

## Abstract

Sustainable recycling of homogeneous catalysts is a continuing challenge in the fine and specialty chemicals industry. In this context, product isolation and innovative processing concepts in alternative reaction media play an indispensable role, