichzeitig die Hydrieraktivität des Katalysators. Das führt zu einer vermehrten Bildung von Alkoholen oder Alkanen. Kommerziell wird dies im Verfahren von Shell zur Herstellung von Alkoholen ausgenutzt [10,11].

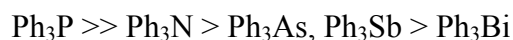
Die rhodiumphosphan-katalysierten Verfahren, (*Low-Pressure-Oxo-Processes*, LPO), arbeiten bei deutlich geringeren Drücken zwischen 1 und 6 MPa, im Vergleich zu den auf Kobaltkatalysatoren basierenden Verfahren. Die Abtrennung der Produkte erfolgt in der Regel durch Destillation. Wegen der thermischen Instabilität der Katalysatoren werden diese Verfahren nur zur Herstellung kurzkettiger Aldehyde eingesetzt.

Eine wichtige Rolle spielt, wie bereits erwähnt, die Modifikation der Komplexe durch geeignete Liganden. Im Folgenden werden die zwei wichtigsten Ligandenklassen kurz vorgestellt.

Phosphane

Die meisten untersuchten Ligandsysteme finden sich auf dem Gebiet der Phosphane [7]. Technisch zum Einsatz kommen vor allem Triphenylphosphan und davon abgeleitet Triphenylphosphanoxid (TPO) und Tributylphosphan. Stickstoffhaltige Liganden wie Amine, Amide oder Isonitrile zeigen im Vergleich zu Phosphanen eine geringere Aktivität in der Hydroformylierung. *Carlock* fand folgende Abstufung in der Aktivität für die Elemente der 5.

Hauptgruppe des Periodensystems in Form ihrer Triphenylverbindungen in der Hydroformylierung von 1-Dodecen, wobei Rhodium als Zentralatom verwendet wurde [12]:



In Abbildung 3.1 ist eine Auswahl aktiver Phosphanliganden dargestellt. *Neibecker* hat die Phosphole (A, B) und Phosphanorbonadiene (C) in der Hydroformylierung verwendet [13,14]. Im Falle der Phosphole sind Aktivität und Selektivität unabhängig von dem Phosphan/Rh-Verhältnis. In den letzten Jahren wurden neue Phosphanliganden wie z. B. NAPHOS (D) [15], BISBI (E) und PHENAP (F) von *Eastman Kodak* entwickelt [16]. Diese Liganden zeichnen sich durch erheblich höhere Aktivität und extrem hohe Regioselektivität in der Hydroformylierung von 1-Hexen bei einem günstigen Synthesegasdruck aus. Diese Ergebnisse waren der Ausgangspunkt für die Entwicklung der wasserlöslichen Liganden BISBIS und BINAS für den *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess*.

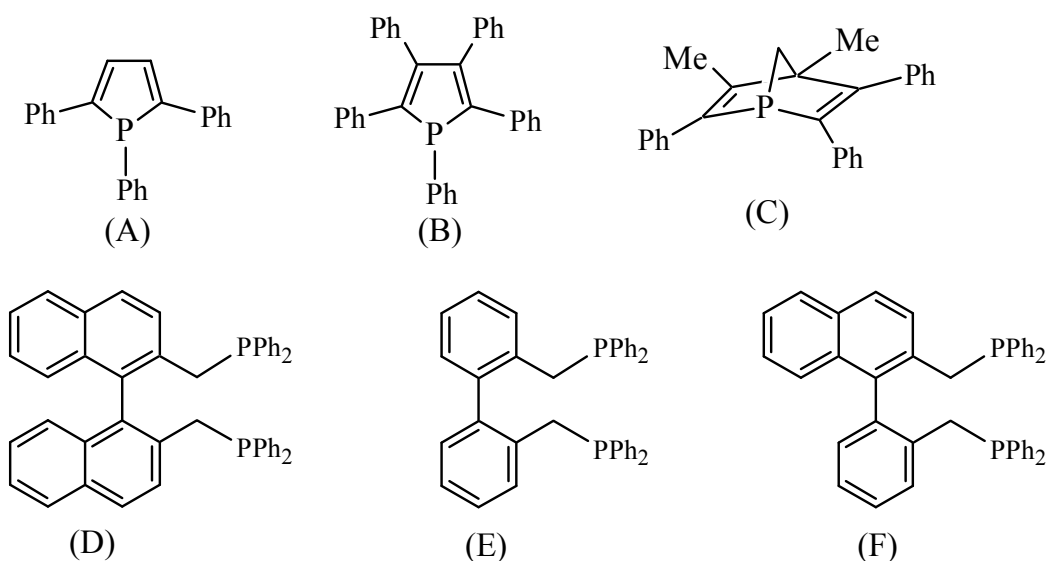


Abbildung 3.1: Phosphanliganden.

Heterofunktionale Liganden mit weicher und harter Donorfunktion erwiesen sich als effiziente Liganden für verschiedene Arten von Metallkomplekxkatalysatoren [17]. In den letzten Jahren wurden besonders Diphosphazanliganden (A) und Cyclodiphosphazanliganden (B) (Abbildung 3.2) erforscht [18]. Diphosphazanliganden sind aufgrund ihrer einfachen Synthesen, der hohen thermischen Stabilität und ihrer Fähigkeit zur Stabilisierung von Komplexen interessant [18,19]. Die Substituenten an den Phosphor-Atomen der Diphosphazane können leicht variiert werden. Dadurch besteht auch die Möglichkeit, ein

optisch aktives Zentrum am Phosphoratom zu generieren oder auch andere funktionalisierte Gruppen einzuführen [17].

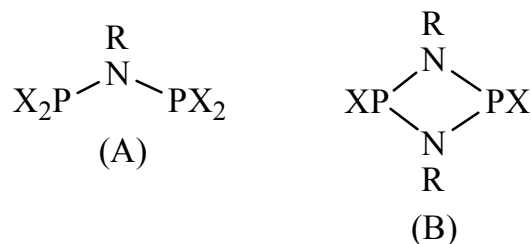


Abbildung 3.2: Diphosphazan- und Cyclodiphosphazanliganden.

Phosphite

Van Leeuwen hat sowohl Mono- als auch Disphosphite des Typs $P(OR)_3$ in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von längerkettigen α -Olefinen verwendet, die zu hohen katalytischen Aktivitäten und günstigen n/iso -Verhältnissen führen [20]. Ein einfaches Monophosphit (A) ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

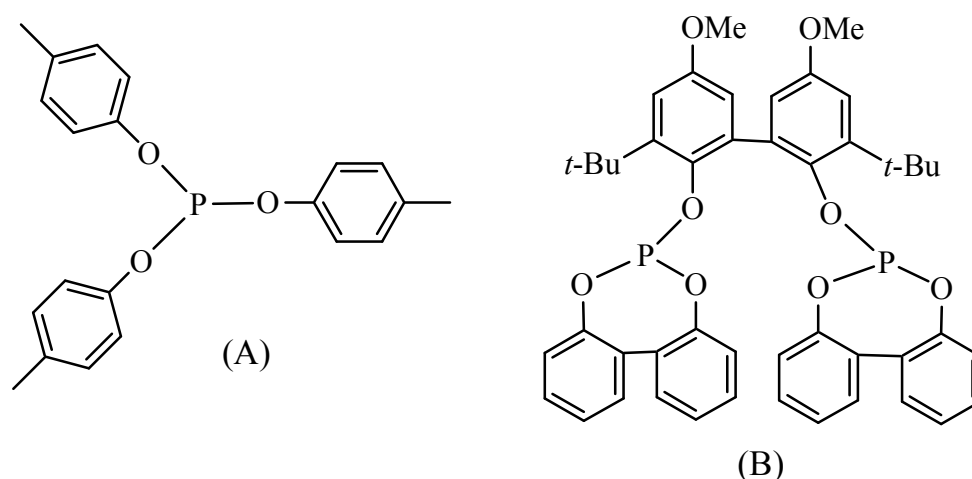


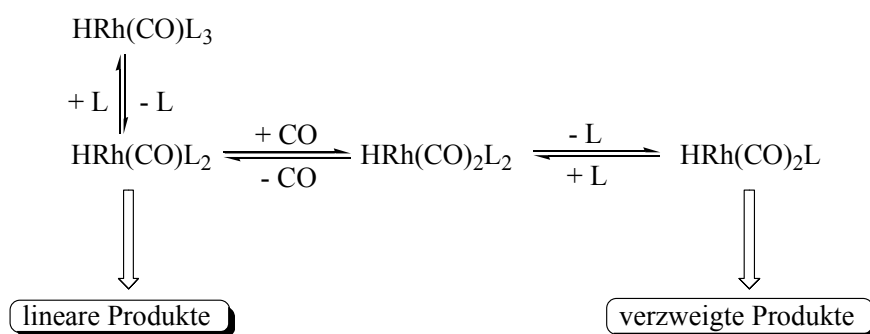
Abbildung 3.3: Mono- und Biphosphite [20,23].

In Abbildung 3.3 ist Ligand (B) dargestellt, der der *Union Carbide Corporation* entwickelt wurde und bei der *BASF* zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäuremethylester verwendet wird [23,27].

3.1.2 Mechanismus der Hydroformylierung

Anfang der sechziger Jahre formulierten *Heck* und *Breslow*, ausgehend von theoretischen Ansätzen, einen Katalysezyklus der kobaltkatalysierten Hydroformylierung [28]. *Wilkinson* stellte gegen Ende der sechziger Jahre einen Reaktionsmechanismus für die Hydroformylierung mit einem mit Triphenylphosphan modifizierten Hydrido-Carbonyl-Rhodium-Komplex auf, der bis heute allgemein akzeptiert ist [31].

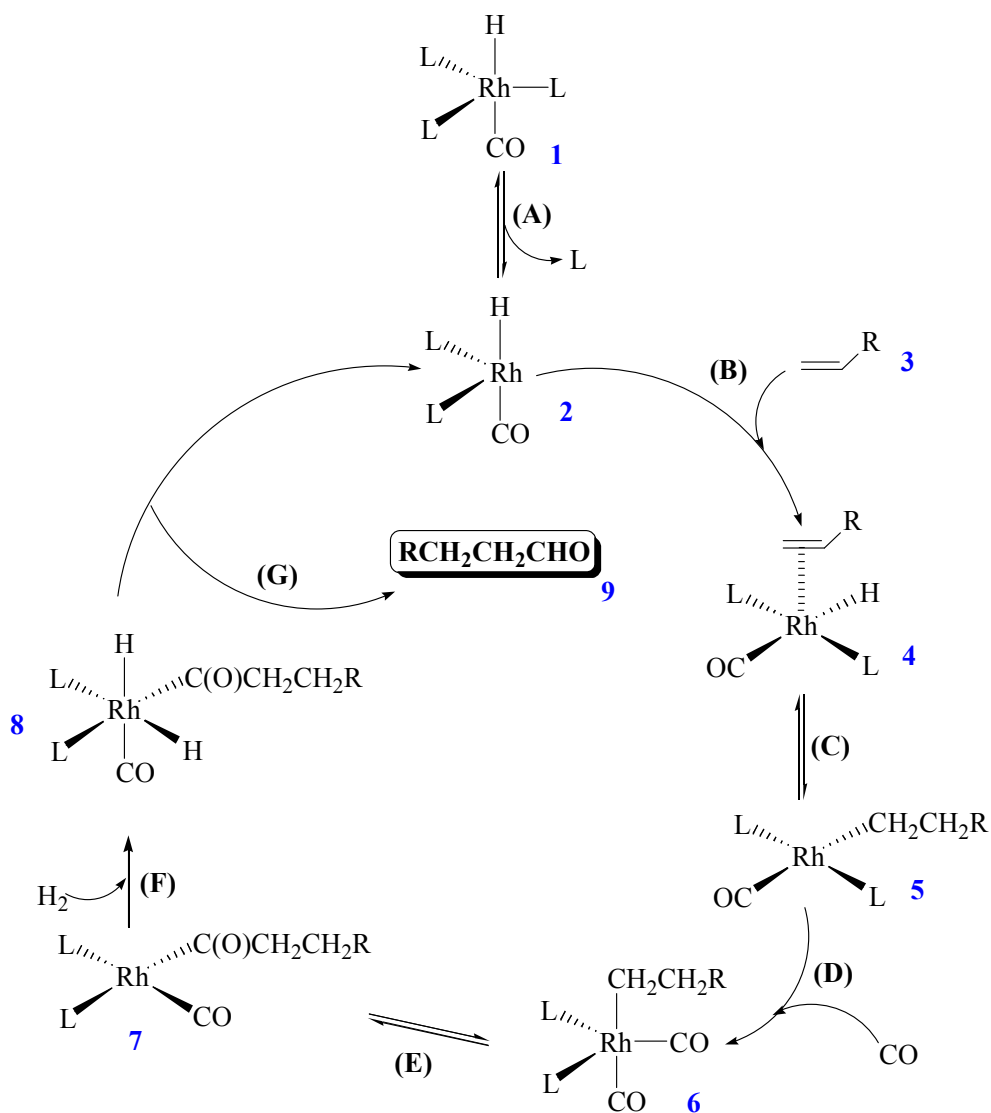
Dem Katalysezyklus sind verschiedene Gleichgewichte vorgelagert (Schema 3.1), die sowohl von Art und Konzentration der Liganden als auch vom Partialdruck des Kohlenmonoxids abhängig sind. Die Bildung linearer Produkte wird durch die CO-armen Komplexe bevorzugt. Sie werden in der Regel bei hohen Ligandkonzentrationen und geringem CO-Partialdruck gebildet. Die Erhöhung des CO-Partialdruckes in Verbindung mit niedrigen Ligandkonzentrationen begünstigt die Bildung der CO-reichen Komplexe, welche bei der Hydroformylierung dann umgekehrt einen höheren Anteil der verzweigten Produkte bewirken.



Schema 3.1: Dissoziationsgleichgewichte des modifizierten Rhodiumkatalysators.

In den meisten Fällen verläuft die Reaktion anfangs über einen dissoziativen Mechanismus (Schema 3.2). Unter Synthesegasdruck und in Anwesenheit von Donorliganden L wie z. B. Phosphanen, Phosphiten oder Kohlenmonoxid bildet sich von verschiedenen Rh(I)-Quellen ein trigonal bipyramidaler 18-VE-Komplex **1**. Die Dissoziation eines Liganden aus diesem Komplex führt zu einer katalytisch aktiven 16-VE-Spezies **2** (A). Durch Anlagerung (B) eines Olefins **3** entsteht zunächst ein π -Komplex **4**, der sich nach Olefininsertion in die Rh-H-Bindung (C) in die isomeren vierfach koordinierten planaren Rhodium σ -Alkyl-Komplexe **5** umwandelt. Je nach Ausrichtung resultieren hieraus die linearen oder verzweigten Endprodukte. Die Addition von CO (D) führt zum bipyramidalen Komplex **6** und durch die Insertion der Alkylgruppe im nächsten Schritt (E) wird der vierfach koordinierten planare

Acylkomplex **7** gebildet. Im folgenden Katalyseschritt (F) wird durch oxidative Addition von Wasserstoff der bipyramidale Rhodium(III)-Komplex **8** gebildet. Durch reduktive Eliminierung (G) wird der Aldehyd **9** freigesetzt und die katalytisch aktive Spezies **2** unter Schluss des Katalysezyklus zurückgebildet.



Schema 3.2: Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydrofomylierung von Olefinen.

3.1.3 Verfahrenstechnische Aspekte

Die verfahrenstechnischen Aspekte der Hydroformylierung werden nachfolgend unter Berücksichtigung des Katalysatorrecyclings bzw. der Katalysatorrückgewinnung erläutert.

Der *BASF*-Prozess

Das *BASF*-Verfahren zur Hydroformylierung von längerkettigen Olefinen mit unmodifizierten Kobaltkatalysatoren arbeitet bei Drücken zwischen 20 und 35 MPa und Temperaturen zwischen 120°C und 180°C. Unter diesen Bedingungen führt die Hydroformylierung zu vollständigen Umsätzen, jedoch sind die *n/iso*-Verhältnisse moderat (<4), was aber angesichts des Einsatzes eines unmodifizierten Katalysators akzeptabel erscheint [9]. Über diesen Prozess werden bei der *BASF* über 400.000 t/a Oxo-Rohprodukte hergestellt (Abbildung 3.4) [22].

Der *BASF*-Prozess basiert auf einer kontinuierlichen Generierung und Rückführung des als Präkatalysators eingesetzten Metallcarbonyls $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. In den Reaktor (3) in Abbildung 3.4 werden Synthesegas (1), Olefin und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ aus dem Carbonylgenerator (2) eingespeist. Nach Durchlaufen des Reaktors (3) und Abtrennen der flüssigen von der gasförmigen Phase (4) erfolgt die Oxidation und Zersetzung noch vorhandener Organometallspezies in (5) durch Zugabe von Luft und Säure. Abschließend wird die Produktphase aus dem Phasenabscheider (6) entnommen. Die wässrige Lösung, die die Zersetzungsprodukte des Präkatalysators in Form von Co-Salzen enthält, wird konzentriert (7) und in den Carbonylgenerator (2) zurückgeführt. Im Carbonylgenerator wird mit Synthesegas die katalytisch aktive Form regeneriert und wieder in den Prozess zurückgeführt [21].

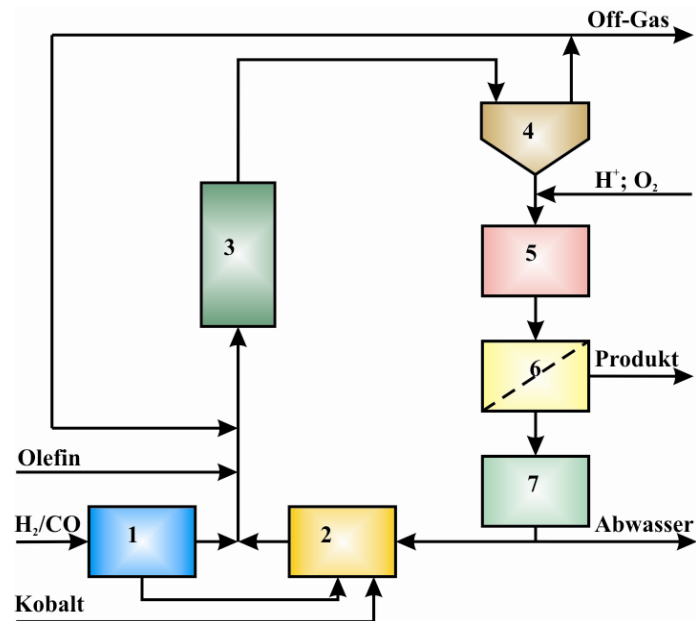


Abbildung 3.4: Der BASF-Prozess.

Der UCC-Prozess

Nach der modernsten Variante des *UCC-Prozesses* (Abbildung 3.5) arbeiten die meisten LPO-Anlagen [6]. Grundlage des Verfahrens ist eine Methode zur thermischen (destillativen) Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Katalysator sowie eine Rückführung der Katalysatorlösung. Aufgrund der destillativen Aufarbeitung nach der Reaktion und dem Verbleib des Katalysators im Destillationssumpf, der zusammen mit den Edukten in den Reaktor ((1) in Abbildung 3.5) überführt wird, eignet sich das UCC-Verfahren praktisch nur für die Hydroformylierung kurzkettiger Olefine.

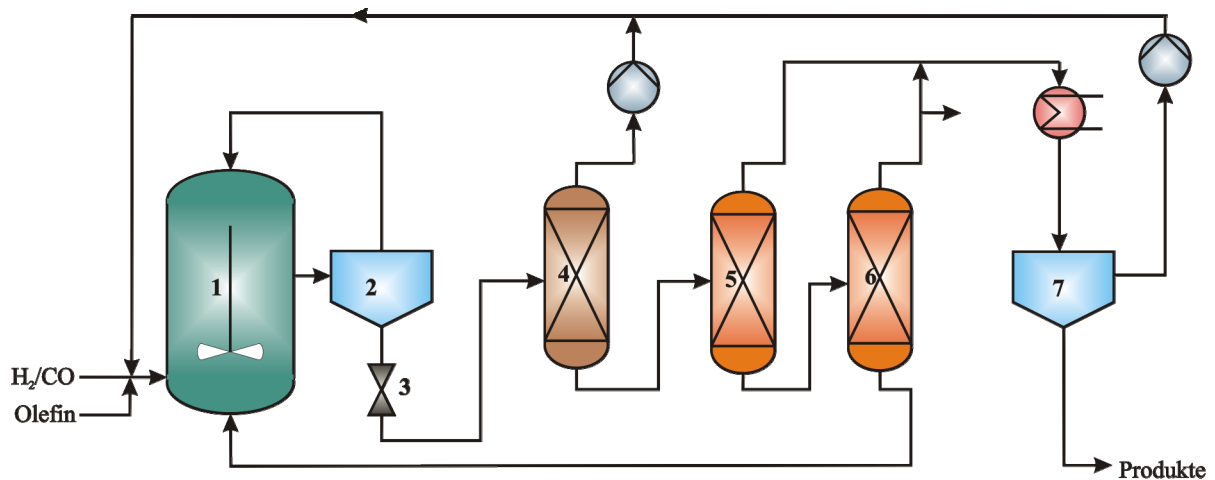


Abbildung 3.5: Der UCC-Prozess.

Aus dem Reaktor (1) wird ein Flüssigkeitsstrom, der aus einer Mischung von Aldehyden, Rhodium-Phosphan-Komplex, Phosphan und Aldehydkondensationsprodukten besteht, entnommen. Diese Mischung passiert zunächst einen Hochdruck-Phasentrenner (2), und die flüssige Phase wird über ein Entspannungsventil (3) in einen Flash-Verdampfer (4) überführt. Dort werden die nicht umgesetzten Edukte entfernt und nach Kompression wieder dem Reaktor zugeführt. Die anschließende Trennung der flüssigen Bestandteile erfolgt in einer ersten Rektifikationskolonne (5), deren Overhead-Strom aus den hergestellten Aldehyden besteht. Der Flüssigkeitsstrom wird in einer zweiten Kolonne (6) bei erniedrigtem Druck rektifiziert und der Destillationsrückstand mit dem gelösten Katalysator und Triphenylphosphan in den Reaktor zurückgeführt. Die einzelnen Produktströme werden vermischt, vereinigt, kondensiert (7) und in flüssiger Form abgeführt.

Das Verfahren ist für Olefine bis zu einer Kettenlänge von C₈ einsetzbar. Für Olefine mit höherer Kettenlänge werden die Rektifizierbedingungen in der zweiten oder dritten Kolonne zu aufwendig. Sie führen zu einer wirksamen Schädigung des Katalysators und zur unerwünschten Bildung von Kondensationsprodukten. Für die Herstellung kommerziell interessanter langkettiger Aldehyde ist das Verfahren daher nicht geeignet.

3.1.3.1 Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren

Das *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren ist aufgrund seiner zweiphasigen Reaktionsführung das eleganteste Verfahren im Hinblick auf die Produktabtrennung und Katalysatorrückführung. Die erste Anlage zur Hydroformylierung von Propen mit einer Kapazität von 100.000 t/a wurde 1984 in Betrieb genommen [24]. Grundlage des Verfahrens ist die Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten durch Erzeugung zweier nicht miteinander mischbarer flüssiger Phasen, die durch einfache Phasenseparation getrennt werden können. Die Phasen bestehen zum einen aus der wässrigen Phase, in der der Katalysator gelöst ist, und zum anderen aus einer organischen Phase, die aus den Reaktionsprodukten *n*- und *iso*-Butanal gebildet wird. Ein vereinfachtes Fließschema des *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahrens ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

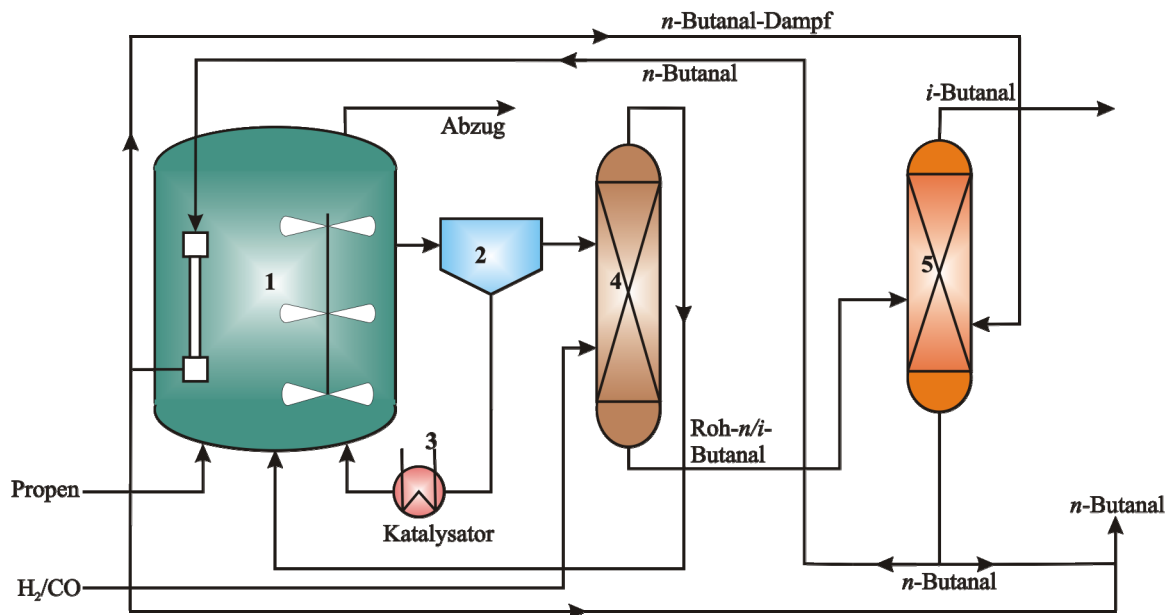


Abbildung 3.6: Das Schema des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens.

Die Reaktion findet in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (1) mit Begasungsrührer statt. Die eigentliche Reaktion erfolgt dabei in der Phasengrenzschicht [25]. Die Produktabtrennung erfolgt im Phasenseparator (2), in dem die organische Produktphase von der wässrigen Katalysatorphase abgetrennt wird. Die Katalysatorlösung wird über einen Wärmetauscher (3) geleitet und zusammen mit den gasförmigen Edukten zurück in den Reaktor geführt. In der nachfolgenden Stripkolonne (4) wird nicht umgesetztes Propen abgetrennt und in den Reaktor (1) zurückgeführt. Die Trennung des Rohaldehyds in *n*- und *iso*-Butanal erfolgt destillativ in (5).

Ein wichtiger wirtschaftlicher Vorteil des *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahrens gegenüber einphasigen Verfahren ist die Möglichkeit der Nutzung der Prozesswärme der Hydroformylierung, unter anderem zur destillativen Trennung der Aldehyde.

Da die Löslichkeit eines langkettigen Olefins in der wässrigen Grenzschicht sinkt, werden mit höheren Olefinen keine wirtschaftlichen Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht. Ab einer Kettenlänge von C_6 ist das *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren daher ökonomisch nicht mehr sinnvoll. Der Einsatz von Cosolventien wie Ethanol erhöht zwar die Löslichkeit und somit auch die Raum-Zeit-Ausbeuten, bedingt jedoch auch einen höheren Katalysatorverlust [26].

3.2 Überkritisches Kohlendioxid

Bereits 1822 zeigte *Baron Charles Cagniard de la Tour*, dass oberhalb einer kritischen Temperatur – in der überkritischen Region – eine Substanz weder als Gas noch als Flüssigkeit vorliegt sondern nur ein Fluid existiert. Das Fluid liegt nicht mehr im Gleichgewicht mit seinem Dampf vor. In diesem Fall verschwindet die Flüssig-Gasphasengrenzfläche und der Zustand wird als überkritisches Fluid (SCF) bezeichnet (Abbildung 3.7).

Eines der überkritischen Fluide, die heute technisch genutzt werden, ist Kohlendioxid, besondere Eigenschaften sind im Folgenden skizziert (Abbildung 3.7):

- CO₂ ist ungiftig, nicht brennbar und chemisch inert ;
- Der überkritische Zustand ist mit konventioneller Hochdrucktechnik gut zu erreichen:
 $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ und $p_c = 73,8 \text{ bar}$;
- scCO₂ kann durch einfache Druckerniedrigung abgetrennt werden;
- Die Dichte des Lösungsmittels und damit sein Lösungsvermögen kann durch Variation des Drucks abgestimmt werden.

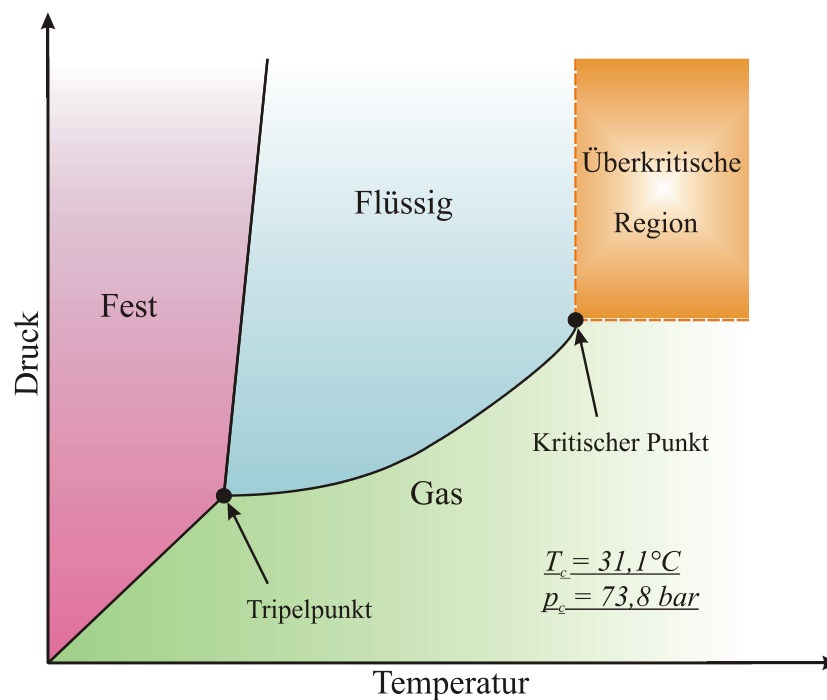


Abbildung 3.7: Phasendiagramm des Kohlendioxids.

Im überkritischen Zustand zeichnet sich CO₂ durch Stoffeigenschaften aus, welche teilweise flüssigkeitsähnlich (Dichte) oder gasähnlich (Viskosität, Transporteigenschaften) sind. Dichte

und Viskosität verändern sich variabel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur und lassen sich so gezielt für eine Anwendung einstellen (Tabelle 3.2) [29, 30].

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid bei 323 K.

	100 bar	300 bar
Dichte ρ [g/cm³]	0,386	0,871
Viskosität η 10⁻³ [N·s/m³]	0,03159	0,08632

3.2.1 Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel

Extraktionsverfahren

scCO₂ gewann großtechnisch an Bedeutung, nachdem Kaffeeproduzenten es als Lösungsmittel für die Entkoffeinierung von Kaffee eingesetzt hatten, weil gegen die Verwendung klassischer Lösungsmittel (Dichlormethan und Ethylacetat) gesundheitliche Bedenken bestanden. In diesem Prozess wird scCO₂ in die grünen Bohnen eingepresst, diese anschließend unter hohem Druck mit Wasser besprüht, um das Koffein zu entfernen. Das Koffein wird schließlich isoliert und kann so für den Wiederverkauf in die pharmazeutische Industrie oder die Getränkeindustrie zurückgewonnen werden [32].

Ähnlich wie die Entkoffeinierung von Kaffeebohnen funktioniert die Extraktion von Hopfen zur Gewinnung der hochwertigen α -Säuren aus Hopfen, die in Brauereien in der Bierproduktion eingesetzt werden. Im konventionellen Hopfen-Extraktions-Verfahren wurden organische Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Benzol oder Methanol eingesetzt. Die Nachteile der Extraktion mit diesen Medien lagen im Vorliegen von Lösungsmittelresten im Extrakt. Daher wurde CO₂ – flüssig oder überkritisch – als Medium für die Extraktion von Hopfen eingesetzt. Die Extraktion mit scCO₂ ergibt ein grünes Produkt, das die α -Säuren, β -Säuren, weiche Harze, harte Harze und kleine Mengen an Tanninen enthält. Die α -Säuren im Hopfen wurden mit einer Steigerung der Produktivität um 10% und gleichzeitig einem sehr geringen Verunreinigungsgrad von weniger als 0,1 Gew.-% aus dem CO₂ erhalten [33].

scCO₂ gewann auch großes Interesse als Lösungsmittel für die Extraktion von ätherischen Ölen und Duftstoffen aus verschiedenen Rohstoffen, die z. B. in der Parfümindustrie genutzt werden. Aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur des scCO₂ ist so möglich, Duftstoffe unter milden Bedingungen zu extrahieren [34].

Anwendungen für scCO_2 im Bereich der Umwelttechnik sind z. B. die Entölung von Halbzeugen, Metallprodukten und Schlämmen. Die Metallteile werden vor der Bearbeitung, z. B. für die Beschichtung, von anhaftendem Öl befreit. Dieses Verfahren kann effektiv auf Schleif- und Schneidöle angepasst werden, da die verschiedenen Ölsorten auch unterschiedliche Löslichkeiten in scCO_2 aufweisen. Zur Reinigung werden die Metallteile mit scCO_2 umströmt, in dem sich die öligen Bestandteile lösen. Dieses Verfahren führt zu einer vollständigen Trennung der Schlämme in Metall und Öl und steht somit in Konkurrenz mit bislang herkömmlichen Reinigungsverfahren wie Waschen mit Chlorkohlenwasserstoffen oder wässrigen Tensidlösungen [35].

Neuere Anwendungen

Supramics, umweltfreundliche, kostengünstige Ersatzstoffe für Hartthermoplaste und Keramik, werden mit scCO_2 als chemischem Reagenz hergestellt. Dabei reagiert scCO_2 mit alkalischen Komponenten des ausgehärteten Zements oder Gips unter Bildung verschiedener Carbonate [36].

Ein neues Verfahren, in denen scCO_2 eingesetzt werden soll, bezieht sich auf eine erweiterte Version eines Gas- und Dampfturbinenkraftwerks mit Produktionszyklus bei Temperaturen in der Nähe von 550°C . Dabei konnten durch die Eigenschaften des scCO_2 bei über 500°C und 20 MPa sehr hohe thermische Wirkungsgrade ermöglicht werden. Dies entspricht einer Steigerung der elektrischen Energiemenge pro Einheit des Brennstoffverbrauchs von 40 % und mehr. Angesichts der großen Mengen der umweltbelastenden Brennstoffe, die in der Herstellung von Strom verwendet werden, könnten die potenziellen Auswirkungen dieses Zyklus immens sein [37].

3.2.2 Überkritisches Kohlendioxid in Katalyse und Komplexchemie

Phasenverhalten

Die Motivation für die Durchführung von chemischen Reaktionen in $scCO_2$ liegt in der Kontrolle des Phasenverhaltens. Über die Einstellung des Drucks und der Temperatur können Reaktionen in einer oder zwei Phasen erfolgen. Phasenhomogenisierung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine Reaktion, die normalerweise heterogen abläuft, in einer homogenen Phase durchgeführt wird und höhere RZA's erwarten lässt.

Die Anwendung von SCFs als Lösungsmittel für katalytische Umsetzungen kann sich in Fällen, an denen Gase als Reaktanden beteiligt sind, positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Da Gase mit SCFs im Allgemeinen mischbar sind, beschleunigt die Anwendung von $scCO_2$ als Solvens die Geschwindigkeit der Produktbildung durch eine Erhöhung der Konzentration des in diesem Falle gasförmigen Reaktanden, so dass dieser leichter zugänglich wird für seinen Reaktionspartner.

Poliakoff et al. haben die Bildung von Metall-Komplexen aus Wasserstoff und Stickstoff in $scCO_2$ untersucht. Unter überkritischen Bedingungen sind die Reaktanden Wasserstoff und Stickstoff komplett mit CO_2 und Xenon mischbar. Das bedeutet, dass unterhalb eines bestimmten Drucks die Konzentration der Reaktanden sehr viel höher sein kann als in einem organischen Solvens. So war die Bildung von Metall-Komplexen, die sonst schwer zu erhalten sind, möglich. Zum Beispiel wurden die CO-Liganden in dem Rhenium-Komplex (Abbildung 3.8, (A)) sukzessive durch Stickstoff-Liganden ersetzt (Abbildung 3.8, (B)), wobei einer, zwei oder alle CO-Liganden verdrängt wurden. Die gebildeten Komplexe wurden isoliert und waren stabil genug, um gegen die umgekehrte Substitution durch Kohlenmonoxid zu bestehen [38].

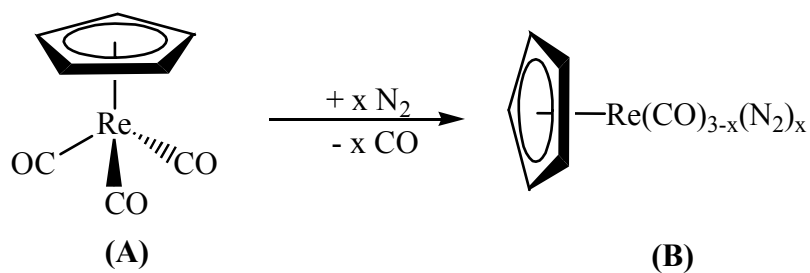


Abbildung 3.8: Rhenium-Komplexe.

Ein Patent von *Kramer und Leder* beschreibt eine Isomerisierung von C₄-C₁₂-Alkane mit Kohlenwasserstoffen in scCO₂. Der bevorzugte Friedel-Crafts-Katalysator (AlBr₃) ist bei einer Temperatur von ca. 80°C und einem Druck von ca. 170 bar löslich und wird homogen im Konzentrationsbereich 0,1 bis 0,5 M eingesetzt. Der lösliche, gasförmige Wasserstoff im Medium begünstigt die Isomerisierung gegenüber dem Cracking. Die Umsätze bei dieser Reaktion waren ähnlich wie bei heterogenen Flüssig-Fest-Reaktionen, jedoch mit einer größeren Selektivität zugunsten der Isomerisierungsprodukte [39].

Subramanian veröffentlichte eine Studie zur katalysierten Oxidationen in einer Mischung von scCO₂ und konventionellen organischen Lösungsmitteln (hauptsächlich Acetonitril). Diese Studie zeigte, dass die Nutzung einer Mischung von Lösungsmittel und CO₂ die Effektivität der Reaktion erhöhte [40]. Die Anwendung von CO₂ allein erfordert hohe Drücke, und durch seinen unpolaren Charakter ist CO₂ kein ideales Medium, um die in der Regel eher polaren homogenen Katalysatoren zu solvatisieren. Wenn eine Mischung aus Acetonitril/CO₂ verwendet wird, erhöht sich die Aktivität des Katalysators und alle Komponenten (Sauerstoff, Substrat und Katalysator) lösen sich bereits bei einem geringen Druck (1-10 bar); dies führt dann zu höheren Umsätzen.

Jessop untersuchte die asymmetrische Hydrierung von Tiglinsäure (2-Methyl-2-butensäure) in scCO₂ mit einem Ruthenium-Katalysator [41]. *Leitner* verwendete chirale Iridium-Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen in scCO₂. Die Katalysatoren wurden mit perfluorierten Alkyliliganden funktionalisiert, um eine erhöhte Löslichkeit in scCO₂ zu induzieren [42]. Der Enantiomerenüberschuss in der scCO₂-Synthese war vergleichbar mit dem für die gleiche Reaktion in CH₂Cl₂, aber die Reaktionsgeschwindigkeiten war für einige Substrate in CO₂ erheblich höher als in CH₂Cl₂.

Diffusionseinflüsse

Es gibt Reaktionen, die unter Diffusionskontrolle von einem oder mehreren Reaktanden oder Produkten ablaufen, werden sie im klassischen Mehrphasensystem durchgeführt. ScCO₂ wird z. B. in enzymkatalysierten Reaktionen als Reaktionsmedium verwendet. Diese Reaktionen verlaufen in der Regel diffusionskontrolliert, sollten daher prinzipiell durch scCO₂ begünstigt werden. Dabei spielt sowohl die Diffusion in die Kanäle der Enzyme als auch deren Aufquellen in dem Fluid eine Rolle [48]. Da biochemische Substrate schon bei moderaten Temperaturen denaturieren können, sind die Enzyme selbst nur dann aktiv, wenn der

Temperaturbereich in der Regel zwischen 10°C und 80°C liegt. Diese Bedingungen setzen Grenzen für die Auswahl von geeigneten überkritischen Fluiden für enzymatische Reaktionen, bei denen scCO₂ favorisiert wird. Aus der Sicht der Verfahrenstechnik kommen dort die Vorteile des scCO₂ (z. B. nicht brennbar, gutes Lösungsmittel für Gase und hydrophobe Verbindungen, biologische Unbedenklichkeit) zur Geltung [49]. Die Veresterung von Ethanol und Myristinsäure in scCO₂ wurde beispielsweise von einer auf einem Harz immobilisierten Lipase in einem Strömungsreaktor katalysiert [50].

Änderung der Kinetik

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass durch einen Wechsel des Lösungsmittels Einfluss auf die Kinetik einer chemischen Reaktion genommen werden kann und sich die Selektivität damit ändert.

Es gibt viele Publikationen über die Diels-Alder-Chemie in überkritischen Fluiden, insbesondere in scCO₂. *Ikushima* berichtet in einer Studie über die Cycloaddition von Isopren mit Methylacrylat, dass unter atmosphärischen Bedingungen hauptsächlich das *para*-Isomer der Reaktion produziert wird, während unter CO₂-Atmosphäre erhebliche Beträge an *meta*-Isomer gebildet werden [56].

Auf den ersten Blick erscheint scCO₂ als ein ideales Lösungsmittel für den Einsatz in Oxidationsreaktionen. Im Gegensatz zu den meisten organischen Lösungsmitteln kann CO₂ in Anwesenheit von Sauerstoff und Katalysatoren nicht weiter oxidiert werden. *Jiang* hat die Oxidation von 1-Octen in CO₂ untersucht und festgestellt, dass eine Mischung von Methanol und scCO₂ als Lösungsmittel in der Reaktion zu einer höheren Selektivität bei der 2-Octanon-Synthese führt als die Reaktion in reinem CO₂ oder Methanol [57]. Methanol fungiert dabei als Co-Solvens, um die PdCl₂- und CuCl₂-Katalysatoren in einer Mischung aus Methanol/CO₂ zu lösen. Diese Beispiele zeigen, dass die Verwendung von scCO₂ als Solvens Einfluss auf die Produktselektivität haben kann.

Stofftrennungsmöglichkeiten

Phasenkontrolle kann aber auch genutzt werden, um die Produkte von den Edukten zu trennen. Ein Beispiel ist die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoff in scCO₂, bei dem die Bedingungen hinter dem Austritt aus dem Rohrreaktor so gewählt werden, dass sich große Teile des polareren Produkts aus der Lösung abscheiden, wohingegen das unpolare Edukt in

scCO₂ gelöst verbleibt und dann wieder in den Reaktor eingespeist werden kann. Ein Beispiel dafür ist die Epoxidierung von *cis*-Cycloocten in Gegenwart des Edelstahls der Reaktorwände als Katalysator [43].

Polymerisationsreaktionen eignen sich für den Einsatz von scCO₂ als Lösungsmittel. Die Löslichkeit der meisten Polymere in CO₂ ist extrem niedrig, dagegen ist die Löslichkeit von CO₂ in vielen Polymeren sehr hoch. Die Sorption des CO₂ in die Polymere und das daraus resultierende Aufquellen des Polymers erzeugen Veränderungen in den mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers. Die Anwendung des *DuPont*-Verfahrens ist die in der Industrie am häufigsten angewendete Polymersynthese mit scCO₂ [51]. Am meisten werden Polykondensationen durchgeführt, bei denen durch die Anwendung des SCFs als Solvens eine bessere Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung und die Erhöhung der Sicherheit bei der Verwendung von TFE/CO₂-Mischungen unverzichtbar sind. Konventionelle Synthesen zu Fluorpolymeren beschäftigen sich typischerweise mit wässrigen oder auf Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) basierten Lösungsmittelsystemen, die zu einem vorzeitigen Kettenabbruch führen [51]. *Cooper* hat eine neuartige Anwendung von scCO₂ in der heterogenen Polymerisation erforscht [55], bei der scCO₂ in der Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol eingesetzt wurde. Durch das scCO₂ entstehen porösen Strukturen, die sich hervorragend in Ionenaustauscherharzen eignen. Solche Lösungsmittel, auch Porogen genannt, müssen mischbar mit dem Monomer (wie es bei CO₂ und Styrol der Fall ist), jedoch unmischbar mit dem Polymer (wie bei CO₂/Polystyrol) sein.

Als weiterer Vorteil kann sich erweisen, dass Produkte, die unter geringem Druck als "Gift" auf dem Katalysator lagern, durch die Anwendung von scCO₂ als Lösungsmittel in diesem gelöst werden, so den ansonsten inhibierten Katalysator wieder für weitere Umsetzungen zugänglich machen können [44].

Ein weiterer Vorteil der Anwendung von überkritischen Fluiden als Lösungsmittel in der Katalyse besteht in der möglichen Abtrennung der Produkte oder des Katalysators von dem Reaktionsmedium durch eine Änderung des Drucks und/oder der Temperatur (Abbildung 3.9). So kann beispielsweise eine Reaktion in scCO₂ in homogener Phase ablaufen und anschließend der Katalysator durch Druck- und Temperaturänderung abgetrennt werden.

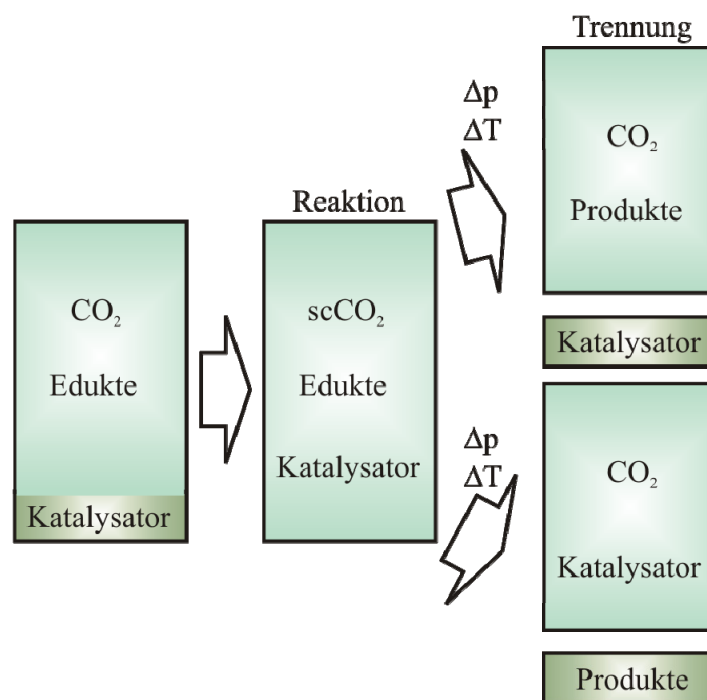


Abbildung 3.9: Reaktion/Trennung: Strategien für die Katalyse in $scCO_2$.

Attraktiv ist die Anwendung von $scCO_2$ als Solvens in Reaktionen, in denen es gleichzeitig als Substrat fungiert. *Pitter* untersuchte eine pericyclische Lactonsynthese unter überkritischen Bedingungen in einer Mischung von Kohlendioxid/1,3-Butadien [62]. Es wurde gezeigt, dass die Löslichkeit des Katalysators unter diesen Bedingungen für die Reaktion essentiell ist.

Tumas und Jessop erforschten den Einsatz von zweiphasigen Mischungen aus ILs und CO_2 für die Hydrierung [61]. In den Studien wurde ein Katalysator, der in CO_2 unlöslich ist, in einer IL gelöst und dann zu einer Mischung aus CO_2 , Substrat und Wasserstoff hinzugefügt. Die Reaktion wurde in der IL mit sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt und das Produkt kann aus der IL in die CO_2 -Phase überführt werden, wobei der Katalysator zur Rückgewinnung in der IL verbleibt.

Ein Patent bezieht sich auf ein Verfahren zur heterogenkatalysierten Hydrierung von organischen Verbindungen unter überkritischen oder nahkritischen Bedingungen [45], dort ist die Abtrennung des Katalysators kein Problem.

3.2.3 Überkritisches Kohlendioxid für die Katalyse: Katalysatorrecycling

Als "Green Chemistry" wird in der Forschung die Art von Chemie bezeichnet, die versucht, Umweltverschmutzung durch Reduzieren oder sogar Nichtgebrauch von Stoffen bei der Herstellung von chemischen Produkten und der Durchführung von Reaktionen, die für die menschliche Gesundheit und die Umwelt gefährlich sind, einzudämmen. In der "Green Chemistry" wird u. a. nach alternativen, umweltfreundlichen Reaktionsmedien im Vergleich zu den konventionellen organischen Lösungsmitteln gesucht und gleichzeitig auf eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten, geringeren Reaktionstemperaturen und höhere Selektivitäten hingezielt. Wasser, perfluorierte Kohlenwasserstoffe und überkritische Fluide sind alternative Lösungsmittel, die in einer "Green Chemistry" verwendet werden sollten. Ein Bestandteil der "Green Chemistry" sind Ionische Flüssigkeiten (ILs) und scCO_2 als alternative Lösungsmittel. scCO_2 und ILs gelten als zwei umweltfreundliche Lösungsmittel, deren Kombination sich anbietet. Das leicht verdampfbare und unpolare scCO_2 bildet verschiedene zweiphasige Systeme mit permanenten und polaren ILs. Das Verfahren des Produktrecycling in diesen Systemen basiert auf dem Prinzip, dass scCO_2 löslich in ILs ist, aber ILs unlöslich in scCO_2 sind [69].

Hydroformylierung

Der Grund für die Durchführung einer Hydroformylierung in einem überkritischen Fluid ist eine ähnliche – vollständige Mischbarkeit von scCO_2 mit Gasen – wie bei einer Hydrierung. Bei der Hydroformylierung werden zwei gasförmigen Reaktanden (CO und H_2) und ein weniger flüchtiges Substrat eingesetzt. *Rathke* berichtete über die Hydroformylierung von Propylen in CO_2 mit einem Kobalt-Katalysator, der in CO_2 gelöst ist und üblicherweise in der Herstellung von Butyraldehyd eingesetzt wird [63]. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion in CO_2 eine Verbesserung der Ausbeute von linearem zu verzweigtem Aldehyd im Vergleich mit der Reaktion in einem konventionellen Lösungsmittel zeigt. *Leitner* untersuchte die Hydroformylierung von Olefinen in überkritischem CO_2 mit einem homogenen Rhodium-Katalysator, bei dem die Liganden mit perfluorierten Seitenketten modifiziert wurden, um eine Verbesserung der Löslichkeit des Katalysators zu ermöglichen [64]. Er stellte fest, dass bei der Hydroformylierung von 1-Octen in CO_2 die Katalysator-Aktivitäten höher als in organischen Solventen (z. B. Toluol) lagen. Dies ist ein Beispiel, dass eine Reaktion in scCO_2 aufgrund höherer CO - und H_2 -Konzentrationen viel schnellere Reaktionsgeschwindigkeiten ermöglichen kann. *Leitner* konnte auch zeigen, dass interne Olefine, die unreaktiv in

konventionellen Lösungsmitteln sind, bei der Hydroformylierung in $scCO_2$ wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und hervorragend umsetzbar sind.

Die Löslichkeit eines homogenen Katalysators in $scCO_2$ muss ausreichend hoch sein, um die Teilnahme aller aktiven Zentren in einer metallkatalysierten Reaktion sicherzustellen. Insbesondere bei Reaktionen sind die Löslichkeitseigenschaften schwer vorherzusagen, da die Zusammensetzung der Komponenten mit dem Umsatz ständig variieren. Die Löslichkeit von vielen Metall-Komplexen ist aufgrund ihrer hohen Polarität erheblich eingeschränkt. Die direkte Verbesserung der Löslichkeit von Metall-Komplexen durch chemische Modifikation basiert auf der Einführung von "CO₂-phil" funktionellen Gruppen. Einige perfluorierte Verbindungen bilden mit konventionellen Lösungsmitteln nur in Ausnahmefällen und bei erhöhter Temperatur homogene Gemische, aber in CO_2 sind sie oft löslich und werden deswegen als "CO₂-phil" bezeichnet (Abbildung 3.10) [46].

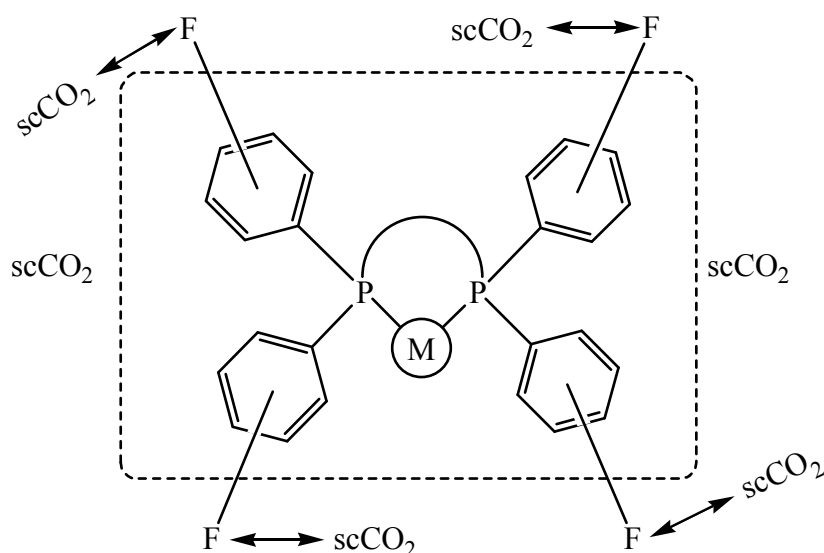


Abbildung 3.10: Löslichkeit von Metallkomplexen mit perfluorierten Substituenten in $scCO_2$.

Xiao hat ebenfalls die homogene Hydroformylierung in $scCO_2$ untersucht [65]. Er hat festgestellt, dass die Verwendung von perfluorierten Arylphosphan-Liganden am Rhodium-Katalysator auch zu einer höheren CO_2 -Löslichkeit des Katalysators und zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führt.

Mehrere Forschungsgruppen haben die heterogenkatalysierte Hydroformylierung mit molekular definierten aktiven Zentren in $scCO_2$ erforscht. Allgemein wurden höhere Ausbeuten und Selektivitäten zu linearen Aldehyden gefunden. *Poliakoff* verwendete einen auf SiO_2 immobilisierten Rhodium-Komplex bei der Hydroformylierung von 1-Octen, für den

er eine Selektivität zu *n*-Nonanal von über 90 % bei 10 % Umsatz fand [66]. Die Verwendung eines immobilisierten Katalysators erleichterte die Rückgewinnung, und Wiederverwendung des Katalysators. Die Wiederverwendung des Katalysators zeigte nach 30 Stunden kontinuierlicher Anwendung keinen Verlust an Aktivität.

Cole-Hamilton berichtete über die Hydroformylierung von Alkenen (1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen) in einem zweiphasigem IL-scCO₂-Reaktionsmedium. Der Katalysator wurde in einer IL gelöst und scCO₂ wurde als Medium für den Transport der Substrate und Produkte verwendet. Die Hydroformylierung von 1-Hexen wurde in zwei verschiedenen Systemen, erstens mit [BMIM][PF₆] und scCO₂, und zweitens [BMIM][PF₆] ohne scCO₂, mit dem Katalysator [Rh₂(OAc)₄]/P(OPh₃), durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass durch die Zugabe von scCO₂ in die Reaktionsmischung der Umsatz von 99 % auf 40 % sank, aber die Selektivität von linearen zu verzweigten Produkten wurde von 15,7 % auf 83,5 % und das Verhältnis von linearen zu verzweigten Isomeren von 2,4 auf 6,1 erhöht [70]. Die Produkte wurden mit der mobilen scCO₂-Phase aus dem Reaktor gespült, der Katalysator verblieb mit der IL im Reaktor. Die Aktivität des Katalysators blieb für weitere zwölf Wiederholungsversuche hoch, mit einem akzeptablen Verhältnis von linearen zu verzweigten Isomeren. Allerdings wurde nach dem neunten Versuch das Rh-“Leaching” der Oxidation des Ligandes zugeordnet, welche bei den vielen Öffnungen des Reaktors auftreten kann. Diese Oxidation ist in einem kontinuierlichen durchgeführten Experiment nicht mehr eingetreten. In einer neueren Arbeit von *Cole-Hamilton et al.* wurde über eine schnelle Hydroformylierung von 1-Octen (*TOF* bis zu 800 h⁻¹) bei 100°C und 100 bar berichtet, mit einem Katalysator, der für mindestens 40 h mit einem sehr niedrigen Rhodium-“Leaching” (0,5 ppm) stabil war [71]. Dies wurde durch die Kombination von SILP- (Supported Ionic Liquid Phase)-Katalyse mit scCO₂ als mobiler Phase erreicht. Das SILP-Prinzip beruht auf der Physisorption einer IL auf einer anorganischen Oberfläche, auf der die IL durch elektrostatische Wechselwirkungen gehalten wird. So werden grenzflächenaktive Katalysatoren auf IL-Basis erhalten. Die in scCO₂ gelösten Reaktanden fließen durch einen Rohrreaktor nach oben, der mit dem SILP-Katalysator bestehend aus [PrMIM][Ph₂P(3-C₆H₄SO₃)], [Rh(acac)(CO)₂] und [OctMIM][Tf₂N] befüllt ist. Der Katalysator wurde auf SiO₂ immobilisiert. Die Verwendung dieses Systems zeigt besondere Vorteile: Ausgezeichnete Diffusion des Substrats und der Gase an der Katalysatoroberfläche, hervorragende Löslichkeit des Substrats und der Gase in der IL und ein stabiles, leistungsfähiges Katalysator-System mit sehr geringen Katalysatorverlusten.

3.3 Heterogenisierung von Homogen-Katalysatoren

Die heterogene Katalyse hat grundlegende Vorteile, was verfahrenstechnische Aspekte angeht, ermöglicht sie doch die Anwendung kontinuierlicher Verfahren, während sich die homogene Katalyse häufig durch höhere Katalysatoraktivitäten und Produktselektivitäten auszeichnet. Daher unterliegen homogen katalysierte Verfahren Beschränkungen, wenn sie zu industriellen Anwendungen hin weiterentwickelt werden und wenn die Katalysator-/Produkttrennung bzw. die Katalysatorwiederverwertung/-regenerierung ein wesentlicher ökonomischer Faktor ist. Eine Heterogenisierung des homogenen Katalysators ist grundsätzlich eine Alternative, die dessen Abtrennung technisch vereinfacht, obgleich Metall- und/oder Ligand-Leaching spezielle Heterogenisierungstechniken erfordern [47].

Die Vorteile eines immobilisierten Systems umfassen:

- Vermeidung einer Katalysatorabtrennungs- und -rückführstufe im Prozess;
- Einsatz in der Synthese von chiralen Molekülen mit teuren chiralen Liganden;
- Einfachere Modifizierung der aktiven Spezies als bei klassischen heterogenen Systemen;
- Möglichkeit zur Herstellung multifunktionaler Katalysatoren durch verschiedene aktive Komponenten;
- Stabilisierung von hochaktiven, ungesättigten Systemen, die in Lösung labil sind.

3.3.1 Mehrphasenkatalyse

Die Zusammenführung der Vorteile beider, homogener und heterogener Katalysen ist eine der wichtigsten Ziele der modernen Chemie (Tabelle 3.3). Die Mehrphasenkatalyse stellt eine Möglichkeit dar, dies zu erreichen. Sie ist als eine reaktionstechnische Modifikation definiert, die sich mit der Verteilung der Reaktionskomponenten zwischen zwei oder mehreren verschiedenen Zuständen, einen stationären und einen mobilen, beschäftigt, die eine leichte Abtrennung der Produkte nach der Reaktion ermöglichen sollen.

Tabelle 3.3: Vergleich homogener und heterogener Katalysatoren [2].

	Homogene Katalysatoren	Heterogene Katalysatoren
Aktivität	Hoch	Unterschiedlich
Aktiven Zentren	Alle	Oberflächenatome
Selektivität	Hoch	Unterschiedlich
Reaktionsbedingungen	Mild	Extrem
Diffusionsprobleme	Keine	Groß
Katalysatorrückführung	Aufwendig	Nicht notwendig
Katalysatorverlust	Hoch	Gering
Anwendungsbreite	Begrenzt	Weit

In einem Mehrphasen System (Abbildung 3.11) wäre der Katalysator (und der zugehörige Ligand) in einer Phase gelöst und die Reaktanden oder Produkte in einer zweiten Phase. Am Ende der Reaktion sind die Produkte von der Katalysator-Phase getrennt, und der Katalysator kann wiederverwendet werden [72]. Als allgemeiner Nachteil dieses Systems kann die Einschränkung des Massentransfers über die Phasengrenze eine große Rolle spielen. Daher ist es notwendig, eine sehr gute Durchmischung oder sogar eine komplette Mischbarkeit der Phasen unter Reaktionsbedingungen zu erreichen, um eine effiziente Interaktion zwischen den Reaktionspartnern und damit hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen.

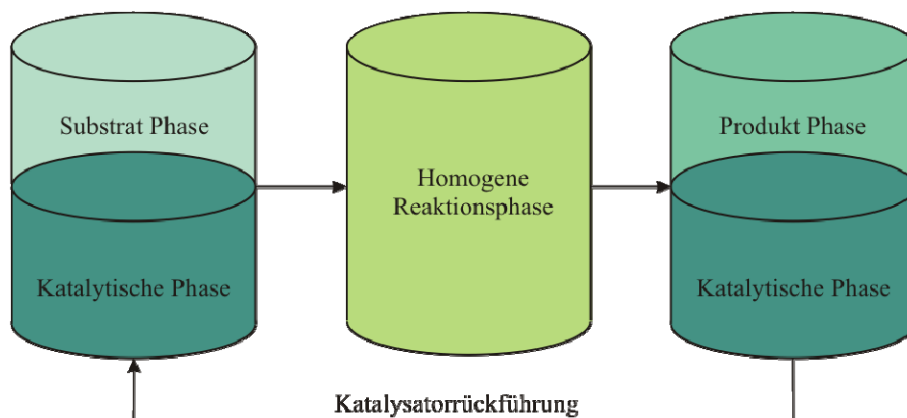


Abbildung 3.11: Schema der Reaktion/Trennung für die Mehrphasenkatalyse.

3.3.1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, die bei niedriger Temperatur ($< 100^\circ\text{C}$) flüssig werden und nahezu keinen Dampfdruck besitzen. Ihre Stabilität, hohe Variationsbreite und gute Solvatisierungseigenschaften für polare und unpolare Substanzen machen sie interessant als Lösungsmittel für chemische Reaktionen und Trennungen. Die physikalischen Eigenschaften sind durch Variieren der Kationen, Anionen und Substituenten einstellbar (Abbildung 3.12) [52].

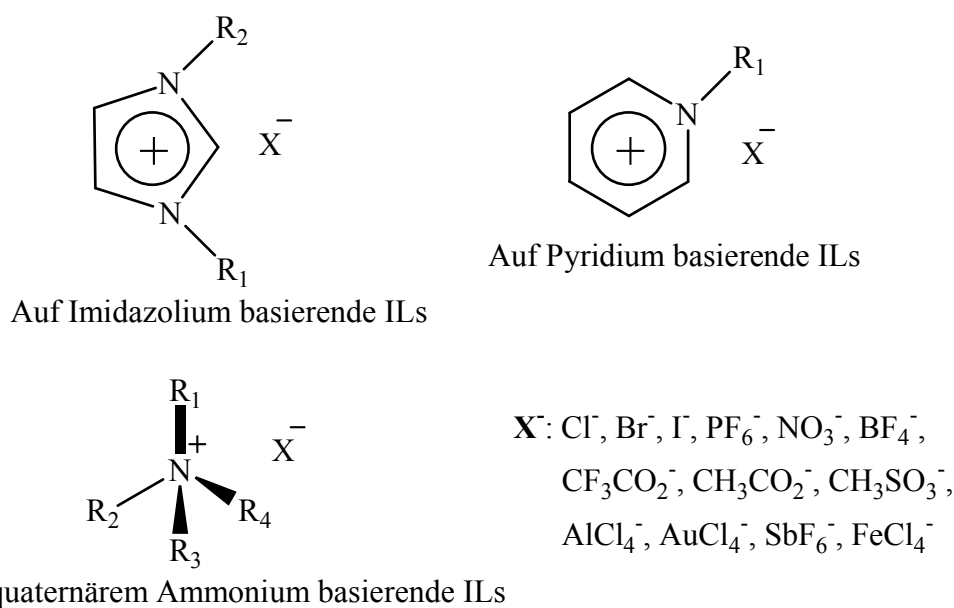


Abbildung 3.12: Arten von Kationen und Anionen für ILs.

Für Prozesse, in denen Gase eingebunden sind, ist deren Löslichkeit in ILs für die Auslegung und den Betrieb des Prozesses sehr wichtig. Experimentelle Studien haben gezeigt, dass einige Gase, insbesondere CO_2 , sehr gut löslich in ILs sind. Anthony untersuchte die Löslichkeit verschiedener Gase (CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , Ar, O_2 , CO, CH_4 , H_2 und N_2) in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ [58, 75]. Diese Gase wurden aus mehreren Gründen untersucht: CO_2 -Löslichkeit ist wichtig für der Verwendung von scCO_2 als Extraktionsmittel von Stoffen aus ILs; C_2H_4 , H_2 , CO und O_2 sind Reaktanden in Reaktionen wie der Hydroformylierung, der Hydrierung oder Oxidationen, die jeweils in ILs durchgeführt werden. Die Studie zeigte, dass CO_2 die höchste Löslichkeit in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ausweist, gefolgt von Ethylen und Ethan. Argon und Sauerstoff hatten eine sehr geringe Löslichkeit aufgrund sehr schwacher Wechselwirkungen mit der IL. Die hohe Löslichkeit von CO_2 wird als Resultat seines großen Quadrupol-Moments erklärt.

Holbrey und *Seddon* haben über viele katalytische Prozesse berichtet, in denen ILs als Reaktionsmedium für klassische metallkatalysierte Reaktionen wie Hydrierung, Hydroformylierung, Oxidation, Isomerisierung, Dimerisierung erfolgreich eingesetzt wurden [67]. ILs finden auch Anwendung in elektrochemischen Reaktionen, da sie aufgrund ihrer ionischen Struktur selber als Leitsalz fungieren können. *Lagrost* verwendete Imidazolium- und Ammonium-basierte ILs als Reaktionsmedium für verschiedene Arten von elektrochemischen Reaktionen und untersuchte die Oxidation von organischen Molekülen (Anthracen, Naphthalin, Durene, 1,4-Dithiafulvene, Veratrole) in ILs [68].

Die Nickel-katalysierte Dimerisierung von Olefinen in ILs, bekannt unter dem Akronym "Difasol Prozess", ist wahrscheinlich die erste Anwendung von ILs in der Katalyse [52]. *Wasserscheid* und *Keim* entwickelten eine Alternative für die lineare Dimerisierung von 1-Buten mit einem Alkylaluminium-freien Nickel-Katalysator. Ein *TOF* von 1240 h^{-1} und eine Selektivität von 98 % wurden bereits bei 25°C beobachtet [52]. Die Durchführung dieser Dimerisierung als zweiphasige Reaktion in ILs bietet mehrere Vorteile: eine bessere Selektivität zu Dimeren, eine bessere Nutzung des Katalysators und damit reduzierte Entsorgungskosten, eine deutliche Reduzierung der Reaktorgröße, keine Korrosion und ein breiterer Anwendungsbereich.

Das erste Beispiel für die katalytische Hydrierung in einer IL wurde von *Chauvin* beschrieben. Eine Lösung des kationischen $[\text{Rh-NBD}(\text{Ph}_3\text{P})_2][\text{PF}_6]$ Komplexes in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ oder $[\text{BMIM}][\text{SbF}_6]$ wurde als wirksamer Katalysator für die zweiphasige Hydrierung von 1-Penten eingesetzt [59]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren bis zu fünfmal höher als in Aceton als Lösungsmittel. Der Katalysator in der IL konnte mit einem Rhodium-Verlust unterhalb der Nachweisgrenze wiederverwendet werden.

Parshall setzte zum ersten Mal 1972 ILs in der Hydroformylierung von Ethen in Verbindung mit einem Platin-Komplex als Katalysator ein [53]. *Chauvin* untersuchte ILs in der Hydroformylierung von 1-Penten mit einem Triphenylphosphan-Rhodium-Komplex [54]. Er beobachtete ähnliche Aktivitäten wie in der homogen-katalysierten Hydroformylierung, die jedoch mit einem hohen Katalysatorverlust verbunden waren. *Wasserscheid* und *Waffenschmidt* haben über die platinkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in $[\text{BMIM}][\text{SnCl}_3]$ bei Raumtemperatur berichtet [76]. Trotz der limitierten Löslichkeit von 1-Octen in der IL wurden hohe Aktivitäten zusammen mit einem hohen Isomerenverhältnis

(n/iso = 19) beobachtet. Das Produkt wurde einfach durch Phasentrennung abgetrennt, und es wurde kein Platin-Leaching beobachtet. Bessere Selektivitäten von bis zu 98 % bzgl. der linearen Aldehyde wurden mit einem Guanidin-veränderten Diphosphan-Ligand erzielt [77]. Die Hydroformylierungen von 1-Octen mit Rhodium-Komplexen dieser Liganden in [BMIM][PF₆] lieferten ein hohes Isomeren-Verhältnis (n/iso = 20), und der Katalysator konnte wiederverwendet werden (insgesamt *TON* = 3500) ohne nachweisbares Rhodium-“Leaching” in der organischen Phase.

3.3.2 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien

3.3.2.1 Ionische Immobilisierung

Eine Heterogenisierung ionischer Übergangsmetallkomplexe verläuft am einfachsten über dipolare oder elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial. So wurde der so genannte *Monsantokatalysator* an einem Copolymerträger aus Vinylpyridin und Divinylbenzol immobilisiert [60]. Der Katalysatorträger wird dabei in situ methyliert und gleichzeitig positiv geladen. Aufgrund der ionischen Wechselwirkungen ist der Katalysator relativ stabil. Später wurde der gleiche Katalysatorkomplex auf Aktivkohle immobilisiert und in der Hydrocarboxylierung von 1,3-Butadien verwendet (Abbildung 3.13) [73].

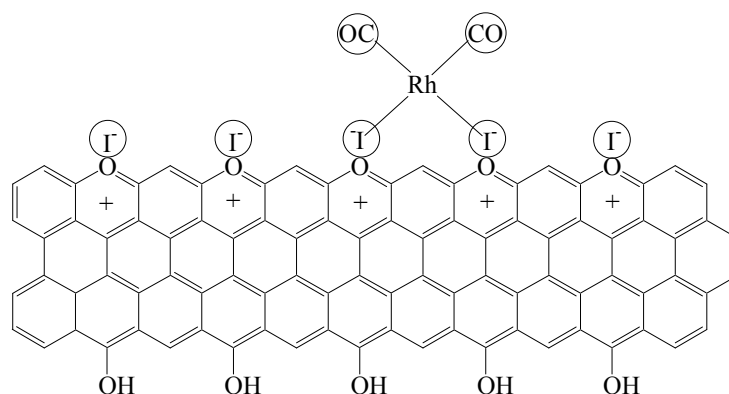


Abbildung 3.13: Katalysatorimmobilisierung durch ionische Wechselwirkung.

Eine andere Möglichkeit zur Heterogenisierung ionischer Katalysatoren ist die Immobilisierung an Ionenaustauschern. Die Anionentauscher vom Typ Amberlyst A-26 ist als eine effiziente Matrix für die Immobilisierung des wasserlöslichen im RCH/P-Verfahren als Katalysator eingesetzten $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$ verwendet worden [74]. Die Katalyse erfolgte in wasserfreiem Alkohol, wodurch die Umwandlung von wasserunlöslichen Olefinen

in Aldehyde ermöglicht wurde. Die Abwesenheit von Wasser ist verantwortlich für eine Erhöhung der Katalysatorstabilität gegen Oxidation. Anionenaustauscher sind außerdem aufgrund ihrer niedrigen Temperaturbeständigkeit bis ca. 100°C für den technischen Einsatz nicht geeignet.

3.3.2.2 Kovalente Immobilisierung

Die kovalente Immobilisierung eines Metallkomplexes basiert auf einer Koordination zwischen Metallzentrum und einem Liganden, der auf einem Trägermaterial kovalent verankert wurde. Ein Beispiel dieser Heterogenisierung ist die Verankerung einer funktionellen Gruppe an einem organischen polymeren Träger (Abbildung 3.14) [79].

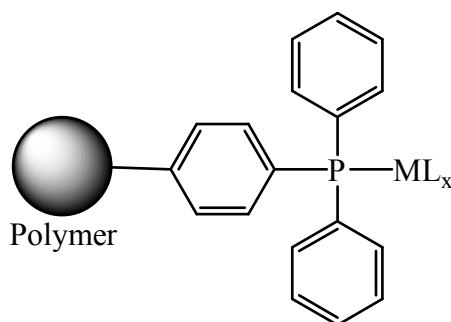


Abbildung 3.14: Kovalente Immobilisierung an einem organischen polymeren Träger.

Bei der Immobilisierung an organischen Polymeren können Nachteile auftreten:

- a) geringere Reaktivitäten auf Grund von Diffusionseinschränkungen;
- b) Analytische Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der verankerten Spezies;
- c) Polymergebundene Verunreinigungen sind untrennbar.

Des Weiteren ist der technische Einsatz auf Grund der Glas-Übergangs-Temperatur des Trägers bei höheren Temperaturen limitiert [7].

Im Vergleich zu organischen Polymeren sind die anorganischen Träger über einen breiten Temperaturbereich verwendbar. Als Trägermaterialien werden unter anderem Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 verwendet [80]. Der Übergangsmetallkomplex wird über funktionale Spacermoleküle am Träger verankert. Die Koordination am Komplex erfolgt meistens über Phosphane, Arsine oder Stibine. Der Spacer ist in der Regel über Silyletherbrücken an den Träger gebunden (Abbildung 3.15).

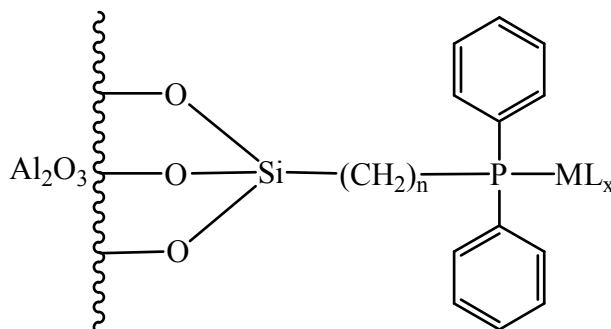


Abbildung 3.15: Kovalente Immobilisierung auf Alumina.

Diese Heterogenisierung führt prinzipiell zu hydrolyseempfindlichen Katalysatoren. Die Protonierung der Silylethergruppe führt zur Spaltung des Spacermoleküls und so zum Austrag des aktiven Metalls. Weiterhin kann durch den normalen Ligandaustauschprozess die Metall-Ligand-Bindung gespalten und das Metall so ausgetragen werden.

Ähnliche Systeme können mit Hilfe der Sol-Gel-Technik aufgebaut und zur kovalenten Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen genutzt werden [83]. Sehr aktive und stabile Katalysatoren wurden durch die Beimischung von speziellen Komplexen aus Ru, Rh, Ir, Pd, und Pt mit bifunktionellen Silylether-phosphan-Liganden innerhalb eines porösen Silikanetzwerkes hergestellt. Die heterogenen Katalysatoren wurden für die lösungsmittelfreie Synthese von N,N-Dimethylformamid in $scCO_2$ durch Hydrierung von CO_2 und Weiterreaktion mit Dimethylamin eingesetzt. Im Einsatz in der Katalyse zeigten diese immobilisierten Katalysatorsysteme hohe Aktivität und Stabilität, und im Vergleich zu vorherigen Katalysatorsystemen gab es praktisch kein Leaching.

3.3.2.3 Supported Solid Phase Katalyse (SSPC)

Die Fixierung des Katalysatorkomplexes auf einem festen Träger kann durch ionische Wechselwirkung, kovalente Bindung oder durch Adsorption erfolgen. Für den letzten Fall, die Solid Supported Phase (SSP)-Katalysatoren, kommen sowohl organische Trägermaterialien wie Cellulose, Polyacrylate, Polybutadien, Polystyrol als auch anorganische Materialien, wie SiO_2 , Al_2O_3 , Aktivkohle usw., zur Anwendung. Ein Beispiel für einen SSPC ist N-Benzol(3R,4R)-3,4-bis(diphenylphosphano)-pyrrolidin-P,P'(1,5-cyclooctadien)-rhodiumtetrafluoroborat (Rh-NBDPP), das an verschiedene Trägermaterialien adsorbiert und als Hydrierkatalysator verwendet werden kann [80]. Die Fixierung des Katalysators auf organischen Trägermaterialien lässt sich leicht durchführen, ein Nachteil jedoch ist, dass die

immobilisierten Komplexe in der Regel nur bis 150°C temperaturstabil sind und außerdem eine geringere Druckfestigkeit aufweisen. Die Anwendung dieser Systeme ist limitiert, weil die Immobilisierung oft einen deutlichen Verlust in der Aktivität verursacht.

3.3.2.4 Supported Liquid Phase Katalyse (SLPC)

SLP-Katalysatoren setzen sich aus drei Komponenten zusammen: dem festen Träger, Lösungsmittel und Katalysatorkomplex [84]. Der Träger, der meist aus einem porösen, anorganischen Material wie Silicagel oder Chromosorb besteht, wird mit einem Film einer hochsiedenden Flüssigkeit wie Polyethylenglycol, Biphenyl oder Glycerin beschichtet, in dem der Katalysatorkomplex gelöst wird. Die anschließende Katalyse erfolgt durch Diffusion im Lösungsmittelfilm, der seinerseits auf dem Träger zurückgehalten werden muss. Daher ist die Anwendung von (SLP)-Katalysatoren auf die Synthese von niedrigsiedenden Verbindungen am besten unpolarer Natur begrenzt. Ein Beispiel für einen SLP-Katalysator ist Tris-(triphenylphosphan)-hydridocarbonylrhodium(I), das in flüssigem Triphenylphosphan an γ -Al₂O₃ immobilisiert ist und als Katalysator in der Hydroformylierung von 1-Propen zu Butanal eingesetzt werden kann [85]. Man beobachtet jedoch einen starken Katalysatorverlust durch Auswaschen aus der flüssigen Phase. Als Spezialfall der SLP-Katalyse kann die schon erläuterte SILP-Katalyse angesehen werden.

3.3.2.5 Supported Aqueous Phase Katalyse (SAPC)

Die SAP-Katalysatoren sind ein Spezialfall der SLP-Katalysatoren, bei dem der Lösungsmittelfilm auf dem Trägermaterial aus Wasser besteht [86]. Der Katalysator wird durch wasserlösliche Liganden in der wässrigen Grenzschicht gebunden und auf dem Trägermaterial immobilisiert. Die Reaktion findet in der Grenzschicht zwischen der organischen Phase und der immobilisierten wässrigen Phase in den Poren des hydrophilen Trägers oder auf der Oberfläche von porösen oder unporösen Trägern statt. Eine der gut untersuchten Reaktionen mit SAP-Katalysatoren ist die Hydroformylierung von langkettigen Olefinen. Ein Beispiel für einen SAP-Katalysator ist $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2]$, auf SiO₂ immobilisiert, das als Katalysator in der Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt werden kann [87]. Die Aktivität des Katalysators ist stark abhängig vom Wassergehalt des Trägermaterials. Der Wassergehalt konnte daher in einem kontinuierlichen Prozess nicht stabilisiert werden [7].

Forschungsstrategie:

In Bezug auf die Anwendung von scCO_2 (niedrige T_c und p_c) als Lösungsmittel in der Katalyse werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Ansätze für das Katalysator-Recycling dargestellt (Abbildung 3.16):

- A. Die Anwendung von scCO_2 als Lösungsmittel unter homogenen Reaktionsbedingungen mit anschließender Trennung des Katalysators durch Änderung von p , T [78]; hierbei spielen Löslichkeit des Katalysators in scCO_2 -reichen Mischungen, die ihre Zusammensetzung während einer Reaktion ändern können, eine wichtige Rolle.
- B. Die Anwendung von scCO_2 als Stoffträger und Lösungsmittel in der SILP (Supported Ionic Liquid Phase) und heterogenen Katalyse; hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die Abtrennbarkeit und die Wiederverwendbarkeit des Katalysators gelegt.

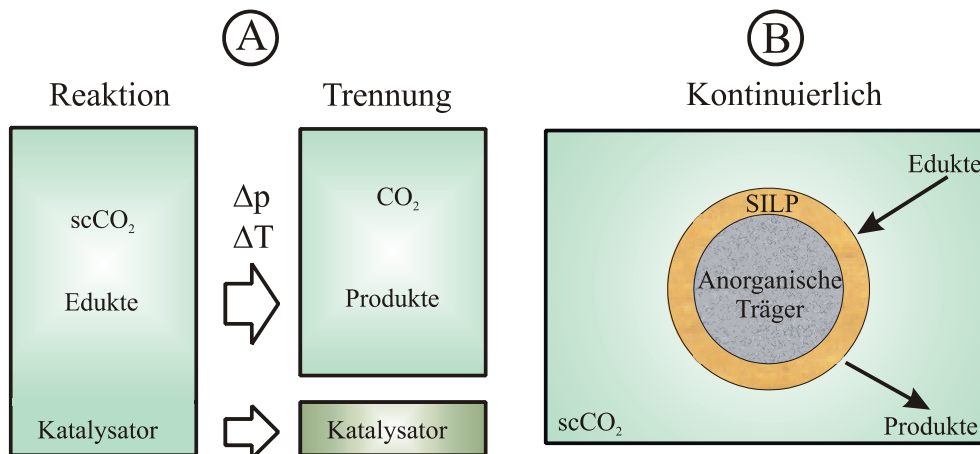


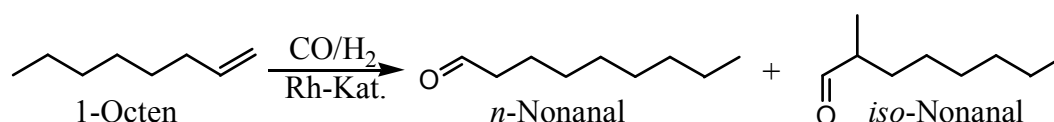
Abbildung 3.16: Katalysatorrecycling in scCO_2 .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hydroformylierung von 1-Octen

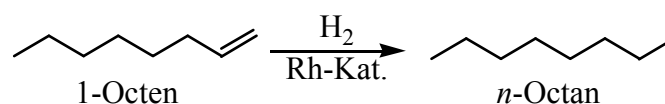
Es werden Ergebnisse zur Hydroformylierung von 1-Octen vorgestellt, denn für die langkettigen Olefine ist die für eine Prozessentwicklung notwendige Abtrennung des Katalysators von dem Reaktionsgemisch schwierig. Dafür werden im Folgenden mehrere Lösungsansätze unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung von scCO_2 als Lösungsmittel diskutiert.

Rhodiumbasierte Katalysatoren sind im Vergleich zu Kobaltkatalysatoren generell aktiver. Die Hauptprodukte der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 sind *n*-Nonanal und *iso*-Nonanal (Schema 4.1).



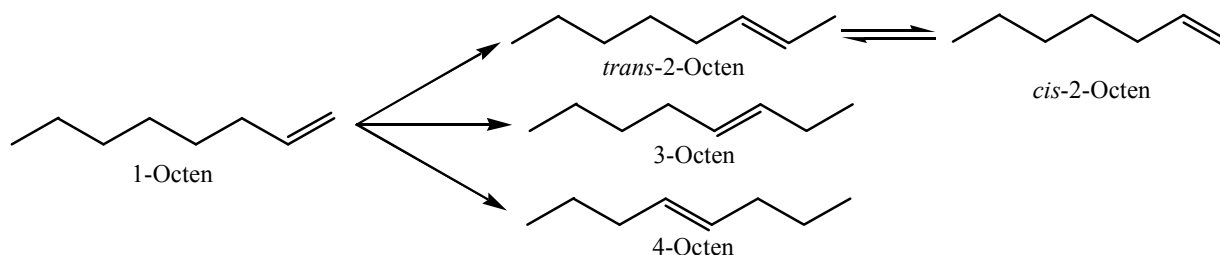
Schema 4.1: Hauptprodukte der Hydroformylierung von 1-Octen

Während der Reaktion tritt die Hydrierung von 1-Octen zu *n*-Octan als Nebenreaktion auf (Schema 4.2).



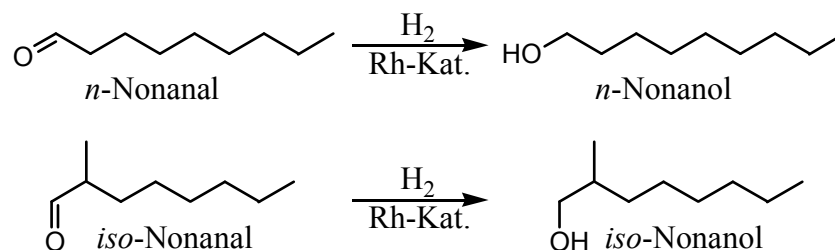
Schema 4.2: Hydrierung von 1-Octen während der Hydroformylierung

Weiterhin wird auch die Isomerisierung von 1-Octen beobachtet (Schema 4.3). 2-Octen entsteht als *cis*- und *trans*-Isomer, die beide mittels GC identifiziert werden (s. **Kapitel 7.8.1**). Das bei der Isomerisierung entstehende 3- und 4-Octen wird gaschromatographisch nicht getrennt.



Schema 4.3: Isomerisierung von 1-Octen

Die bei der Hydroformylierung gebildeten Aldehyde können durch die parallel ablaufende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden (Schema 4.4).



Schema 4.4: Hydrierung der gebildeten Aldehyde

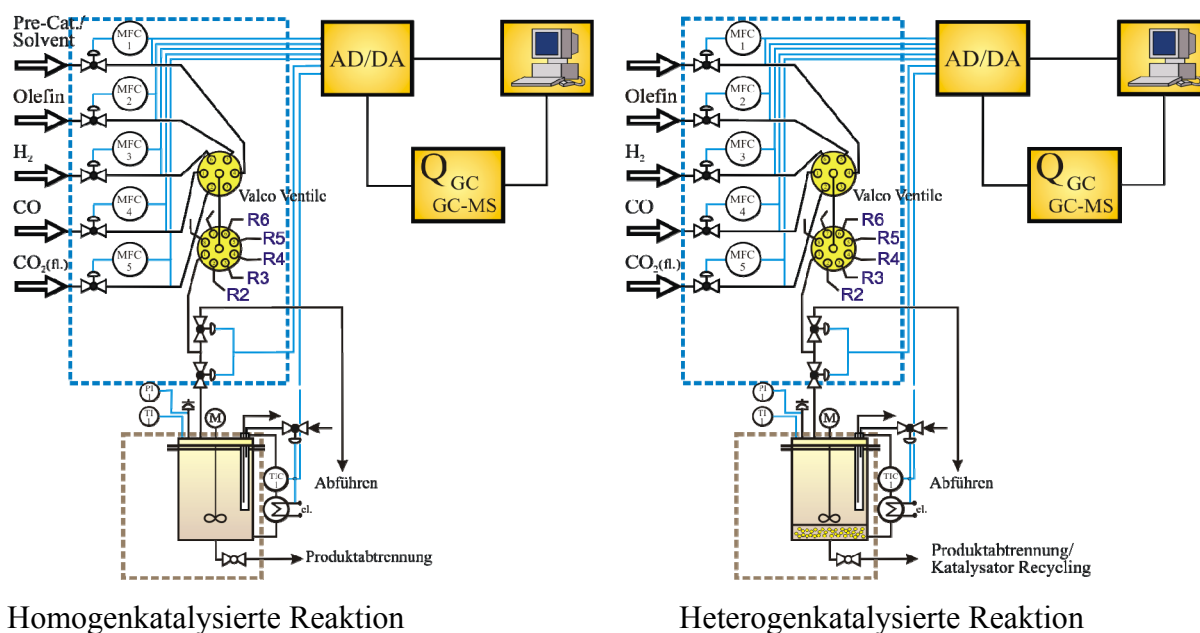
4.2 Versuchsanlage¹ für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ (P.A.S.C.A.R.)

In der vorliegenden Arbeit wird für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ eine diskontinuierlich arbeitende Versuchsanlage eingesetzt, sowohl für die homogen- als auch die heterogenkatalysierten Reaktionen. Bei diesem Aufbau ist gleichzeitig eine Automatisierung der experimentellen Abläufe realisiert (Abbildung 4.1). Das Automatisierungsprogramm steuert die Dosiervorgänge und zeichnet die wichtigsten Messwerte auf. Die Anlage besteht aus sechs unabhängigen Reaktoren, die hier parallel betrieben wurden. Neben einem zentralen Dosiersystem für alle Reaktoren verfügt jeder Reaktor über ein Probenahmesystem.

4.2.1 Automatisierung und Steuerung der Versuchsanlage

Ein programmierbarer Controller wird eingesetzt, um die Automatisierung und Steuerung der Versuchsanlage zu regeln. Der Controller wird mittels einer modularen Programmierung mit dem Softwarepaket *Hybrid Control Designer v.1* von einem PC gesteuert (Abbildung 4.1).

¹ Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 6.8.1**



Homogenkatalysierte Reaktion

Heterogenkatalysierte Reaktion

Abbildung 4.1: Detaillierter schematischer Aufbau der Versuchsanlage PASCAR, vereinfachte Darstellung als Einzel-Reaktorsystem.

4.2.2 Dosiereinheit

Für die Synthesegas-Dosierung werden Massendurchflussregler für die von flüssigem CO₂ eine Hochdruckdosierpumpe eingesetzt. Um Beschädigungen während der Dosierung zu vermeiden ist ein Rückschlagventil zwischen Reaktions- und Dosierbereich geschaltet. Im Nieder- oder Hochdruckbereich werden die flüssigen Substrate jeweils über eine HPLC-Pumpsystem dosiert.

4.2.3 Versuchsdurchführung²

Die Hochdruckversuche werden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Vor der Durchführung der Dichtigkeitsprüfungen werden alle Teile der Apparatur und Leitungen mit gasförmigen CO₂ gespült, evakuiert und erneut mit CO₂ gespült.

Homogenkatalysierte Reaktionen mit Kobalt-Katalysatoren

Der Präkatalysator wird im jeweiligen Substrat gelöst unter inerten Bedingungen über eine Spritze durch ein Septum in den Reaktor gegeben. Das Synthesegas wird über einen

² Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 6.8.2**

Massendurchflussregler bei einer konstanten Flussrate zudosiert. Vor jeder Dosierung wurden die Leitungen mit Synthesegas gespült. Die CO₂-Dosierung wird über die ISCO-Dosierpumpe unter konstantem Druck (200 bar) und konstanter Temperatur (20°C) durchgeführt. Die Reaktion startet nach Erreichen der Reaktionstemperatur. Die Probenahme erfolgt manuell über ein Handventil direkt in ein GC-Probengefäß, das zur Hälfte mit Methylenchlorid gefüllt ist, dessen Inhalt anschließend gaschromatographisch analysiert wird.

Homogenkatalysierte Reaktionen mit Rhodium-Katalysatoren

Der Präkatalysator wird, in THF gelöst, unter inerten Bedingungen im Reaktor vorgelegt. Das Synthesegas wird über einen Massendurchflussregler bei einer konstanten Flussrate zudosiert. Die CO₂-Dosierung wird über die ISCO-Dosierpumpe unter konstantem Druck (200 bar) und konstanter Temperatur (20°C) durchgeführt. Der Reaktor wird auf Reaktionstemperatur (100°C) erhitzt, und die Reaktion wird durch Zudosierung des Substrats (1-Octen) mittels einer HPLC-Pumpe gestartet. Die Probenahme erfolgt analog zur obigen Vorgehensweise.

Heterogenkatalysierte Reaktionen mit Rhodium-Katalysatoren

Für die heterogenkatalysierten Reaktionen erfolgt die Vorgehensweise sehr ähnlich wie für die homogenkatalysierten Reaktionen, mit dem Hauptunterschied, dass sich der immobilisierte Katalysator bereits im Reaktor befindet, bevor die Dichtigkeitsprüfungen durchgeführt werden. In diesem Fall erfolgte die Dichtigkeitsprüfung mit Argon (150-200 bar). Die anderen Schritte bleiben in ihrer Reihenfolge unverändert.

4.3 Homogenkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂

4.3.1 Kobaltkatalysierte Hydroformylierung mit Kobaltkomplexen des Typs *trans*-Co₂(CO)₆(P-x)₂

Das Prinzip für die Rückführung des Katalysators, die in diesem Kapitel vorgestellt wird, besteht darin, dass auf Grund der Löslichkeitsabhängigkeit von der CO₂-Dichte die Abtrennung des Katalysators durch Präzipitierung vom Reaktionsgemisch möglich wird (Abbildung 4.2).

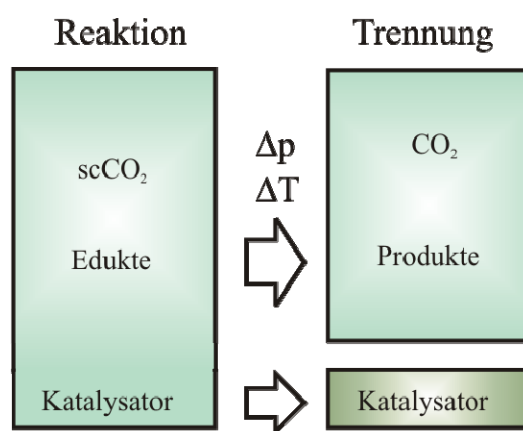


Abbildung 4.2: Katalysatorrecycling in scCO₂ mit Komplexen des Typs *trans*-Co₂(CO)₆(P-x)₂.

Im Folgenden sind die Synthese von Komplexen des Typs *trans*-Co₂(CO)₆(P-x)₂, und die Messung von Löslichkeitsdaten in scCO₂ sowie in CO₂-reichen Mischungen beschrieben. Diese Daten sollen hinsichtlich eines Prozess-integrierten Katalysator-Recyclings mittels Änderung der Zustandsvariablen p,T bewertet werden.

4.3.2 Herstellung und Charakterisierung von Aryl- und Alkylphosphan-modifizierten Kobaltkomplexen

Der Einfluss von Phosphanliganden auf die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in scCO₂ wurde bereits untersucht [43,94]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss dieser Liganden auf die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in Gemischen, wie sie unter Reaktionsbedingungen in scCO₂ vorlagen, untersucht. Die Phosphanliganden, die in dieser Arbeit studiert wurden, unterscheiden sich in ihren organischen Substituenten durch

Alkylgruppen, Arylgruppen, bzw. fluorierte Alkyl- oder Arylgruppen und sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

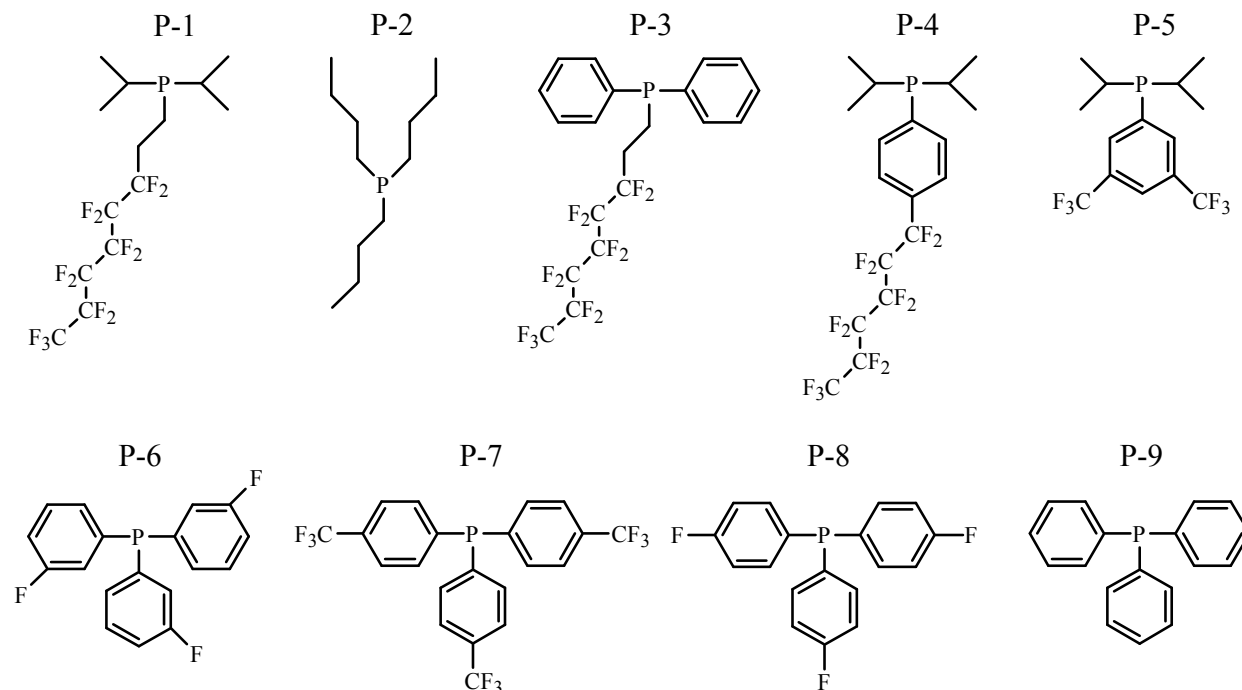
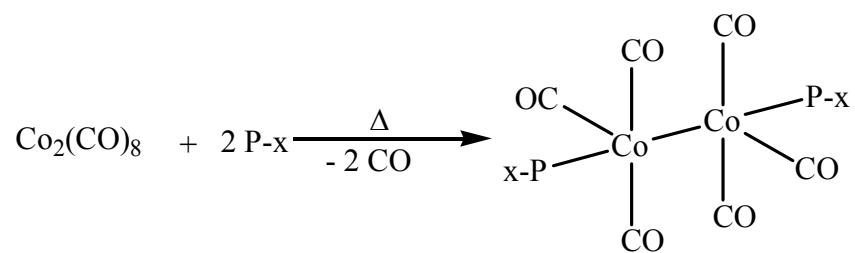


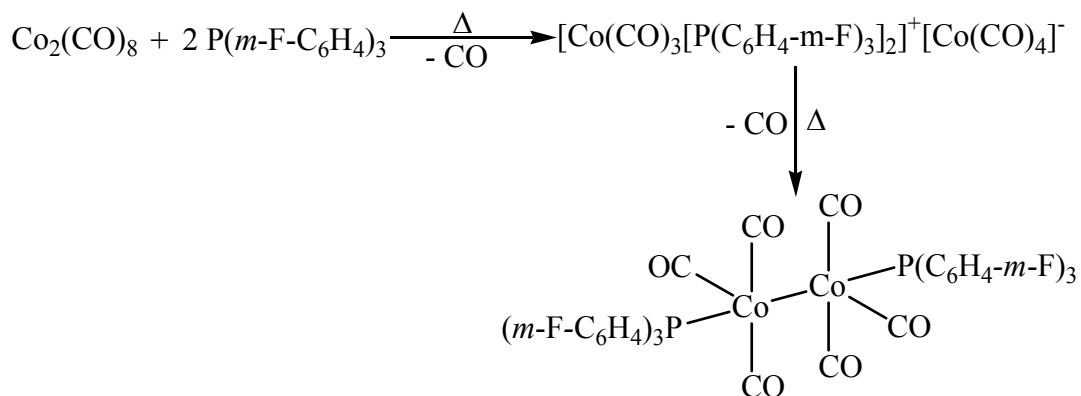
Abbildung 4.3: Die untersuchten Phosphanliganden.

Die Syntheseroute zu Kobaltkomplexen des Typs $trans\text{-Co}_2(\text{CO})_6(\text{P-x})_2$ mit ($x = 1$ bis 9) erfolgt durch ein thermischen oder photochemischen Austausch von Carbonylliganden in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Schema 4.5) [90].



Schema 4.5: Synthese von $trans\text{-Co}_2(\text{CO})_6(\text{P-x})_2$

Die IR- und ^{31}P -NMR Spektroskopie erlauben hierbei die Verfolgung des Reaktionsfortschritts [91]. Ein Beispiel ist die Reaktion zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{P}(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ (**P-6**), die bei 80°C in Benzol erfolgt (Schema 4.6).



Schema 4.6: Synthese von **K-6**

Im Verlauf der Reaktion (Abbildung 4.4) ist zunächst die Bildung des ionischen Zwischenproduktes (**a**) erkennbar, während sich die Bande (**b**) bei 1975 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung des Endprodukts zuzuordnen ist, erst allmählich aufbaut.

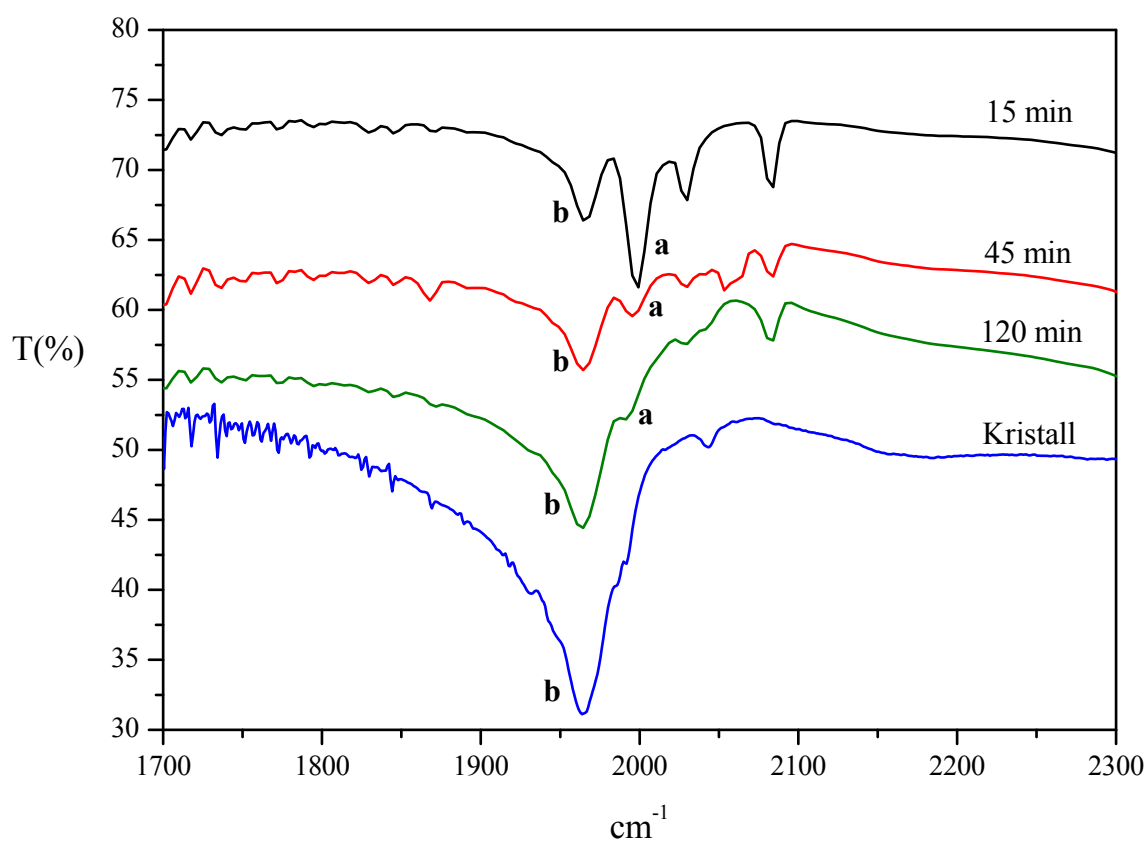


Abbildung 4.4: IR-Spektrum der Reaktionsmischung während und nach der Reaktion. (**a**) – Ionisches Zwischenprodukt; (**b**) – **K-6**.

Analog ist der intermediär entstehende ionische Komplex mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektierbar (durch Probennahme während der Reaktion). Die ^{31}P -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.5, ebenfalls im Vergleich zum isolierten Endprodukt dargestellt.

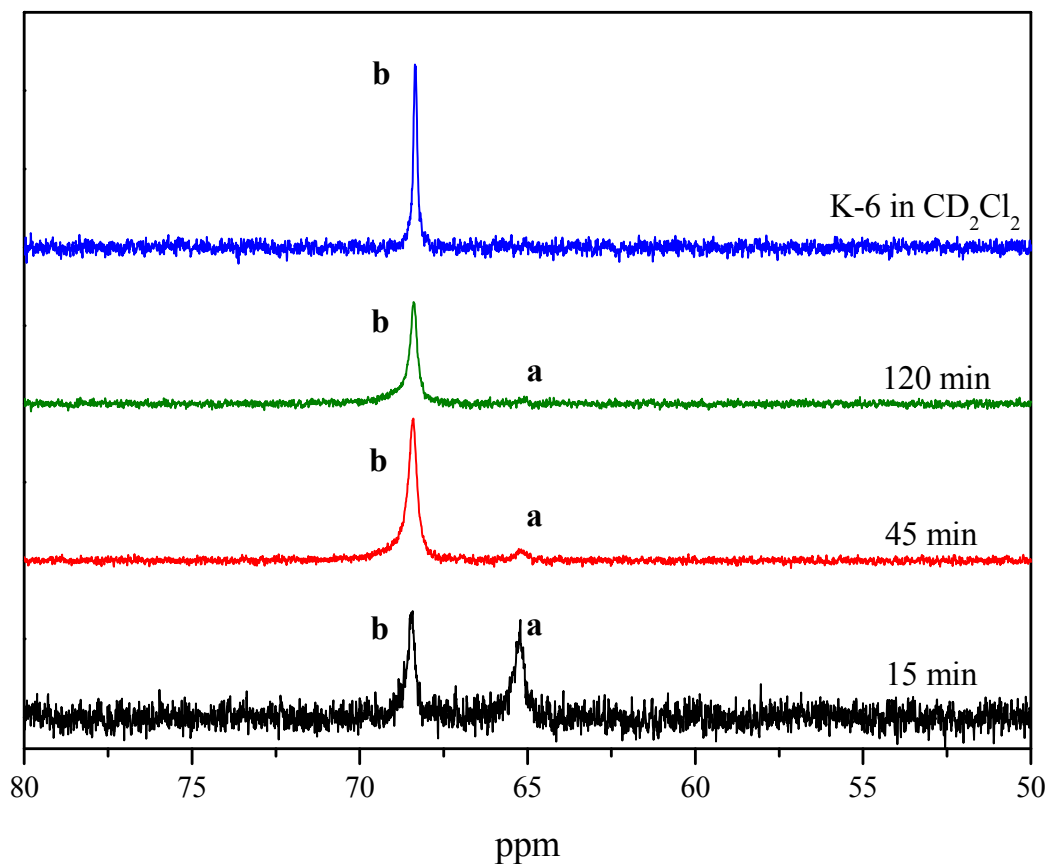


Abbildung 4.5: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionsmischung während und nach der Reaktion sowie des isolierten Produkts: (a) – Ionisches Zwischenprodukt; (b) – **K-6**.

Der Komplex **K-6** wurde nach Kristallisation in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Die molekulare Struktur von **K-6** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 4.6). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse belegt, neben den spektroskopischen Daten, den für diese Verbindungsklasse typischen molekularen Aufbau. **K-6** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe R3 und besitzt eine C_{3v} Symmetrie. Bindungsabstände und Winkel in **K-6** sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

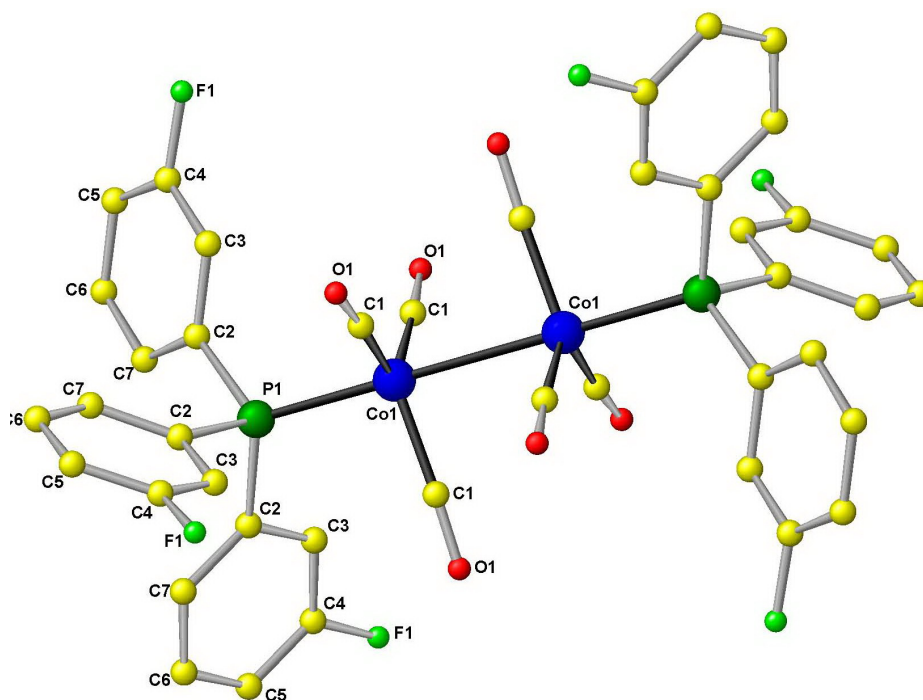


Abbildung 4.6: Struktur von **K-6** im Kristall.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Strukturdaten von **K-6**

Bindungslängen [pm]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Co(1)-C(1)	178,4(3)	P(1)-Co(1)-Co(1)	180,0
Co(1)-P(1)	218,04(11)	C(1)-Co(1)-Co(1)	85,51(8)
Co(1)-Co(1)	266,01(11)		
P(1)-C(4)	182,3(3)		
F(1)-C(6)	133,1(5)		
O(1)-C(1)	114,3(3)		

4.3.3 Löslichkeitsuntersuchungen von Komplexen des Typs $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{P-x})_2$

4.3.3.1 Löslichkeitsmessung mittels statischer Methode

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden mit Hilfe der statischen Methode durchgeführt. Dabei wird eine definierte Menge der zu untersuchenden Substanz in einer Zelle vorgelegt und anschließend auf den gewünschten Druck komprimiert. Wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, wird eine Probe entnommen. Die Konzentration der Probe wird mittels einer quantitativen analytischen Methode bestimmt. Wenn das Volumen der Zelle und die Masse der Substanz bekannt sind, lässt sich die Löslichkeit berechnen. Die statische Methode hat den Vorteil, dass der überkritischen Lösung des Systems bei jedem Messpunkt nur eine kleine Menge an Substanz über die Probenentnahme entzogen wird. Somit können mit einer relativ

kleinen Substanzmenge viele Messwerte genommen werden. Wenn die Löslichkeiten gering sind, ist diese Methode allerdings weniger gut geeignet, da durch die hohe Verdünnung die Messung meist ungenauer wird.

4.3.3.2 Apparatur und Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der Löslichkeiten von *trans*-Co₂(CO)₆(P-x)₂ in scCO₂ und in simulierten Reaktionsgemischen wurde eine Apparatur modifiziert, die mit einer statischen Messmethode arbeitet. Das Fließbild der Apparatur ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem unter Messbedingungen geschlossenen, isothermen Kreislauf, der eine Sättigungszelle (1), eine spektroskopische Hochdruckzelle (2), eine Probeschleife (3) und eine Umwälzpumpe (4) enthält. Die Substanz wird vor Beginn einer Messreihe in der Sättigungszelle (1) vorgelegt. Fritten an beiden Enden der Zelle verhindern einen Austrag von ungelöster Substanz. Der gesamte Kreislauf wird in einem Wasserbad über den Thermostaten (5) auf die gewünschte Temperatur gebracht und vor einer Messung für mindestens 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Mittels einer Spritzenpumpe (6) wird CO₂ bis zum gewünschten Druck in die Apparatur gefördert. Nach Erreichen des Versuchsdrucks in der Apparatur wird das Ventil (V1) geschlossen und die Umwälzpumpe (4) eingeschaltet. Dadurch wird solange Substanz in scCO₂ gelöst, bis im Kreislauf ein stationärer Zustand erreicht ist, was bedeutet, dass im Kreislauf kein Konzentrationsgefälle des Analyten mehr existiert. Die Einstellung des stationären Zustands wurde über eine Durchfluss-Sichtzelle (7), die über Lichtwellenleiter mit einem UV/Vis-Spektrometer verbunden ist, detektiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt mittels Offline-UV/Vis-Spektroskopie nach Entnahme einer Probe aus dem Kreislaufstrom.

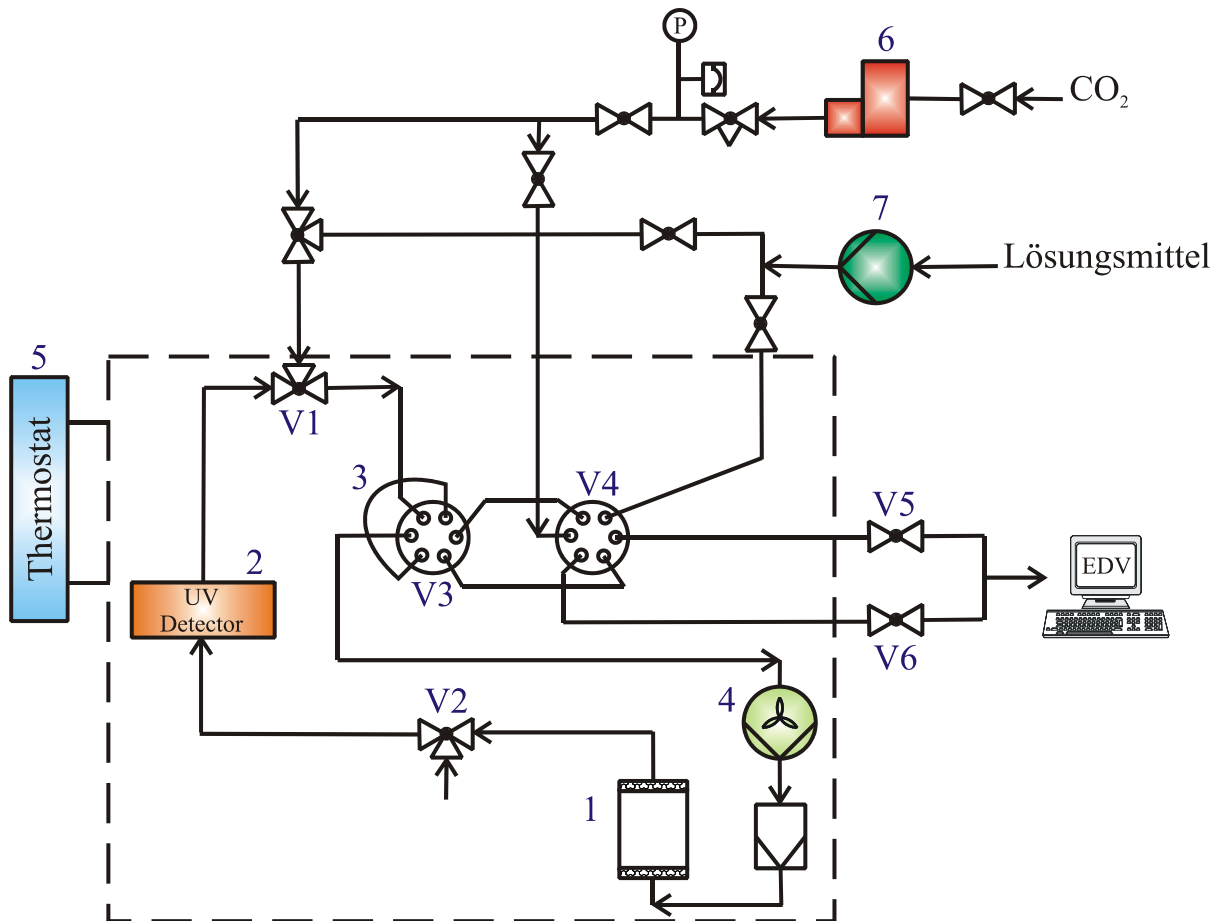


Abbildung 4.7: Fließbild der Apparatur zur experimentellen Löslichkeitsbestimmung von Metallkomplexen in $sc\text{CO}_2$, rot: Probenschleife ($V: 0,018 \text{ ml}$).

Für eine Probennahme ist die Probenschleife zunächst in den Kreislauf zugeschaltet, so dass die Probenschleife komplett mit der gesättigten überkritischen Lösung gefüllt wird (Abbildung 4.8 – A). Das in der Probenschleife befindliche Volumen wird mit Hilfe der HPLC-Pumpe mit organischem Lösungsmittel versetzt und auf Atmosphärendruck gebracht (Abbildung 4.8 – B). Die Lösung wird in einem Messkolben überführt. Nach Ende des Spülvorgangs wird der Messkolben bis zur Markierung mit Lösungsmittel gefüllt, gut durchmischt und die Konzentration der entstandenen Lösung mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Mit dem bekannten Volumen des Messkolbens, der Probenschleife und der ermittelten Konzentration der Substanz in Lösung, kann die Löslichkeit der Substanz in CO_2 berechnet werden (Gleichung 4.1):

$$S_c = c \cdot \frac{V_{mk}}{V_{ps}} \quad (4.1)$$

mit: S_c - Löslichkeit der Substanz
 c - Konzentration der Substanz in Lösungsmittel

V_{mk} - Volumen des Messkolbens
 V_{ps} - Volumen der Probenschleife

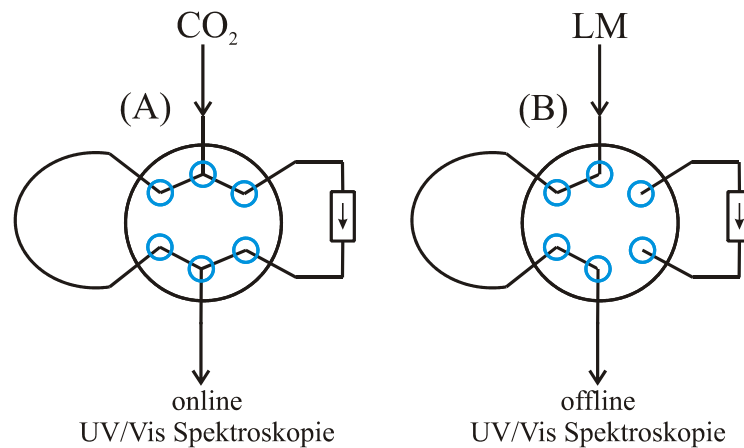


Abbildung 4.8: Die möglichen Schaltstellungen und die Fließwege des Lösungsmittels.

4.3.3.3 Messungen von Feststoffen und Flüssigkeiten

Die ungelöste Substanz sollte während der Messung in der Sättigungszelle verbleiben. Für die Löslichkeitsmessungen von Feststoffen (Abbildung 4.9(A)), werden Fritten mit der Porosität von $20\ \mu\text{m}$ an beiden Enden der Zelle verwendet, um den Austrag der Substanz zu verhindern. Im Fall von Flüssigkeiten ist dieser Aufbau nicht mehr geeignet, da die Flüssigkeiten durch die Poren der Fritten aus der Zelle entweichen können. Daher wurde eine modifizierte Zelle für die Messung von Flüssigkeiten entwickelt, die in Abbildung 4.9(B) dargestellt ist. Das $scCO_2$ wird durch die flüssige Phase hindurchgeperlt und entweicht nach oben aus der Zelle. Vorteile dieses Aufbaus sind der gute Kontakt zwischen den Phasen und das Verbleiben der dichteren flüssigen Phase in der Zelle.

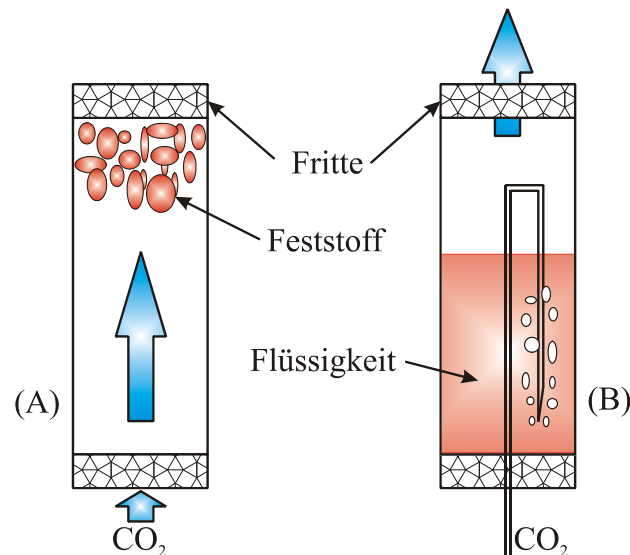


Abbildung 4.9: Aufbau der Sättigungszelle für Löslichkeitsmessungen von Feststoffen (A) und Flüssigkeiten (B).

4.3.3.4 Konzentrationsbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie

Bei bekanntem molarem, dekadischen Extinktionskoeffizient und bekannter optischer Schichtdicke der Detektorküvette wird die Konzentration der hier untersuchten Kobaltkomplexe nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet (Gleichung 4.2).

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.2)$$

- mit: E - Extinktion
 ε - molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
 c - Konzentration
 d - Schichtdicke

Die meist rote Farbe von Lösungen der hier untersuchten Kobaltkomplexe *trans*-Co₂(CO)₆(P-x)₂ erscheint als intensive Bande zwischen 370 und 410 nm im UV/Vis-Spektrum dieser Kobaltkomplexe und wird dem $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergang der Co-Co Bindung zugeordnet [82] (Abbildung 4.10).

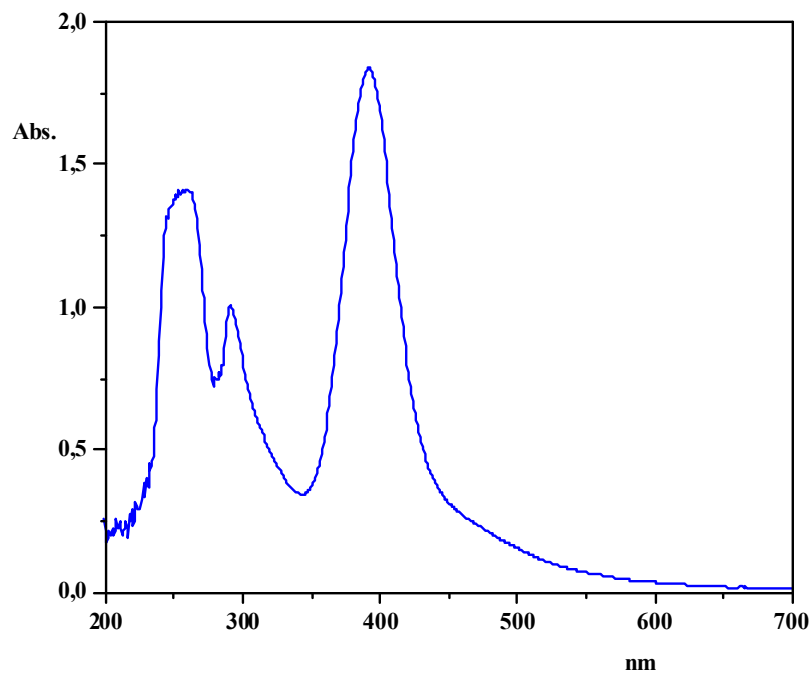


Abbildung 4.10: Das UV/Vis-Spektrum für **K-6** in THF.

Weil der molare Extinktionskoeffizient generell vom Analyt und vom Lösungsmittel abhängig ist, wurde für jeden Kobaltkomplex in Kombination mit einem geeigneten Lösungsmittel eine eigene Kalibrierkurve (Abbildung 4.11) erstellt.

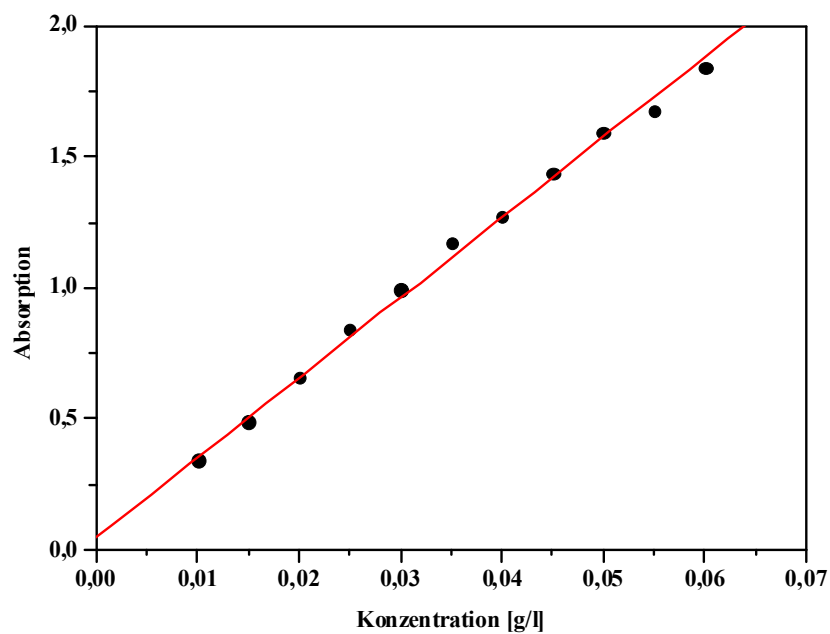
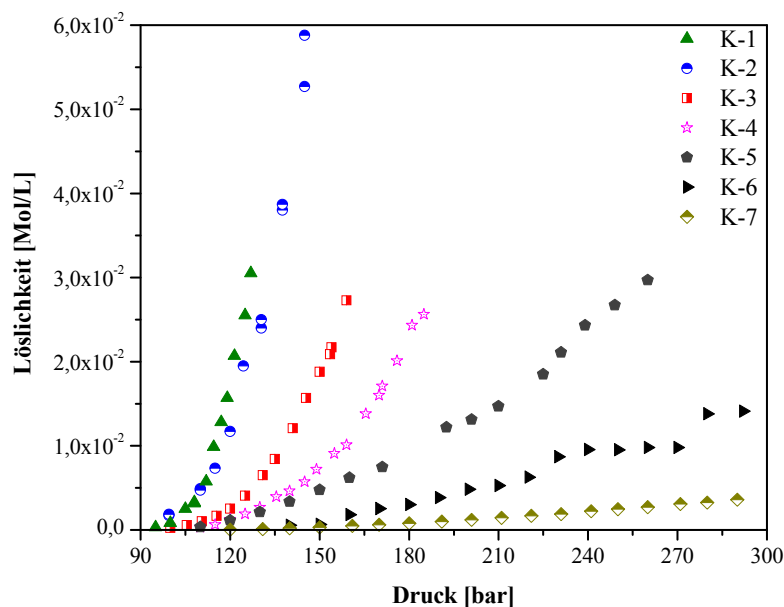


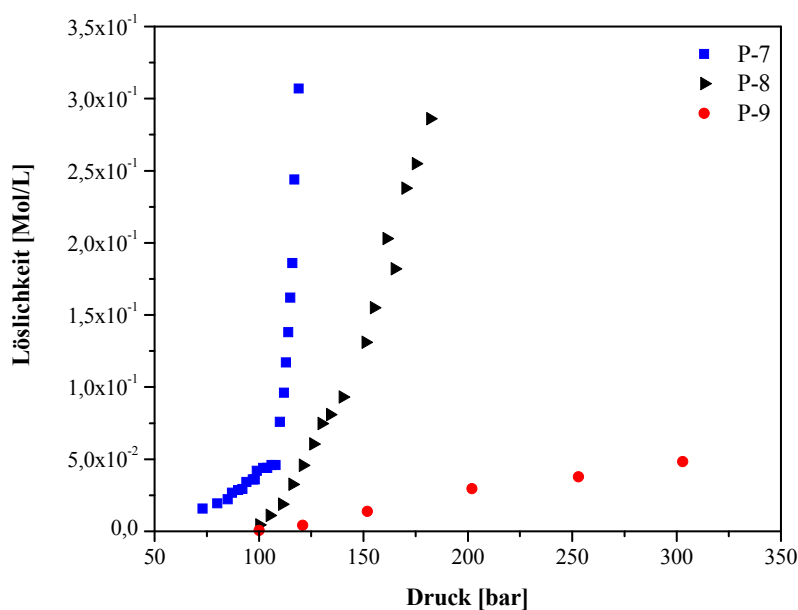
Abbildung 4.11: Kalibrierungskurve für die UV/Vis-Spektroskopie von **K-6** in THF.

4.3.4 Löslichkeit von Kobaltkomplexen in $scCO_2$

Die Löslichkeitsmessungen wurden bei $50^\circ C$ durchgeführt. In einer früheren Arbeit wurden kobaltmodifizierte Präkatalysatoren des Typs $Co_2(CO)_6(P-x)_2$, ausschließlich in reinem $scCO_2$ untersucht (Abbildung 4.12 – A) [94].



A – Löslichkeit modifizierter Kobaltkomplexe³ in $scCO_2$



B – Löslichkeit freier Phosphanliganden in $scCO_2$ [89].

³ Löslichkeit von K-1, K-2, K-3, K-4, K-5, K-7 [94]

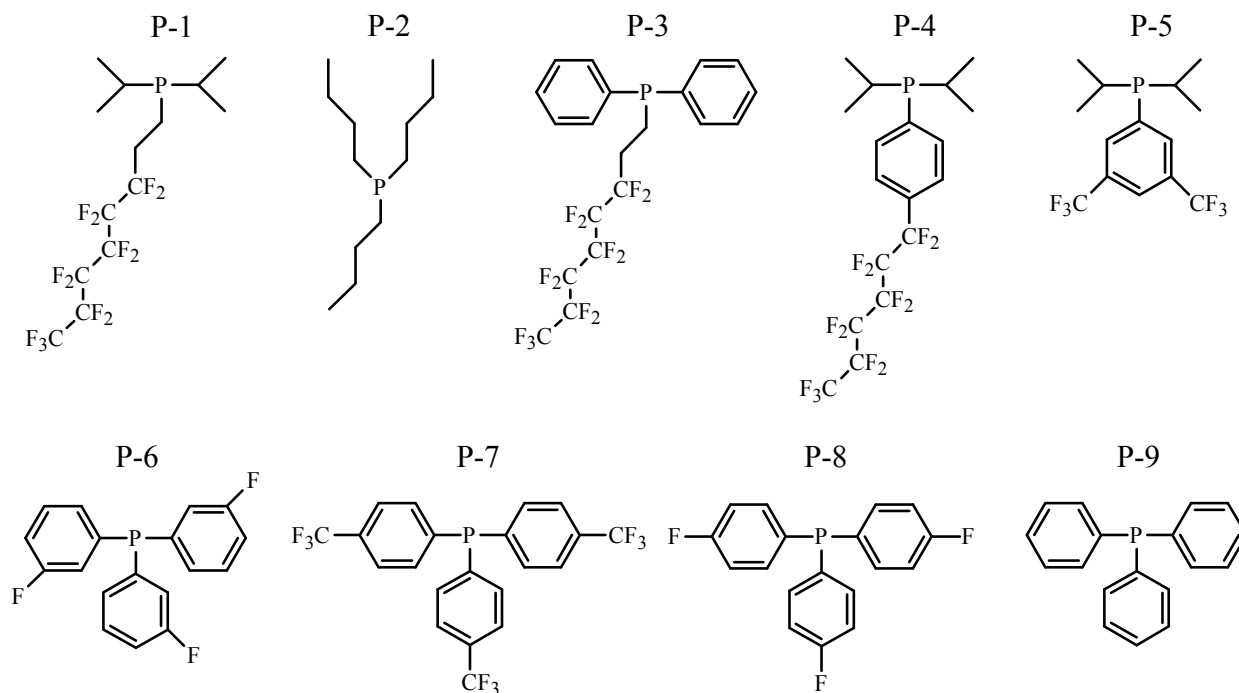


Abbildung 4.12 Untersuchte Phosphane.

Generell ist die Löslichkeit von Metallkomplexen niedriger, verglichen mit der Löslichkeit der entsprechenden freien Phosphanliganden (Abbildung 4.12 – B). Die Kobaltkomplexe, die in dieser Studie untersucht wurden, sind, in Abhängigkeit von der Ligandstruktur, in reinem scCO_2 löslich, jedoch bei unterschiedlichem Drücken bzw. Dichten.

4.3.4.1 Löslichkeit von K-6 in scCO_2

Zusätzlich zu vorangegangenen Löslichkeitsuntersuchungen [94] von Kobaltkomplexen in reinem scCO_2 wurde ein weiteres Derivat **K-6** synthetisiert (s. **Kapitel 4.3.2**), von dem eine moderate, aber technisch interessante Löslichkeit erwartet wurde. Es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit des Komplexes in scCO_2 mit 0,02 mol/L bei 50°C und 225 bar ausreichend ist, um ihn als Katalysator für die Hydroformylierung zu verwenden (Abbildung 4.13).

In Abbildung 4.13 ist die Löslichkeit von **K-6** in scCO_2 in Abhängigkeit vom Druck des reinen CO_2 aufgetragen. Im Diagramm ist der Vergleich mit zwei weiteren Kobaltkomplexen mit verschiedenen Ligandstrukturen aufgeführt [94].

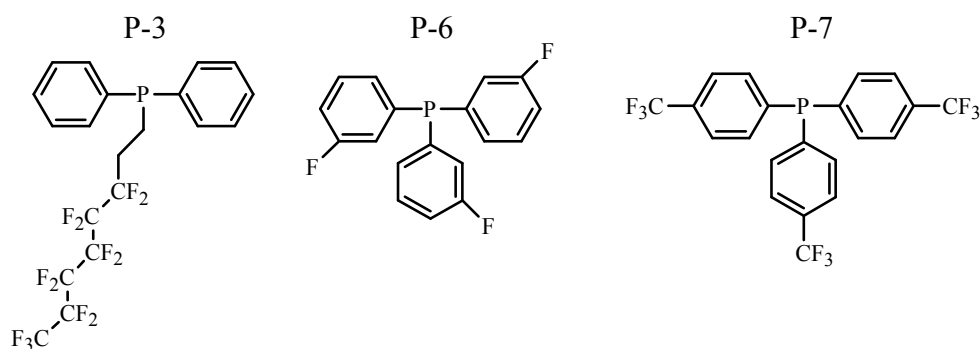
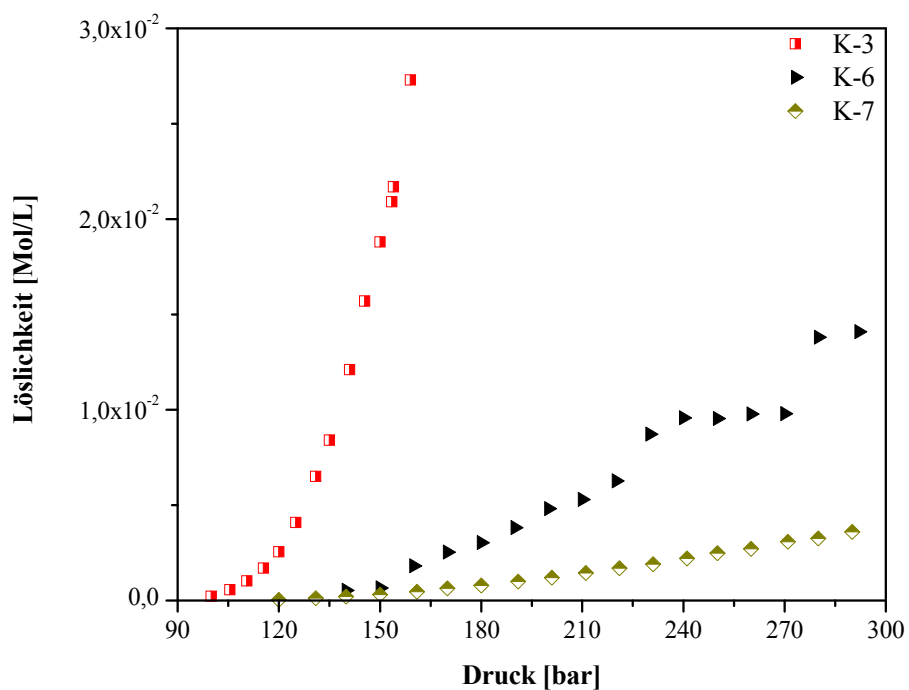


Abbildung 4.13: Vergleich der Löslichkeitsisothermen⁴ (**K-3**, **K-6**, **K-7**) in *scCO*₂.

Trotz des relativ geringen Fluorierungsgrades ist Komplex **K-6** in reinem *scCO*₂ besser löslich als **K-7**, jedoch mit geringerer Löslichkeit als der mit perfluoriertem Ponytail versehene Komplex **K-3**.

⁴ Löslichkeit von K-3 und K-7 [94]

4.3.5 Modellierung der Löslichkeit von Kobaltkomplexen in scCO₂

Die Möglichkeiten einer einfachen rechnerischen Ermittlung der Löslichkeit von Substanzen in scCO₂ basieren auf empirischen oder semiempirischen Ansätzen, von denen das von *Chrastil* entwickelte halbempirische Modell am häufigsten angewendet wird [97]. Diesem Modell liegt die Vorstellung zugrunde, dass bei Solvation eines Moleküls in einem Lösungsmittel ein Cluster gebildet wird, in dem jedes Molekül der Substanz von durchschnittlich k Molekülen des Lösungsmittels umgeben ist. Demnach wird die Löslichkeit eines Stoffes in einem Fluid durch Gleichung 4.3 ausgedrückt:

$$S = \rho^k \exp\left(\left(\frac{a}{T}\right) + b\right) \quad (4.3)$$

mit: S - Löslichkeit der Substanz
 ρ - Dichte des Fluids
 T - Temperatur
 k - Assoziationszahl
 a,b - empirische Parameter

Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein linearer Zusammenhang der logarithmisch aufgetragenen Löslichkeit des Komplexes in scCO₂ und der Dichte von CO₂ (Abbildung 4.14). Aus dem Modellparameter a kann die Lösungsenthalpie ΔH ermittelt werden (Gleichung 4.4):

$$a = \frac{\Delta H}{R} \quad (4.4)$$

Die Lösungsenthalpie setzt sich zusammen aus der Verdampfungs- und Solvationsenthalpie. In Abbildung 4.14 ist für die experimentell ermittelte Löslichkeit von **K-6** in scCO₂ die Löslichkeit des Komplexes doppeltlogarithmisch gegen die CO₂-Dichte aufgetragen. Um die Modellparameter a und b zu bestimmen, muss der Einfluss der Temperatur bekannt sein. Die Löslichkeit der untersuchten Komplexe in reinem scCO₂ wurde bei 50°C durchgeführt. Aus der Geradengleichung 4.5 können k , a und b erhalten werden:

$$\begin{aligned} \ln S &= \frac{a}{T} + b + k \ln \rho \\ c &= \frac{a}{T} + b \\ \ln S &= k \ln \rho + c \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die ermittelten Werte für k und c sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. [94]

Tabelle 4.2 Ermittelte Parameter k und c für die untersuchten Komplexe nach dem Modell von Chrastil [94]; **K-6** – eigene Messung

Komplex	k	c
K-1	7,10	-42,20
K-2	8,70	-53,60
K-3	9,00	-57,10
K-4	9,60	-59,30
K-5	10,50	-66,10
K-6	11,25	-73,55
K-7	11,60	-76,70

Der Komplex **K-6** ordnet sich in die von Makarczyk publizierten Daten [94] nach dem Modell von Chrastil zwischen den Komplexen **K-5** und **K-7** ein, d. h. seine Löslichkeit wird durch Dichteerhöhung stärker positiv beeinflusst als z. B. die des Komplexes **K-1**.

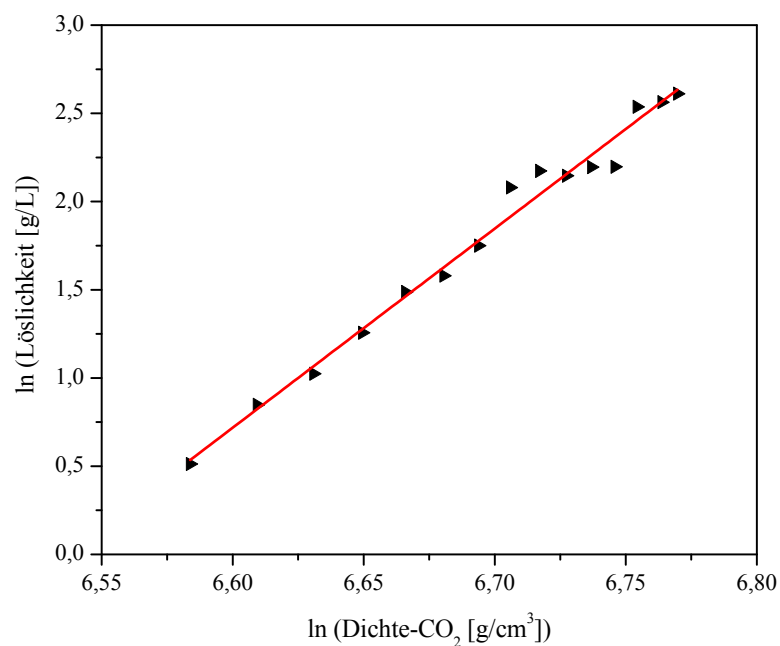


Abbildung 4.14: Doppeltlogarithmische Auftragung der Löslichkeit von **K-6** in scCO₂ gegen die Dichte von CO₂ bei 50°C.

4.3.6 Über die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in Reaktionsgemischen

In der vorliegenden Arbeit wird die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in simulierten Reaktionsgemischen bei hohem Überschuss an scCO_2 vorgestellt, um die Einflüsse der Reaktanden auf die Löslichkeit mit zu betrachten. Dazu wird für einen ausgewählten Präkatalysator seine Löslichkeit in scCO_2 bei Zusatz von wechselnden Mengen an Olefin/Aldehyd untersucht. Der Druckbereich der Messungen erstreckte sich dabei von 100 bis 300 bar bei einer Temperatur von 50°C . Aus den gemessenen Extinktionen wurde – nach Kalibrierung – die Löslichkeit berechnet. Die grafische Darstellung der Löslichkeit erfolgt in Abhängigkeit zur steigenden, reduzierten Dichte des CO_2 , bzw. äquivalent gegen den Druck. Bevor die Ergebnisse dieser Löslichkeitsuntersuchungen in simulierten Reaktionsgemischen diskutiert werden, ist zunächst eine Betrachtung der Phasengleichgewichte [81] in Abwesenheit von Metallkomplexen erforderlich. Diese Betrachtung wurde exemplarisch für das System 1-Hexen/ CO_2 angestellt.

1-Hexen + CO_2

Das Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewicht von 1-Hexen im Gemisch mit CO_2 wurde von *Jennings* beschrieben [88]. Die binäre Mischung aus 1-Hexen und CO_2 wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung 4.15).

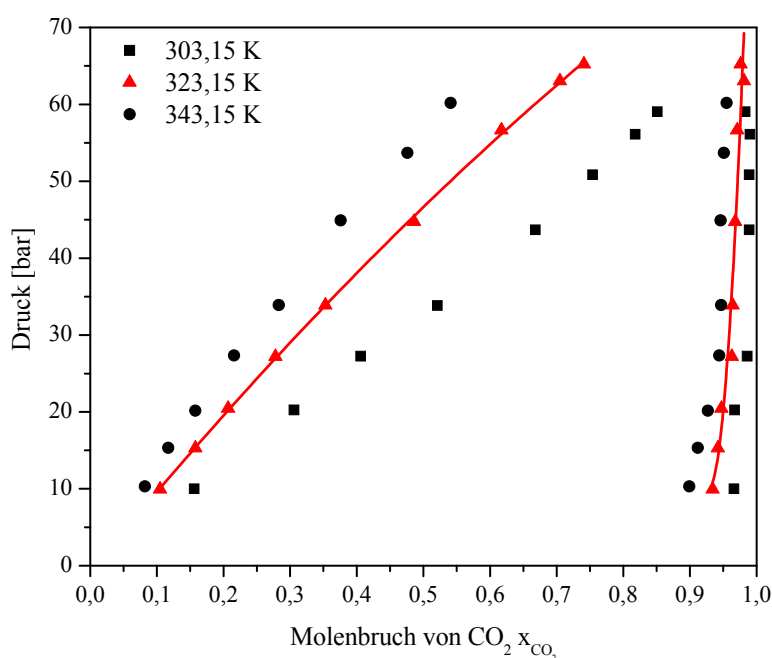


Abbildung 4.15: Phasendiagramm des Systems 1-Hexen/ CO_2 [88].

Es zeigt sich, dass die Löslichkeit von Olefinen in der Dampfphase von ihrer Flüchtigkeit abhängig ist. Je größer die Flüchtigkeit, desto besser ist die Löslichkeit in der Dampfphase. Aus dieser Voruntersuchung konnte geschlossen werden, dass das System unter den ausgewählten Bedingungen einphasig ist und keine anderen physikalischen Parameter außer Temperatur und Druck auf die Löslichkeit der untersuchten Komplexe in scCO_2 Einfluss hatten.

4.3.6.1 Löslichkeit des Kobaltkomplex **K-1** in simulierten Reaktionsgemischen

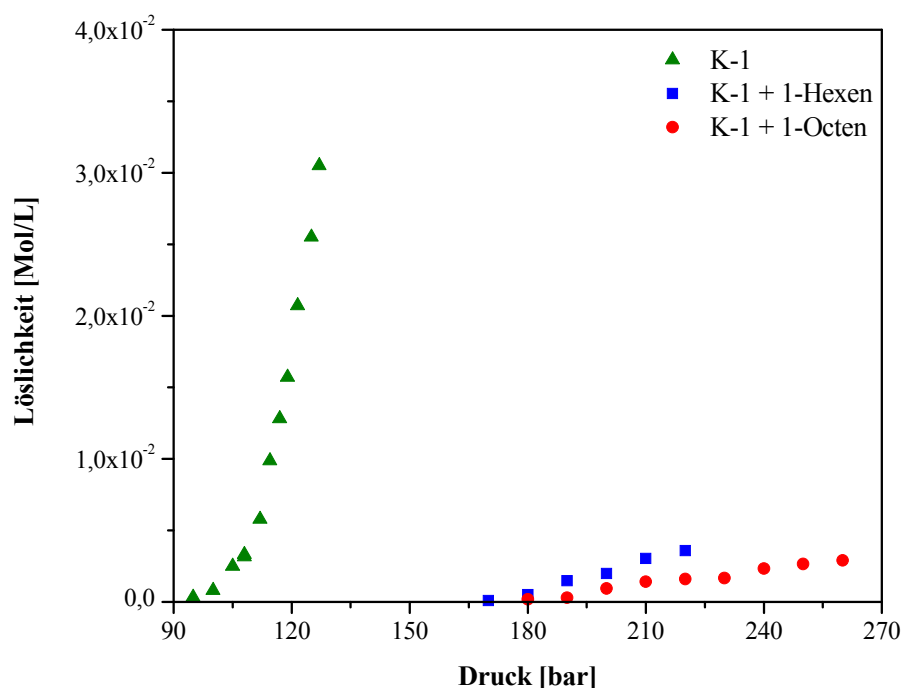


Abbildung 4.16: Isothermen von $\mathbf{K-1}^5$ – $\mathbf{K-1:1-Hexen} = 1:250$; $\mathbf{K-1:1-Octen} = 1:300$.

In dem untersuchten Dichtebereich von CO_2 (ρ lag zwischen $0,285$ und $0,870 \text{ g/cm}^3$), welches während der Messung in hohem Überschuss vorliegt, nimmt die Löslichkeit des Kobaltkomplexes mit steigender Dichte des CO_2 , entsprechend steigendem Druck, kontinuierlich zu. Die drei in Abbildung 4.16 dargestellten Isothermen repräsentieren die Löslichkeit bei zunehmender Dichte für **K-1** in reinem scCO_2 , **K-1** in der Mischung von 1-Hexen und scCO_2 mit einem molarem Verhältnis $1:250$, **K-1** in der Mischung von 1-Octen und scCO_2 mit einem molarem Verhältnis $1:300$. **K-1** wurde in einer Mischung mit Olefin erst bei einer CO_2 -Dichte von $0,722 \text{ g/cm}^3$ löslich, entsprechend einem Druck von 160 bar.

⁵ Löslichkeit von K-1 in reinem CO_2 [94]

Die Sättigungskonzentration aus der **K-1+1-Hexen**-Isotherme wurde mit $3,58 \cdot 10^{-3}$ Mol/L bei einer Dichte von $0,807 \text{ g/cm}^3$ ermittelt, während die Sättigungskonzentration aus der **K-1+1-Octen**-Isotherme bei der gleichen Dichte mit nur $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/L ermittelt wurde. Der Vergleich der Isothermen zeigt, dass die Anwesenheit von Olefin zu einer signifikanten Löslichkeitsabnahme führt. Bei Zunahme der Olefin-Kettenlänge wird die Löslichkeit des Komplexes tendenziell erniedrigt.

4.3.6.2 Löslichkeit von K-2 in simulierten Reaktionsgemischen in scCO₂

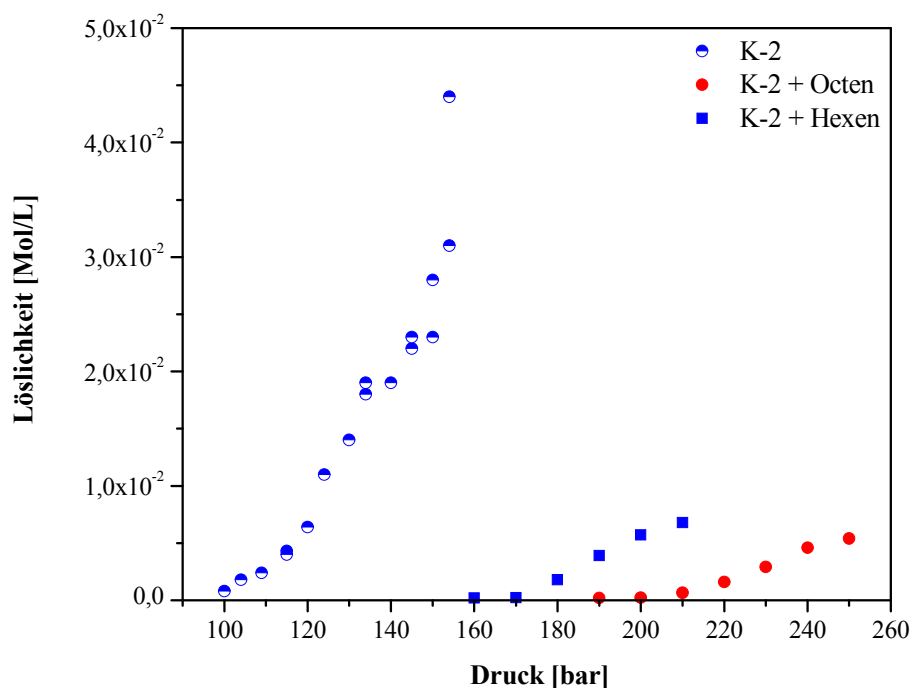


Abbildung 4.17: Isothermen von **K-2**⁶ – **K-2:1-Hexen** = 1:250; **K-2:1-Octen** = 1:300.

Die Lage der Isothermen (Abbildung 4.17) für die Löslichkeit des Komplexes in einem simulierten Reaktionsgemisch zeigt einen löslichkeitsvermindernden Einfluss bei erhöhter Olefin-Konzentration. So ist die Isotherme erst bei höheren Dichten des CO₂ (ab $0,722 \text{ g/cm}^3$) beobachtbar im Vergleich zu dem Komplex in reinem CO₂, der schon bei einer CO₂-Dichte von $0,384 \text{ g/cm}^3$ löslich ist. Der Maximalwert auf der **K-2+1-Hexen**-Isotherme beträgt $6,8 \cdot 10^{-3}$ Mol/L bei einer CO₂-Dichte von $0,796 \text{ g/cm}^3$, während die Sättigungskonzentration aus der **K-2+1-Hexen**-Isotherme bei der gleichen CO₂-Dichte $6,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L beträgt.

⁶ Löslichkeit von K-2 in reinem CO₂ [94]

4.3.6.3 Löslichkeit von K-4 in simulierten Reaktionsgemischen

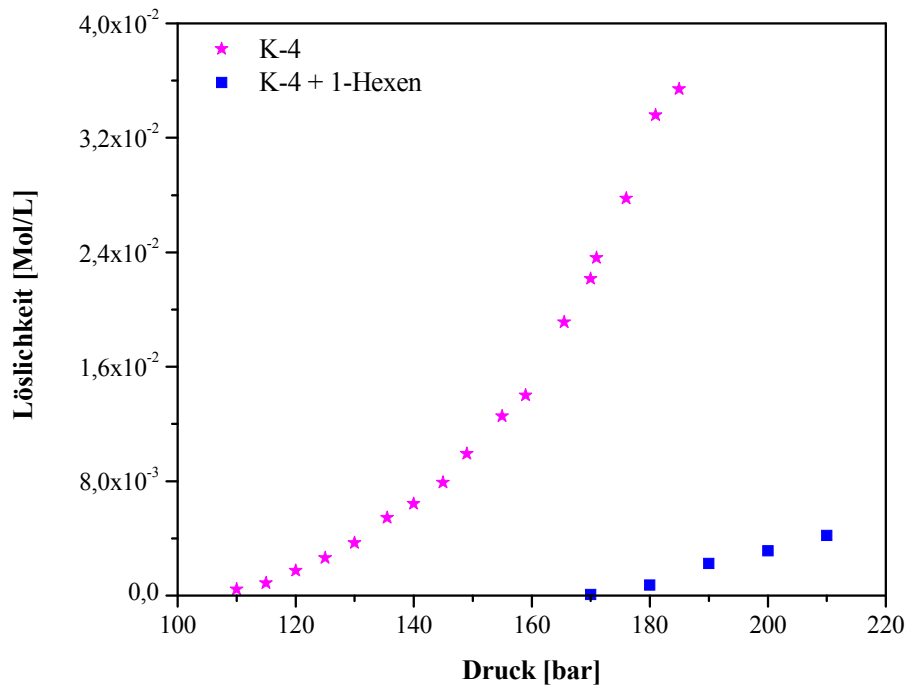


Abbildung 4.18: Isothermen von **K-4**⁷ – **K-4:1-Hexen** = 1:300.

Bei den zwei Isothermen, welche in Abbildung 4.18 miteinander verglichen werden, ist eine Abnahme der Löslichkeit von **K-4** mit Zugabe 1-Hexens deutlich zu erkennen. Auch in diesem Fall ist der Einfluss des Olefins auf die Löslichkeit des Komplexes in scCO₂ negativ. Als Sättigungskonzentration der **K-4+1-Hexen**-Isotherme wird $4,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/L bei einer CO₂-Dichte von 0,796 g/cm³ erhalten.

⁷ Löslichkeit von K-4 in reinem CO₂ [94]

4.3.6.4 Löslichkeit von K-7 in simulierten Reaktionsgemischen in scCO₂

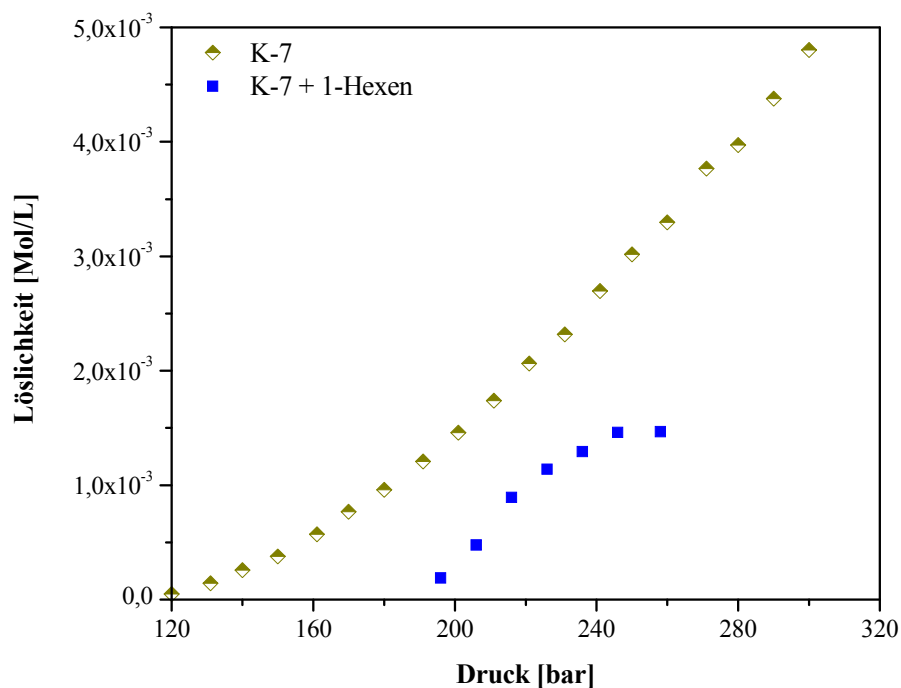


Abbildung 4.19: Isothermen von **K-7**⁸ – **K-7:1-Hexen** = 1:300.

Tendenziell zeigt der Komplex **K-7** eine ähnliche Löslichkeitscharakteristik bei Zugabe von Olefin wie die anderen untersuchten Kobaltkomplexe. Im untersuchten Dichtebereich (ρ zwischen $0,785 \text{ g/cm}^3$ und $0,870 \text{ g/cm}^3$) nimmt die Löslichkeit des Komplexes mit steigender CO₂-Dichte stetig zu. Die Isothermen in Abbildung 4.19 repräsentieren die Löslichkeiten von **K-7** in reinem scCO₂ und im Gemisch aus 1-Hexen und scCO₂. Es zeigt sich, dass die Zugabe eines Olefins wiederum zu einer deutlichen Verminderung der Löslichkeit führt, obwohl der Komplex auch eine geringe Löslichkeit in reinem scCO₂ im Vergleich mit den anderen untersuchten Kobaltkomplexen zeigt. Die Sättigungskonzentration von **K-7+1-Hexen** liegt bei $1,47 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$ bei einer CO₂-Dichte von $0,842 \text{ g/cm}^3$, während man den Maximalwert von $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$ für **K-7** in reinem scCO₂ bei der gleichen CO₂-Dichte erhält.

⁸ Löslichkeit von K-7 in reinem CO₂ [94]

4.3.6.5 Löslichkeit von K-6 in simulierten Reaktionsgemischen in scCO₂

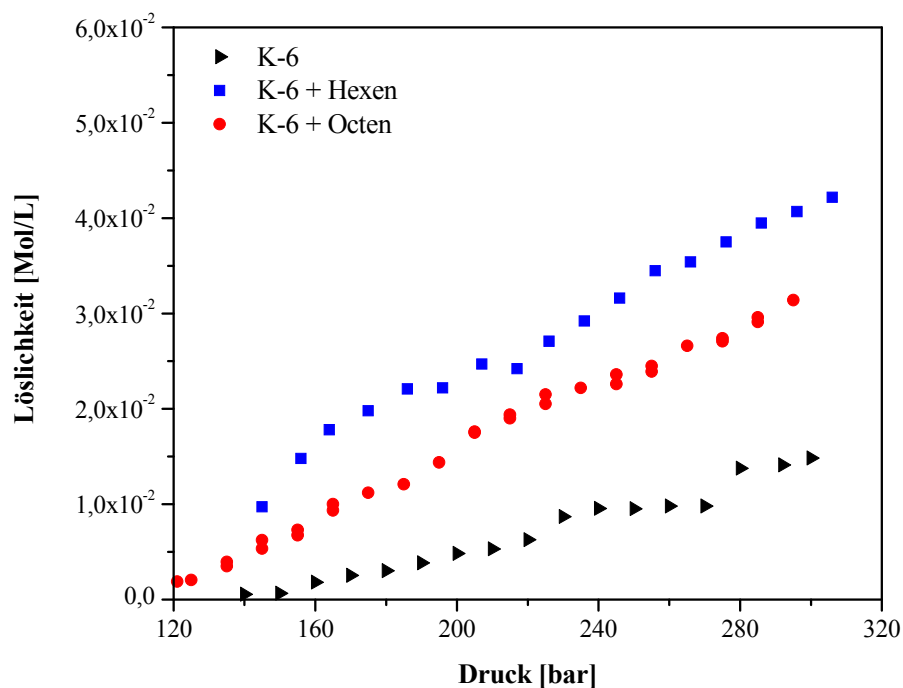


Abbildung 4.20: Isothermen von **K-6** – **K-6:1-Hexen** = 1:300; **K-6:1-Octen** = 1:300.

Im Vergleich der drei Isothermen (Abbildung 4.20) lässt sich für **K-6** ein zunächst nicht erwarteter Anstieg der Löslichkeit des Kobaltkomplexes mit der Zugabe eines Olefins, der Erhöhung des Drucks und damit verbunden mit zunehmender CO₂-Dichte (ρ lag zwischen 0,585 g/cm³ und 0,87 g/cm³) feststellen. Die Lage der Isothermen belegt des Weiteren auch, analog zu denen der anderen untersuchten Kobaltkomplexen, den Einfluss der Kettenlänge des Olefins auf die Löslichkeit. Insgesamt ist die Löslichkeit des Kobaltkomplexes in reinem scCO₂ signifikant geringer als die im Gemisch. Der größte, hier ermittelte Löslichkeitswert von $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/L wird für **K-6+1-Hexen** bei einer CO₂-Dichte von 0,866 g/cm³ erhalten, während die größte Sättigungskonzentration $3,14 \cdot 10^{-2}$ Mol/L für **K-6+1-Octen** und $1,41 \cdot 10^{-2}$ Mol/L für **K-6** in reinem scCO₂ bei der gleichen CO₂-Dichte beträgt.

4.3.7 Löslichkeit von K-1, K-2 und K-6 in einem 1-Hexen/scCO₂-Gemisch im Vergleich

Im Folgenden sind die Löslichkeitswerte der untersuchten Kobaltkomplexe in reinem scCO₂ und in Reaktionsgemischen mit scCO₂ nochmals vergleichend dargestellt.

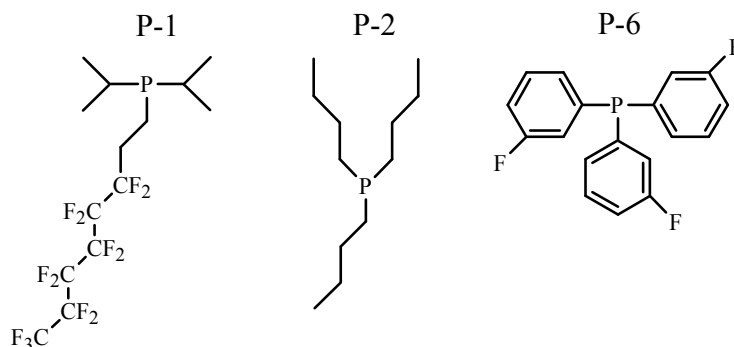
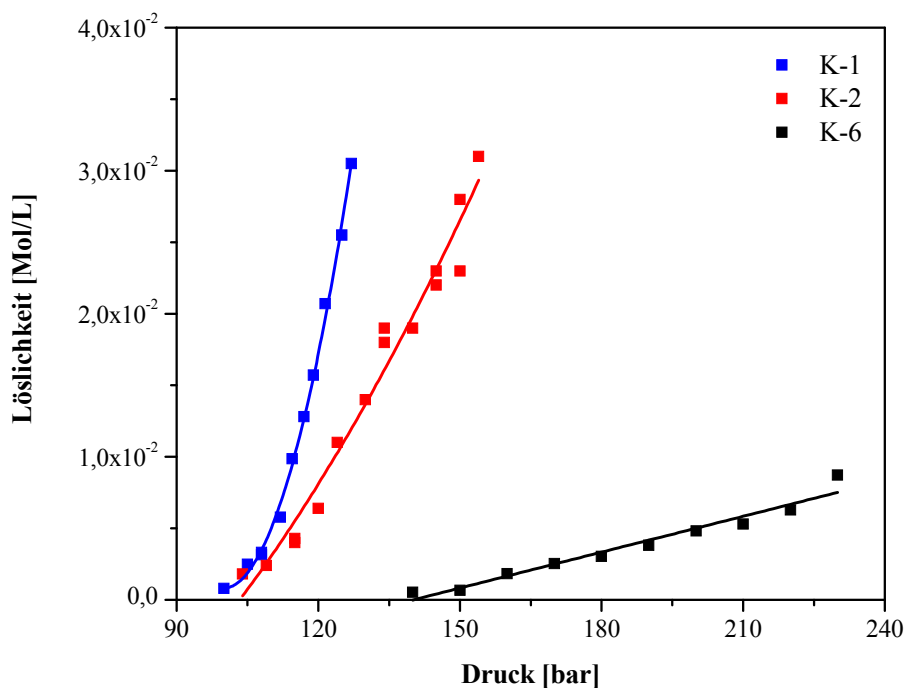


Abbildung 4.21: Löslichkeit⁹ von K-1, K-2, K-6 in reinem scCO₂ bei 50°C.

Die abgebildeten Isothermen (Abbildung 4.21) zeigen einen deutlichen Unterschied der Löslichkeit zwischen den vermessenen Kobaltkomplexen auf. Die höchste Sättigungskonzentration wurde bei Komplex K-1 gefunden, der einen längeren Fluoralkylsubstituenten am Phosphoratom trägt. Die niedrigste Sättigungskonzentration

⁹ Löslichkeit von K-1 und K-2 in reinem CO₂ [94]

wurde bei Komplex **K-6** gemessen, bei dem das Phosphoratom mit einer *meta*-fluorierten Arylgruppe verbunden ist.

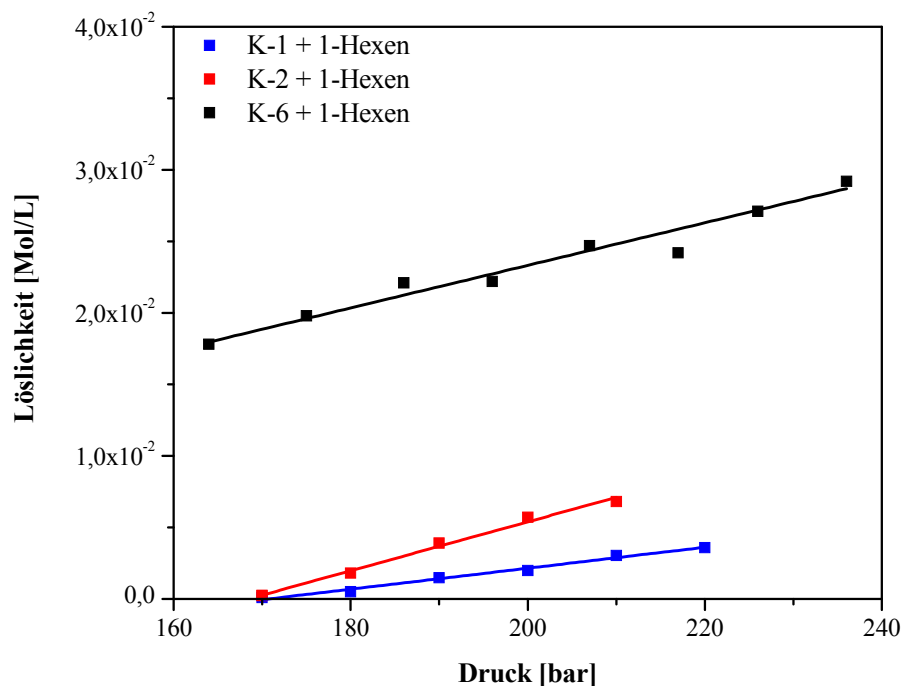


Abbildung 4.22: Löslichkeit von **K-1**, **K-2**, **K-6** in einem 1-Hexen/scCO₂-Gemisch.

Der Komplex **K-6** besitzt bei gleicher CO₂-Dichte in einem CO₂-Hexengemisch aber eine deutlich höhere Sättigungskonzentration als **K-1** und **K-2**. **K-6**, der in reinem scCO₂ schlecht löslich ist, zeigt im System mit 1-Hexen eine höhere Löslichkeit im Vergleich zu **K-1** oder **K-2**, die eine höhere Löslichkeit in reinem scCO₂ besitzen. Je höher also die Löslichkeit eines Kobaltkomplexes in reinem scCO₂ ist, desto tendenziell niedriger ist die Löslichkeit des gleichen Kobaltkomplexes in Anwesenheit eines Olefins in scCO₂ und umgekehrt. Einer der untersuchten Kobaltkomplexe weicht signifikant von dieser Tendenz ab: Für den Komplex **K-7**, der in reinem scCO₂ eine niedrigere Löslichkeit als Komplex **K-6** aufweist, wurde auch bei Zugabe von 1-Hexen keine Erhöhung sondern im Gegenteil eine Erniedrigung der Löslichkeit im Gemisch festgestellt (Abbildung 4.23). Dies bedeutet, dass solche Löslichkeitsmessungen eine wichtige Basis bilden, will man eine durch Änderung der Zustandsvariablen erreichte Abtrennung des Katalysators erzielen.

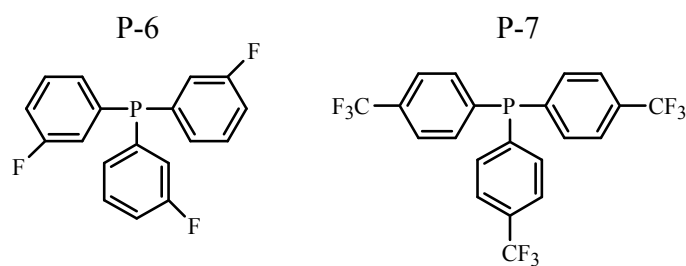
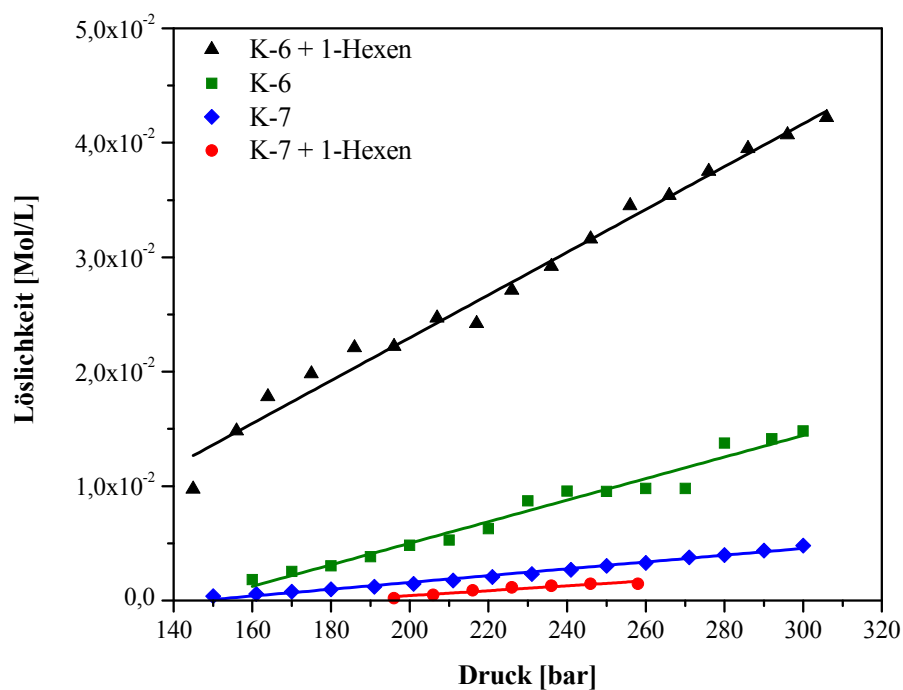


Abbildung 4.23: Löslichkeitsisothermen¹⁰ von **K-6**, **K-7** in *scCO*₂.

Da die Löslichkeit der untersuchten Komplexe von äußeren Bedingungen wie auch von der Zusammensetzung der Mischung abhängt, sollte die Trennung des Katalysators aus der homogenen Mischung durch eine Änderung der Zustandsvariablen möglich sein (s. **Kapitel 4.3.1**). Daher wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der der Katalysator durch Änderung der Zustandsvariablen abgetrennt und wiederverwendet werden sollte.

¹⁰ Löslichkeit von K-7 in reinem CO₂ [94]

4.3.8 Recycling-Experimente mit $\{\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2\}$ (K-6)

Als Präkatalysator wird $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ (K-6) eingesetzt (s. Kapitel 4.3.6.5), die Reaktionen werden bei 120°C und 250 bar unter homogenen Bedingungen durchgeführt. Am Ende der Reaktion bildet sich ein mehrphasiges System, das aus den flüssigen Reaktionsprodukten, einer CO_2 -reichen Gasphase und dem festen, unlöslichen Katalysator bestand. Die flüchtigen Komponenten werden aus dem Reaktor abgeführt, der Katalysator verbleibt im Reaktor und wird für insgesamt sechs weitere Versuche eingesetzt (Abbildung 4.24). Das molare Verhältnis 1-Octen : H_2 : CO beträgt bei jedem durchgeführten Versuch 1 : 1 : 1.

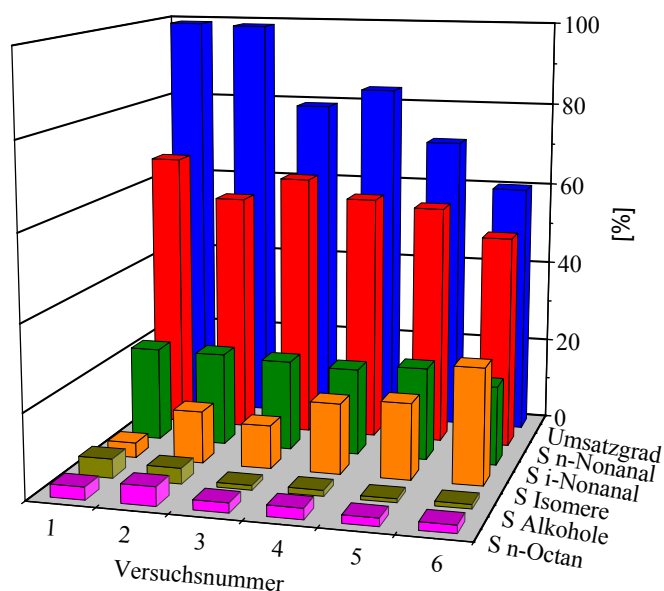
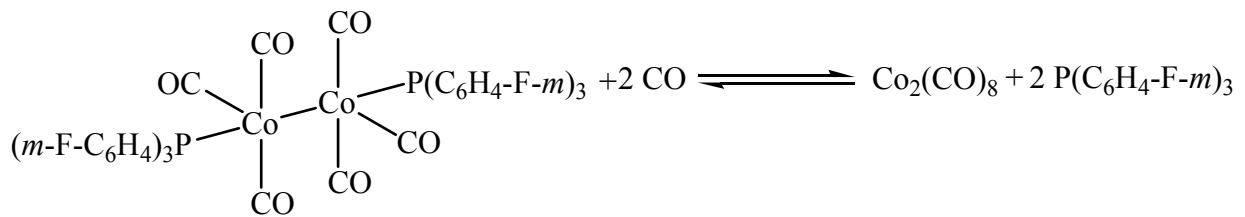


Abbildung 4.24: Recycling des Katalysators $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ K-6 bei der Hydroformylierung von 1-Octen in $sc\text{CO}_2$. Umsatz nach jeweils 20 h. Selektivität bezogen auf Umsatz in %. $c_{0,1\text{-Octen}} = 480$ mmol/L, $c_{\text{CO}} = 480$ mmol/L, $c_{\text{H}_2} = 480$ mmol/L, $c_{\text{K6}} = 1,082$ mmol/L, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67$ g; $c_{\text{P6}} = 0,427$ mmol/L vor Versuch 3 und 5 eingesetzt.

Die durchgeführten Wiederholungsexperimente¹¹ zeigen, dass der von der Reaktionsmischung abgetrennte Katalysator aktiv bleibt, wobei die Aktivität mit der Zeit abnimmt. Der Präkatalysator K-6 steht unter CO -Atmosphäre mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie dem freien Ligand P-6 im Gleichgewicht (Schema 4.7).

¹¹ Experimentelle Beschreibung s. Kapitel 6.9.1



Schema 4.7: Das Gleichgewicht zwischen **K-6** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Dieses Gleichgewicht wird bei höheren Synthesegaskonzentrationen auf die Seite von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und **P-6** verschoben, und so kann Ligand oder auch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wegen jeweils guter Löslichkeit im Reaktionsgemisch aus dem Reaktor ausgetragen werden. Um das Gleichgewicht in Schema 4.7 nach links zu verschieben, wird zusätzlich Phosphan **P-6** zugeführt. Dies führt dann in Experiment Nr. 4 zu einer Zunahme des Umsatzes bei leichter Erhöhung der *n/i*-Selektivität.

Wie aus Abbildung 4.24 zu entnehmen ist, konnte die Katalysatorabtrennung durch Änderung der Zustandsvariablen *p*, *T* realisiert werden, so dass im sechsten Recyclingversuch (nach Zugabe von weiterem Phosphanligand vor dem Experimenten 3 und 6) noch 60 % der Anfangsaktivität erhalten bleiben. Insgesamt ist das Recycling jedoch noch unzureichend, Teile des Katalysators können sich z. B. während der Reaktion zersetzen. Wahrscheinlich ist auch, dass die Katalysatorabscheidung nicht quantitativ verläuft sondern Teile von ihm in der organischen Produktphase gelöst verbleiben, somit aus dem Reaktor ausgetragen werden und weiteren katalytischen Umsetzungen nicht mehr zur Verfügung stehen. Eine Alternative könnte in der Verwendung eines Katalysators liegen, der unter den realen Bedingungen, wie sie im Reaktor nach Reaktion und Abkühlen vorliegen, praktisch nicht mehr löslich ist, sich somit quantitativ abscheidet.

4.4 Herstellung, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von phosphanmodifizierten Rhodiumkomplexen

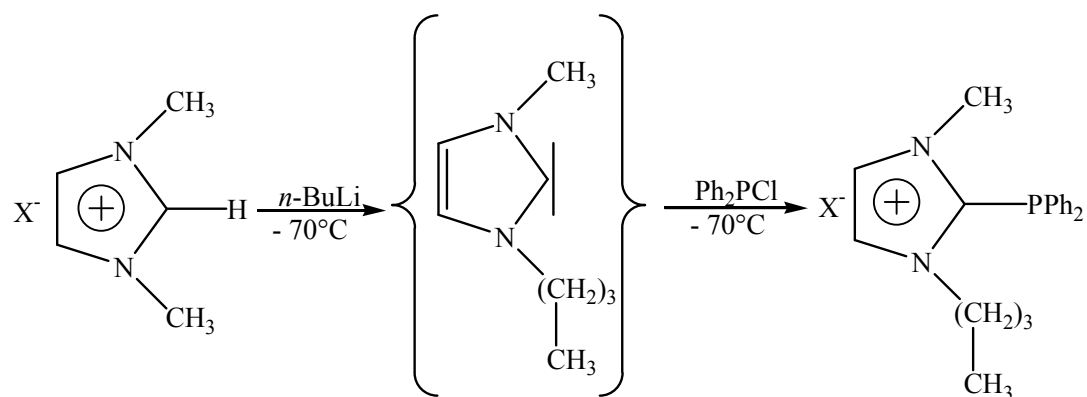
Zum Zweck, Systeme hinsichtlich einer erhöhten Stabilität gegenüber Leaching zu entwickeln wurde das Potenzial einer Imidazolium-basierten phosphanofunktionalisierten IL als immobilisierter Ligand für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ untersucht, hinzielend auf die einfache Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch gleichzeitiges Ausnutzen der charakteristischen Eigenschaften von $scCO_2$ und der IL. Idealerweise sollte sich nach der Reaktion der Katalysator in der organischen Phase nicht mehr nachweisen und auch einfach recyclieren lassen.

4.4.1 Imidazolium-funktionalisierte Phosphanliganden

Die Zweiphasenkatalyse kombiniert wichtige Vorteile der homogenen mit denen der heterogenen Katalyse (s. **Kapitel 3.3.1**). Bei der Zweiphasenkatalyse läuft die Reaktion an der Phasengrenzfläche oder innerhalb der Katalysatorphase ab. Durch Phasenseparation erfolgt eine einfache Abtrennung des Katalysators, der anschließend ohne chemischen Zwischenschritt wieder verwendbar ist.

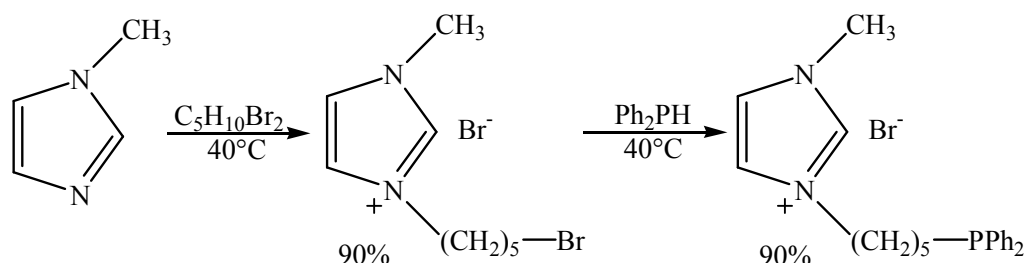
Hier wurde eine IL benötigt, die die Eigenschaften eines Phosphanliganden als Donor mit denen einer IL vereint, um so eine Phasenseparation und leichte Abtrennung der organischen Produkte zu erreichen.

Wasserscheid hat eine auf Imidazoliumsalzen basierende Phosphan-funktionalisierte IL (Schema 4.8) synthetisiert, die in der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt wurde. Es wurde berichtet, dass diese Systeme ein vernachlässigbares Rh-Leaching haben und eine gute Aktivität mit einer *TOF* von 552 h^{-1} zeigen [92].



Schema 4.8: Synthese von 1-Butyl-5-diphenylphosphanyl-3-methyl-imidazolium ($X^- = \text{Cl}, \text{PF}_6$) [92]

Die erste Stufe der Synthese der hier verwendeten Imidazolium-basierten Phosphan-funktionalisierten ILs erfolgte in Methanol bei 40°C ausgehend von N-Methylimidazol mit einem Überschuss an 1,5-Dibrompentan als Alkylierungsreagens durch eine S_N -Reaktion (Schema 4.9). Die isolierte Ausbeute an [PMIM]Br lag bei 90 % für diesen ersten Schritt. Ausgehend vom Imidazoliumalkylhalogenid wurde durch eine zweite S_N -Reaktion das Halogenid in ω -Position zur Imidazoliumgruppe gegen ein Phosphid ausgetauscht (Schema 4.9). Die isolierte Ausbeute für die zweite Stufe lag ebenfalls bei 90 %.



Schema 4.9: Zweistufige Synthese¹² von **P-10**

P-10 zeigt ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -17 ppm .

¹² Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 7.4.1**

4.4.1.1 Hydroformylierung von 1-Octen

Die synthetisierten Phosphan-funktionalisierten Imidazoliumsalze (ILs) wurden als Liganden (s. **Kapitel 3.2.1**) für Rh-Komplexe bereits in der Mehrphasenkatalyse oder SILP-Katalyse – gelöst in weiterer IL oder auch adsorbiert auf einem Trägermaterial – eingesetzt [100]. Limitierend hinsichtlich der guten Phasenabtrennung oder auch der Stabilität der IL-Phase auf dem anorganischen Trägermaterial hat sich dabei die Löslichkeit der IL in der organischen Phase erwiesen; insbesondere dann, wenn polare Reaktionsprodukte gebildet werden (wie z.B. in der Hydroformylierung), die ein gutes Löslichkeitsvermögen für die IL aufweisen, entsprechend einem potenziell höheren Katalysator-Leaching .

Eine Stabilitätserhöhung durch anorganische Träger als stabilisierende Hilfsmatrix für die IL und scCO_2 als Reaktionsmedium scheint denkbar [71]. scCO_2 verändert die mobile (reaktive) Phase dabei in zweierlei Hinsicht: Zum einen wirkt es wie ein unpolares Lösungsmittel mit schlechten Lösungseigenschaften für die IL, und zum anderen ist es als überkritisches Fluid in seinen Eigenschaften auch gasähnlich, was weiterhin die Stabilität der IL im System erhöhen sollte, da sie nicht flüchtig ist.

Recyclingexperimente mit dem Liganden **P-10**, der selbst eine IL darstellt, wurden mittels der SILP-Technik durchgeführt (Abbildung 4.25). Um den Einfluss scCO_2 als Lösungsmittel zu beschreiben, wurden Vergleichsexperimente in Pentan durchgeführt.

Der Ligand wurde hierbei jeweils durch Physisorption auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ immobilisiert und danach mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ als Präkatalysator in der Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt. Der Katalysator wurde nach Entleeren des Reaktors in vier weiteren Wiederholungsexperimenten eingesetzt (Abbildung 4.25).

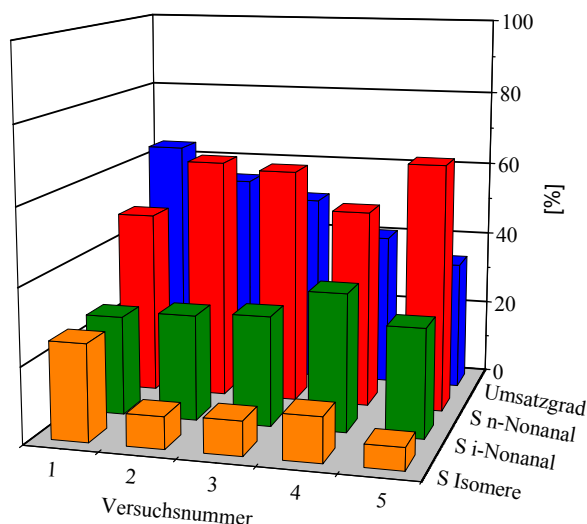


Abbildung 4.25: Hydroformylierungen von 1-Octen in Pentan mit recycelten Katalysatorsystem: $c_{0,1\text{-Octen}} = 464 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 696 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 696 \text{ mmol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2} = 0,8 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{P-10}} = 7,3 \text{ mmol/L}$, Triethylamin = 1-2 Tropfen, $T = 100^\circ\text{C}$, $V_{\text{Pentan}} = 50 \text{ mL}$.

Die Aktivität (TOF von 165 h^{-1}) und Selektivität des Systems ist im Vergleich zur bereits untersuchten Zweiphasenkatalyse deutlich besser [100]. Über die Wiederholungsexperimente wird eine Abnahme der Aktivität beobachtet, die allerdings mit einer prinzipiellen Zunahme der Selektivität für den n-Aldehyd einhergeht, was als Zeichen für ein Rh-Leaching ohne Ligandleaching gewertet werden kann [100].

Über die insgesamt fünf durchgeführten Reihenexperimente ist ein Abfall in der Aktivität auf etwa 50 % der Aktivität des ersten Experiments zu beobachten. Obwohl bei jedem Versuch Spuren von Rh-Komplexen in der organischen Phase zu detektieren sind, bleibt der immobilisierte Katalysator über die Versuchsreihe aktiv und kann doch immerhin auf diese Art und Weise mehrmals eingesetzt werden.

Analoge Recycling-Experimente wurden in scCO_2 als Reaktionsmedium durchgeführt (Abbildung 4.26).

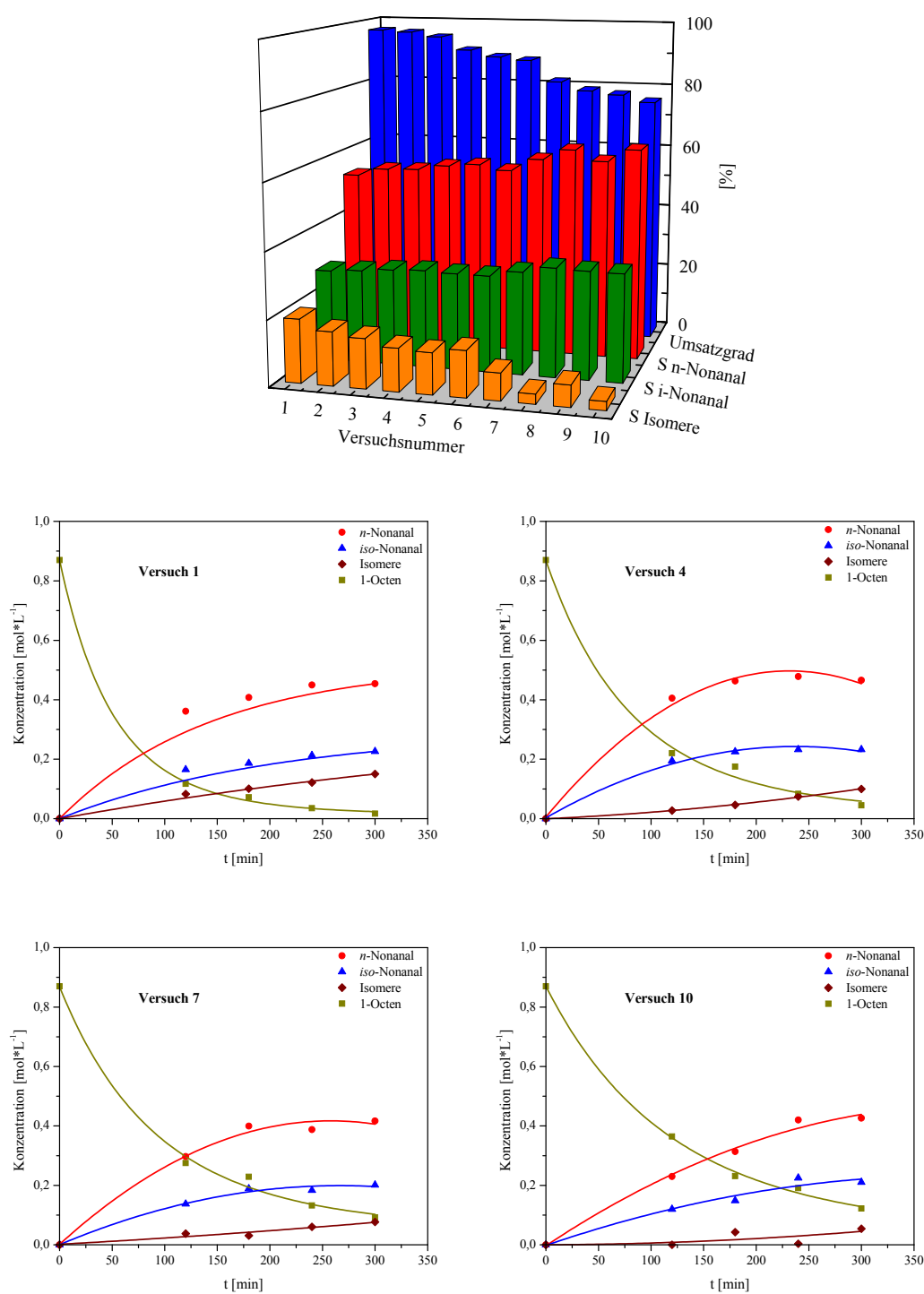


Abbildung 4.26: Reaktionsfortschritt bei 4 (Nr. 1, 4, 7, 10) von 10 Versuchen: $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 1,3 \text{ mol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 1,3 \text{ mol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2} = 1,45 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{IL}} = 6,4 \text{ mmol/L}$, Triethylamin = 1-2 Tropfen, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 65 \text{ g}$.

Die Aktivität des Systems ist in scCO₂ deutlich höher als in Pentan, was sich bei gleichen Reaktionszeiten in erhöhten – anfangs fast quantitativen – Umsätzen ausdrückt. Wie in den

vorangegangenen Experimenten ist eine hohe Aldehyd-Selektivität von etwa 80 % zu beobachten, die sich im Verlauf der in diesem Fall 10 durchgeführten Wiederholungsexperimente steigert. Parallel sinkt die als Nebenreaktion hauptsächlich auftretende Isomerisierung von 1-Octen. Insgesamt ist über die zehn Versuche eine stetige Abnahme der Aktivität des Systems zu erkennen. Dieser Aktivitätsverlust äußert sich auch in einer Abnahme der TOF_{50} (Tabelle 4.3) (Abbildung 4.26) von 290 auf 207 h^{-1} . Ein Rh-Leaching in die organische Phase erklärt diese stetige Aktivitätsabnahme.

Die Anwendung von $scCO_2$ als Lösungsmittel hat aber eine deutliche Erhöhung der Standfestigkeit des Katalysators zur Folge im Vergleich zu der mit Pentan als Lösungsmittel durchgeführten Reaktion oder auch dem lösungsmittelfreien System [100]. Dies belegt das Potenzial der Kombination des SILP-Prinzips mit der Anwendung von $scCO_2$ als Lösungsmittel, wie es zwischenzeitlich auch von anderen Gruppen belegt worden ist [71].

Tabelle 4.3

Versuch	Zeit bei 50 % Umsatz [min]	TOF_{50} [h^{-1}]
1	38	290
4	61	267
7	73	184
10	92	207

Die oben bereits gezeigten Resultate beweisen, dass auf der Basis des SILP-Prinzips immobilisierte Katalysatoren prinzipiell auch für flüssige Substrate in einem kontinuierlichen Prozess anwendbar sind, vor allem in Verbindung mit $scCO_2$ als mobile Phase. Ein teilweises Leaching in die mobile Phase ist dabei ein Problem, so dass insgesamt noch Optimierungsbedarf besteht.

Da dieser Typ Grenzflächenkatalysatoren hinsichtlich seiner Leaching-Stabilität nicht optimal war – die Anbindung des aktiven Rhodiums erfolgt z. B. nur über eine Phosphor-Donoreinheit pro Ligand – wurden die Untersuchungen auf Liganden erweitert, in denen das Rhodium über mehr als eine Donorfunktion komplexiert und mit der Matrix verankert ist. Zudem wurde das SILP-Prinzip durch eine direkte Anbindung an den anorganischen Träger ergänzt. Hier untersucht wurden bidentale Ligandsysteme (SiPNP).

4.4.2 Geträgerte Rhodium-Komplexe, Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften

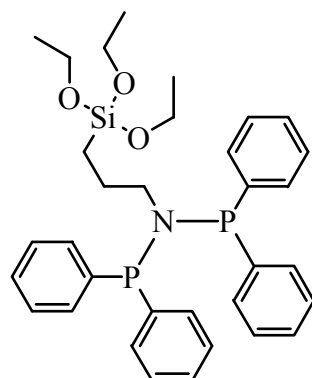


Abbildung 4.27: Der Ligand **SiPNP**.

Blümel et al. hatten erstmals über die Synthese und Immobilisierung von Diphosphazanen auf einem anorganischen Träger berichtet [93]. Die immobilisierten Systeme wurden in Katalysator-Systemen eingesetzt, unter anderem auch, um ihre molekularen Veränderungen in der Katalyse mit Hilfe der Festkörper-NMR zu studieren. Durch diese Immobilisierung kann eine katalytische Leistung in der Cyclotrimerisierung von Alkinen vergleichbar mit homogenen Systemen erreicht werden.

In einer früheren Arbeit am ITC-CPV wurden Hydroformylierungsexperimente mit hochaktiven Katalysatoren durchgeführt [102]. Der Katalysator basiert auf $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ und einen an der ETH Zürich (Prof. Grützmacher) entwickelten fluorierten PHOSZON-Ligand (Abbildung 4.28). Das in-situ gebildete Rh-System zeigte ein TOF_{50} von 23.000 h^{-1} nach 75 min.

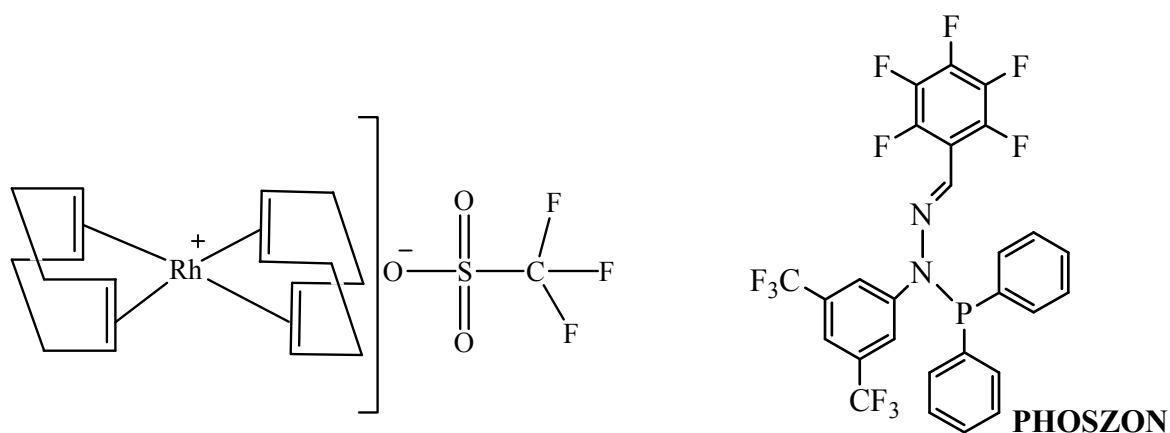
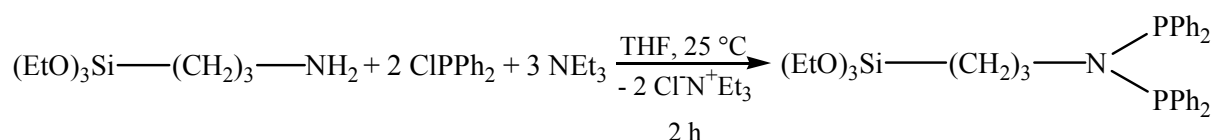


Abbildung 4.28: In-situ Rh-System für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 .

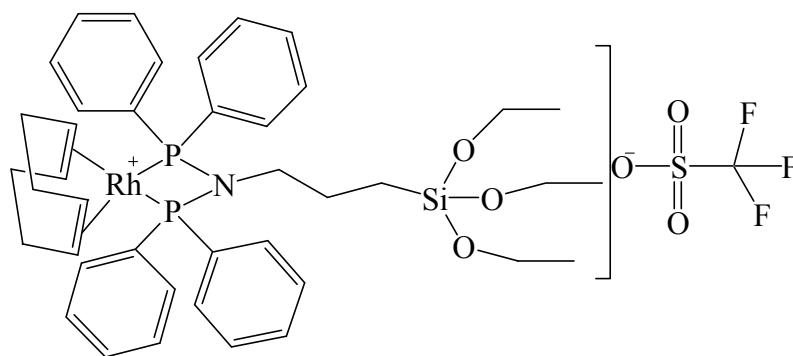
Weitere Voruntersuchungen am ITC-CPV hatten gezeigt, dass der von *Grützmacher* eingesetzte Katalysator unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, sich als Abbauprodukt $\text{Ph}_2\text{POPPh}_2$ bildet, welches dann in der Katalyse als hochaktiver Ligand wirkt. Dementsprechend sollten auch Rhodium-Diphosphazankomplexe sehr aktive Hydroformylierungskatalysatoren sein, was durch Voruntersuchungen belegt wurde [103].

Da für solche Liganden ein Immobilisierungsprinzip bekannt ist [93], wurde in dieser Arbeit die entsprechende Immobilisierung der rhodiummodifizierten Diphosphazankomplexes für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 untersucht, weil eine erhöhte Leaching-Stabilität in der Grenzflächenkatalyse im Vergleich zu den SILP-Systemen zu erwarten war.

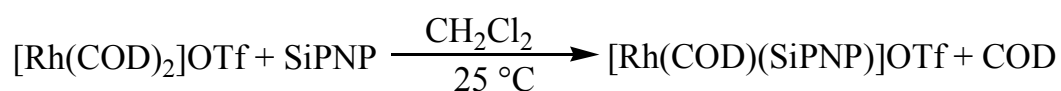
Die Synthese des Diphosphazanliganden erfolgt ausgehend von 3-Aminopropyltriethoxysilan, Chlordiphenylphosphan und Triethylamin in THF (Schema 4.10). Die isolierte Ausbeute lag bei 90 % [93]. Die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den in [93] beschriebenen.



Schema 4.10: Synthese von ***SiPNP***

Synthese von $[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$ ¹³Abbildung 4.29: $[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$.

$[Rh(COD)_2]OTf$ reagiert mit SiPNP in Dichlormethan bei 25°C, wie in Schema 4.11 dargestellt, mit einer Ausbeute von 90 % zu dem gewünschten Komplex.

Schema 4.11: Syntheseroute zu $[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$ wurden durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan erhalten (Abbildung 4.30). Der SiPNP-Ligand koordiniert als Chelatligand mit einem (P(1)-Rh(1)-P(2))-Winkel von 70,49(6)°, der auf Grund der Vierringbildung erwartungsgemäß klein ist. Die mittlere P-Rh-Bindungslänge von 2,25 Å liegt in einem für einen Phosphan-Rh(I)-Komplex zu erwartenden Bereich (zwischen 2,20 und 2,31 Å) [95]. Der durch die Komplexierung gebildete Vierring (Rh(1)-P(1)-N(1)-P(2), Abbildung 4.30) zeigt die für solche Komplexe typischen Charakteristika: er ist praktisch planar (Rh(1) und N(1) weichen um 0,9 bzw. 1,4 pm in die eine Richtung aus der idealen Ebene ab, während P(1) und P(2) jeweils 1,2 pm auf der anderen Seite der Ebene lokalisiert sind. Der Bindungswinkel P(1)-Rh(1)-P(2) ist mit 70,5° im Vergleich zu dem ihm im Vierring gegenüber liegenden Winkel P(1)-N(1)-P(2) mit 100,2° klein, aber die Koordinationsgeometrie am Zentralatom kann immer noch als verzerrt planar quadratisch beschrieben werden. Die P-N-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 169,2(5) pm im Bereich von Einfachbindungen, und durch die Koordination des Liganden an das Zentralatom resultiert ein Abstand Rh(1)-N(1) von 292,4 pm, was im Bereich für Komplexe des Typs

¹³ Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 6.5.3**

η^2 -Diphosphazan-Rh(I) liegt. **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf** zeigt in diesem Sinne keine strukturellen Auffälligkeiten [104].

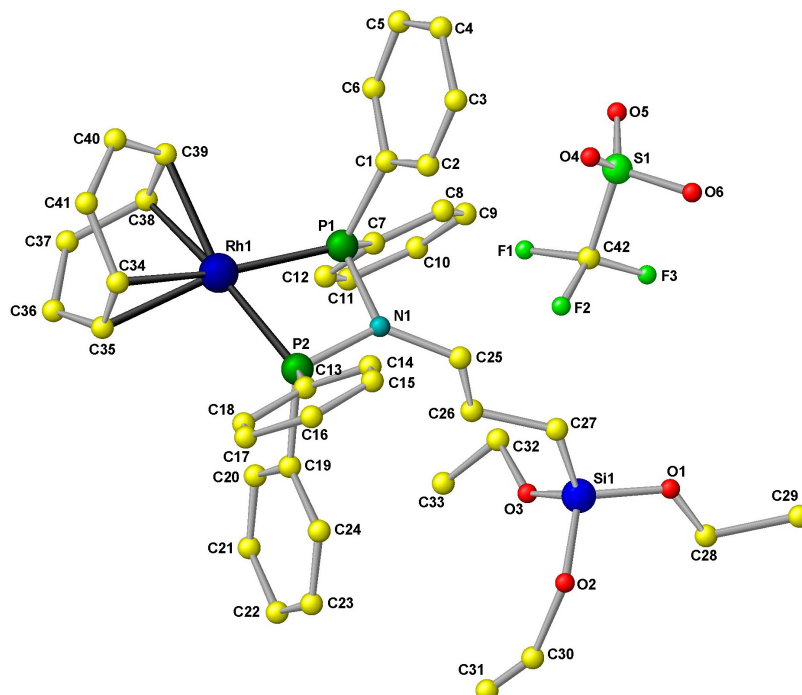


Abbildung 4.30: Struktur von **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf** im Kristall.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Strukturdaten von **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf**

Bindungslängen [pm]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Rh(1)-C(34)	223,6(7)	C(34)-Rh(1)-P(1)	155(2)
Rh(1)-C(35)	223,7(7)	C(35)-Rh(1)-P(1)	166,5(2)
Rh(1)-C(38)	225,6(8)	C(34)-Rh(1)-C(39)	80,9(3)
Rh(1)-C(39)	225,5(7)	C(35)-Rh(1)-C(39)	92,3(3)
Rh(1)-P(1)	224,48(17)	P(1)-Rh(1)-C(39)	99,2(2)
Rh(1)-P(2)	225,61(16)	C(34)-Rh(1)-P(2)	102,2(2)
Rh(1)-N(1)	292,4(5)	C(35)-Rh(1)-P(2)	100,1(2)
P(1)-N(1)	169,4(5)	P(1)-Rh(1)-P(2)	70,49(6)
P(1)-C(1)	180,8(7)	C(39)-Rh(1)-P(2)	162(2)
P(2)-C(13)	180,1(7)	C(34)-Rh(1)-C(38)	90,2(4)
Si(1)-C(27)	181,4(8)	C(35)-Rh(1)-C(38)	81,1(4)
Si(1)-O(1)	161,3(8)	P(1)-Rh(1)-C(38)	104,4(3)
N(1)-C(25)	148,8(8)	C(39)-Rh(1)-C(38)	35,3(3)
O(1)-C(28)	135,9(10)	P(2)-Rh(1)-C(38)	159,7(3)
S(1)-O(4)	143,5(7)	P(2)-N(1)-P(1)	100,2(3)
S(1)-C(42)	178(12)	N(1)-P(1)-Rh(1)	94,8(2)
F(1)-C(42)	133(8)	N(1)-P(2)-Rh(1)	94,5(2)

Die NMR-spektroskopischen Befunde bestätigen den Aufbau von **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf**. So finden sich die Resonanzen der Protonen des COD-Liganden bei 5,35 ppm (olefinische koordinierte Protonen) und 2,43 ppm wieder (Methylen-Protonen). Die Ethoxy-Einheiten am

Siliziumatom bewirken im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Quartett bei 3,55 ppm, welches durch die zum O-Atom benachbarten Methylen-Protonen verursacht wird, und ein Triplett bei 1,02 ppm, dessen Resonanz der dazugehörenden Methylgruppe zugeordnet wird. Charakteristisch ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$ auch die bei 3,00 ppm als Multipllett auftretende Resonanz der Protonen der dem N-Atom benachbarten Methyleneinheit.

Die Komplexierung wird des Weiteren durch ein Dublett bei 53,17 ppm, das von einer $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplung von 136,6 Hz hervorgerufen wird, im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum belegt. Diese Kopplungskonstante wird kleiner, wenn *trans* zu den P-Atomen des Liganden anstelle eines COD-Liganden wie in $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$ ein weiterer Phosphanligand gebunden ist.

Synthese von $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}^{14}$

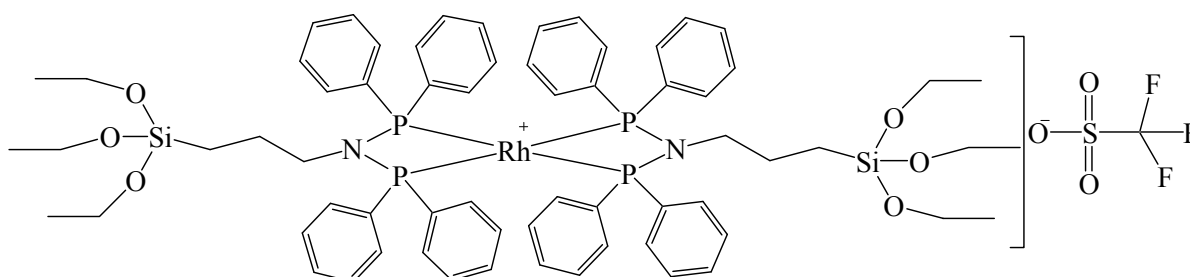
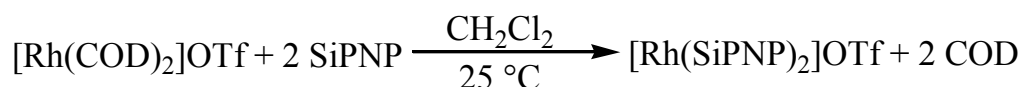


Abbildung 4.31: $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$.

Der Rhodium Präkursor $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ und **SiPNP** wurden in Dichlormethan gelöst und reagierte bei 25°C wie in Schema 4.12 dargestellt. Es wurde ein gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.



Schema 4.12: Synthese von $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$

Die Phosphoresonanz von $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$ erscheint bei 66,54 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{Rh-P}}$ von 120,22 Hz. Die vergleichsweise kleine Kopplungskonstante ist auf die zueinander *trans*-ständigen Phosphanliganden zurückzuführen.

¹⁴ Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 6.5.4**

4.4.3 Aktivität des Katalysators (TOF)

Die *Turnover-Over-Frequency* (*TOF*) ist ein Maß für die Katalysatoraktivität. Die *TOF* berechnet sich aus dem Quotient der Stoffmenge an umgesetztem Edukt zur Stoffmenge an aktivem Katalysator und Zeit (Gleichung 4.1).

$$TOF = \frac{n_{\text{umgesetztes Edukt}}}{n_{\text{aktiver Katalysator}} \cdot t_{\text{Reaktion}}} \quad (4.1)$$

In der homogenen Katalyse wird die *TOF* in der Annahme berechnet, dass der eingesetzte Katalysator zu 100 % aktiv ist. Für die im Folgenden beschriebenen immobilisierten Katalysatoren wird dieselbe Annahme herangezogen, da es sich um molekular immobilisierte Systeme handelt. Da sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit experimentell nur schwer ermitteln läßt und um Werte zu erhalten, die sich auf relevante Umsätze beziehen, wird im Folgenden immer die TOF_{50} als Vergleichswert herangezogen, d.h. eine Turn-Over-Frequency, die bei 50 % Umsatz ermittelt wird.

In Abbildung 4.32 ist die Konzentration von 1-Octen als Funktion der Zeit dargestellt. Für die Berechnung der TOF_{50} wird aus dieser Darstellung diejenige Zeit genommen, in der der Umsatz 50 % beträgt. Die TOF_{50} berechnet sich danach einfach zu: $TOF_{50} = (\text{Substrat-zu-Katalysator-Verhältnis}) / (2 \cdot \text{experimentell bestimmter Zeitpunkt})$.

Erstellt man ein Diagramm *TOF* gegen Zeit, stellt man fest, dass die TOF_{50} nicht der Maximalaktivität entspricht, aber bei repräsentativen 50 % Umsatz in der Nähe der Anfangsaktivität liegt und dass bei höheren Umsätzen die *TOF* aufgrund sinkender Substratkonzentration abnimmt. Ein solches Verhalten ist typisch für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, die in ihrer Kinetik nicht ‚nullter Ordnung‘ bezüglich des Substrats sind.

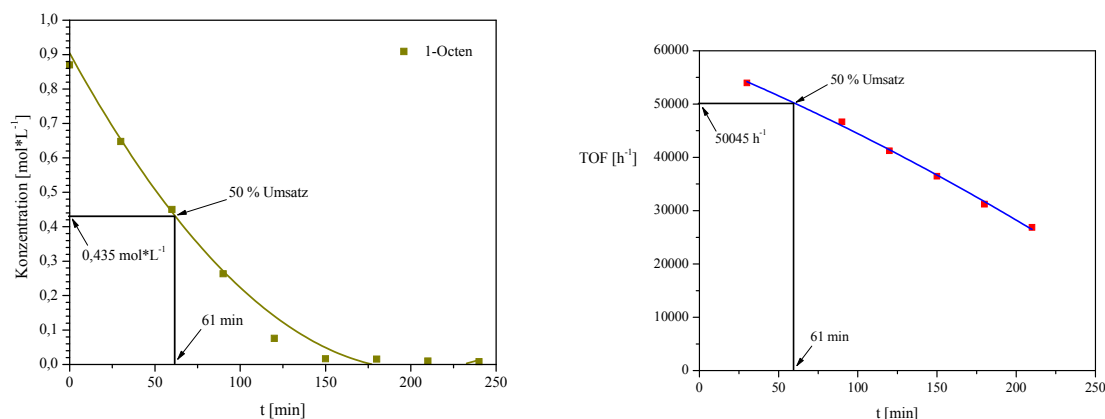


Abbildung 4.32: Die Berechnung der TOF_{50} in Bezug auf 50 % Umsatz des 1-Octens beispielhaft anhand eines Experiments.

4.4.4 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(COD)_2]OTf$ oder $[Rh(COD)_2]BF_4$

Um die Aktivität und die Selektivität der im nachfolgenden beschriebenen (s. **Kapitel 4.4.2**) Komplexverbindungen als Katalysatoren in der Hydroformylierung von 1-Octen einordnen zu können, werden hier die Ergebnisse beschrieben, die mit einem unmodifizierten Rh-Katalysator unter identischen Bedingungen erzielt werden können. Der Katalysator besteht aus $[Rh(COD)_2]OTf$ oder $[Rh(COD)_2]BF_4$ (Abbildung 4.33), jeweils ohne Phosphanligand. Sie werden jeweils in-situ eingesetzt und bilden unter Reaktionsbedingungen die entsprechenden aktiven Katalysatoren.

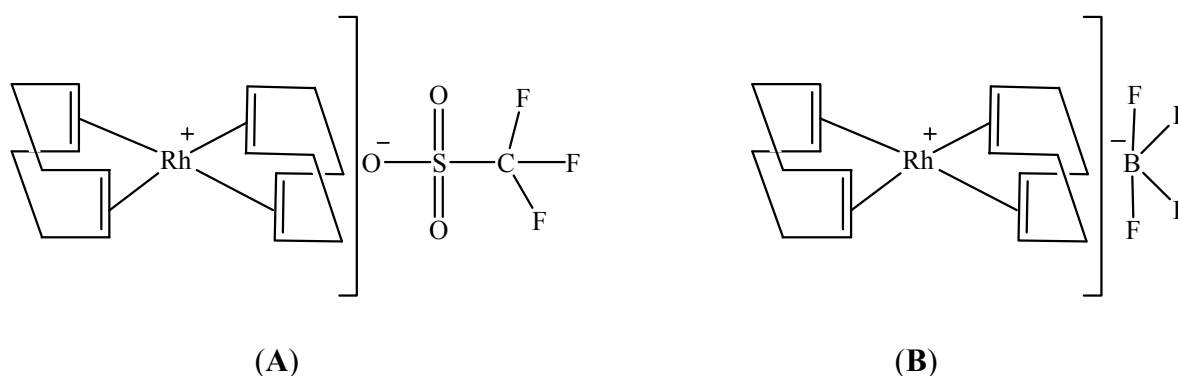


Abbildung 4.33: Unmodifizierte Rhodium-Systeme für die homogenkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe in der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 sind in Abbildung 4.34 dargestellt.

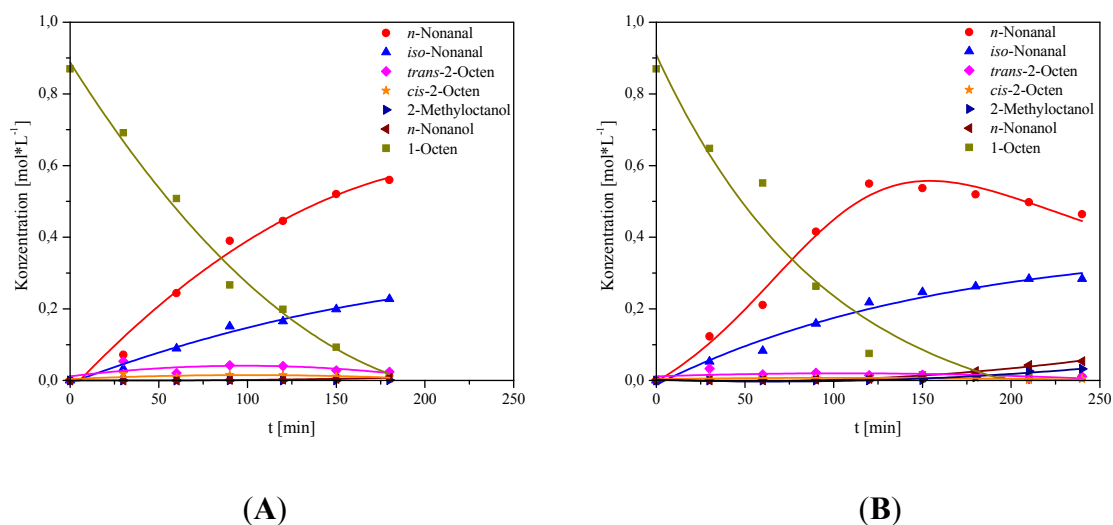


Abbildung 4.34: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Substanzen als Funktion der Zeit (A - $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$; B - $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$). $c_{0,1\text{-Octen}} = 870 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 870 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 870 \text{ mmol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}} = 9,71 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4} = 9,71 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 65 \text{ g}$.

Das nach Entspannung vorliegende flüssige Reaktionsprodukt wird mittels GC analysiert. Die Hauptprodukte der Umsetzung sind n -Nonanal und iso -Nonanal mit einem Verhältnis von ca. 2,5. Als Nebenreaktionen werden erwartungsgemäß die Isomerisierung von 1-Octen zu $trans$ -2-Octen und cis -2-Octen (Summe kleiner 8 %) bzw. die Hydrierung von n - und iso -Nonanal zu n - und iso -Nonanol beobachtet (Summe kleiner 3 %). n -Octan wurde in keinem Fall nachgewiesen.

Des Weiteren wurde alternativ $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ als Rh-Präkursor (Abbildung 4.34 (B)) in der Hydroformylierung von 1-Octen als Katalysator eingesetzt, um einen möglichen Einfluß des Anions auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die beobachtete Selektivität zu untersuchen. Erwartungsgemäß erweisen sich beide Komplexe als vergleichbar aktiv in der Katalyse, mit einer TOF_{50} von etwa 40.000 h^{-1} (50% Umsatz nach 67 Minuten im Fall von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$) und etwa 50.000 h^{-1} (50% Umsatz nach 61 Minuten im Fall für $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$) (Abbildung 4.34). n -Nonanal erreicht seine Maximalkonzentration in beiden Fällen nach ca. 120 Minuten. Bei längeren Reaktionszeiten nimmt seine Konzentration jeweils wieder ab, resultierend aus nachfolgender Hydrierung zu n -Nonanol. Die Isomerisierung zu cis - und $trans$ -2-Octen ist nicht signifikant. Diese unmodifizierten

Rh-Komplexe zeigen damit eine sehr hohe Reaktivität in der Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$, die nur von wenigen anderen Systemen in der Literatur beschrieben wurden [64]. Die höchste katalytische Aktivität in der Hydroformylierung von 1-Octen wurde von *van Leeuwen et al.* [3] beschrieben. Mit einem Rh-Präkatalysator in Anwesenheit eines monodentaten Phosphitliganden wurde eine *TOF* von 40.000 h^{-1} und eine *n-/iso*-Selektivität von 2 bei 20 bar Syngas beobachtet.

4.4.5 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(COD)_2]OTf/SiPNP$

Der homogene Katalysator, in-situ erzeugt aus dem Diphosphazan-Ligand **SiPNP** und $[Rh(COD)_2]OTf$ (molares Verhältnis von 1:1), diente als Vergleichsmodell für sein immobilisiertes Analogon in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ (Abbildung 4.35). Damit sollte dann der heterogenisierte Komplex bezüglich Aktivität und Selektivität in der Katalyse besser eingeordnet werden können.

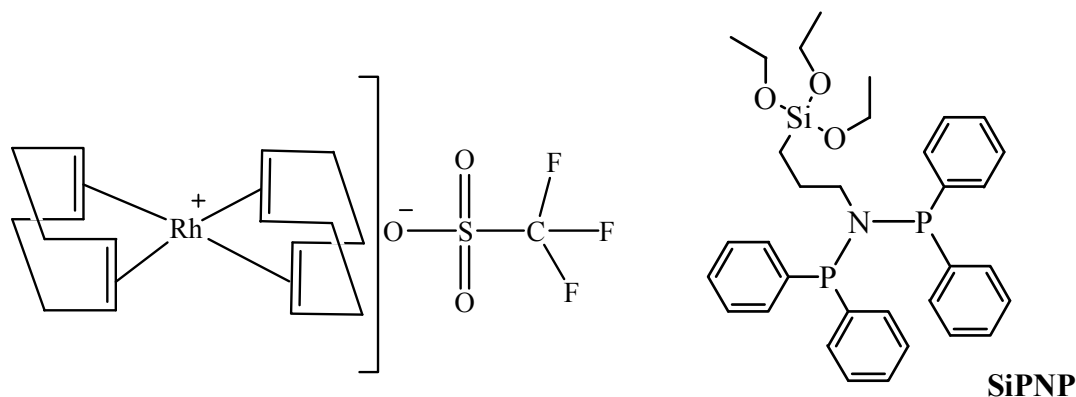


Abbildung 4.35: In-situ Rh-System für die Hydroformylierung in $scCO_2$.

Dieser in-situ gebildete Katalysator zeigt in der Hydroformylierung von 1-Octen unter vergleichbaren Bedingungen wie die unmodifizierten Systeme einen ähnlichen Produktbildungsverlauf, ohne dass ein signifikanter Einfluss des eingesetzten Liganden auf die Aktivität oder Selektivität des Katalysators vorliegt (Abbildungen 4.36 und 4.37). Als Hauptprodukte entstehen die Aldehyde, und als einzige in signifikanten Mengen vorliegende Nebenprodukte treten die isomeren 2-Octene auf (Summe $< 10\%$).

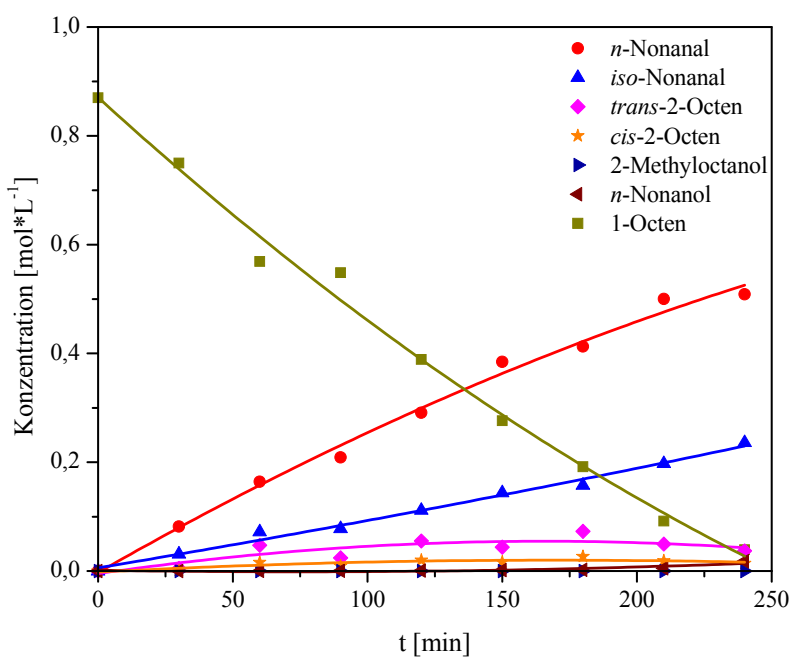


Abbildung 4.36: Hydroformylierung. $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf}] = 9,71 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $c_{\text{SiPNP}} = 19,42 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 65 \text{ g}$.

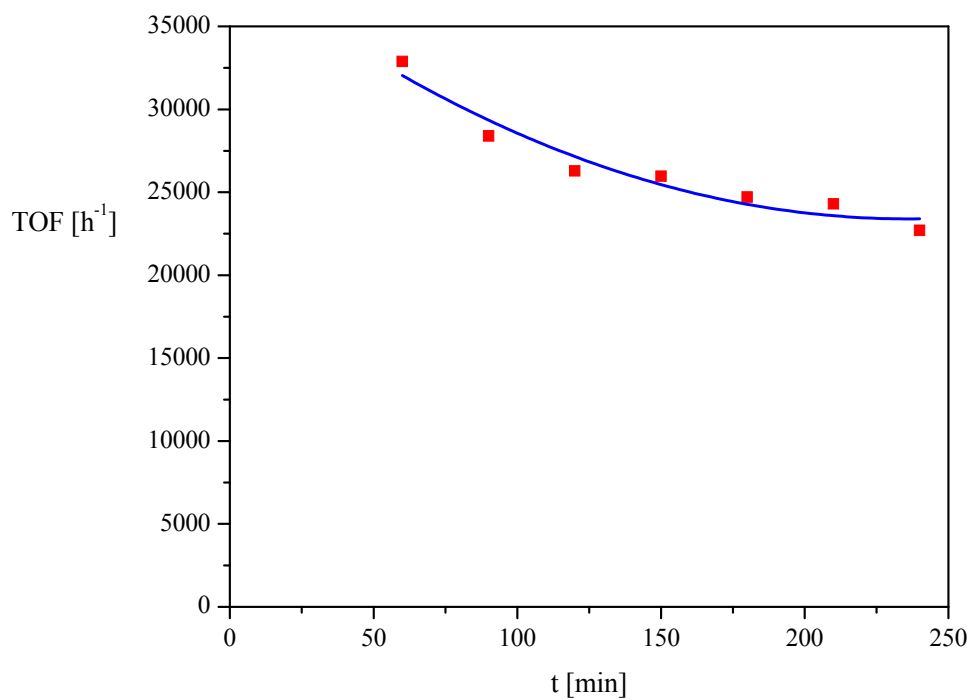


Abbildung 4.37: TOF als Funktion der Zeit. Details siehe Abbildung 4.36.

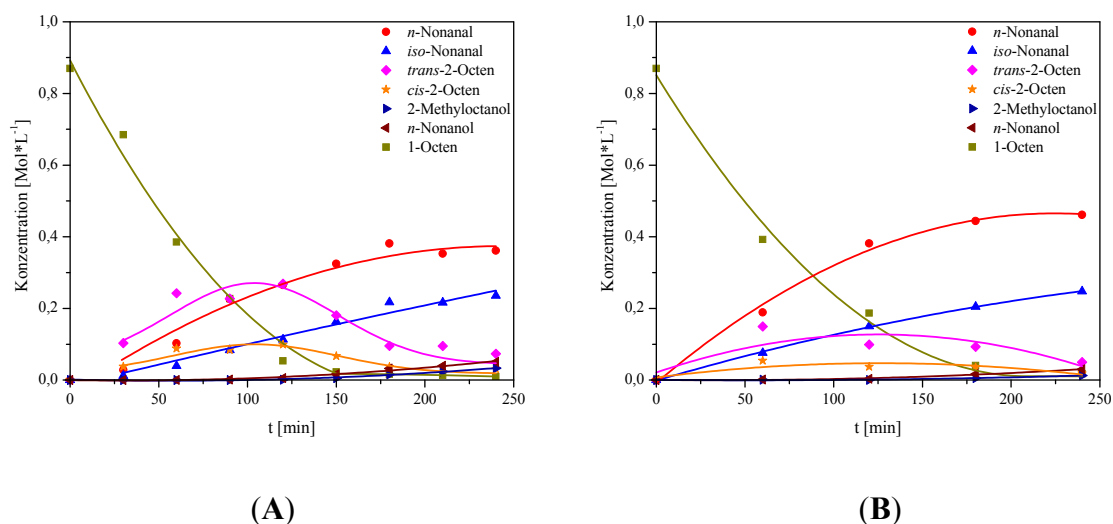


Abbildung 4.39: Hydroformylierung. Konzentrationszeitverläufe in (A) –Pentan; (B) – $scCO_2$. $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{CO} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{H_2} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{[Rh(COD)(SiPNP)]OTf} = 9,71 \text{ } \mu\text{mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{CO_2} = 65 \text{ g}$, $V_{\text{Pentan}} = 50 \text{ ml}$.

Die Aktivitäten des Katalysators sind in $scCO_2$ und Pentan ähnlich hoch. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde ein Umsatz von 98,9 % in Pentan und 96,3 % in $scCO_2$ erreicht. Die n/i -Nonanal-Verhältnisse sind für beide Systeme mit Werten von jeweils ca. 2,4 nahezu gleich, ebenso die jeweiligen TOF_{50} -Werte von ca. 50.000 h^{-1} .

Allerdings wird in Pentan die Isomerisierung von 1-Octen zu $trans$ -2-Octen und cis -2-Octen im Vergleich zur Hydroformylierung zur Hauptreaktion. Die 2-Octene stellen dabei Zwischenprodukte dar, die in der Folge weiter reagieren. Entsprechend findet man eine Maximalkonzentration $0,3 \text{ mol/L}$ $trans$ -2-Octen nach ca. 120 Minuten Reaktionszeit. Dahingegen ist die Isomerisierungsrate in $scCO_2$ erheblich geringer, die Maximalkonzentration der 2-Octene wird nach 120 Minuten mit $0,1 \text{ mol/L}$ erreicht. Gegen Ende der Reaktion, bei fast vollständigem Umsatz, wird die Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen jeweils erwartungsgemäß zur dominanten Reaktion.

Dieser Unterschied in der Selektivität bei im Prinzip gleicher Aktivität lässt sich unter anderem dadurch erklären, dass 1-Octen in Pentan – solange es in hohen Konzentrationen vorliegt – aufgrund eines relativen Mangels an Synthesegas bevorzugt isomerisiert wird, wohingegen in $scCO_2$ dann auf Grund seiner Mischbarkeit mit Synthesegas und der daraus resultierenden höheren Konzentration von Synthesegas in der Katalysatorphase der Hydroformylierungspfad bevorzugt wird.

4.4.7 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(SiPNP)_2]OTf$

Um auch die strukturabhängige Aktivität und Selektivität des Katalysators bezüglich der eingesetzten Menge an Ligand **SiPNP** zu untersuchen, wurde analog synthetisiertes $[Rh(SiPNP)_2]OTf$ in der Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ eingesetzt. Seine Bildung erfolgte in-situ.

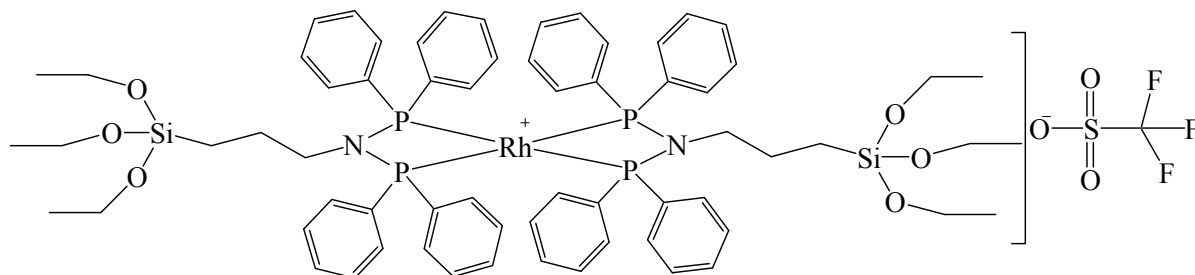


Abbildung 4.40: In-situ gebildeter diphosphanmodifizierter Rhodiumkatalysator für die Hydroformylierung in $scCO_2$.

Dieser Bis-diphosphan-Rh-Komplex zeigt insgesamt eine im Vergleich zum Mono-diphosphan-Komplex verbesserte Aldehyd-Selektivität von 60 % gegenüber 50 % bei einem *n/iso*-Verhältnis von 2,5. Diese Selektivitätserhöhung geht mit verminderter Aktivität einher (Tabelle 4.5; Abbildung 4.41).

Tabelle 4.5

Rh-Komplex	Zeit bei 50 % Umsatz [min]	TOF_{50} [h ⁻¹]	Reaktionsdauer [min]
$[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$	60	50.000	240
$[Rh(SiPNP)_2]OTf$	106	30.000	240

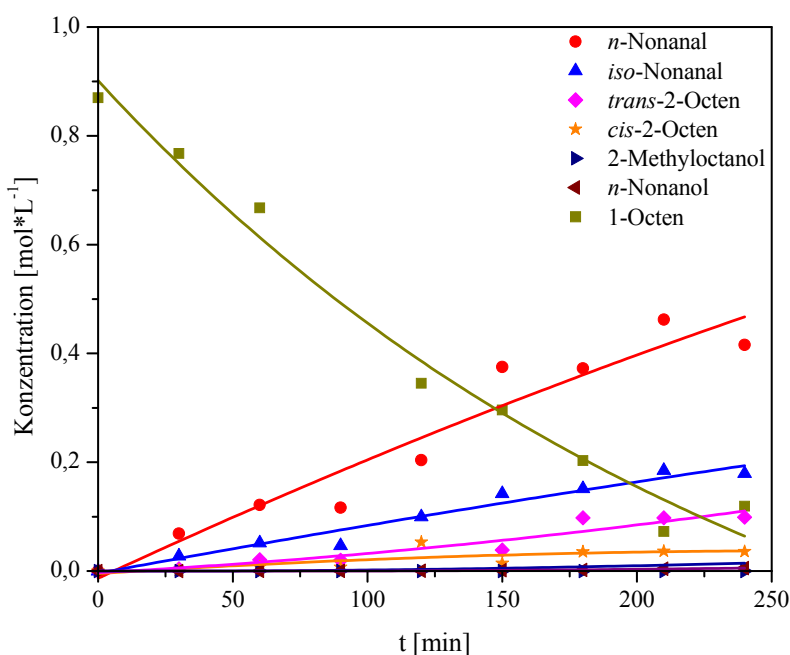


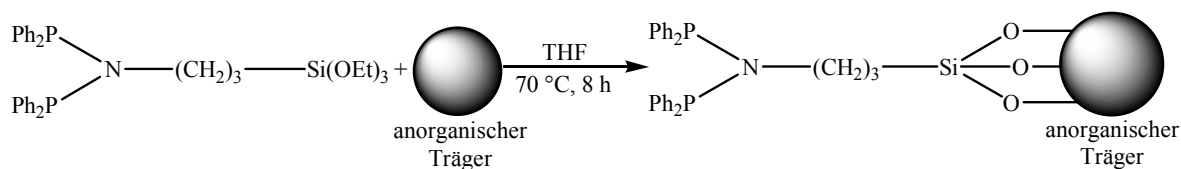
Abbildung 4.41: Hydroformylierung in $scCO_2$. $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{CO} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{H_2} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{[Rh(SiPNP)_2]OTf} = 9,71 \text{ } \mu\text{mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{CO_2} = 65 \text{ g}$.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse zur Hydroformylierung mit Katalysatoren aus SiPNP-Liganden mit $Si(OEt)_3$ -Funktionalisierung dienen zum Vergleich für die immobilisierten Systeme, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.4.8 Immobilisierung der Rhodiumkomplexe auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die durch die Immobilisierung von, in der homogenen Katalyse, sehr aktiven Rh-Katalysatoren auf Aluminiumoxid erzielt wurden. Es wurde dabei entweder zunächst der Ligand an Rhodium koordiniert und anschließend der gebildete Komplex auf Aluminiumoxid immobilisiert oder der Ligand selber immobilisiert, wobei die Komplexbildung auf dem Trägermaterial erfolgte.

In anderen Veröffentlichungen zu diesem Thema wird häufig zuerst der Ligand an den Träger gekoppelt (Schema 4.13) und danach der Komplex auf dem Träger aufgebaut [96].



Schema 4.13: Immobilisierung von SiPNP auf anorganischen Trägern

Der Ligand wurde synthetisiert (s. **Kapitel 4.4.2**) und immobilisiert (Schema 4.13). Der auf diese Weise an der Oberfläche gebundene Phosphor wurde gravimetrisch bestimmt. Die Immobilisierung des SiPNP auf Aluminiumoxid wurde mittels ^{31}P -CP/MAS-NMR bestimmt (Abbildung 4.42) [99].

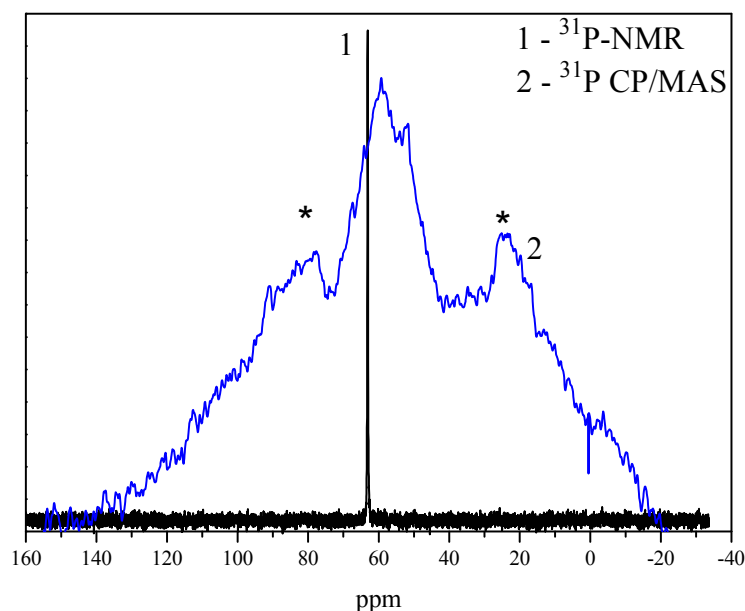


Abbildung 4.42: 161,5 MHz ^{31}P -CP/MAS-Spektrum und ^{31}P -NMR-Spektrum des **SiPNP** (*:Rotationsbanden).

4.4.9 Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit immobilisierten SiPNP-Liganden

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Hydroformylierung in $scCO_2$, jeweils bei $100^\circ C$ und 70 bar Gesamtdruck mit Synthesegas ($CO/H_2 = 1$), mit Katalysatoren aus dem auf Alox immobilisierten Liganden **SiPNP** beschrieben. Die Immobilisierung erfolgte generell mittels Entfernen des Lösungsmittels aus einer Mischung der Lösung von **SiPNP** in CH_2Cl_2 und variierender Mengen an Trägermaterial.

Das immobilisierte Phosphan wurde zusammen mit $[Rh(COD)_2]OTf$ als in-situ-Katalysator in den Reaktor eingebracht. Da der Katalysator im Reaktor verblieb, als die flüssigen Bestandteile aus dem Reaktor abgeführt wurden, war es einfach, den Katalysator wiedereinzusetzen. Hier wurden in drei Folgeexperimenten, bei denen das nächste Experiment jeweils durch Zugabe von 1-Octen gestartet wurde, abnehmende Umsätze von 95 zu 80 % gefunden (Abbildung 4.43).

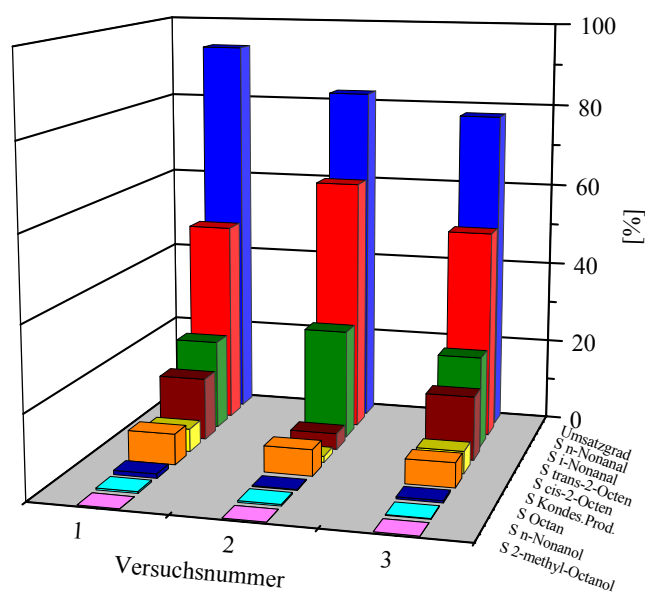


Abbildung 4.43: Wiederholungsexperimente der Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$: $c_{[Rh(COD)_2]OTf} = 0,58$ mmol/L, $c_{0,1-Octen} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,3$ mol/L, $c_{H_2} = 1,3$ mol/L, $c_{SiPNP} = 1,7$ mol/L, $T = 100^\circ C$, $m_{CO_2} = 65$ g.

Die Aldehyd-Selektivität liegt anfangs bei 70 %, das n/iso-Verhältnis beträgt 2,5. Bereits im zweiten Experiment ist die Selektivität zu den Aldehyden erhöht. Jedoch ist der Katalysator

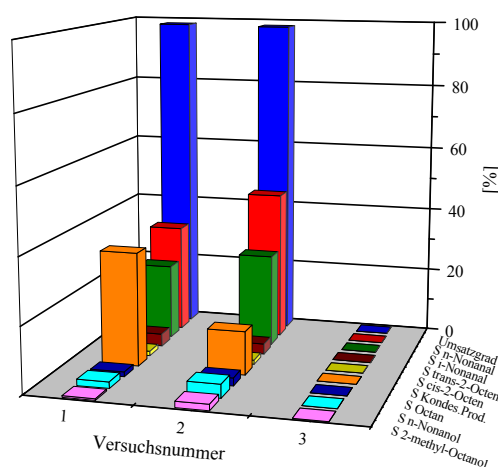
nach drei Versuchen nicht mehr aktiv. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen darauf, dass sich der Katalysator beim wiederholten Öffnen und Schließen des Autoklaven zersetzt, bzw. in dem Produktgemisch lösliche Folgeprodukte bildet.

4.4.10 Einfluss des Rh/Träger-Verhältnisses bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit immobilisiertem [Rh(COD)(SiPNP)]OTf

Im Folgenden werden Ergebnisse beschrieben, die für die Hydroformylierung unter Variation des Rh/Träger-Verhältnisses erzielt wurden. Die Menge an Trägermaterial wurde dabei konstant bei 4 g¹⁵ gehalten und die Menge des darauf immobilisierten Komplexes variiert.

500 mg immobilisierter Rh-Komplex

Zunächst wurden 500 mg Rh-Komplex (0,52 mmol, 54 mg Rh) auf Alox immobilisiert. Nach jeweils vier Stunden Reaktionszeit wurden in den ersten zwei aufeinander folgenden Experimenten Umsätze von über 90 % erhalten werden (Abbildung 4.44), danach war der im Reaktor verbliebene Rückstand katalytisch inaktiv. Dies kann zum einen auf einen Austrag von Rhodium aus dem Reaktor beruhen oder alternativ auch in einer – ähnlich wie für die sauren Zentren des Trägermaterials beobachteten – Blockierung des Katalysators durch Kondensationsprodukte erklärt werden. Bereits im ersten Experiment werden neben den Aldehyden (35 % n-Aldehyd und 25 % iso-Produkt) am Ende der Reaktion auch 35 % – aus den Aldehyden entstandene – Kondensationsprodukte nachgewiesen.



¹⁵ Bezogen auf den Einsatz in der Katalyse

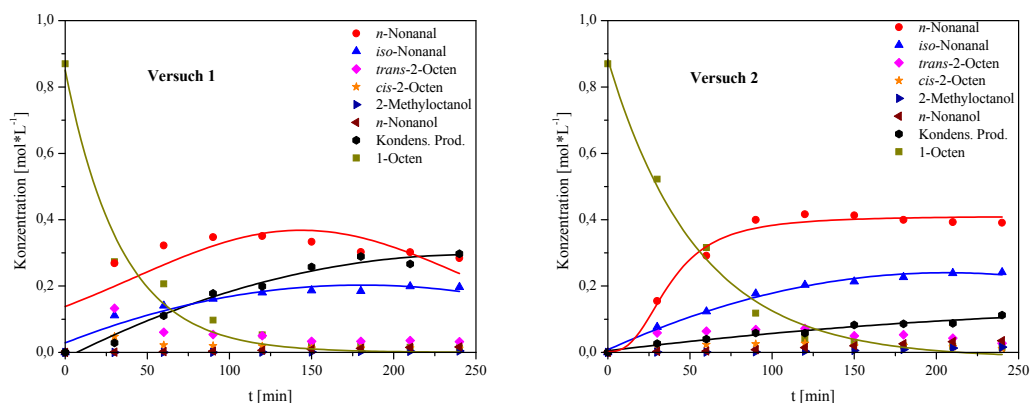


Abbildung 4.44: Wiederholungsexperimente der Hydroformylierung in $scCO_2$: $m_{Rh} = 54$ mg, $c_{0,1-Octen} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,2$ mol/L, $c_{H_2} = 1,2$ mol/L, $T = 100^\circ C$, $m_{CO_2} = 65$ g.

Dabei führen Protonen aus dem anorganischen Träger $\gamma-Al_2O_3$ zur Kondensation zu hochsiedenden Produkten [101]. Im zweiten Experiment ist die Bildung der Kondensationsprodukte bereits deutlich reduziert, sie betragen nur noch etwa 13 %.

Tabelle 4.6

Versuch	Zeit bei 50 % Umsatz [min]	TOF_{50} [h^{-1}]	Reaktionsdauer [min]
1	23	268	240
2	37	133	240

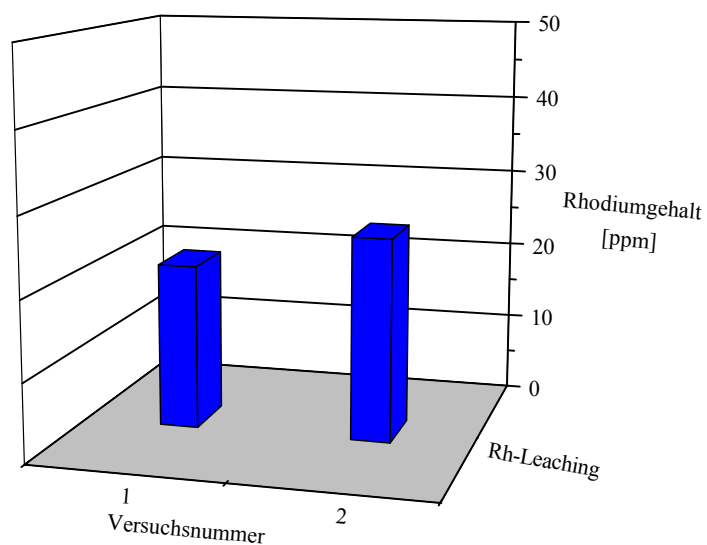
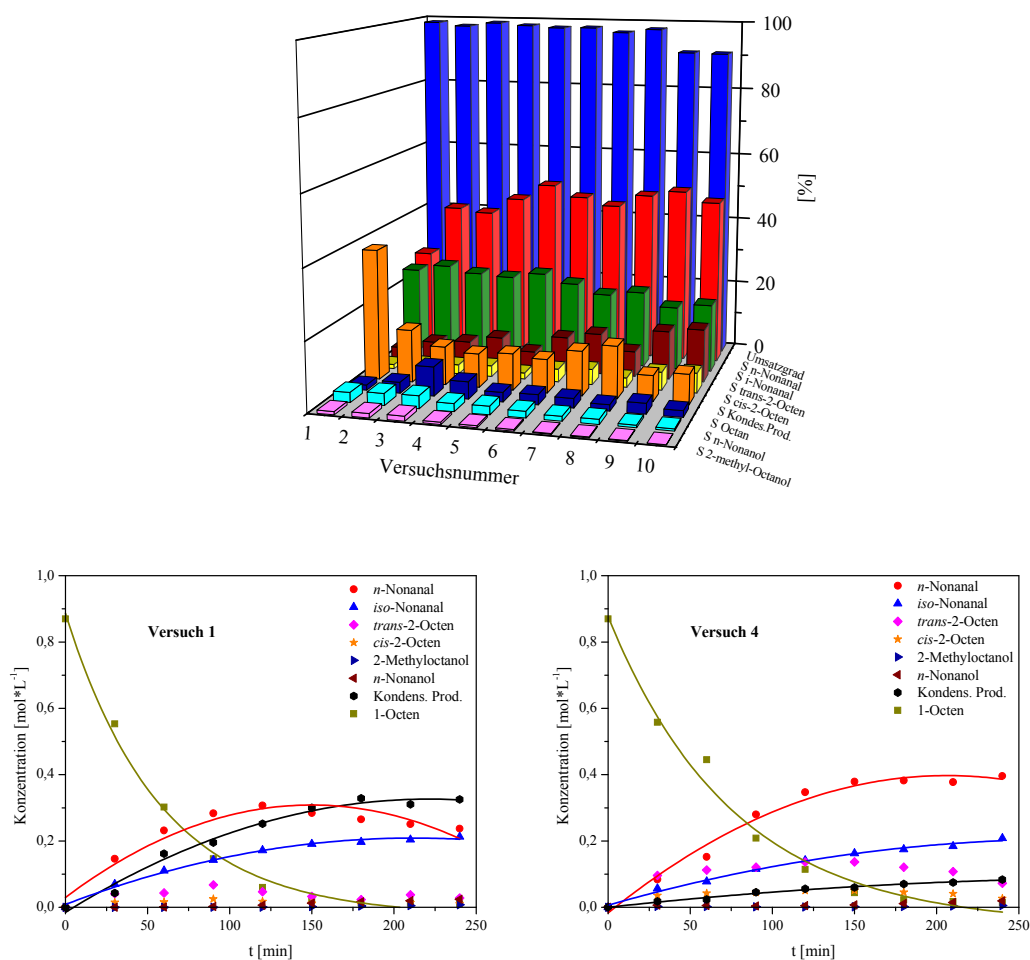


Abbildung 4.45 Bestätigung des Rhodium-Leaching am Ende der Reaktion.

In Abbildung 4.45 ist der Rhodiumgehalt der Produktlösung dargestellt. Der Aktivitätsverlust des Katalysators spiegelt sich auch im Rhodiumgehalt am Ende der Reaktion wider.

250 mg immobilisierter Rh-Komplex

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Menge des verwendeten Rh-Komplexes auf 250 mg (0,26 mmol, 27 mg Rh) für die Katalysatorsynthese halbiert. Dieses System konnte in zehn aufeinander folgenden Experimenten seine Aktivität, weitestgehend erhalten (Abbildung 4.46).



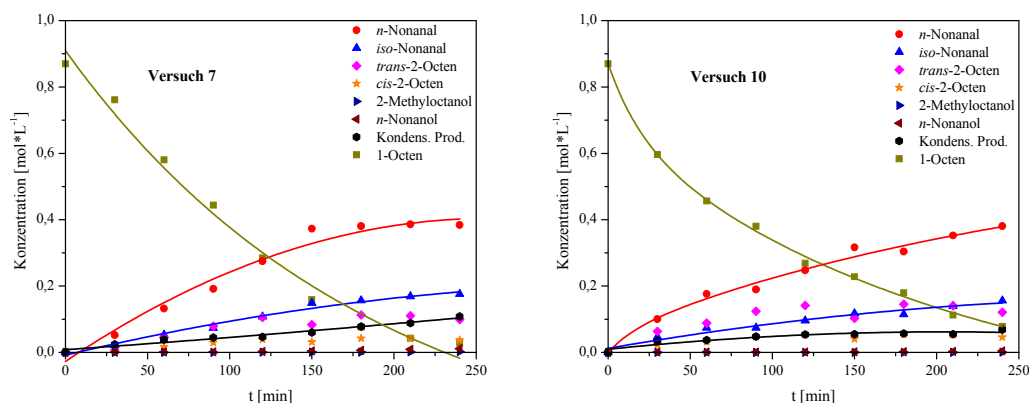


Abbildung 4.46: Wiederholungsexperimente der Hydroformylierung in $scCO_2$: $m_{Rh} = 27$ mg, $c_{0,1-Octen} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,2$ mol/L, $c_{H_2} = 1,2$ mol/L, $T = 100^\circ C$, $m_{CO_2} = 65$ g.

So wurde nach vier Stunden Reaktionszeit auch im zehnten Experiment noch 90 % des für den ersten Versuch gefundenen Umsatzes erhalten. Die leichte Abnahme der Aktivität im Vergleich zur Anfangsaktivität geben die TOF_{50} -Werte wieder (Tabelle 4.7), ein geringfügiges Rh-Leaching kann daher nicht ausgeschlossen werden. Analog den Ergebnissen bei höherem Rh/Träger-Verhältnis wird auch hier im ersten Experiment eine erhöhte Bildung von Kondensationsprodukten nachgewiesen (Versuch 1: 40 % Kondensationsprodukte, 25 % *n*-Nonanal, 25 % *iso*-Nonanal), deren Bildung aber in den nachfolgenden Experimenten deutlich nachlässt. Dementsprechend wird in diesen Experimenten mehr Nonanal gebildet. Aktivität und Selektivität des Katalysators bleiben vom zweiten bis zum zehnten Versuch in etwa konstant, womit dieses Katalysatorsystem ein aussichtsreicher Kandidat für eine kontinuierliche Prozessführung ist.

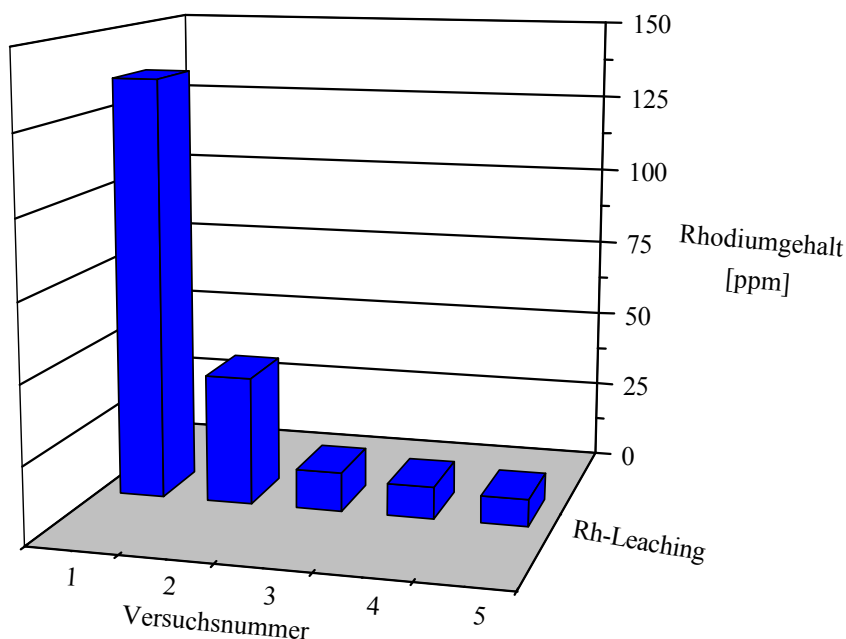


Abbildung 4.47 Nachweis des Rhodium-Leaching am Ende des Versuches.

Der Rhodiumgehalt der untersuchten Produktlösungen ist in Abbildung 4.47 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass das Rh-Leaching innerhalb der ersten zwei Versuche von 135 über 41 ppm bis auf 9 ppm nach dem fünften Versuch abnimmt. Es ist somit zu folgern, dass Rhodium über den SiPNP-Ligand auf dem Trägermaterial Alox vergleichsweise sehr stabil verankert ist.

Tabelle 4.7

Versuch	Zeit bei 50 % Umsatz [min]	TOF_{50} [h ⁻¹]	Reaktionsdauer [min]
1	39	249	240
4	49	226	240
7	86	117	240
10	67	157	240

100 mg immobilisierter Rh-Komplex

100 mg Rh-Komplex (0,1 mmol, 10 mg Rh) wurden auf dem Träger immobilisiert und unter analogen Bedingungen in der Hydroformylierung eingesetzt (Abbildung 4.48). Auch bei diesem verminderten Rh-Gehalt (10 Gew.-%) erweist sich der immobilisierte Katalysator als aktiv und stabil im Bezug auf den Erhalt der Katalysatoraktivität über eine Reihe von vierzehn Einzelexperimenten. Auch hier ist im ersten Versuch die Bildung der

Kondensationsprodukte und dementsprechend eine verminderte *n*-Nonanal-Bildung zu beobachten.

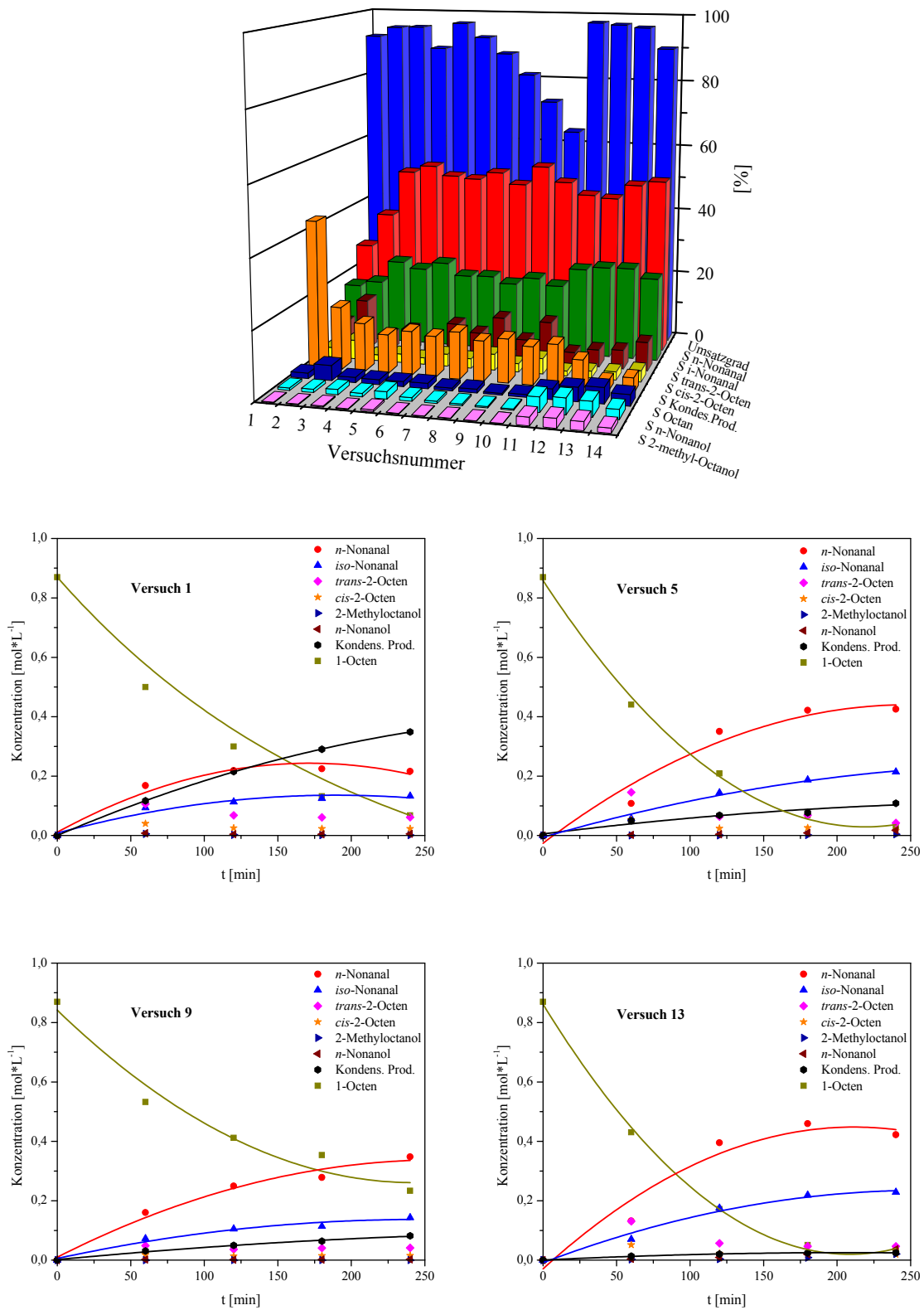


Abbildung 4.48: Wiederholungsexperimente der Hydroformylierung in *scCO*₂: $m_{Rh} = 10 \text{ mg}$, $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{CO} = 1,2 \text{ mol/L}$, $c_{H_2} = 1,2 \text{ mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{CO_2} = 65 \text{ g}$.

Ab Experiment Nr. 5 bis Nr. 10 wird eine Abnahme in der Aktivität beobachtet bei insgesamt gleichbleibender Selektivität bzgl. der Produkte (Abbildung 4.48).

Die sinkende Aktivität drückt sich auch in den Konzentrationszeitverläufen oder der TOF_{50} aus: so ist an der Steigung der 1-Octenkonzentration in Abbildung 4.48 zu erkennen, dass sich Reaktion von Experiment 6 bis 10 verlangsamt und damit die TOF_{50} (Tabelle 4.8) sinkt.

Als mögliche Ursache dieser Aktivitätsminderung bei konstanter Selektivität kamen zunächst zwei Erklärungen in Frage: Leaching des Metalls zusammen mit dem Liganden oder eine Blockierung der katalytisch aktiven Zentren auf dem anorganischen Trägermaterial durch z. B. Kondensationsprodukte. Wäre das Zweite der Fall, sollte es möglich sein, diese Blockierung durch Waschen des Katalysators aufzuheben, so dass wieder mehr katalytisch aktive Zentren zur Verfügung ständen.

Tabelle 4.8

Versuch	Zeit bei 50 % Umsatz [min]	TOF_{50} [h ⁻¹]	Reaktionsdauer [min]
1	96	429	240
5	66	436	240
9	110	256	240
13	62	456	240

Daher wurde nach dem zehnten Wiederholungsexperiment der feste Rückstand vor dem nächsten Einsatz als Katalysator mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Eine analoge Reinigung des geträgerten Katalysators wurde nach den Experimenten 11 und 12 durchgeführt.

Die Katalysatorsaktivität wurde durch den Waschvorgang nach Experiment 10 wieder nahezu auf das gleiche Niveau wie in Experiment angehoben (Abbildung 4.48, Tabelle 4.8). Daher ist rückzuschließen, dass die zuvor beobachtete Deaktivierung des Katalysators wohl aus einer Inhibierung aktiver Zentren des Katalysators resultiert: Durch das Waschen wurden diese adsorbierten Kondensationsprodukte entfernt. Vor dem vierzehnten Experiment wurde auf den Waschvorgang verzichtet, was eine deutliche Abnahme der Katalysatorsaktivität nach sich zog. Der Waschvorgang des Trägers vor jedem Hydroformylierungsexperiment scheint

somit notwendig zu sein, um die Aktivität und die Selektivität des Systems zu erhalten. Bei kontinuierlicher Reaktionsführung müssten entsprechend Waschzyklen vorgesehen werden.

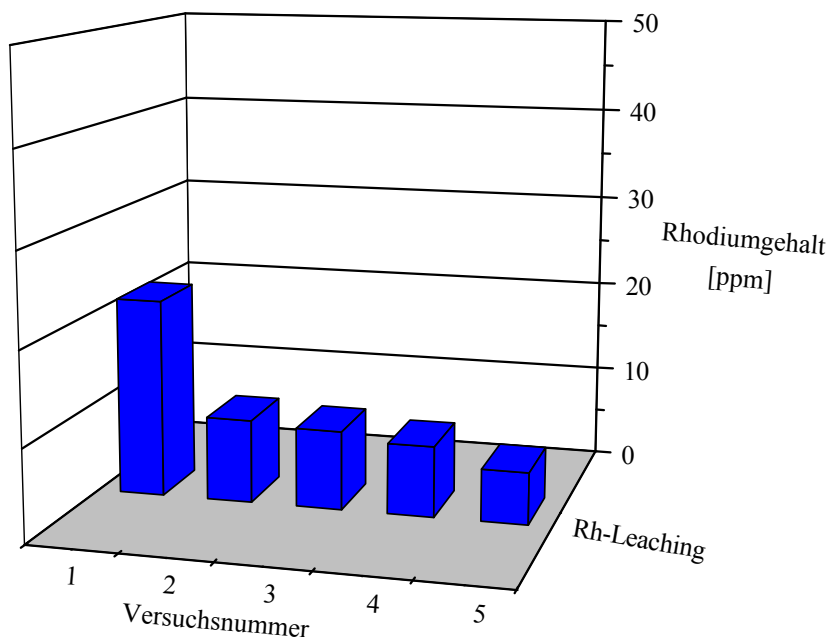


Abbildung 4.49 Nachweis des Rhodium-Leachings.

Der Rhodiumgehalt sinkt in diesem Fall von 21 ppm nach dem ersten Versuch bis zu 6 ppm nach dem fünften Versuch (Abbildung 4.49). Selbst wenn Rhodium auf dem SiPNP-Alox System nach dem ersten Versuch nicht stabil ist, hat es sich in den Wiederholungsexperimenten stabilisiert und entsprechend ähnliche Aktivitäten ergeben.

60 mg immobilisierter Rh-Komplex

Bei den vorher beschriebenen Experimenten konnte durch eine Reduzierung des Rh/Träger-Verhältnisses die TOF_{50} von 150 h^{-1} (250 mg immobilisierter Komplex) auf 350 h^{-1} (100 mg) erhöht werden. Um zu ermitteln, ob eine weitere Erniedrigung dieses Verhältnisses eine weitere Erhöhung der Aktivität mit sich führt, wurde die Menge an immobilisiertem Rhodium weiter herabgesetzt: 60 mg Rh-Komplex ($\sim 6,5 \text{ mg}$ oder $0,063 \text{ mmol Rh}$) wurden mit dem auf Alox immobilisierten Phosphan **SiPNP** umgesetzt und in einer entsprechenden Versuchsreihe eingesetzt (Abbildung 4.50).

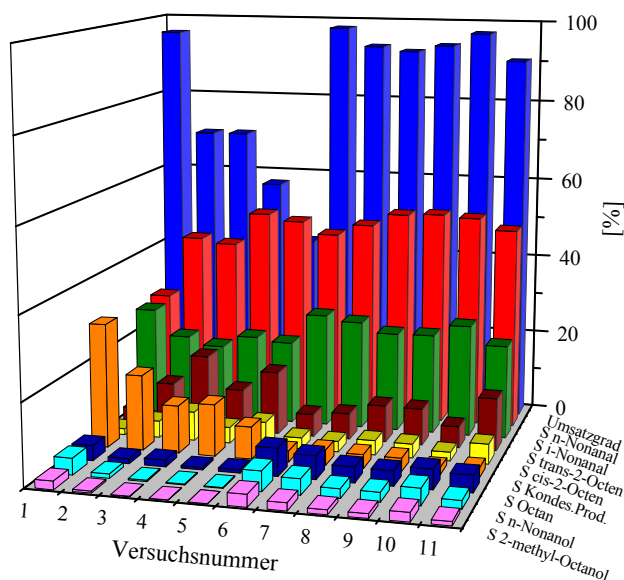


Abbildung 4.50: Hydroformylierung in $scCO_2$: $m_{Rh} = 6,5$ mg, $c_{0,1-Octen} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,2$ mol/L, $c_{H_2} = 1,2$ mol/L, $T = 100^\circ C$, $m_{CO_2} = 65$ g.

Auch bei verringerter Menge an immobilisiertem Katalysator lässt sich unter ansonsten identischen Bedingungen während vier Stunden Reaktionszeit im ersten Experiment zunächst ein hoher Umsatz (95 %) erzielen. Allerdings ist auch hier, wie für die vorher beschriebenen Katalysatorsysteme auch, die verstärkte Bildung von Kondensationsprodukten ursächlich. In den nachfolgenden Experimenten nimmt die Ausbeute an Kondensationsprodukten ebenso wieder ab wie die Aktivität des Katalysators sich bis Experiment 5 erniedrigt.

Durch Waschen des Katalysators konnte auch hier die ursprüngliche Aktivität wieder nahezu vollständig erreicht werden. Ein Waschzyklus wurde jeweils nach den Experimenten 5, 6, 7, 8 und 9 vorgenommen. Die nach den Waschzyklen erhaltenen Ergebnisse zeigen jeweils eine hohe reproduzierbare Katalysatoraktivität bei ebenso gleichbleibend stabiler Selektivität. Die Aldehydselektivität liegt bei über 75 % bei einem *n/iso*-Verhältnis von 2,3. Die isomeren Octene werden im Reaktionsgemisch zu etwa 12 % gebildet.

Die Herabsetzung des Rh-Träger-Verhältnisses, was wahrscheinlich zu dünneren katalytisch aktiven Schichten auf dem Trägermaterial führt, bewirkt gleichzeitig eine bessere Zugänglichkeit der vorhandenen katalytisch aktiven Zentren, erklärt daher zum einen die etwas höhere Aktivität und zum anderen deren Erhaltung einer stabil guten Aktivität durch die Waschzyklen.

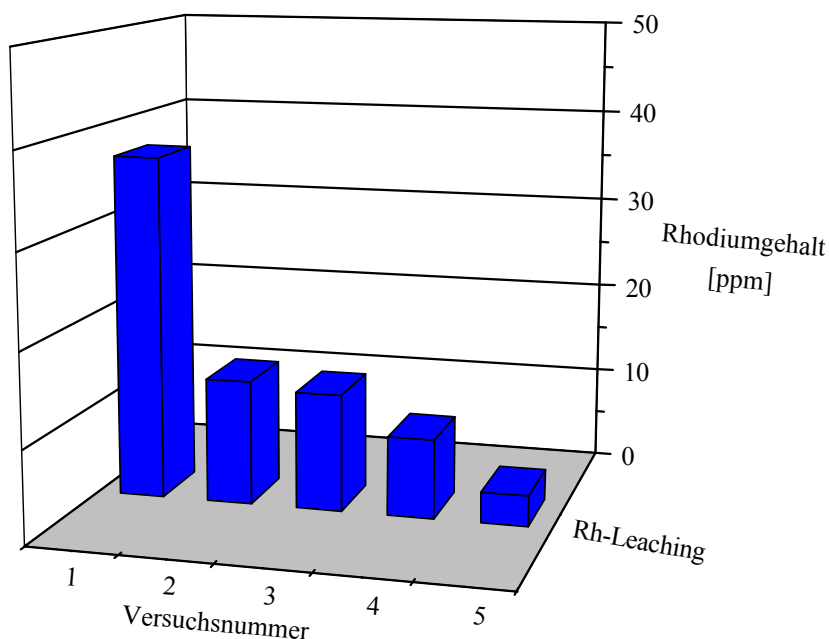


Abbildung 4.51 Rhodium-Leaching in den Wiederholungsexperimenten.

Auch bei verringerter Menge an immobilisiertem Katalysator lässt sich im ersten Experiment der Reihe ein hoher Rhodiumgehalt (37 ppm) nachweisen, welcher die Katalysatoraktivität und Selektivität über die Reihenexperimente aber kaum beeinträchtigt.

4.4.11 Immobilisierter Rh-Katalysator $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$

Um den Einfluß des P/Rh-Verhältnisses auch auf dem Trägermaterial zu untersuchen, wurde ein vierfach-koordinierter, immobilisierter Rh-Komplex (s. **Kapitel 4.4.7**) in der Hydroformylierung eingesetzt. Der vierfach-koordinierte Rh-Komplex erwies sich im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen als am wenigsten aktiv, obwohl er bei den vorangegangenen Hydroformylierungsexperimenten (s. **Kapitel 4.4.7**) unter homogenen Bedingungen eine gute Aktivität mit einer TOF_{50} von 30.000 h^{-1} gezeigt hatte (Abbildung 4.52).

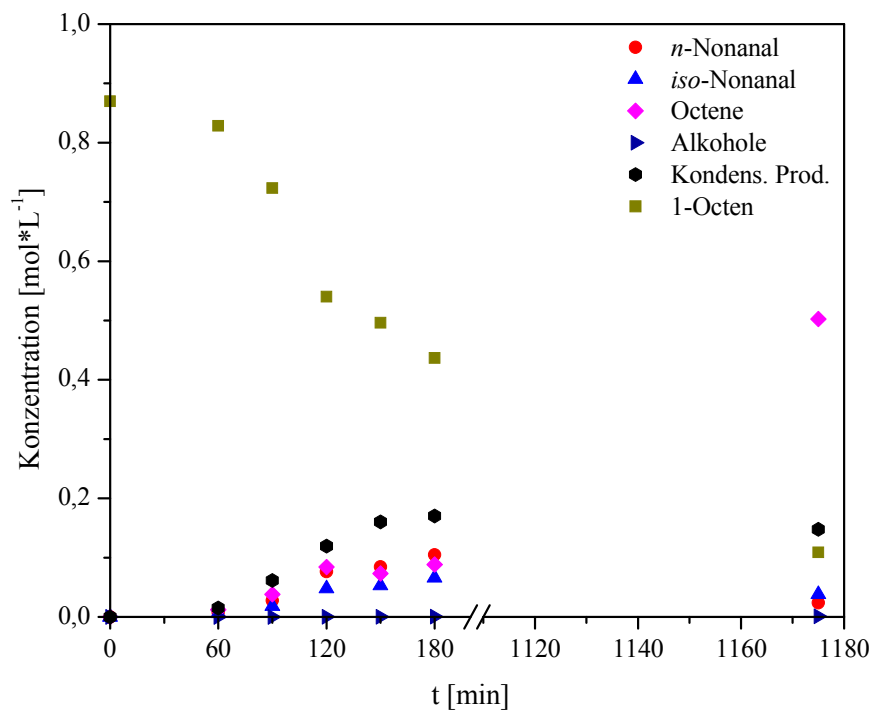


Abbildung 4.52: Hydroformylierung in $scCO_2$ mit einem immobilisierten, vierfach-koordinierten Rh-Komplex: $m_{Rh} = 0,34$ mg, $c_{0,1\text{-Octen}} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,2$ mol/L, $c_{H_2} = 1,2$ mol/L, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{CO_2} = 65$ g.

Die Isomerisierung von 1-Octen zu *trans*-2-Octen und *cis*-2-Octen ist bei diesem Katalysator erheblich erhöht. Gleichzeitig ist auch die Bildung der Kondensationsprodukte erhöht.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Hydroformylierung längererkettiger Olefine in $scCO_2$ unter besonderer Berücksichtigung von Optionen eines Katalysatorrecyclings untersucht. Es werden dabei mehrere Lösungsansätze verfolgt: Untersuchungen zur Umsetzung einer Prozess-integrierten Katalysatorabtrennung in $scCO_2$ eröffnen die Möglichkeit, die Reaktion unter homogenen Bedingungen durchzuführen. Durch Änderung der Zustandsvariablen (p , T) kann der Katalysator oder eine Katalysator-reiche Phase präzipitieren und von den löslichen Komponenten abgetrennt werden. Als Basis hierzu dienen existierende Löslichkeitsdaten der Katalysatoren in $scCO_2$. Da reale Systeme in ihrer Zusammensetzung von den idealen $scCO_2$ -System abweichen, da sich während der Reaktion die Konzentrationen der Reaktanden ändern, wurden die Löslichkeitsuntersuchungen auf so genannte „simulierte Reaktionsgemische“ in CO_2 -reicher Phase erweitert. Für diese Löslichkeitsmessungen an Co-Komplexen wurde zudem ein Modell für die Berechnung der entsprechenden Löslichkeiten erstellt (Abbildung 5.1).

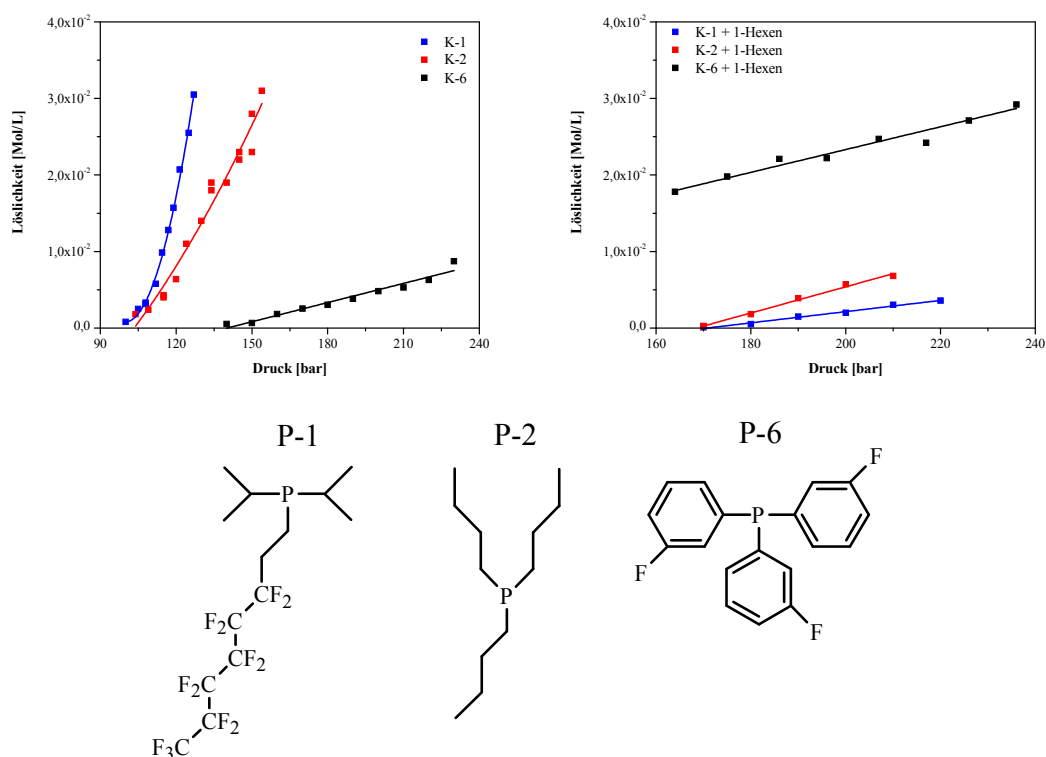


Abbildung 5.1: Löslichkeit der Komplexe des Typs $Co_2(CO)_6(P-x)_2$ (K-1, K-2, K-6) mit den entsprechenden Liganden P-1, P-2, P-6 in reinem $scCO_2$ (links) und in einem Gemisch aus 1-Hexen/ $scCO_2$ (rechts) bei $50^\circ C$.

Die gemessenen Löslichkeitsisothermen zeigen, dass die höchste Sättigungskonzentration in reinem CO₂ für Komplex **K-1** vorliegt, der einen fluoralkylierten Substituenten am Phosphordonor trägt. Dahingegen zeigt Komplex **K-6** bei gleicher CO₂-Dichte in Anwesenheit von 1-Hexen eine deutlich höhere Sättigungskonzentration als **K-1** oder auch **K-2**. Es kann gefolgert werden, dass je höher die Löslichkeit der untersuchten Kobaltkomplexe in reinem scCO₂ ist, desto tendenziell niedriger ist die entsprechende Löslichkeit bei Anwesenheit eines Olefins in scCO₂ und umgekehrt. Anhand dieser Ergebnisse wurde der Komplex **K-6** für Experimente zur Hydroformylierung von 1-Octen ausgewählt, da er auch unter Reaktionsbedingungen hinreichend löslich ist, bei 30-40°C präzipitiert und durch Mikrofiltration abtrennbar ist. Dadurch konnte mittels einer sehr einfachen Vorgehensweise ein Katalysatorrecycling realisiert werden (Abbildung 5.2).

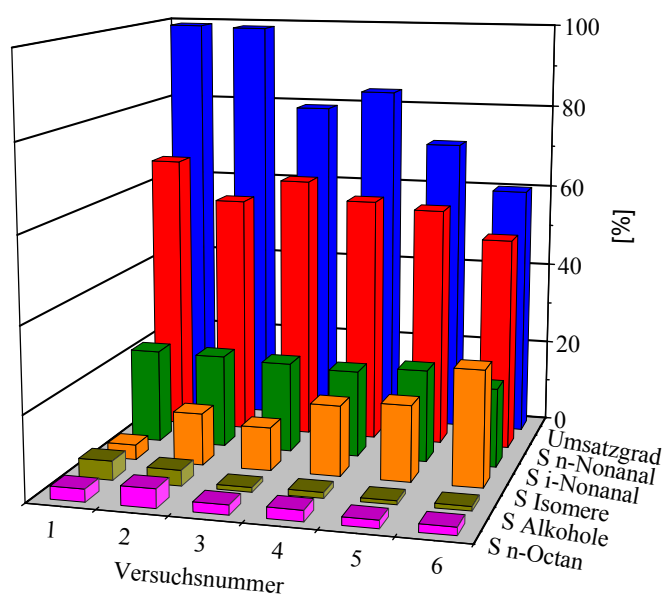


Abbildung 5.2: Recycling des Katalysators $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ **K-6** bei der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂. Umsatz jeweils nach 20 h. Selektivität bezogen auf Umsatz in %. $c_{0,1\text{-Octen}} = 480$ mmol/L, $c_{\text{CO}} = 480$ mmol/L, $c_{\text{H}_2} = 480$ mmol/L, $c_{\text{K-6}} = 1,082$ mmol/L, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67$ g; $c_{\text{P6}} = 0,427$ mmol/L vor Versuch 3 und 5 eingesetzt.

Die Recyclingexperimente belegen, dass die Auswahl von Katalysatoren über deren Löslichkeitseigenschaften in CO₂-reichen Phasen für die Hydroformylierung in scCO₂ ein richtiger Weg ist und ein Recycling nach der hier etablierten Vorgehensweise grundsätzlich möglich ist. Allerdings besteht hinsichtlich Katalysatorstandfestigkeit dieser Kobaltsysteme noch erheblicher Optimierungsbedarf.

Für die Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren wurde die Kombination des SILP-Prinzips der Mehrphasenkatalyse mit den besonderen Eigenschaften von scCO_2 als Reaktionsmedium gekoppelt. Das SILP-Prinzip stellt dabei die Möglichkeit dar, molekular definierte Katalysatoren in einer Grenzschicht zu immobilisieren. scCO_2 als Lösungsmittel bzw. als mobile Phase setzt zudem die Löslichkeit des immobilisierten Katalysators in der mobilen Phase herab. In dieser Arbeit wurden Imidazolium-funktionalisierte Phosphanliganden hergestellt und deren Rh-Komplexe auf Alox als Trägermaterial immobilisiert, um anschließend in Recycling-Experimenten auf ihre Langzeitbeständigkeit geprüft zu werden. Um den Einfluss von scCO_2 als Lösungsmittel bzw. als mobile Phase auf die Hydroformylierung zu untersuchen, wurden auch vergleichende Experimente in Pentan durchgeführt (5 Reihenexperimente in Pentan, 10 in scCO_2 , Abbildung 5.3).

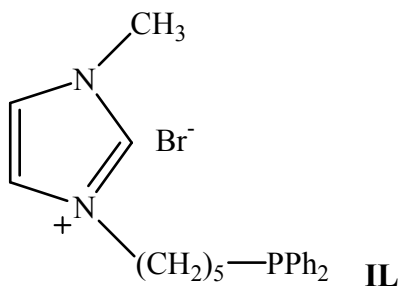
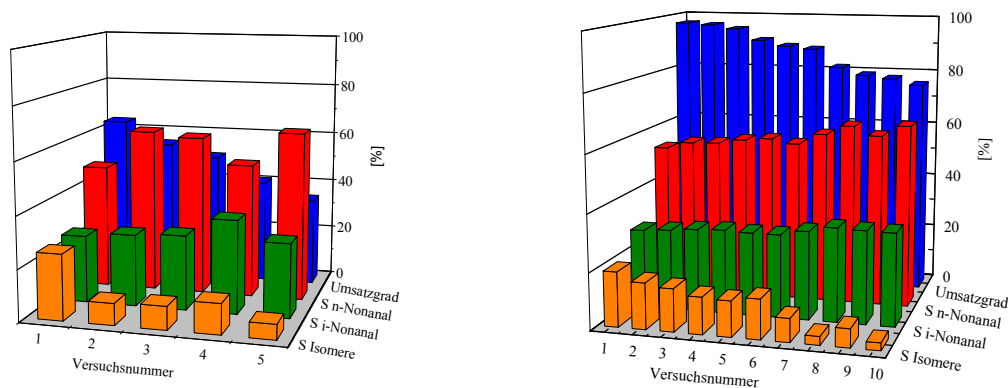


Abbildung 5.3: Hydroformylierungen in Pentan (links) mit recycelten Katalysatorsystem, rechts in scCO_2 : $c_{0,1\text{-Octen}} = 464 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 696 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 696 \text{ mmol/L}$, $c_{[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2} = 0,8 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{IL-1}} = 7,3 \text{ mmol/L}$, Triethylamin = 1-2 Tropfen, $T = 100^\circ\text{C}$, $V_{\text{Pentan}} = 50 \text{ mL}$.

Die Aktivität dieses Systems in scCO_2 ist deutlich höher als in Pentan, gleichzeitig erhöht sich in scCO_2 auch die relative Standfestigkeit des Katalysators, wobei – bedingt durch Rh-Leaching – diese Werte noch vergleichsweise wenig befriedigend waren.

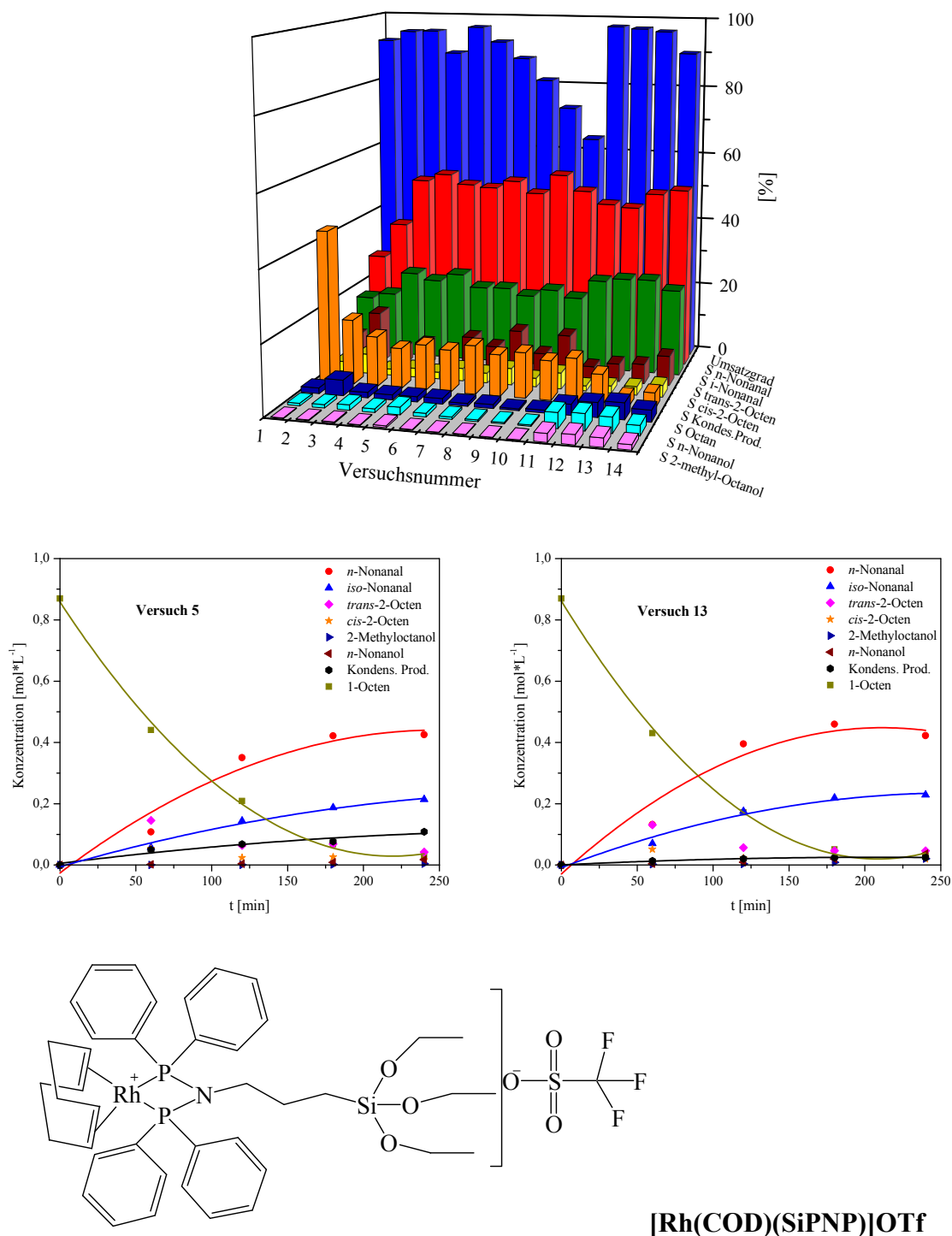


Abbildung 5.4: Wiederholungsexperimente der Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$: $m_{Rh} = 10$ mg, $c_{0,1-Octen} = 868$ mmol/L, $c_{CO} = 1,2$ mol/L, $c_{H_2} = 1,2$ mol/L, $T = 100^\circ C$, $m_{CO_2} = 65$ g.

Ein sehr aussichtsreicher Katalysator war nach Voruntersuchungen **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf**, der als homogener Katalysator exzellente TOF_{50} -Werte von bis zu 50.000 h^{-1} zeigte, so dass auch nach einer Immobilisierung noch mit einer akzeptablen Aktivität zu rechnen war.

Auf Alox immobilisiert ergab sich über eine Reihe von vierzehn in Folge durchgeführten Experimenten eine vergleichsweise hohe Standfestigkeit des Katalysators gegenüber einer Deaktivierung. Die allmählich einsetzende Deaktivierung durch Adsorption von Kondensationsprodukten konnte mittels einfacher Waschzyklen vollständig rückgängig gemacht werden.

Die Aktivität der in dieser Arbeit vorgestellten immobilisierten Katalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen ist mit maximal 700 h^{-1} im Vergleich zum entsprechenden homogenen System erheblich niedriger und technisch noch nicht akzeptabel. Die Prinzipien der Immobilisierung (Kombination von SILP und scCO_2 als Medium oder direkte Anbindung an einen anorganischen Träger) sind gleichwohl demonstriert.

Jedoch besteht noch ein hohes Optimierungspotenzial sowohl hinsichtlich der Modifikation der Liganden als auch hinsichtlich der Auswahl weiterer Träger und der jeweiligen Versuchsbedingungen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsweise

Alle Arbeiten mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden mittels Schlenktechnik oder in einer Glove-Box unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor ausgeheizt und mit Argon beschickt.

6.1.1 Verwendete Chemikalien

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan, THF, Methanol, DMSO und Benzol wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre (Argon) destilliert und in Schlenkgefäßen unter Argon gelagert.

Organische Ausgangverbindungen

(C₆H₁₅O₃)Si(CH₂)₃NH₂ (ABCR), 1,5-Dibrompentan (Fluka), 1-Methyl-Imidazolium (Aldrich), 1,5-Cyclooctadien (Aldrich), Triethylamin, 1-Octen (Aldrich), wurden im Vakuum umkondensiert und unter Argon gelagert.

Phosphororganische Ausgangverbindungen

Die flüssigen Phosphane wie Ph₂PCl (Aldrich), Ph₂PH (Strem) wurden vor dem Verwenden destilliert, festes Phosphan (*m*-FC₆H₄)₃P wurde nicht weiter gereinigt. Die Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie kontrolliert.

Metallorganische und anorganische Ausgangverbindungen

Co₂(CO)₈ (Aldrich) wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert, Silber-trifluormethansulfonat (Aldrich), Silber-tetrafluorborat (Aldrich) und KO^tBu (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Synthese von [Rh(COD)Cl]₂, [Rh(CO)₂Cl]₂, [Rh(COD)₂]OTf und [Rh(COD)₂]BF₄ erfolgte nach Literaturvorschriften [107, 108].

Gase

Kohlendioxid 4.5 und 6.0 (Messer-Griesheim), Kohlenmonoxid 4.7 (Messer-Griesheim), Wasserstoff 6.0 (Messer-Griesheim) und Argon 5.0 (Linde AG) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Andere

KBr (Aldrich), CsI (Aldrich), γ -Al₂O₃ Pellets 3mm (Aldrich), Kieselgel (Aldrich), wurden bei 400°C getrocknet und unter Argon gelagert. Nujol wurde über Na/K-Legierung getrocknet.

6.2 Analytik

6.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Bruker AVANCE 250-Spektrometer (250 MHz für ¹H-NMR, 63 MHz für ¹³C-NMR, 101 MHz für ³¹P-NMR). Alle Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich bei ¹H-Spektren auf TMS ($\delta = 0$ ppm) über das Restsignal des undeuterierten Lösungsmittels als Standard, bei ¹³C-Spektren auf TMS ($\delta = 0$ ppm) über das Signal des deuterierten Lösungsmittels als Standard. Die ³¹P-Spektren wurden gegen eine 85 % wässrige Lösung von H₃PO₄ ($\delta = 0$ ppm) als extern bzw. intern (bei Messung mit einem D₂O – Insert) referenziert. Die Daten der NMR-Spektren sind in folgendem Format zugeordnet: Multiplizität (s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, q – Quartett, qui – Quintett, sept – Septett, oct – Octett, m – Multiplett oder p – Pseudo), Kopplungskonstante J [Hz], Integral (¹H NMR).

Zur Aufnahme der CP/MAS-NMR-Spektren wurden ein Bruker DSX 200 und ein Bruker ASX 300 multinuclear verwendet, ausgestattet mit breiten boh rung Magnete (Feldstärke 4,7 T und 7,05 T). Magic-Angle-Spinning wurde bis zu 10 kHz (4 mm ZrO₂ Rotoren) beziehungsweise 3 bis 4 kHz (7 mm ZrO₂ Rotoren) angelegt. Frequenzen und Normen: ³¹P, 81,961 MHz (4,7 T), 121,442 MHz (7,05 T) [85% H₃PO₄, NH₄H₂PO₄ (d = 0,8) als zweite Norm]; ¹³C, 50,228 MHz (4,7 T), 75,432 MHz (7/05 T) , [TMS, carbonyl Resonanz von Glycin (d = 176,05) als zweite Norm]. Alle Proben wurden verpackt unter Ausschluss der Sauerstoff.

6.2.2 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 2000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film (reine Substanz oder Lösung in Nujol) vermessen, Feststoffe als KBr-Pressling oder als Suspension/Lösung in Nujol. Die Absorptionen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Intensität der Absorptionsbanden sind beschrieben als: w – schwach, m – mittel, s – stark, vs – sehr stark, b – breit, vb – sehr breit.

6.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV/VIS-Spektren stand ein Jenoptik UV/NIR-Spektrometer MCS 501 mit Lichtleiter, Lösungsdicke 1 cm, Spektralbereich 200-1000 nm zur Verfügung. Die rechnerunterstützte Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit der Software Aspect Plus[®] Ver. 1.73 (Carl Zeiss Jena GmbH).

6.2.4 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 4000-1 EI-Massenspektrometer aufgenommen und die ESI-Massenspektren auf einem Hewlett Packard 1100 Series MSD Massenspektrometer (Lösung in Methanol, Eluent 5 mmol NH_4OAc Lösung; Fragmenterspannung 10-200V).

6.2.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung von C/H/N wurde mittels einem "CHNOS Elementaranalysator" der Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Elementaranalysen von fluorierten Feststoffen erfolgten an dem Analytischen Laboratorium der Technischen Universität Karlsruhe, Abteilung Anorganische Chemie.

6.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen erfolgte mittels eines BÜCHI B-545 Gerät bei Aufheizgeschwindigkeiten von 1°C bis $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.2.7 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit Hilfe eines Siemens SMART CCD 1000 Diffraktometer erhalten. Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung ($\text{MoK}\alpha$) erfolgte durch einen Graphit Monochromator; Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt, sowie eine experimentelle Absorptionkorrektur mit SADABS. Bei Standardmessungen wurde die gesamte Ewaldkugel mit 10/s und mit ω -Scan ($\Delta\omega = 0,3^\circ - 0,45^\circ$) gemessen. Zur graphischen Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm WINRAY [105] benutzt.

6.2.8 Gaschromatographie

Die resultierenden organischen Komponenten bei den Experimenten zur Hydroformylierung wurden mittels eines Agilent Technologies Gaschromatographen 6890N-Series auf einer Poly(phenylmethyl)-siloxan-Kapillarsäule DB5[®] getrennt und über das FID-Signal quantifiziert. Die Injektion (1 μl Probe) erfolgte im Splitless-Modus über einen 7683-Series Injektor.

6.2.9 ICP-OES

Zur Bestimmung des Rhodium-Leachings wurde ein Liberty 150 Spektrometer der Fa. Varian verwendet. Es verfügt über eine magnetischen Plasma-Anregung (ICP). Unter einem Plasma versteht man – in der Regel – ein heisses leitfähiges Gas (Argon) und hat eine Temperatur von bis zu 7700°C. Der Arbeitsbereich liegt, abhängig vom Element, zwischen 20 ppb und 1000 ppm. Die Probelösung besteht aus 3 mL Probe und 2 mL konzentrierter Salpetersäure und wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe angesaugt und durch das Argon-Trägergas in das Plasma eingespeist. In das Plasma gelangen nur ca. 6 % der Probe, der Rest geht über den Zerstäuber in den Abfall.

6.2.10 REM

Zur Bestimmung der Schichtdicke des immobilisierten Rhodium-Komplex wurde ein EDX Spektrometer verwendet. Er besteht aus einem Si(Li) INCA PentaFET-x3 Detektor mit 30 mm² Kristalgröße von Oxford Instruments (UK). Für die Elektronenmikroskopie wurde ein FE-SEM 982 Gemini Mikroskop der Firma Zeiss (Oberkochen, Deutschland) verwendet. Das Mikroskop ist mit einer hohen Helligkeit und einem kranzförmigen Innenlinsen-SE-Detektor für eine hohe Auflösung und exakte Oberflächenaufnahmen ausgestattet. Ein seitlich

montierter SE-Detektor (Everhart-Thornley-Typ) liefert den topographischen Kontrast. Zusätzlich wird ein hochempfindlicher 4-Quadrant Festkörper-Rückstreuielektronen-Detektor für den stofflichen Kontrast (Ordnungszahl, Z) und ein diodischer Detektor für transmittierte Elektronen, der die dünne Probe (STEM-in-SEM), verwendet. Die Kugeln wurden vorsichtig halbiert und auf einer Aluminium-Befestigungsplatte durch Einbettung in einen leitfähigen Graphit-Klebstoff befestigt. Um ein Aufladen der Probe durch den Elektronenstrahl zu verhindern, wurde die Probe durch thermisches Verdampfen eines Graphitsbrennstab mit einer zusätzlichen Schicht belegt. Die Strahlungsenergie für Oberflächenaufnahme und Mikroanalyse (einschließlich EDX-Reihenscans) war 10 keV. Alle Bilder wurden durch einen Rückgestreuelektronen-Detektor aufgenommen.

6.3 Herstellung von Kobaltkomplexen

Die Synthesen der Kobaltkomplexe **K-1**, **K-2**, **K-3**, **K-4**, **K-5**, **K-7** und **K-8** wurde bereits in der Literatur beschrieben [94]. Bevor die Löslichkeitsbestimmung durchgeführt wurde, wurde ihre Reinheit mittels NMR- und IR-Spektroskopie kontrolliert. Der Komplex **K-6** wurde in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung des Phosphan-Ligands in Benzol langsam zugetropft. Es wurde eine Farbänderung der Lösung von schwarz nach rot und eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Zugabe des Phosphans wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt.

K-6

Die Reaktion erfolgte in Benzol für vier Stunden bei 80°C . Während der Reaktion ist ein fester brauner Niederschlag ausgefallen. Am Reaktionsende wurde die Lösung abgekühlt, filtriert und das Rohprodukt drei Mal mit Benzol gewaschen. Der Komplex ist in Dichlormethan löslich und kristallisiert nach Übersichten mit n-Pentan mit einer Ausbeute von 70 %.

Charakterisierung von Kobaltkomplexen**K-1**

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 80,9$ (s).

IR [KBr , cm^{-1}]: 2974 (w); 2930 (w); 1968 (s); 1944 (vs, vb); 1466 (m); 1363 (m); 1245 (vs, vb); 1189 (s); 1144 (vs); 927 (w, b); 539 (s); 499 (s).

UV/Vis [n -Hexan]: 371,8 (vs).

K-2 [98]

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 53,9$ (s).

IR [KBr , cm^{-1}]: 1967 (sh); 1949 (vs); 1924 (sh).

UV/Vis [n -Hexan]: 369 (vs).

K-3

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 85$ (s).

IR [KBr , cm^{-1}]: 1981 (m); 1965 (s); 1952 (vs, b); 1936 (m); 1240 (m); 1214 (m); 1188 (b); 1145 (m); 739 (w); 693 (w); 539 (s); 511 (s), 496 (s).

UV/Vis [n -Hexan]: 384 (vs).

K-4

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 86$ (s).

IR [KBr , cm^{-1}]: 2970 (w); 2930 (w); 1962 (s); 1943 (vs); 1240 (s, vb); 1189 (s); 1142 (vs); 703 (s); 532 (s); 501 (ms).

UV/Vis [n -Hexan]: 378 (vs).

K-5

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 90,3$ (s).

IR [KBr , cm^{-1}]: 2968 (w); 2930 (w, b); 1973 (w); 1952 (vs); 1357 (s); 1279 (s); 1185 (s, b); 1138 (vb, vs); 1124 (vs); 1096 (w), 1052 (vw); 905 (w); 843 (vw); 705 (w); 683 (w); 650 (wb); 536 (w); 511 (w); 500 (w); 466 (vw).

UV/Vis [n -Hexan]: 378,1 (vs).

K-6

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8): $\delta(\text{ppm}) = 70$ (s).

IR [Nujol, cm^{-1}]: 1962 (vs, vb); 1376 (vs); 788 (m); 722 (vs); 685 (m); 535 (m); 499 (m); 484 (m).

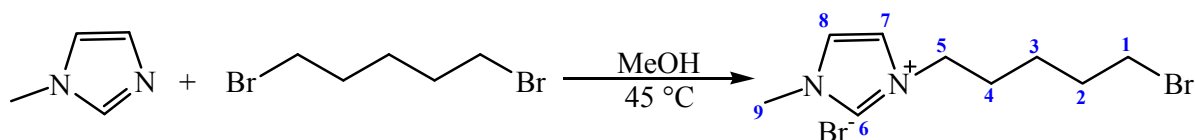
UV/Vis [n -Hexan]: 391 (vs).

K-7

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8): $\delta(\text{ppm}) = 70$ (s).

IR [Nujol, cm^{-1}]: 1985 (m); 1963 (vs, vb); 1325 (m, vb); 1171 (m); 1135 (m); 1062 (m); 826 (w); 722 (s), 600 (m), 518 (m), 484 (m).

UV/Vis [n -Hexan]: 393 (vs).

6.4 Synthese von Phosphanliganden**6.4.1 Synthese von Phosphano-funktionalisierter ionischen Flüssigkeit (P-10)**

Zu einer Lösung von 5,11 g (62,2 mmol) N-Methylimidazol in 150 mL Methanol wurde bei Raumtemperatur 143 g (622 mmol) 1,5-Dibrompentan zugegeben. Nach Zugabe wurde die Reaktionsmischung für zwei Std. bei 45°C gerührt. Nach der Reaktion wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Überschuss an 1,5-Dibrompentan wurde durch Umkondensieren im Vakuum zurückgewonnen. Das Rohprodukt wurde zweimal mit Diethylether und einmal mit Pentan gewaschen. Dabei entstand 15,7 g (50,3 mmol) (85 % Ausbeute) 1-N-brompentyl-3-N-methylimidazoliumbromid in Form eines gelben Öls.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2)

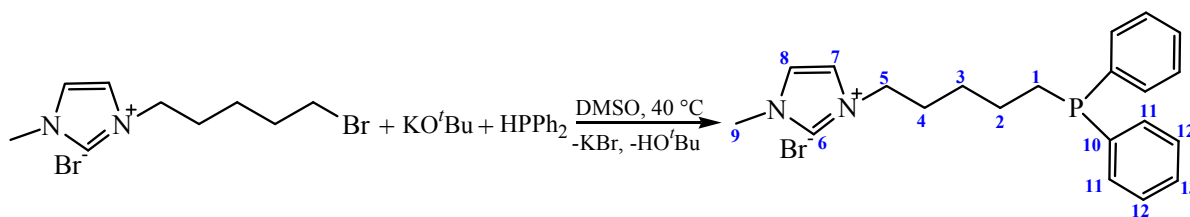
$\delta = 9.8$ (s, 1H, H-6), 7.6 (t, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.66$ Hz, 1H, H-7), 7.3 (t, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.95$ Hz, 1H, H-8), 4.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, H-5), 3.7 (s, 3H, H-9), 3.1 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2H, H-1), 1.6 (pq, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H-4/2), 1.15 (m, 2H, H-3).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2)

$\delta = 137.7$ (C-6), 124.0 (C-7), 122.7 (C-8), 50.0 (C-5), 37.0 (C-9), 34.0 (C-1), 32.3 und 29.7 (C-4/2), 25.1 (C-3).

IR [CsI , cm^{-1}]

3140 (s), 3007 (vs), 2870 (s), 1572 (vs), 1457 (vs), 1385 (m), 1340 (m), 1258 (m), 1230 (m), 1172 (vs), 1091 (m), 1021 (m), 829 (m), 749 (s), 651 (m), 625 (vs), 560 (m).



Zu einer Lösung von 1,5 g (13 mmol) Kalium-tert.-butylat in 30 mL DMSO wurde bei Raumtemperatur 1,55 g (8,4 mmol) Diphenylphosphan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 20 min. bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion wurde eine Farbänderung von hell-gelb zu rot beobachtet, die einer Bildung von KPPH_2 entsprach. Nach 20 min. wurde eine Lösung von 1,95 g (6,25 mmol) 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid in 30 mL DMSO zugegeben. Die Mischung wurde für 8 Std. bei 40°C erhitzt. Anschließend wurde abgekühlt und das Lösemittel entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde in Dichlormethan aufgelöst. Dabei fiel das organische Salz aus und die organische Phase wurde filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach der Trocknung entstand 2,26 g (5,41 mmol) (86% Ausbeute) 1-N-diphenylphosphanopentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid als gelb-braunes Öl.

 $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2)

$\delta = 10.0$ (s, 1H, H-6), 7.9 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = ^4\text{J}_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 1H, H-7), 7.7 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = ^4\text{J}_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 1H, H-8), 7.5-7.3 (s, 1H, H-11/12/13), 4.25 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.3$ Hz, 2H, H-5), 4.0 (s, 3H, H-9), 2.13 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.5$ Hz, 2H, H-1), 1.9 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.0$ Hz, 2H, H-4), 1.6-1.45 (m, 2H, H-2/3).

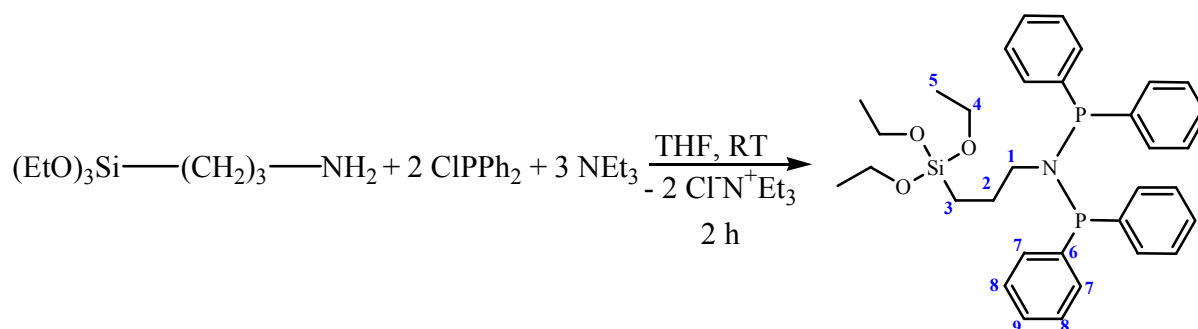
 $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2)

$\delta = 139.5$ (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, C-1), 137.7 (s, C-6), 124.0 (C-7), 133.0 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, C-10), 128.8 (C-11/12/13), 124.0 (C-7), 122.7 (C-8), 50.0 (C-5), 37.0 (C-9), 29.7 (C-4), 28.0 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, C-2), 25.5 (C-3).

 $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2)

$\delta = -15.4$ (s)

6.4.2 Synthese des Diphosphazans SiPNP



9,51 g (43 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan wurde mit 9,6 g (94,6 mmol) Triethylamin in 200 mL THF aufgelöst und bei Raumtemperatur kräftig gerührt. 19 g (86 mmol) Chlordiphenylphosphan wurde unter energischem Rühren zugetropft. Während der Reaktion fiel ein farbloser Niederschlag aus, der $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ entsprach. Nach 2 Std. wurde die Mischung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 20,33 g (34,42 mmol) (80 % Ausbeute) **SiPNP** in Form einer klaren viskosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (d_6 -Aceton)

$\delta = 7.5\text{-}7.2$ (m, 20H, H-7/8/9), 3.63 (q, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz, 6H, H-4), 3.28 (qui, $J_{\text{PH}} = J_{\text{PH}} = 9$ Hz, 2H, H-1), 1.20 (qui, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz, 2H, H-2), 1.07 (t, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz, 9H, H-5), 0.18 (t, $J_{\text{HP}} = 8$ Hz, 2H, H-3).

$^{13}\text{C NMR}$ (d_6 -Aceton)

$\delta = 139.73$ (t, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 4C, C-6), 132.64 (t, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 8C, C-7), 128.63 (s, 4C, C-9), 128.0 (t, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 8C, C-8), 58.12 (s, 3C, C-4), 55.72 (t, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 1C, C-1), 25.56 (t, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, 1C, C-2), 18.16 (s, 3C, C-5), 7.38 (s, 1C, C-3).

$^{31}\text{P NMR}$ (d_6 -Aceton)

$\delta = 64$ (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 10-200 V, m/z)

591.0 (M^+); 387.0 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$); 262.0 ($\text{M}^+ - (\text{PPh}_3)^+$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Si}$

berechnet (%): C – 67,21; H – 7,01; N – 2,38; O – 8,14; gefunden (%): C – 66,55; H – 6,66; N – 2,33; O – 8,14.

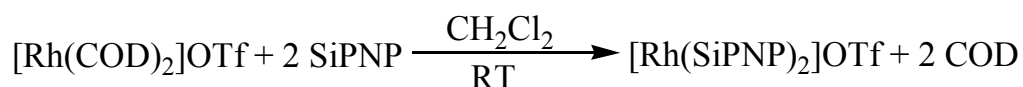
IR [KBr, cm^{-1}]

3143 (w), 3056 (m), 2974 (s), 2923 (s), 2885 (s), 2843 (m), 1461 (s), 1437 (s), 1389 (s), 1276 (s), 1224 (s), 1146 (s), 1102 (s), 1032 (s), 855 (s), 750 (m), 700 (m), 636 (m), 551 (m).

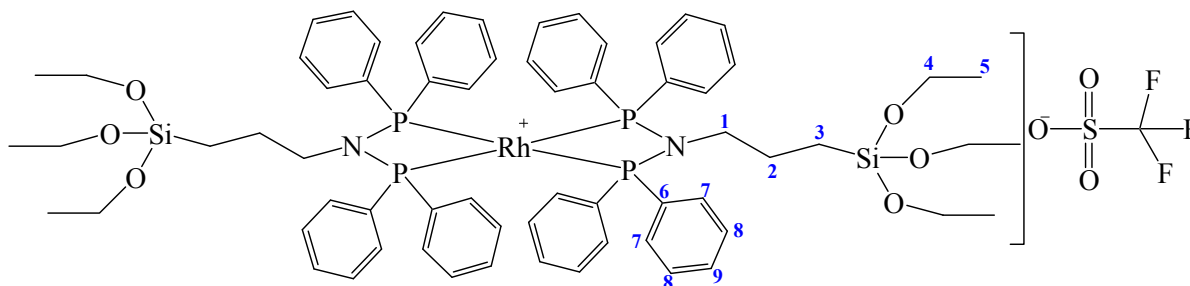
MS (ESI, Fragmentorspannung: 10-200 V, m/z)

800.0 (M^+).

6.5.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$



In einem 100 mL-3-Hals-Kolben mit Tropftrichter wurde SiPNP (4,31 g; 7,30 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde langsam und unter kräftigem Rühren eine Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ (1,70 g; 3,37 mmol) in 40 mL CH_2Cl_2 zugetropft (ca. 1 Tropfen / 5 sec). Beim Zutropfen änderte das Reaktionsgemisch seine Farbe von farblos über gelb zu orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff mit Pentan gewaschen (4 Mal je 30 mL) und im Vakuum getrocknet. Es wurde 4,62 g (3,22 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten. Die Ausbeute betrug 89 %.



$^1\text{H NMR}$ (D_2O -insert (H_3PO_4))

$\delta = 7.5\text{-}7.2$ (m, 20H, H-7/8/9), 3.63 (q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, H-4), 3.28 (qui, $J_{\text{PH}} = J_{\text{HH}} = 9$ Hz, 2H, H-1), 1.20 (qui, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, H-2), 1.07 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 9H, H-5), 0.18 (t, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, H-3).

$^{13}\text{C NMR}$ (D_2O -insert (H_3PO_4))

$\delta = 139.73$ (t, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 4C, C-6), 132.64 (t, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 8C, C-7), 128.63 (s, 4C, C-9), 128.0 (t, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 8C, C-8), 58.12 (s, 3C, C-4), 55.72 (t, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 1C, C-1), 25.56 (t, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, 1C, C-2), 18.16 (s, 3C, C-5), 7.38 (s, 1C, C-3).

^{31}P NMR (D_2O -insert (H_3PO_4))

$\delta = 66.54$ (d, $J_{\text{RHP}} = 120.22$ Hz)

IR [KBr, cm^{-1}]

3140 (w), 3056 (m), 2973 (s), 2927 (s), 2881 (s), 1460 (s), 1437 (s), 1389 (s), 1276 (s), 1224 (s), 1146 (s), 1104 (s), 1031 (s), 858 (s, m), 745 (m), 694 (m), 635 (m), 528 (m).

MS (ESI, Fragmentorspannung: 10-200 V, m/z)

1282.0 (M^+).

6.6 Immobilisierung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Kolben wurden 4 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pellets (3 mm) eingewogen. Dazu kam eine Lösung aus Phosphan oder Rhodiumkomplex, jeweils in Lösungsmittel. Dieses Gemisch wurde bei der jeweiligen Siedetemperatur über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde von den nun sandfarbenen Kugeln entfernt und diese mit CH_2Cl_2 gewaschen. Schließlich wurden die Kugeln bei 80°C im Vakuum getrocknet. Reaktionsbedingungen der Immobilisierung sind in Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Reaktionsbedingungen der Immobilisierung von *SiPNP* auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nr.	SiPNP		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	LM	Temp.	Immobilisierung		Ausbeute	Bemerkung
	[mg]	[mmol]				[13]	[mL]		
1	173,2	0,293	4	20 Hexan	80	156,8	0,265	90,5	Pellets
2	500	0,846	4	40 THF	70	450	0,762	90	Pellets
3	3766	6,376	10	100 Benzol	80	2337	3,956	62	Pellets

Tabelle 6.2: Reaktionsbedingungen der Immobilisierung von $[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$

Nr.	$[Rh(COD)(SiPNP)]OTf$	$\gamma-Al_2O_3$	THF	Temp.	Immobilisierung	Aus.	Bem.		
	[mg]	[mmol]	[13]	[mL]	[°C]	[mg]	[mmol]	[%]	
1	611,7	0,643	4,5	20	75	500	0,526	82	Pellets
2	470,6	0,495	4,0	20	75	400	0,421	85	Pellets
3	396,4	0,417	4,5	15	75	250	0,263	63	Pellets
4	261,4	0,275	4,3	15	75	220	0,231	84	Pellets
5	105,6	0,111	4,5	10	75	100	0,105	95	Pellets
6	60	0,063	4,5	10	75	60	0,063	100	Pellets
7	8	0,008	4,5	10	75	8	0,008	100	Pellets
8	1	0,001	4,5	10	75	1	0,001	100	Pellets

Tabelle 6.3: Reaktionsbedingungen der Immobilisierung von $[Rh(SiPNP)_2]OTf$

Nr.	$[Rh(SiPNP)_2]OTf$	$\gamma-Al_2O_3$	LM	Temp.	Immobilisierung	Aus.	Bem.		
	[mg]	[mmol]	[13]	[mL]	[°C]	[mg]	[mmol]	[%]	
1	257,8	0,180	5,0	10	45	257,8	0,180	100	Pellets
2	205,4	0,143	4,5	10	45	205,4	0,143	100	Pellets
3	100,4	0,070	4,4	10	75	100,4	0,070	100	Pellets
4	27,4	0,019	2,8	5	45	23,4	0,016	85	Pellets
5	1,5	0,001	4,5	10	75	1,5	0,001	100	Pellets

6.7 Löslichkeitsmessungen in überkritischem Kohlendioxid

6.7.1 Kalibrierungsdaten¹⁶ der untersuchten Kobaltkomplexe

Tabelle 6.4: Kalibrierungsdaten der untersuchten Komplexen [94]; **K-6** – eigene Messung

Komplex	Lösemittel	Integrationsbereich der Absorption	Gleichung der Kalibriergerade	R ²
K1	<i>n</i> -Hexan	340-410 nm	$y = 1415,3x - 0,1631$	0,990
K2	<i>n</i> -Hexan	340-410 nm	$y = 1224,7x - 2,3256$	0,999
K3	THF	350-430 nm	$y = 1586,7x + 0,3387$	0,998
K4	<i>n</i> -Hexan	340-410 nm	$y = 1403,6x + 1,5695$	0,999
K5	THF	340-420 nm	$y = 1459,5x - 0,2061$	0,999
K6	THF	345-450 nm	$y = 30,58x + 0,0461$	0,996
K7	THF	360-430 nm	$y = 1635,8x + 1,6623$	0,998

6.7.2 Löslichkeitsdaten der untersuchten Kobaltkomplexen in reinem scCO₂ bei 50°C

Tabelle 6.5: Löslichkeitsergebnisse **K-1** in reinem scCO₂ bei 50°C [94].

Druck [bar]	Löslichkeit [g/L]	Löslichkeit [mmol/L]
95	0,48	0,39
100	1,20	0,98
105	3,73	3,03
108	4,82	3,92
112	8,62	7,01
115	17,73	11,98
117	19,12	15,55
119	23,43	19,06
122	30,96	25,19
126	38,00	30,91
128	45,51	37,02

¹⁶ Vor jeden Experiment wurde für jede Substanz eine Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierung und Messung erfolgte durch die Integration der Fläche unten Absorptionsbanden.

Tabelle 6.6: Löslichkeitsergebnisse **K-2** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$ [94].

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
100	0,75	1,09
104	1,22	1,76
109	1,63	2,36
110	2,19	3,18
115	3,08	4,46
120	5,01	7,26
125	8,42	12,20
131	10,62	15,38
135	12,82	18,56
138	18,28	26,48
146	20,54	29,75
153	31,64	45,81
161	42,88	62,10
164	46,52	67,36
166	52,74	76,38
170	54,53	78,97

Tabelle 6.7: Löslichkeitsergebnisse **K-3** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$ [94].

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
100	0,42	0,31
106	1,03	0,77
111	1,88	1,39
116	3,09	2,29
120	4,64	3,44
126	7,46	5,53
132	11,87	8,79
136	15,34	11,36
142	22,13	16,39
146	28,62	21,19
151	34,31	25,40
155	31,46	23,30
160	49,73	36,82

Tabelle 6.8: Löslichkeitsergebnisse **K-4** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$ [94].

<i>Druck</i> <i>[bar]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[g/L]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[mmol/L]</i>
110	0,61	0,44
115	1,19	0,86
120	2,36	1,71
126	3,59	2,60
131	5,03	3,64
136	7,42	5,37
141	8,77	6,35
146	10,78	7,80
150	13,55	9,81
156	17,13	12,40
160	19,13	13,85
167	26,12	18,91
171	30,26	21,90
172	32,27	23,35
178	37,95	27,46
183	45,89	33,21

Tabelle 6.9: Löslichkeitsergebnisse **K-5** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$ [94].

<i>Druck</i> <i>[bar]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[g/L]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[mmol/L]</i>
110	0,30	0,32
120	1,00	1,06
131	1,92	2,03
141	2,99	3,16
151	4,27	4,51
161	5,56	5,88
172	6,68	7,06
194	10,89	11,51
203	11,75	12,41
212	13,16	13,91
228	16,60	17,54
234	18,89	19,96
242	21,76	22,99
252	23,92	25,27
263	26,59	28,09
272	28,17	29,77
283	31,23	32,99
292	34,71	36,68
303	28,50	40,68

Tabelle 6.10: Löslichkeitsergebnisse **K-6** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
140	0,49	0,45
150	0,60	0,55
160	1,67	1,53
170	2,33	2,14
180	2,78	2,56
190	3,51	3,23
200	4,43	4,07
210	4,86	4,46
220	5,76	5,29
230	8,00	7,35
240	8,79	8,07
250	8,55	7,86
260	8,98	8,25
270	9,00	8,27
280	12,64	11,61
292	12,97	11,92
300	13,61	12,50

Tabelle 6.11: Löslichkeitsergebnisse **K-7** in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$ [94].

Löslichkeit von K7 in reinem $scCO_2$ bei $50^\circ C$		
<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
120	0,06	0,05
132	0,17	0,14
141	0,31	0,26
151	0,46	0,38
162	0,70	0,57
171	0,94	0,77
182	1,17	0,96
193	1,47	1,21
203	1,78	1,46
213	2,12	1,74
223	2,51	2,06
234	2,82	2,32
244	3,29	2,70
253	3,68	3,02
263	4,02	3,30
274	4,59	3,77
284	4,84	3,97
294	5,34	4,38
304	5,85	4,80

6.7.3 Löslichkeitsdaten der untersuchten Kobaltkomplexen in simulierten Reaktionsgemischen bei 50°C

Tabelle 6.12: Löslichkeitsdaten von **K-1** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Hexen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
170	0,10	0,09
180	0,60	0,49
190	1,79	1,47
200	2,41	1,99
210	3,70	3,04
220	4,36	3,59

Tabelle 6.13: Löslichkeitsdaten von **K-1** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Octen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
180	0,37	0,18
190	1,13	0,30
200	1,71	0,93
210	1,94	1,41
220	2,02	1,60
230	2,83	1,66
240	3,21	2,33
250	3,52	2,64
260	0,37	2,89

Tabelle 6.14: Löslichkeitsdaten von **K-2** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Hexen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
160	0,14	0,20
170	0,16	0,24
180	1,23	1,80
190	0,88	3,90
200	3,97	5,70
210	4,69	6,80

Tabelle 6.15: Löslichkeitsdaten von **K-2** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Octen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
190	0,13	0,19
200	0,15	0,22
210	0,45	0,65
220	1,12	1,62
230	1,34	1,94
240	3,19	4,61
250	3,74	5,40

Tabelle 6.16: Löslichkeitsdaten von **K-4** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Hexen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
170	0,09	0,07
180	0,99	0,72
190	3,06	2,24
200	4,28	3,13
210	5,73	4,20

Tabelle 6.17: Löslichkeitsdaten von **K-6** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Hexen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
145	8,94	8,21
156	10,52	9,67
164	13,63	12,52
175	12,49	11,47
186	16,36	15,02
196	14,85	13,64
207	18,19	16,70
217	13,27	12,19
226	18,96	17,42
236	20,33	18,68
236	20,40	18,74
246	20,11	18,47
256	22,43	20,60
266	22,73	20,88
276	21,98	20,19
286	22,20	20,39
296	24,92	22,89
306	26,00	23,88

Tabelle 6.18: Löslichkeitsdaten von **K-6** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Octen/scCO₂.

<i>Druck</i> [bar]	<i>Löslichkeit</i> [g/L]	<i>Löslichkeit</i> [mmol/L]
121	1,74	1,60
125	1,88	1,73
135	3,21	2,95
135	3,62	3,33
145	4,90	4,50
145	5,73	5,26
155	6,20	5,69
155	6,68	6,14
165	8,60	7,90
165	9,21	8,46
175	11,44	10,51
175	10,33	9,49
185	12,96	11,91
185	11,16	10,25
195	14,21	13,05
195	13,27	12,19
205	16,06	14,76
205	16,19	14,87
215	17,84	16,39
215	17,48	16,05
225	18,79	17,26
225	19,78	18,17
235	21,36	19,62
235	20,42	18,75
245	20,79	19,10
245	21,66	19,90
255	21,94	20,15
255	22,51	20,67
265	24,39	22,41
265	24,45	22,46
275	24,88	22,85
275	25,18	23,13
285	26,73	24,56
285	27,16	24,95
295	28,87	26,52
295	28,81	26,47

Tabelle 6.19: Löslichkeitsdaten von **K-7** im simulierten Reaktionsgemisch 1-Hexen/scCO₂.

<i>Druck</i> <i>[bar]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[g/L]</i>	<i>Löslichkeit</i> <i>[mmol/L]</i>
196	0,23	0,19
206	0,58	0,47
206	0,41	0,33
216	1,09	0,88
216	0,43	0,35
226	1,39	1,13
236	1,57	1,28
236	1,51	1,23
246	1,78	1,44
258	1,79	1,45

6.8 Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage zur Hydroformylierung

6.8.1 Versuchsaufbau der Versuchsanlage PASCAR

Zur Untersuchung des Verhaltens der eingesetzten Katalysatoren kommt eine diskontinuierlich arbeitende Versuchsanlage zum Einsatz, in der mittels eines angeschlossenen Prozessrechners durch ein eigens hierfür entworfenes Meß- und Regelprogramm alle Messungen automatisch durchgeführt werden. Das Programm steuert einerseits die Dosierung und speichert andererseits die anfallenden Messwerte. Diese Werte werden online protokolliert und stehen zur weiteren Verarbeitung im vorhandenen Computernetzwerk zur Verfügung. Die Anlage wurde in Zusammenarbeit mit der Firma PARR realisiert [102]. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Anlage besteht aus vier Teilen:

- MSR-Einheit mit HC900-Controller und Steuer-PC
- Reaktionsteil (Hochdruckreaktoren);
- Dosierteil (Zuführung der Reaktanden, Synthesegas);
- Analyseteil (Probennahmeverrichtungen und offline-GC)

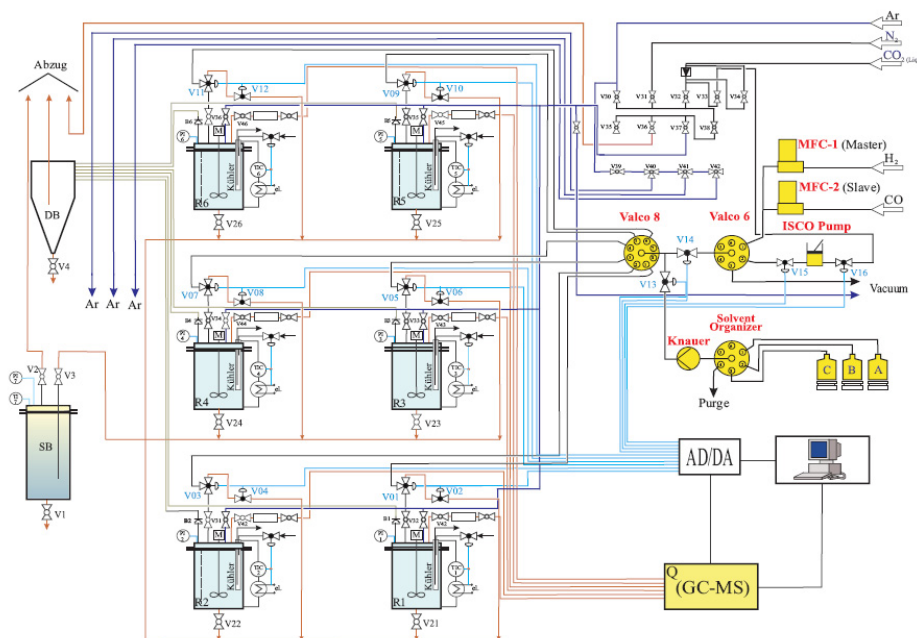


Abbildung 6.1: Fließbild der Versuchsanlage PASCAR (R1...R6 – Reaktoren, SB – Sammelbehälter, BD – Blown-down-Behälter, B1...B6 – Berstscheibe, M – Elektromotor, A, B, C – Vorratsgefäße für Flüssigkeiten, TI – Temperaturanzeiger,

PI – Druckanzeiger, TIC – Temperaturregler, V01...V16 – Elektropneumatische Ventile, V0...V20 – Hochdruck-Ventile).

MSR-Einheit

Alle Mess- und Regelwerte sind über einen Hybrid-Controller HC900 der Firma Honeywell gesteuert. Die Regelung von Dosier- und Reaktionsteil wird über das Programm *Hybrid Control Designer v.1* programmiert, konfiguriert und anschließend an den mit dem HC900 kommunizierenden Steuerrechner (Programm *SpecView*) übergeben. Von dort erfolgt die Regelung der Dosierung und der Betriebsparameter Temperatur und Druck auf ihre jeweiligen Sollwerte. Mittels einer Skriptsprache werden die Experimente in Form von Rezepten programmiert, so dass die Versuchsanlage weitgehend automatisch betrieben werden kann und die dauernde Anwesenheit eines Operators nicht mehr notwendig ist. Innerhalb eines Rezeptes sind für jeden Einzelreaktor unterschiedliche Dosierungen und Betriebsbedingungen möglich [102].

Reaktionseinheit

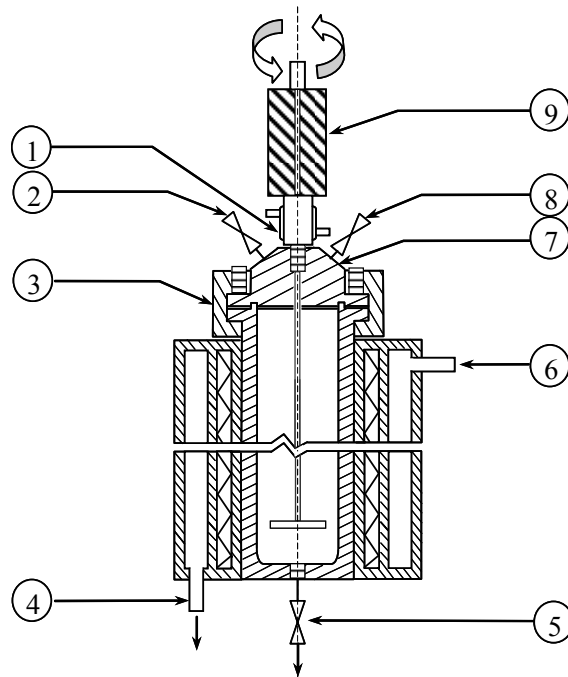


Abbildung 6.2: Schematische Schnittzeichnung eines Reaktors (Reaktor PARR 4500) (1-Wasserkühlung für Magnetantrieb, 2-Einlassventil, 3-Flanschdichtung, 5-Probenahmeventil, 4 und 6-Ein- und Ausgang für Temperiermedium, 7-Reaktordeckel, 8-Auslassventil, 9-Magnetantrieb) [102].

Die Reaktionseinheit besteht aus sechs identischen Einzelreaktoren, die unabhängig voneinander betrieben werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Parallel-Betrieb verwendet, mit Einzelreaktoren des Modells PARR 4500 mit 110 mL Volumen. Der Reaktorinhalt wird mittels magnetisch gekuppelter Anker- oder Blattrührer durchmischt. Der Magnetantrieb wird mit Wasserkühlung bei 20°C betrieben. Die für den Reaktor zulässigen Höchstwerte von Druck und Temperatur betragen 350 bar und 350°C. Die Temperierung des Reaktors erfolgt mittels eines 450 W-Heizmantels, der seinerseits durch einen weiteren wassergekühlten Mantel umschlossen ist. Über ein Thermoelement (PARR A472EE) wird das Temperatur-signal zu einem PID-Regler geführt, der die Heizung auf den eingestellten Sollwert regelt. Der Druck im Reaktor wird über einen elektronischen Druckaufnehmer (Ashcroft - K25F01S2B65000#-#23) erfasst und ist zusätzlich über ein Manometer (0 bis 350 bar) direkt ablesbar [102].

Dosiereinheit

Der Dosiereinheit (Abbildung 6.3) besteht aus Zuführungen für gasförmige und flüssige Komponenten, die über entsprechende Multiportventil-Anordnungen sukzessive die Sollmengen jeder Komponente in die Einzelreaktoren verteilt.

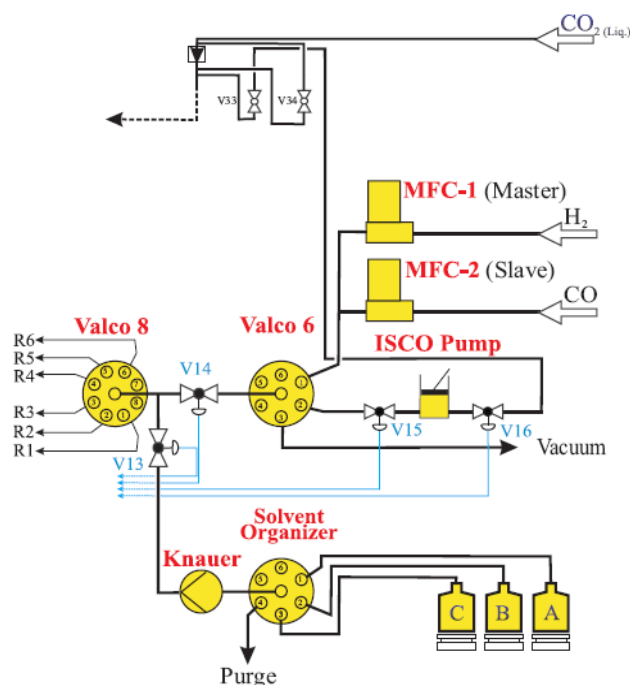


Abbildung 6.3: Dosiereinheit der PASCAR-Anlage [102].

Zum Spülen der Apparatur wird gasförmiges CO₂ verwendet. Die Dosierung von flüssigem CO₂ in die Reaktoren erfolgt über die Ventile Valco 8 und 6 bei konstantem Druck und

Temperatur mittels einer thermostatisierten Hochdruckspritzenpumpe ISCO Serie D Modell 260D.

Synthesegas wird jeweils separat aus CO und H₂ zudosiert. H₂ erreicht mit einem Flaschendruck von 150-200 bar den für H₂ kalibrierten Massendurchflussregler (F-321M-FAC-11-Z) und wird über die Ventile Valco 8 und 6 in die Reaktoren gefördert. Der H₂-Massendurchflussregler ist als "Master" definiert. CO erreicht mit einem Flaschendruck von 150-200 bar den für CO kalibrierten Massendurchflussregler (F-321M-FAC-11-V), der als "Slave" definiert ist, d. h. der CO-Massenfluss wird bezüglich des H₂-Massenflusses geregelt (z. B. wenn der H₂- Durchfluss bei 50 % SKT liegt dann muss für einen gleichen CO-Durchfluss 100 % SKT eingestellt werden).

Nach jedem Massendurchflussregler ist ein Rückschlag-Ventil angebracht, um die Regler vor Druckschwankungen zu schützen. Die Mischung von H₂ und CO erfolgt in einem vor dem Reaktoreinlass befindlichen Gasmischer.

Die Dosierung der flüssigen Substrate erfolgt mittels einer HPLC-Pumpe (Knauer) gegen den Druck bei konstanter Flussrate. Sofern unterschiedliche Flüssigkeiten bzw. Lösungen benötigt werden, als A, B und C (Abbildung 6.3) gekennzeichnet, werden diese über ein Multiport-Ventil ("Solvent-Organizer") zur HPLC-Pumpe geführt. Vor jedem Reaktor ist ein Rückschlag-Ventil angebracht, das im Falle von Druckschwankungen die Pumpe vor Beschädigungen schützt.

Analytik

Jede Probe wurde drei Mal gemessen und die erhaltenen Werte wurden mit linearen Methoden analysiert und graphisch dargestellt [106]. Eine vollständige Trennung der Komponenten in akzeptabler Messzeit wird mit dem dargestellten Temperaturprogramm erzielt (Tabelle 6.20).

Tabelle 6.20: Geräteparameter des optimierten Temperaturprogramm.

Parameter	Werte
Temperatur 1	60°C
Zeit 1	6 min.
Aufheizgeschwindigkeit	15°C / min.
Temperatur 2	90°C
Zeit 2	3 min.
Aufheizgeschwindigkeit	18°C / min.
Temperatur 3	210°C
Zeit 3	3 min.
Aufheizgeschwindigkeit	15°C / min.
Temperatur 4	250°C
Zeit 4	10 min.
Injektortemperatur	250°C
Detektortemperatur	250°C
Trägergasstrom	30 mL / min.

Ein typisches GC-Spektrum einer Probe der Hydroformylierung von 1-Octen ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

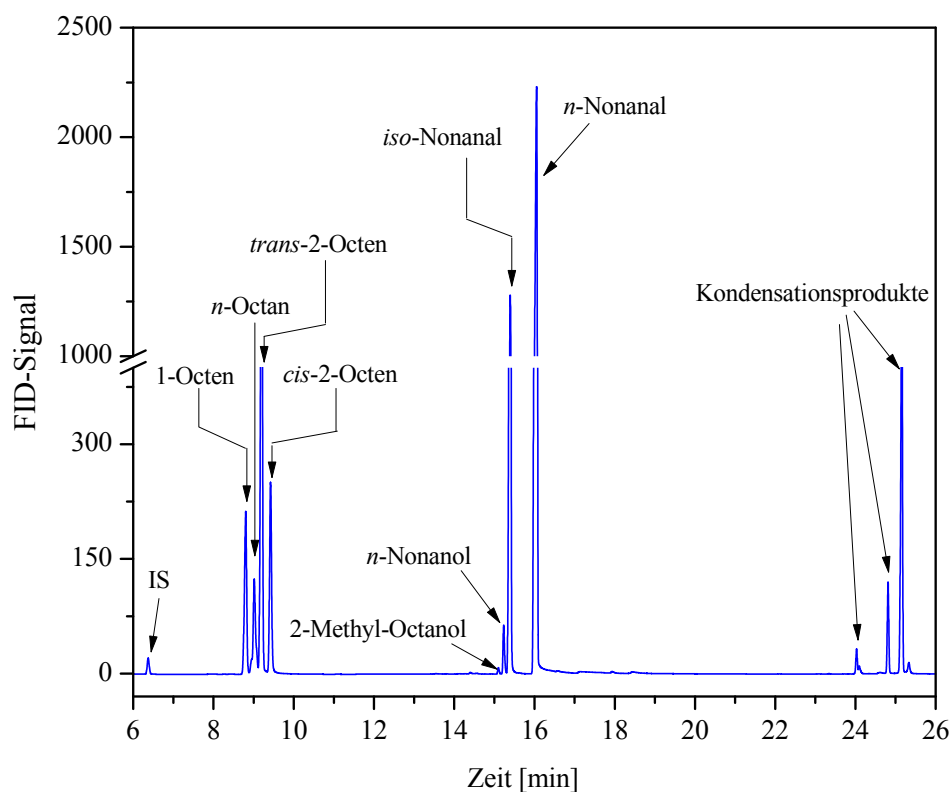


Abbildung 6.4: Edukt- und Produkt-Identifizierung für Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$.

Für die Quantifizierung der FID-Signale wurde die Interner-Standard-Methode (ISTD) angewendet. Die Bestimmung nach der ISTD-Methode erfordert die Zugabe einer bekannten Menge eines internen Standards (Cyclohexan) in die Reaktion. Die Fläche des Standards im Vorkanal (vor Reaktion) wird durch die Fläche des Standards im Nachkanal (nach der Reaktion) dividiert und dadurch der Faktor "F_{ISTD}" bestimmt [102].

$$F_{\text{ISTD}} = \frac{\text{Response}_{\text{ISTD-Vorkanal}}}{\text{Response}_{\text{ISTD-Nachkanal}}} \quad (6.1)$$

Zur verbesserten Genauigkeit wurden die substanzspezifischen Korrekturfaktoren (f_i) nach einer von *Ackmann* eingeführten Gruppenbeitragsmethode berechnet. Diese Methode berücksichtigt die relative molare Anzeigeempfindlichkeit (RMR) aus Gruppen- und Bindungsincrementen, sowie Beiträgen, welche die Bindungsform der (organischen) Substanzen liefert. Die hier verwendeten RMR-Inkrementen sind in Tabelle 6.21 aufgeführt:

Tabelle 6.21: Gruppen- und Bindungsincrementen zur Berechnung von RMR-Werten

INKREMENT	RMR-Wert
-CH ₂ -, -CH ₃	100
-CH = CH-	178
-CH ₂ -OH	55
-CHOH-	35
-CHO	0

Mit *n*-Heptan als internen Standard ergeben sich die FID-Korrekturfaktoren der zu quantifizierenden Komponenten nach der Gleichung:

$$f_i = \frac{\text{RMR}_{\text{Heptan}}}{\text{RMR}_i} \cdot \frac{n_i}{n_{\text{Heptan}}} \quad (6.2)$$

- mit: f_i - FID-Korrekturfaktor der Substanz "i"
 RMR_{Heptan} - relative molare Anzeigeempfindlichkeit *n*-Heptan
 RMR_i - relative molare Anzeigeempfindlichkeit der Komponente "i"
 n_{Heptan} = 7 - Anzahl der C-Atome in *n*-Heptan
 n_i - Anzahl der C-Atome im Molekül der Substanz "i"

In (Tabelle 6.22) sind die RMR-Beiträge und die berechneten FID-Korrekturfaktoren f_i für die identifizierten organischen Produkte angegeben.

Tabelle 6.22: RMR-Beiträge und FID-Korrekturfaktoren identifizierter Substanzen

Substanz	RMR-Beitrag	f_i
1-Octen	778	1,028
1-Octan	800	1,000
<i>n</i> -Nonanal	800	1,125
<i>iso</i> -Nonanal	800	1,125
<i>n</i> -Nonanol	835	1,077
<i>iso</i> -Nonanol	835	1,077

Die verwendeten Begriffe Umsatz und Produktselektivität wurden zur Auswertung wie folgt definiert. Der Umsatz (U) wird als der Quotient aus der Differenz zwischen eingesetzter (100 %) und gefundener Menge 1-Octen geteilt durch die eingesetzte Menge 1-Octen angegeben.

$$U = \frac{F_V \cdot f_i - F_N \cdot f_i \cdot F_{ISTD}}{F_V \cdot f_i} \cdot 100 \quad (6.3)$$

mit: F_V, F_N - Peakfläche von 1-Octen im Edukt- bzw. Produktstrom

Die Ermittlung der Selektivität jeder einzelnen organischer Komponente erfolgte nach der 100 %-Methode. Die Anwendung dieser Methode fordert, dass alle Komponenten der analysierten Probe im Injektor verdampft und vom Detektor erfasst werden und bekannt sein müssen. Es gilt dann folgende Gleichung:

$$S_i = \frac{F_i \cdot f_i}{\sum_i F_i \cdot f_i} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Die Konzentration c_i eines organischen Produktes wurde nach Gleichung 6.5 berechnet:

$$c_i = c_0 \cdot \frac{U_i}{100} \cdot \frac{S_i}{100} \quad (6.5)$$

Die Konzentration C_i des Olefins in der Produktmischung ergibt sich nach Gleichung 6.6:

$$c_i = c_0 \cdot \frac{(100 - U_i)}{100} \cdot \frac{S_i}{100} \quad (6.6)$$

6.8.2 Versuchsdurchführung

Vor jedem Versuch wurden Dichtigkeitsprüfungen mit Argon bei 50-100 bar durchgeführt. Die Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, weswegen vor Versuchsbeginn alle Apparaturteile und Leitungen mit gasförmigen CO₂ gespült wurden. Die Reaktoren wurden außerdem dreimal evakuiert und jeweils anschließend mit CO₂ gespült.

Vor Ansetzen der flüssigen Eduktlösungen (d. h. Olefin und 0,5 Massen-% Cyclohexan als ISTD) in den 500 mL-Vorlagebehältern wurden diese sorgfältig mit Argon gespült. Die Dosierung der Flüssigkeiten erfolgte mittels Massendifferenzmessung, gesteuert über den HC900-Controller. Nach Erreichen des vorgegebenen Sollwertes wird hierbei die HPLC-Pumpe gestoppt und automatisch eine Sequenz zum Spülen der Leitungen initiiert.

Der Kobalt-Katalysator, jeweils gegen geringen Überdruck und vor der Substrat-Dosierung, wurde unter Argon über eine 10 mL Spritze, gelöst in einem quantifizierten Anteil des jeweiligen Substrats, in den Reaktor dosiert. Für rhodiumkatalysierte Hydroformylierungen, wurde der Katalysator in THF gelöst und die entsprechende Menge via Kanüle in den Reaktor dosiert. Anschließend wurde das THF bei 25°C im Vakuum entfernt, bevor die Dosierung der anderen Komponenten erfolgte.

Die Synthesegas-Dosierung erfolgte über den Massendurchflussregler bei konstanter Flussrate gegen die Zeit bis zum Erreichen der vorgegebenen Sollwerte für die Mengen an H₂ und CO. Vor der Dosierung wurden die Leitungen jeweils 4 min. mit Synthesegas der Sollzusammensetzung gespült.

Die Dosierung von flüssigem CO₂ erfolgte über die ISCO-Dosierpumpe, gesteuert ebenfalls über den HC900-Controller, nach der Dosierung aller anderen Komponenten unter konstantem Druck (200 bar) und Temperatur (20°C).

Die Probennahme aus laufenden Experimenten wurde über ein Probennahmesystem mit den Ventilen V₁, V₂ und V₃ realisiert (Abbildung 6.5). Durch diese Konfiguration wird gewährleistet, dass bei 110 mL Reaktorvolumen bis zu fünf Proben entnommen werden können, ohne den Verlauf des Experiments signifikant zu beeinflussen.

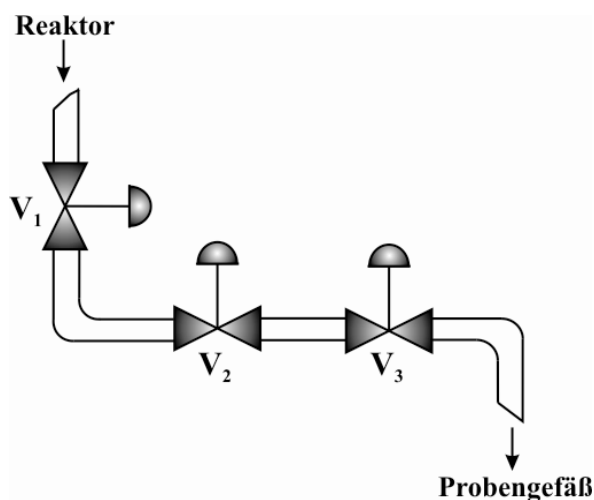


Abbildung 6.5: System für die Probeentnahme unter hohem Druck.

Zur Entnahme wurden die Leitungen zwischen V_1 und Probensammelgefäß zunächst (vor der Reaktion) gründlich mit Aceton gespült und danach im Argonstrom getrocknet. Am unteren Ende des Probenahmesystem ist eine Kanüle befestigt, die über ein Septum in das Probensammelgefäß (4.8 mL) eintaucht. Zum Druckausgleich ist noch eine zweite Kanüle in das Septum eingeführt. Im Probensammelgefäß befanden sich ca. 2 mL CH_2Cl_2 . Während der Probennahme wurde mit Trockeneis gekühlt, um einen Austrag flüchtiger organischer Komponenten zu vermeiden.

Die Befüllung des Probenahmesystem mit einem repräsentativen Teilvolumen des Reaktorinhalts geschah wie folgt: Während der Probenahme wird zuerst Ventil V_1 kurz geöffnet und wieder geschlossen, wobei eine kleine Teilmenge des Gemisches aus organischen Komponenten, CO_2 und Katalysator entnommen wird. Dabei tritt ein geringer Druckabfall von ca. 3 bis 4 bar im Reaktor ein. Anschließend wird diese Teilmenge durch sehr langsames Öffnen von V_2 und V_3 in das Probensammelgefäß überführt. In einigen Fällen bildeten die entnommenen Proben keine homogene Lösung in CH_2Cl_2 , sondern lagen als Dispersion vor.

6.9 Kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂

Die Experimente zur Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit Kobaltkatalysatoren wurden in der Versuchsanlage PASCAR (s. **Kapitel 4.4.1**) durchgeführt.

6.9.1 Katalysatorrückführung

Die Versuche wurden mit 1,082 mmol/L **K-6**, 480 mmol/L 1-Octen, bei einer Synthesegaskonzentration von 960 mmol/L (H₂ : CO = 1 : 1) und 67 g CO₂ durchgeführt. Nach 20 Stunden wurden die Reaktionen beendet und die Reaktoren innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Katalysator **K6** besitzt die Eigenschaft, dass er nach der Reaktion durch einfache Temperatur- und Druckänderung und durch Filtration aus dem Produktgemisch abgetrennt werden kann. Das Produktgemisch wurde zusammen mit überschüssigem Synthesegas und CO₂ zu einem Gas-Flüssigkeits-Abscheider geleitet, in dem die flüssigen organischen Bestandteile gesammelt wurden. Der abgetrennte Katalysator wurde sechsmal rückgeführt und unter analogen Bedingungen wieder eingesetzt (s. **Kapitel 4.4.1**).

6.10 Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂

Die Reaktoren wurden mit dem Katalysator, Synthesegas und flüssigem CO₂ (65 g) beladen und die Temperatur mit einer Rate von 4°C/min von 25°C bis auf die Solltemperatur (100°C) erhöht. Anschließend wurde 1-Octen hinzudosiert, welches nach Dosierende gleichzeitig den Startpunkt des Experiments definierte. Für die Experimente wurden die Katalysatoren in THF gelöst und die entsprechenden Mengen via Kanüle in die Reaktoren dosiert.

6.10.1 Homogenkatalysierte Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren

6.10.1.1 Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit [Rh(COD)₂]OTf

Die Produktverteilung der Hydroformylierung mit [Rh(COD)₂]OTf ($C_{[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}} = 9,71 \mu\text{mol/L}$) (s. **Kapitel 4.4.2.1**) als Katalysator ist in Tabelle 6.23 dargestellt.

Tabelle 6.23: Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-Octen}	S _{cis-2-Octen}	S _{2-methyl-Octanol}	S _n -Nonanol
		[%]							
1	30	79,50	40,11	18,64	0,60	30,03	10,60	0,00	0,03
2	60	58,38	67,32	24,73	0,17	5,67	2,10	0,00	0,01
3	90	30,65	64,61	25,05	0,37	7,07	2,57	0,03	0,29
4	120	22,84	66,38	24,61	0,46	5,97	2,24	0,02	0,33
5	150	10,65	67,95	25,97	0,38	3,68	1,41	0,04	0,56
7	180	2,24	67,11	27,32	0,48	2,93	1,11	0,11	0,94

6.10.1.2 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(COD)_2]BF_4$

Die Produktverteilung der Hydroformylierung mit $[Rh(COD)_2]BF_4$ ($C_{[Rh(COD)_2]BF_4} = 9,71 \mu\text{mol/L}$) (s. **Kapitel 4.4.2.2**) als Katalysator ist in Tabelle 6.24 dargestellt.

Tabelle 6.24: Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	S_{Octan}	$S_{\text{trans-2-Octen}}$	$S_{\text{cis-2-Octen}}$	$S_{2\text{-methyl-Octanol}}$	$S_{n\text{-Nonanol}}$
		[%]							
1	30	71,64	43,93	23,23	0,89	23,89	7,99	0,00	0,07
2	60	66,72	60,54	24,60	0,48	10,52	3,71	0,01	0,15
3	90	26,41	62,03	24,38	0,74	9,17	3,32	0,02	0,34
4	120	13,29	63,08	26,17	1,08	6,29	2,28	0,14	0,96
5	150	4,17	60,37	30,89	1,11	2,18	0,81	1,29	3,34
6	180	1,54	56,05	32,25	1,24	1,41	0,56	3,03	5,46
7	210	1,14	54,24	33,14	0,62	0,58	0,21	4,42	6,79

6.10.1.3 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(COD)_2]OTf/SiPNP$

Die Produktverteilung für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit $Rh(COD)_2OTf/SiPNP$ als Katalysator ist in Tabelle 6.25 dargestellt. Für die Experimente wurden $9,71 \mu\text{mol/L } Rh(COD)_2OTf$ (s. **Kapitel 4.4.2.3**) sowie $19,42 \mu\text{mol/L } SiPNP$, jeweils in THF gelöst und via Kanüle in die Reaktoren dosiert.

Tabelle 6.25: Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(COD)_2]OTf/SiPNP$

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	S_{Octan}	$S_{\text{trans-2-Octen}}$	$S_{\text{cis-2-Octen}}$	$S_{2\text{-methyl-Octanol}}$	$S_{n\text{-Nonanol}}$
		[%]							
1	30	86,21	68,27	26,02	0,14	4,02	1,48	0,00	0,08
2	60	65,42	54,79	23,89	0,40	15,57	5,28	0,00	0,06
3	90	63,05	64,97	24,26	0,28	7,52	2,82	0,00	0,15
4	120	44,71	60,50	23,19	0,49	11,52	4,14	0,00	0,15
5	150	31,74	64,80	24,20	0,46	7,43	2,81	0,00	0,30
6	180	22,06	60,87	23,21	0,86	10,79	3,95	0,00	0,32
7	210	10,57	64,28	25,39	0,83	6,40	2,43	0,00	0,67
8	240	4,53	61,26	28,42	1,72	4,48	1,69	0,26	2,17

6.10.1.4 Hydroformylierung von 1-Octen mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$

Die Produktverteilung für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$ (s. Kapitel 4.4.2.4) als Katalysator in 50 mL Pentan als Reaktionsmedium ist in Tabelle 6.26 dargestellt.

Tabelle 6.26: Hydroformylierung von 1-Octen in Pentan mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-Octen}	S _{cis-2-Octen}	S _{2-methyl-Octanol}	S _n -Nonanol
		[%]							
1	30	78,74	15,10	6,46	2,27	55,77	20,41	0,00	0,00
2	60	44,29	21,13	8,19	2,47	49,96	18,20	0,00	0,04
3	90	26,13	35,18	13,07	3,09	35,34	13,09	0,02	0,21
4	120	6,12	32,48	13,87	7,82	32,91	12,14	0,12	0,66
5	150	2,62	38,31	19,28	10,63	21,31	7,93	0,62	1,91
6	180	1,88	44,67	25,43	8,82	11,16	4,30	1,85	3,77
7	210	1,53	41,21	25,26	10,77	11,08	4,24	2,77	4,67
8	240	1,15	42,01	27,43	8,80	8,54	3,51	3,86	5,86

Die Produktverteilung für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$ (s. Kapitel 4.4.2.4) als Katalysator mit 65 g CO₂ als Reaktionsmedium ist in Tabelle 6.27 dargestellt.

Tabelle 6.27: Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiPNP})]\text{OTf}$

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-Octen}	S _{cis-2-Octen}	S _{2-methyl-Octanol}	S _n -Nonanol
		[%]							
1	60	45,10	39,48	15,86	1,47	31,39	11,37	0,15	0,28
2	120	21,50	55,86	21,96	1,69	14,50	5,43	0,06	0,51
3	180	4,68	53,54	24,68	3,65	11,22	4,26	0,66	1,99
4	240	2,08	54,15	29,08	3,59	5,88	2,26	1,50	3,54

6.10.1.5 Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(SiPNP)_2]OTf$

Die Produktverteilung für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit $[Rh(SiPNP)_2]OTf$ (s. Kapitel 4.4.2.5) als Katalysator ist in Tabelle 6.28 dargestellt.

Tabelle 6.28: Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ mit $[Rh(SiPNP)_2]OTf$

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _{n-Nonanal}	S _{i-Nonanal}	S _{Octan}	S _{trans-2-Octen}	S _{cis-2-Octen}	S _{2-methyl-Octanol}	S _{n-Nonanol}
[%]									
1	30	88,23	67,54	27,09	0,10	3,82	1,36	0,00	0,08
2	60	76,72	60,08	25,54	0,32	10,32	3,63	0,00	0,10
3	90	78,02	61,03	24,48	0,30	10,41	3,67	0,00	0,10
4	120	39,70	38,90	18,96	1,40	30,55	10,10	0,00	0,09
5	150	34,00	65,37	24,79	0,33	6,76	2,50	0,00	0,25
6	180	23,36	55,92	22,74	1,10	14,67	5,28	0,00	0,30
7	210	8,38	58,00	23,19	1,44	12,27	4,57	0,00	0,54
8	240	13,73	55,42	23,88	1,99	13,20	4,78	0,00	0,74

6.10.2 Heterogenkatalysierte Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren

6.10.2.1 Hydroformylierung mit IL-immobilisierten Katalysatoren

4,0 g $\gamma-Al_2O_3$ 3 mm Pellets wurden für 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Zu einer Lösung von 0,337 g (0,18 mmol) 1-N-Diphenylphosphanopentyl-3-N-methylimidazoliumbromid in 15 mL CH_2Cl_2 wurden 0,0365 g (0,09 mmol) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Gesamtlösung zu den Pellets gegeben und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der immobilisierte Katalysator wurde in den Reaktor eingebracht.

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in Pentan wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: $c_{0,1-Octen} = 463$ mmol/L, $c_{CO} = 695,5$ mmol/L, $c_{H_2} = 695,5$ mmol/L, $c_{[Rh(CO)_2Cl]_2} = 0,8$ mmol/L, $T = 100^\circ C$, Triethylamin = 1-2 Tropfe, $V_{Pentan} = 43$ mL.

Tabelle 6.29: Hydroformylierung von 1-Octen in Pentan

Versuch	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ /IL-Al ₂ O ₃			
	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _{Isomere}
[%]				
1	36,28	48,53	26,07	25,40
2	45,09	63,83	27,79	8,38
3	49,70	62,16	28,85	8,99
4	59,44	52,21	36,07	11,72
5	65,89	65,62	28,55	5,83

Die in **Kapitel 7.3.1** dargestellten Ergebnisse der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ wurden unter folgenden Bedingungen erhalten: c_{0,1-Octen} = 463 mmol/L, c_{CO} = 695,5 mmol/L, c_{H₂} = 695,5 mmol/L, c_{[Rh(CO)₂Cl]₂} = 0,8 mmol/L, T = 100°C, Triethylamin = 1-2 Tropfen, m_{CO₂} = 65 g. Nach Entfernen der flüssigen Produkte wurden insgesamt neun weitere Versuche unter analogen Bedingungen durchgeführt.

6.10.2.2 Hydroformylierung mit immobilisiertem Rh/SiPNP-Al₂O₃

Eine Lösung von 0,5 mg (1,07 μmol) [Rh(COD)₂]OTf in 5 mL THF wurde zu bereits auf 4,0 g γ-Al₂O₃ 3 mm Pellets immobilisiertes SiPNP 1,26 mg (2,14 μmol) gegeben und anschließend für zwei Stunden auf 75°C erwärmt. Während der Reaktion veränderte sich die Farbe der Lösung von orange zu farblos und des Pellets von farblos zu gelblich. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff mit Pentan gewaschen und in den Reaktor eingebracht. Die Ergebnisse der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ sind in **Kapitel 7.3.2** dargestellt.

6.10.2.3 Hydroformylierung mit vorher immobilisiertem [Rh(COD)(SiPNP)]OTf

Die in Tabelle 6.2 bereits immobilisierten Rh-Systeme wurden ohne weitere Aufarbeitung in den Reaktor eingesetzt. Die Ergebnisse der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ sind in **Kapitel 7.3.3** dargestellt und erfolgten unter folgenden Bedingungen: c_{Rh-Komplex} = 5-0,6 mmol/L, c_{0,1-Octen} = 868 mmol/L, c_{CO} = 1,2 mol/L, c_{H₂} = 1,2 mol/L, T = 100°C, m_{CO₂} = 65 g.

6.10.2.4 Hydroformylierung mit bereits immobilisiertem $[\text{Rh}(\text{SiPNP})_2]\text{OTf}$

Die in Tabelle 6.3 dargestellten immobilisierten Rh-Systeme wurden in den Reaktor eingebracht. Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt – $c_{\text{Rh-Komplex}} = 0,03 \text{ mmol/L}$, $c_{0,1\text{-Octen}} = 868 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{CO}} = 1,2 \text{ mol/L}$, $c_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 65 \text{ g}$ – und die Ergebnisse sind in **Kapitel 7.3.4** aufgeführt.

7 Anhang

7.1 Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten des dargestellten Kobaltkomplexes

Tabelle 7.1a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **K-6**

Verbindung: K-6	
Formel	C ₄₂ H ₂₄ Co ₂ F ₆ O ₆ P ₂
Masse	918,49
Kristallgröße	0,4 x 0,2 x 0,05 mm ³
Kristallsystem	rhombohedral
Raumgruppe	R-3 (No. 148)
Dimension der Zelle	a = 15,5726(7) (Å) b = 15,5726(7) (Å) c = 13,9085(8) (Å) alpha = 90° beta = 90° gamma = 120°
Zellvolumen	2921,0(3) (Å ³)
Z	Z = 18
Dichte (berechnet)	1,566 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD
Wellenlänge	MoK α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ -Bereich	2,10 \leq θ \leq 28,30
Index ranges	-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 18
Reflexe gemessen	10281
Reflexe unabhängig	1607
Reflexe beobachtet	1305 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	89
Restelektronendichte	0,781 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	Direct methods
Structure refinement	Full matrix least square on F ²
Programme	SHELLX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0,0413 (I > 2 σ) Rw = 0,1207 (all data against F ²)

Tabelle 7.1b: Atomkoordinaten für **K-6**

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0	0	956(1)	25(1)
P(1)	0	0	2524(1)	27(1)
F(1)	-2718(3)	-3621(2)	2574(2)	114(1)
O(1)	1135(2)	2165(2)	833(2)	54(1)
C(1)	701(2)	1318(2)	856(2)	33(1)
C(2)	-1102(2)	-1028(2)	3065(2)	34(1)
C(3)	-1479(3)	-1963(2)	2643(2)	48(1)
C(4)	-2330(3)	-2741(2)	3005(3)	62(1)
C(5)	-2818(3)	-2657(3)	3779(3)	67(1)
C(6)	-2452(3)	-1737(3)	4197(3)	63(1)
C(7)	-1593(2)	-919(3)	3846(2)	43(1)

7.2 Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten des dargestellten Rhodiumkomplexes

Tabelle 7.2a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für

[Rh(COD)(SiPNP)]OTf

Verbindung: [Rh(COD)(SiPNP)]OTf	
Formel	C ₄₂ H ₅₃ F ₃ N O ₆ P ₂ Rh S Si
Masse	949,85
Kristallgröße	0,4 x 0,35 x 0,2 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimension der Zelle	a = 9,7206(8) (Å) b = 22,5482(19) (Å) c = 20,4381(18) (Å) alpha = 90° beta = 93,53° gamma = 90°
Zellvolumen	4471,1(7) (Å ³)
Z	Z = 18
Dichte (berechnet)	1,411 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD
Wellenlänge	MoK α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ -Bereich	1,35 \leq θ \leq 28,30
Index ranges	-12 \leq h \leq 12, -30 \leq k \leq 30, -27 \leq l \leq 27
Reflexe gemessen	54034
Reflexe unabhängig	11057
Reflexe beobachtet	1968 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	612
Restelektronendichte	1,015 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	Direct methods
Structure refinement	Full matrix least square on F ²
Programme	SHELLX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0945 (I > 2 σ) Rw = 0.1747 (all data against F ²)

Tabelle 7.2b: Atomkoordinaten für **[Rh(COD)(SiPNP)]OTf**

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	1579(1)	5939(1)	3532(1)	32(1)
P(1)	-586(2)	5854(1)	3092(1)	32(1)
P(2)	1609(2)	5900(1)	2430(1)	30(1)
Si(1)	-2308(3)	4156(1)	719(1)	67(1)
N(1)	-126(5)	5858(2)	2306(2)	32(1)
C(1)	-1742(6)	6470(3)	3201(3)	36(2)
C(2)	-1897(8)	6932(3)	2757(4)	48(2)
C(3)	-2687(10)	7412(4)	2872(4)	67(2)
C(4)	-3328(8)	7455(4)	3455(4)	60(2)
C(5)	-3185(8)	7010(4)	3910(4)	53(2)
C(6)	-2420(7)	6514(3)	3778(4)	45(2)
C(7)	-1614(7)	5200(3)	3212(3)	36(2)
C(8)	-3016(7)	5183(3)	3077(4)	50(2)
C(9)	-3741(8)	4652(4)	3153(4)	63(2)
C(10)	-3046(9)	4164(4)	3376(4)	60(2)
C(11)	-1669(9)	4176(3)	3519(4)	56(2)
C(12)	-950(7)	4691(3)	3448(3)	44(2)
C(13)	2253(7)	6526(3)	1995(3)	35(2)
C(14)	1394(8)	6917(3)	1633(3)	45(2)
C(15)	1944(9)	7395(3)	1318(4)	57(2)
C(16)	3329(10)	7489(3)	1351(4)	59(2)
C(17)	4203(9)	7115(4)	1718(4)	53(2)
C(18)	3660(7)	6629(3)	2027(3)	40(2)
C(19)	2386(6)	5270(3)	2035(3)	34(2)
C(20)	2553(7)	4746(3)	2374(3)	42(2)
C(21)	3121(9)	4265(3)	2090(4)	59(2)
C(22)	3549(9)	4303(4)	1458(4)	64(2)
C(23)	3392(8)	4824(4)	1116(4)	55(2)
C(24)	2790(7)	5303(3)	1398(3)	44(2)
C(25)	-1011(7)	5707(3)	1709(3)	42(2)
C(26)	-1081(8)	5051(3)	1539(3)	48(2)
C(27)	-2169(8)	4918(3)	1000(4)	57(2)
O(1)	-3766(10)	4070(9)	309(7)	68(7)
C(28)	-4130(4)	3560(11)	-11(19)	98(14)
C(29)	-5490(3)	3563(17)	-260(2)	170(2)
O(1X)	-3561(13)	4124(8)	165(7)	63(6)
C(28X)	-4270(2)	3662(10)	-124(13)	63(10)
C(29X)	-5530(2)	3764(13)	-462(14)	55(6)
O(2)	-1082(11)	4104(6)	191(5)	80(4)
C(30)	223(15)	3927(8)	338(11)	108(9)
C(31)	750(2)	3388(11)	138(11)	95(9)
O(2X)	-958(15)	3843(9)	468(8)	144(9)
C(30X)	-180(3)	3534(13)	65(11)	134(10)
C(31X)	990(3)	3356(19)	430(18)	180(2)
O(3)	-2047(14)	3629(5)	1235(6)	94(5)
C(32)	-2410(2)	3487(11)	1839(8)	104(8)
C(33)	-1470(3)	3034(12)	2011(13)	124(9)
O(3X)	-2781(15)	3790(7)	1366(5)	115(6)

C(32X)	-1720(3)	3440(3)	1570(4)	1100(2)
C(33X)	-2460(4)	3010(16)	1883(17)	173(14)
C(34)	3537(7)	6421(4)	3812(4)	52(2)
C(35)	3833(7)	5851(4)	3808(4)	59(2)
C(36)	3986(12)	5449(5)	4362(6)	99(4)
C(37)	2902(17)	5404(6)	4801(5)	143(7)
C(38)	1451(12)	5632(5)	4577(4)	77(3)
C(39)	1116(8)	6221(4)	4554(3)	56(2)
C(40)	2058(12)	6708(5)	4730(5)	107(4)
C(41)	3327(9)	6800(4)	4392(4)	69(3)
S(1)	-3150(2)	8597(1)	1011(1)	70(1)
C(42)	-1836(11)	8047(5)	1041(5)	63(4)
F(11)	-2357(12)	7501(5)	1020(8)	112(5)
F(12)	-1067(12)	8113(8)	531(6)	113(7)
F(13)	-1010(11)	8086(6)	1581(5)	111(5)
O(11)	-3828(18)	8456(9)	1595(5)	82(8)
O(12)	-3902(17)	8437(10)	416(5)	142(12)
O(13)	-2450(2)	9148(6)	1013(10)	174(14)
C(42X)	-2180(2)	7967(8)	788(7)	75(11)
F(11X)	-3110(3)	7600(10)	504(10)	147(11)
F(12X)	-1210(2)	8061(10)	369(11)	102(12)
F(13X)	-1590(3)	7692(14)	1308(10)	144(16)
O(11X)	-4010(2)	8393(11)	1504(7)	120(11)
O(12X)	-3830(2)	8714(11)	386(7)	142(11)
O(13X)	-2101(15)	9011(7)	1222(7)	92(7)

7.3 Hydroformylierung von 1-Octen

7.3.1 Hydroformylierung mit der immobilisierten ionischen Flüssigkeit

Hydrofomylierung von 1-Octen in scCO₂

Versuch 1					
Nr.	Zeit	1-Octen	S _{n-Nonanal}	S _{i-Nonanal}	S _{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	13,47	59,24	27,14	13,62
2	180	8,29	58,64	26,83	14,53
3	240	4,05	57,33	27,14	15,52
4	300	1,96	54,66	27,25	18,09

Versuch 2					
Nr.	Zeit	1-Octen	S _{n-Nonanal}	S _{i-Nonanal}	S _{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	12,59	62,32	29,23	8,46
2	180	5,45	60,79	27,78	11,43
3	240	2,83	57,15	26,85	16,00
4	300	1,45	55,93	27,24	16,83

Versuch 3					
Nr.	Zeit	1-Octen	S _{n-Nonanal}	S _{i-Nonanal}	S _{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	29,40	62,20	29,67	8,13
2	180	14,31	62,29	29,77	7,94
3	240	7,43	60,47	29,51	10,02
4	300	3,32	57,28	28,92	13,80

Versuch 4					
Nr.	Zeit	1-Octen	S _{n-Nonanal}	S _{i-Nonanal}	S _{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	25,30	64,59	31,05	4,36
2	180	20,13	63,01	30,69	6,30
3	240	9,62	60,89	29,61	9,50
4	300	5,16	58,35	29,13	12,52

Versuch 5					
Nr.	Zeit	1-Octen	S_n-Nonanal	S_i-Nonanal	S_{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	29,05	62,37	29,31	8,32
2	180	18,71	62,12	29,54	8,34
3	240	11,15	60,42	29,31	10,27
4	300	9,65	59,75	29,90	10,35

Versuch 6					
Nr.	Zeit	1-Octen	S_n-Nonanal	S_i-Nonanal	S_{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	30,00	61,59	28,93	9,48
2	180	17,54	61,15	28,83	10,02
3	240	10,76	59,76	29,02	11,21
4	300	6,99	57,92	29,02	13,05

Versuch 7					
Nr.	Zeit	1-Octen	S_n-Nonanal	S_i-Nonanal	S_{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	31,63	62,89	29,14	7,97
2	180	26,30	64,43	30,54	5,02
3	240	15,22	61,39	29,04	9,57
4	300	10,59	59,94	29,00	11,07

Versuch 8					
Nr.	Zeit	1-Octen	S_n-Nonanal	S_i-Nonanal	S_{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	30,80	62,97	29,46	7,57
2	180	25,28	65,49	31,78	2,73
3	240	15,33	60,74	28,81	10,46
4	300	10,87	59,30	29,00	11,70

Versuch 9					
Nr.	Zeit	1-Octen	S_n-Nonanal	S_i-Nonanal	S_{Isomere}
	[min]	[%]			
1	120	34,45	62,37	29,36	8,27
2	180	26,45	64,79	31,22	3,99
3	240	17,71	62,62	30,42	6,96
4	300	12,69	59,77	29,38	10,84

Versuch 10					
Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _{Isomere}
[%]					
1	120	41,91	66,80	33,19	0,01
2	180	26,56	62,06	29,45	8,49
3	240	21,90	66,43	33,02	0,56
4	300	14,06	61,70	30,47	7,83

7.3.2 Hydroformylierung mit der immobilisierten Rh/SiPNP-Al₂O₃

Versuch 1										
Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	90,37	37,79	22,20	0,71	19,33	6,66	0,00	0,07	13,24
2	60	78,68	35,94	20,72	0,72	23,60	8,17	0,00	0,08	10,78
3	90	61,86	48,92	22,04	0,31	11,60	4,07	0,00	0,09	12,97
4	120	56,85	55,98	23,38	0,20	5,80	2,08	0,00	0,14	12,42
5	150	47,42	56,49	23,97	0,32	8,16	3,00	0,00	0,17	7,89
6	180	23,00	60,65	25,01	0,12	2,85	1,05	0,00	0,30	10,01
7	210	19,02	58,06	24,69	0,36	6,74	2,51	0,00	0,34	7,31
8	240	6,75	48,80	21,68	1,02	15,10	5,55	0,00	0,42	7,44

Versuch 2										
Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	87,48	49,55	26,11	0,16	7,39	2,60	0,00	0,31	12,12
2	90	71,73	55,25	24,66	0,17	4,69	1,67	0,00	0,22	13,66
3	120	54,92	57,48	24,23	0,13	4,13	1,47	0,00	0,19	11,53
4	150	48,34	59,00	25,06	0,20	5,16	1,84	0,00	0,20	7,96
5	180	42,90	61,69	26,14	0,14	3,17	1,16	0,00	0,26	7,43
6	210	24,03	61,24	25,21	0,17	3,31	1,20	0,00	0,29	7,73
7	240	17,63	61,23	26,44	0,23	3,86	1,43	0,00	0,39	6,31

Versuch 3										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	84,72	54,50	27,20	0,20	4,78	1,66	0,00	0,38	11,28
2	60	81,32	47,01	24,04	0,33	12,41	4,25	0,00	0,16	11,81
3	90	67,81	54,73	25,29	0,15	5,78	2,05	0,00	0,19	11,81
4	120	71,02	0,00	0,00	62,99	22,83	14,18	0,00	0,00	0,00
5	150	53,16	60,17	24,58	0,08	2,53	0,91	0,00	0,19	11,55
6	180	46,87	59,33	24,78	0,15	4,64	1,70	0,00	0,20	9,19
7	210	37,65	59,81	24,90	0,20	5,50	1,99	0,00	0,22	7,38
8	240	22,35	50,48	22,15	0,54	15,39	5,35	0,00	0,20	5,90

7.3.3 Hydroformylierung mit der immobilisierten [Rh(COD)(SiPNP)]OTf

Immobilisierung von 500 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃

Versuch 1										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	31,38	45,01	18,69	1,05	22,26	8,00	0,00	0,16	4,82
2	60	23,74	48,58	21,22	0,69	9,14	3,32	0,03	0,33	16,69
3	90	11,20	44,96	20,94	0,95	7,00	2,58	0,04	0,52	23,01
4	120	6,07	42,91	22,10	1,31	6,13	2,30	0,09	0,80	24,36
5	150	2,82	39,44	22,10	1,25	3,95	1,47	0,18	1,13	30,49
6	180	2,22	35,53	21,71	1,71	3,93	1,46	0,29	1,41	33,94
7	210	1,81	35,37	23,33	2,21	4,18	1,55	0,42	1,76	31,19
8	240	1,54	33,19	22,98	1,43	3,81	1,42	0,50	1,94	34,72

Versuch 2										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	60,02	44,52	22,00	1,46	16,91	6,27	0,25	0,91	7,69
2	60	36,34	52,61	22,27	1,15	11,56	4,30	0,15	0,71	7,25
3	90	13,57	53,15	23,60	1,59	9,13	3,40	0,23	1,10	7,79
4	120	4,77	50,25	24,54	4,00	8,72	3,25	0,45	1,76	7,03
5	150	3,44	49,18	25,40	4,30	5,95	2,22	0,71	2,38	9,86
6	180	2,25	46,98	26,67	3,38	6,26	2,42	1,07	3,09	10,13
7	210	2,05	46,08	28,03	3,33	5,03	1,93	1,54	3,77	10,29
8	240	1,72	45,69	28,25	2,43	3,21	1,25	1,86	4,15	13,15

Rhodiumleaching	
Versuch	Rhodiumgehalt [ppm]
1	21
2	26

Immobilisierung von 250 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃

Versuch 1										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	63,59	46,20	22,04	0,49	12,96	4,66	0,00	0,12	13,53
2	60	34,74	40,86	19,51	0,43	7,65	2,84	0,01	0,20	28,50
3	90	16,84	39,17	19,76	0,83	9,33	3,49	0,03	0,36	27,03
4	120	6,89	37,81	21,20	1,13	5,80	2,19	0,08	0,77	31,04
5	150	2,43	33,51	22,55	1,48	3,86	1,46	0,27	1,49	35,38
6	180	1,57	30,98	23,01	1,52	2,73	1,01	0,46	1,94	38,36
7	210	1,45	29,26	23,80	1,75	4,38	1,63	0,61	2,32	36,24
8	240	1,20	27,61	24,76	1,54	3,25	1,21	0,91	2,85	37,86

Versuch 2										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	63,00	43,84	23,91	0,99	13,68	4,98	0,50	1,41	10,68
2	60	49,91	45,90	19,57	1,20	16,55	6,09	0,16	0,59	9,94
3	90	21,97	50,00	21,15	1,44	12,52	4,68	0,14	0,73	9,34
4	120	8,59	49,38	22,39	1,91	10,85	4,03	0,23	1,13	10,07
5	150	3,92	47,06	23,38	3,56	8,38	3,14	0,41	1,79	12,27
6	180	2,82	46,11	25,11	2,87	7,81	2,94	0,66	2,38	12,12
7	210	2,41	44,18	25,75	3,10	6,68	2,53	0,91	2,94	13,91
8	240	2,12	42,52	26,59	3,15	5,69	2,18	1,24	3,45	15,18

Versuch 3										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	42,08	35,85	14,44	1,24	29,11	10,73	0,05	0,18	8,40
2	60	26,53	50,94	19,60	0,83	14,62	5,37	0,07	0,32	8,24
3	90	10,36	52,16	20,58	1,43	14,03	5,26	0,06	0,52	5,95
4	120	3,95	54,66	23,54	1,93	8,22	3,08	0,20	1,14	7,21
5	150	1,70	49,69	23,97	3,97	8,80	3,31	0,49	1,93	7,84
6	180	1,24	48,55	26,32	4,30	5,92	2,22	0,82	2,86	9,01
7	210	1,03	45,64	25,94	5,75	5,73	2,21	1,13	3,31	10,29
8	240	1,02	41,52	24,92	8,38	6,51	2,64	1,39	3,60	11,04

Versuch 4										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	64,14	27,04	18,21	3,73	30,77	11,45	0,89	2,15	5,76
2	60	51,14	35,79	18,29	1,96	26,45	9,98	0,56	1,31	5,65
3	90	23,97	45,11	18,72	1,41	19,32	7,14	0,23	0,70	7,36
4	120	13,16	45,92	18,78	2,28	18,07	6,68	0,17	0,69	7,41
5	150	5,04	45,86	19,73	3,23	16,58	6,23	0,19	0,91	7,27
6	180	2,67	45,16	20,66	4,59	14,29	5,40	0,28	1,31	8,32
7	210	2,01	44,28	21,63	5,65	12,65	4,81	0,44	1,73	8,81
8	240	1,69	46,32	24,39	4,98	8,46	3,14	0,64	2,31	9,77

Versuch 5										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	75,55	43,95	28,62	2,19	11,62	4,27	0,72	2,41	6,22
2	60	61,92	37,56	17,06	1,69	23,46	12,27	0,17	0,55	7,23
3	90	42,76	55,90	22,52	0,69	8,54	3,18	0,14	0,62	8,41
4	120	22,97	57,34	23,59	0,93	7,81	2,91	0,13	0,72	6,56
5	150	9,48	58,20	24,48	0,91	5,30	1,98	0,18	1,01	7,94
6	180	4,58	56,83	26,05	1,19	4,60	1,72	0,30	1,51	7,80
7	210	3,26	53,77	25,88	1,80	4,56	1,71	0,43	1,97	9,87
8	240	2,16	50,99	25,99	2,70	4,94	1,85	0,57	2,38	10,58

Versuch 6										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	64,58	28,56	16,14	2,99	32,09	12,01	0,28	0,98	6,95
2	60	39,30	48,22	20,08	0,73	15,40	5,77	0,15	0,59	9,06
3	90	31,98	53,54	21,28	0,78	11,50	4,31	0,10	0,53	7,96
4	120	15,31	50,41	20,19	1,36	15,22	5,64	0,10	0,56	6,53
5	150	10,17	44,70	18,35	2,48	20,24	7,63	0,10	0,63	5,87
6	180	3,88	47,45	20,57	2,60	15,48	5,87	0,20	1,01	6,81
7	210	2,18	46,26	14,70	4,36	17,39	6,62	0,34	1,50	8,82
8	240	2,02	47,77	23,55	2,93	10,01	3,76	0,44	1,88	9,68

Versuch 7										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	87,48	48,03	19,90	0,40	6,37	2,39	0,16	0,64	22,12
2	60	66,72	45,51	18,23	1,06	15,32	5,83	0,10	0,46	13,49
3	90	51,03	44,95	17,28	1,29	18,60	6,92	0,07	0,39	10,51
4	120	32,69	46,97	18,40	1,41	17,98	6,68	0,08	0,47	8,00
5	150	18,27	52,45	20,94	1,20	11,78	4,43	0,10	0,65	8,45
6	180	8,76	47,97	19,73	1,95	14,24	5,35	0,12	0,80	9,83
7	210	4,93	46,70	20,44	2,51	13,36	5,00	0,20	1,10	10,71
8	240	3,25	45,64	20,92	2,69	11,80	4,45	0,26	1,36	12,88

Versuch 8										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	30	71,25	48,20	19,66	0,46	10,69	3,95	0,07	0,37	16,61
2	60	57,44	40,13	15,64	1,39	24,58	9,65	0,04	0,23	8,35
3	90	44,27	46,61	17,58	1,00	19,52	7,26	0,04	0,28	7,71
4	120	30,85	42,84	16,19	1,68	23,68	9,02	0,03	0,28	6,29
5	150	15,55	41,50	16,18	2,18	25,15	9,38	0,04	0,36	5,21
6	180	4,71	48,68	19,87	1,98	13,34	5,00	0,11	0,79	10,23
7	210	2,92	48,12	20,71	2,24	12,37	4,67	0,17	1,05	10,67
8	240	2,11	49,24	22,21	1,76	7,32	2,74	0,27	1,42	15,04

Versuch 9										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	72,55	24,10	11,05	1,44	41,11	14,84	0,00	0,13	7,33
2	60	66,64	33,86	13,61	1,55	32,64	11,56	0,07	0,19	6,52
3	90	53,44	50,32	18,94	0,97	14,41	5,56	0,03	0,25	9,53
4	120	32,69	51,97	19,54	0,79	13,54	5,07	0,03	0,28	8,77
5	150	25,04	50,91	19,42	1,14	14,88	5,51	0,04	0,34	7,76
6	180	13,40	50,77	19,33	1,34	14,16	5,30	0,04	0,42	8,64
7	210	9,49	50,57	19,94	1,54	13,44	5,09	0,05	0,55	8,81
8	240	8,85	50,97	18,36	3,03	14,02	5,24	0,21	0,68	7,49

Versuch 10										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	30	68,57	36,62	17,06	1,44	23,35	8,46	0,07	0,43	12,57
2	60	52,46	42,65	17,99	1,09	21,23	7,72	0,05	0,26	9,01
3	90	43,69	39,81	15,53	1,25	24,24	9,15	0,02	0,18	9,81
4	120	30,90	41,19	15,97	1,36	23,48	8,74	0,03	0,20	9,03
5	150	26,23	49,27	18,27	1,27	16,07	6,32	0,03	0,29	8,49
6	180	20,67	44,01	16,65	1,65	21,10	8,02	0,03	0,30	8,24
7	210	12,93	46,51	18,44	1,78	18,57	6,97	0,04	0,43	7,25
8	240	8,99	48,08	19,70	1,85	15,27	5,79	0,06	0,59	8,66

Rhodiumleaching	
Versuch	Rhodiumgehalt [ppm]
1	136
2	41
3	13
4	10
5	9

Immobilisierung von 100 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃

Versuch 1										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	37,06	30,71	17,09	1,73	19,36	7,33	1,00	1,39	21,39
2	120	24,93	33,51	17,32	0,98	10,38	3,85	0,33	0,68	32,94
3	180	15,19	30,44	16,92	1,16	8,28	3,11	0,17	0,60	39,33
4	240	7,81	26,93	16,59	1,63	7,65	2,87	0,14	0,72	43,47

Versuch 2										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	24,93	19,21	8,94	3,79	42,89	16,17	0,00	0,00	9,00
2	120	19,83	42,67	19,14	1,55	15,43	5,72	0,03	0,44	15,01
3	180	11,19	43,12	19,60	2,48	11,54	4,33	0,12	0,76	18,05
4	240	4,95	37,22	18,18	4,46	14,89	5,62	0,20	0,94	18,49

Versuch 3										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	62,63	52,51	23,91	0,85	9,41	3,64	0,25	0,77	8,68
2	120	45,58	54,46	23,69	0,73	7,06	2,65	0,21	0,69	10,51
3	180	11,21	53,74	24,20	1,03	4,61	1,73	0,19	1,06	13,44
4	240	4,69	51,18	24,92	1,52	4,61	1,73	0,32	1,49	14,23

Versuch 4										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	44,25	44,99	19,00	1,04	21,82	7,69	0,00	0,60	4,86
2	120	40,11	49,77	19,98	1,38	16,89	6,36	0,00	0,36	5,26
3	180	23,69	53,77	22,06	1,25	9,08	3,39	0,10	0,61	9,73
4	240	11,18	53,34	23,17	1,44	6,90	2,58	0,17	0,98	11,40

Versuch 5										
Nr.	Zeit [min]	1- Octen	S _n - Nonanal	S _i - Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2} - Octen	S _{cis-2} - Octen	S _{2-methyl} - Octanol	S _n - Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	50,64	25,41	13,45	3,02	33,74	12,32	0,07	0,45	11,54
2	120	24,04	52,99	21,81	0,92	9,65	3,63	0,10	0,59	10,31
3	180	7,79	52,54	23,35	1,47	8,55	3,22	0,22	1,10	9,56
4	240	3,31	50,60	25,46	1,46	5,03	1,95	0,51	2,09	12,90

Versuch 6										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	60	53,27	32,18	19,29	2,92	21,19	7,62	0,50	1,41	14,89
2	120	39,69	49,34	21,48	0,82	12,53	4,62	0,16	0,62	10,42
3	180	24,83	52,61	22,08	0,79	9,28	3,47	0,11	0,60	11,05
4	240	7,50	50,02	21,89	1,57	9,69	3,66	0,19	0,99	11,99

Versuch 7										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	60	54,87	34,26	18,19	3,17	21,42	8,93	0,15	0,70	13,19
2	120	45,88	43,01	18,74	1,60	19,39	7,69	0,06	0,34	9,15
3	180	25,37	52,33	21,46	0,63	7,61	2,91	0,12	0,50	14,43
4	240	12,37	52,26	22,19	0,81	7,47	2,82	0,08	0,61	13,77

Versuch 8										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	60	42,45	30,27	15,66	3,62	32,57	12,67	0,11	0,54	4,56
2	120	41,83	40,60	17,17	1,72	22,77	8,52	0,04	0,26	8,91
3	180	35,08	50,27	20,85	0,82	10,77	4,03	0,04	0,36	12,87
4	240	18,69	48,92	20,36	1,15	12,56	4,68	0,12	0,49	11,72

Versuch 9										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	60	61,22	47,78	21,52	1,19	14,31	5,35	0,00	0,61	9,24
2	120	47,32	54,61	23,01	0,43	7,76	2,93	0,04	0,29	10,93
3	180	40,64	53,91	22,02	0,52	7,94	2,96	0,03	0,31	12,31
4	240	26,87	54,69	22,54	0,51	6,49	2,44	0,04	0,40	12,89

Versuch 10										
Nr.	Zeit [min]	1-	S _n -	S _i -	S _{Octan}	S _{trans-2-}	S _{cis-2-}	S _{2-methyl-}	S _n -	S _{kondens.prod.}
		Octen	Nonanal	Nonanal		Octen	Octen	Octanol	Nonanol	
[%]										
1	60	64,37	22,66	12,49	1,77	35,00	13,81	0,00	0,00	14,27
2	120	61,40	36,44	16,05	1,55	28,61	10,77	0,00	0,42	6,16
3	180	48,61	46,64	19,31	0,91	16,17	6,12	0,00	0,30	10,55
4	240	35,90	50,23	20,62	0,80	12,26	4,58	0,00	0,33	11,19

Rhodiumleaching	
Versuch	Rhodiumgehalt [ppm]
1	21
2	9
3	9
4	8
5	6

Immobilisierung von 100 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃ (gespülte Reaktor)

Wiederholungsexperimente									
Versuch	1-Octen	S _{n-} Nonanal	S _{i-} Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-} Octen	S _{cis-2-} Octen	S _{2-methyl-} Octanol	S _{n-} Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]									
11	2,35	46,64	26,14	2,98	3,74	1,42	2,33	4,36	12,39
12	2,85	45,92	27,07	4,09	5,07	1,99	2,69	4,70	8,48
13	3,58	50,34	27,28	4,66	5,57	2,33	2,48	4,38	2,97
14	9,75	51,72	24,63	3,26	8,44	3,29	1,41	2,76	4,49

Immobilisierung von 60 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃

Wiederholungsexperimente									
Versuch	1-Octen	S _{n-} Nonanal	S _{i-} Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-} Octen	S _{cis-2-} Octen	S _{2-methyl-} Octanol	S _{n-} Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]									
1	3,97	28,10	26,63	3,65	3,70	1,48	2,06	4,03	30,35
2	69,94	20,23	1,19	10,64	4,13	0,46	1,06	18,38	20,23
3	70,04	18,30	1,62	18,24	7,04	0,10	0,34	11,63	18,30
4	57,05	21,24	0,62	10,30	3,92	0,04	0,21	12,61	21,24
5	42,31	20,36	0,82	15,39	5,91	0,00	0,19	7,84	20,36

Rhodiumleaching	
Versuch	Rhodiumgehalt [ppm]
1	37
2	13
3	13
4	9
5	3

Immobilisierung von 60 mg Rh-System auf γ -Al₂O₃ (gespülte Reaktor)

Wiederholungsexperimente									
Versuch	1-Octen	S _{n-} Nonanal	S _{i-} Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-} Octen	S _{cis-2-} Octen	S _{2-methyl-} Octanol	S _{n-} Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]									
6	2,04	46,54	27,96	6,75	5,46	2,75	2,95	4,88	2,70
7	6,53	49,33	26,74	5,64	6,34	2,57	1,88	3,82	3,68
8	7,59	52,48	24,40	3,84	9,01	3,50	1,10	2,31	3,35
9	5,94	52,91	24,57	3,66	8,88	3,41	1,04	2,28	3,25
10	2,79	52,39	27,50	4,82	5,20	2,15	2,16	4,06	1,73
11	9,43	49,68	23,01	4,22	12,83	4,83	0,99	2,06	2,38

7.3.4 Hydroformylierung mit der immobilisierten [Rh(SiPNP)₂]OTf

Nr.	Zeit [min]	1-Octen	S _{n-} Nonanal	S _{i-} Nonanal	S _{Octan}	S _{trans-2-} Octen	S _{cis-2-} Octen	S _{2-methyl-} Octanol	S _{n-} Nonanol	S _{kondens.prod.}
[%]										
1	60	95,24	17,72	14,94	0,73	21,98	7,95	0,00	0,00	36,68
2	90	83,14	18,95	12,43	0,48	19,08	7,03	0,00	0,03	41,99
3	120	62,09	23,21	14,54	0,45	18,55	6,86	0,00	0,06	36,32
4	150	57,06	22,87	14,39	0,47	14,20	5,28	0,00	0,11	42,68
5	180	50,23	24,22	15,29	0,56	14,84	5,58	0,00	0,13	39,38
6	1200	12,54	3,16	5,03	6,21	47,97	18,05	0,00	0,16	19,42

8 Literaturverzeichnis

- [1] O. Roelen, O. Holten, *DE 849548*, **1952**.
- [2] B. Cornils und W. A. Herrmann *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; (Ed.), VCH, Weinheim **2002**.
- [3] P. W. N. M. Van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2000**.
- [4] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 30.
- [5] T. Masuda, K. Asano, N. Hori, S. Ando, *US 4937393*, **1990**.
- [6] D. L. Bunning, M. A. Blessing, *EP 0188246*, **1986**, Union Carbide Corp.
- [7] B. Cornils, M. Beller, C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, *J. Mol. Catal. A*, **1995**, 104, 17-85.
- [8] J. L. Paul, A. L. Stautzenberger, *US 4009003*, **1977**, Celanese Corp.
- [9] C.D. Frohning, C. W. Kohlpainter in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (Ed.) 2002, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 32.
- [10] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, *US 3239569*, **1966**.
- [11] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 469.
- [12] J. T. Carlock, *Tetrahedron* **1984**, 40, 185-192.
- [13] C. Bergounhou, D. Neibecker, R. Reau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1370.
- [14] J. Hjortkjaer, P. Toromanova-Petrova, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 50, 203.
- [15] K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 18, 1389.
- [16] T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt, *WO 8707600*, **1987**.
- [17] A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 27.
- [18] Balakrishna, M.S., Reddy, V.S., Krishnamurthy, S.S., Nixon, J.F., Burckett St.Laurent, J.C.T.R. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 129, 1.
- [19] King, R.B. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 243.
- [20] P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 121.
- [21] H. J. Niemburg, R. Kummer, H. Hohenschutz, M. Strohmeyer, *DE 2206252*, **1973**.
- [22] G. Dümbgen, D. Neubauer, *Chem. Ing. Techn.*, **1969**, 41, 974.

- [23] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *EP 213 639*, **1987**, Union Carbide.
- [24] B. Cornils, Wolfgang A. Herrmann, *J. Mol. Catal. Chem. A*, **1995**, *116*, 27.
- [25] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today*, **1998**, *42*, 373.
- [26] B. E. Hanson in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1998**, S. 181-188.
- [27] M. Roeper, P. M. Lorz, D. Koeffler, *DE 4204808*, **1994**, BASF AG.
- [28] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023-4027.
- [29] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, 1990.
- [30] K. Zosel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 702.
- [31] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2660-2665.
- [32] K. Zosel, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 748.
- [33] D. R. J. Laws, N. A. Bath, C. S. Ennis, A. G. Wheldon, *US 4218491*, **1980**, The Brewing Research Foundation, England.
- [34] O. Grieb, Der Kloostergarten in Hirsau. Bieselsberg, **2003**.
- [35] N. Dahmen, P. Griesheimer, A. Hebach, *Galvanotechnik*, **2007**, *5*, 1111.
- [36] R. H. Jones Jr., *US 5518540*, **1996**, Materials Technology.
- [37] V. Dostal, M. J. Driscoll, P. Hejzlar, *MIT-ANP-Series*, **2004**, MIT-ANP-TR-100.
- [38] (a) S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, *16*, 1099; (b) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4804; (c) S. M. Howdle, P. Grebenik, R. N. Perutz, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, *20*, 1517; (d) M. Jobling, S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1990**, *18*, 1287.
- [39] G. M. Kramer, F. Leder, *US 3880945*, **1975**.
- [40] M. Wei, G. T. Musie, B. Subramanian *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2513.
- [41] J. Xiao, S. C. A. Nefkens, P. G. Jessop, T. Ikariya, *Tetrahed. Lett.*, **1996**, *37*, 2813.
- [42] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6421.
- [43] J. W. Rathke, J. Chen, R. J. Klinger, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2701.
- [44] L. Vradman, M. Herskowitz, E. Korin, J. Wisniak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 1589.
- [45] S. K. Ross, N. J. Meehan M. Poliakoff, D. N. Carter, *GB 2374071*, **2002**, Thomas Swan and Co., Ltd., Consett, Durham, United Kingdom.
- [46] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1628.

- [47] (a) N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chemical Reviews*, **2002**, *102*, 3217; (b) Z. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chemical Reviews*, **2002**, *102*, 3543; (c) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chemical Reviews*, **2002**, *102*, 3717.
- [48] P. Bernard, D. Barth, M. Perrut, *High Press. Biotech.*, **1992**, *224*, 451.
- [49] J. M. Wong, K. P. Johnston, *Biotech. Progr.*, **1986**, *2*, 2939.
- [50] (a) T. Dumont, D. Barth, C. Corbier, G. Branlant, M. Perrut, *Biotech. Bioeng.*, **1992**, *40*, 329; (b) T. Dumont, D. Barth, M. Perrut, *J. Supercrit. Fluids*, **1993**, *6*, 85.
- [51] Y. T. Shieh, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1996**, *59*, 695.
- [52] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3772.
- [53] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8716.
- [54] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2941.
- [55] C. D. Wood, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5.
- [56] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 2293.
- [57] H. Jiang, L. Jia, J. Li, *Green Chemistry*, **2000**, *2*, 161.
- [58] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7315.
- [59] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *34*, 2698.
- [60] C. R. Marston, G. L. Goe, *EP 277824*, **1988**, Reilly Industries, INC.
- [61] (a) F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun.*, **2001**, 433; (b) R. A. Brown, P. Pollet, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1254.
- [62] K. Buchmüller, N. Dahmen, E. Dinjus, S. Pitter, *Green Chemistry*, **2003**, *5*, 218.
- [63] J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Krause, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1350.
- [64] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13398.
- [65] A. M. B. Osuna, W. Chen, E. G. Hope, R. D. W. Kemmit, D. R. Paige, A. M. Stuart, J. Xiao, L. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4052.
- [66] N. J. Meehan, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Poliakoff, *Chem. Commun.*, **2000**, 1497.
- [67] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes*, **1999**, *1*, 223.
- [68] C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 745.
- [69] L. A. Blanchart, Z. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2437.
- [70] M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **2001**, 781.
- [71] U. Hintermair, G. Zhao, C. C. Santini, M. J. Muldoon, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **2007**, 1462.
- [72] R. T. Baker, W. Tumas, *Science*, **1999**, *284*, 1477.

- [73] G. Luft, G. Protzmann, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 172, 159.
- [74] I. Toth, B. E. Hanson, I. Guo, M. E. Davis, *Catalysis Letters*, **1991**, 8, 209.
- [75] J. Howarth, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 6627.
- [76] H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, 164, 61.
- [77] (a) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Steltzer, *Chem. Commun.*, **2001**, 451; (b) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2741.
- [78] (a) F. Patcas, C. Maniut, C. Ionescu, S. Pitter, E. Dinjus, *Appl. Cat. B.*, **2007**, 70, 630; (b) S. Pitter in *Topics in Organometallic Chemistry*, J. M. Brown (Ed.), *Chemie und Materialwissenschaften*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, S. 3418; (c) F. Patcas, C. Ionescu, C. Maniut, S. Pitter, E. Dinjus, *DE 102005024281*, **2006**.
- [79] A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittemberg, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 670.
- [80] G. Luft, *Chem. Ing. Tech.*, **1991**, 63, 659.
- [81] G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E. U. Franck, *Chem. Ing. Tech.*, **1967**, 39, 649.
- [82] H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, J. Lilienthal, D. R. Tyler, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1554.
- [83] O. Kröcher, R. A. Köppel, M. Fröba, A. Baiker, *J. Catal.*, **1998**, 178, 284.
- [84] S. Fujita, Y. Sano, M. Arai, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 314, 89.
- [85] J. J. Scholten, *J. Mol. Catal.*, **1985**, 33, 119.
- [86] T. Malmström, C. Andersson, J. Hjortkjaer, *J. Mol. Catal. Chem. A*, **1995**, 116, 27.
- [87] U. J. Jauregui-Haza, O. Diaz-Abin, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 9636.
- [88] D. W. Jennings, A. S. Teja, *J. Chem. Eng. Data*, **1989**, 34, 305.
- [89] K.-D. Wagner, N. Dahmen, E. Dinjus, *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 672.
- [90] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *Organometallics*, **1984**, 3, 900.
- [91] (a) R. D. Cornelius, P. A. Hart, W. W. Cleland, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2799; (b) F. Ungvary, *Organometallics*, **1991**, 10, 3053.
- [92] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organom. Chem.*, **2001**, 630, 177.
- [93] T. Posset, F. Rominger, J. Blümel, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 586.
- [94] P. Makarczyk, *PhD thesis University of Heidelberg*, **2004**.
- [95] D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, *Organometallics*, **2002**, 21, 5100.
- [96] Ch. Merckle, J. Blümel, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3617.

- [97] J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 3016.
- [98] L. Rosi, A. Salvini, M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *535*, 143.
- [99] T. Posset, F. Rominger, J. Blümel, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 586.
- [100] M. Debu, *PhD thesis University of Heidelberg*, **2006**.
- [101] D. R. Bryant, E. Billig, *US 4277627*, **1981**, Union Carbide Corporation.
- [102] C. Maniut, *PhD thesis University of Heidelberg*, **2007**.
- [103] E. Piras, O. Walter, S. Pitter, D. Neumann, A. Flicker, T. Zevaco, unpublished results.
- [104] (a) J. T. Mague, C. L. Lloyd, *Organometallics*, **1988**, *7*, 983; (b) A. J. Esswein, J. L. Dempsey, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2362; (c) A. J. Esswein, A. S. Veige, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16641; (d) J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2215; (e) E. Simon-Manso, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 380; (f) M. Valderrama, R. Contreras, D. Boys, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *665*, 7; (g) J. T. Mague, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *229*, 17.
- [105] R. Soltek; *Universität of Heidelberg*, **1997**.
- [106] W. L. Martinez, A. R. Martinez, *Computational Statistics Handbook with MATLAB*, *Chapman & Hall/CRC*, **2002**.
- [107] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2334.
- [108] (a) G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **1979**, *19*, 218; (b) J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1966**, *8*, 211.

Danksagung

Prof. Eckhard Dinjus danke ich sehr herzlich für die Bereitstellung dieses hochinteressanten Themas sowie für die Unterstützung und Betreuung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Stephan Pitter und Dr. Olaf Walter für die interessante Themenstellung, für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit, für das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die kompetente Unterstützung beim Verfassen der Dissertation.

Bei Dr. Florian Patcas bedanke ich mich ganz herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie für die interessanten Diskussionsbeiträge.

Für die Unterstützung bei der organischen Synthese und bei der Durchführung der Experimente an meiner Versuchsanlage für die Löslichkeitsbestimmung möchte ich insbesondere Dr. Piotr Makarczyk danken. Herzlicher Dank an meinen Kollegen Dr. Constantin Maniut für die detaillierte Einführung in die Versuchsanlage (PASCAR) und die ständige Bereitschaft zur Diskussion über das Thema der Arbeit.

Bei meiner besten Kollegin und Freundin Dr. Maria Debu möchte ich mich ganz herzlich bedanken für die wertvolle Unterstützung in allen organisatorischen Problemen sowie die schöne Atmosphäre im Büro.

Bei den Kollegen der Arbeitsgruppe, Dr. Maria Debu, Dr. Constantin Maniut, Dr. Piotr Makarczyk, Dr. Erika Ember, Dr. Fatima Mesri, Dr. Jakub Sypien, Dr. Ortrud Aschenbrenner, Melany Frank, Doreen Neumann-Walter, Annette Flicker, Dr. Thomas Zevaco, Dr. Thomas Otto, Dr. Martin Ahlmann, Bernhard Powietzka, Gerd Ullrich, Alexander Romanow, Hans-Michael Orfgen, Angelika Gorschinski, Siegbert Johnsen, Frederik Wurst, Lina Rustam, Tobias Illg bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre, bei der nicht nur die Forschung Spaß gemacht hat. Für die prompt erledigten massenspektroskopischen Untersuchungen bedanke ich mich bei Herr Gilbert Zwick, für die REM-Analysen bei Herrn Wilhelm Habicht. Unseren Werkstätten danke ich für die hilfreiche technische Unterstützung und die Anfertigung von Hochdruckbauteilen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Petronela für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Cezar und Carmina, die mir die Ausbildung ermöglicht und mich immer unterstützt haben und meinem Bruder Andrei.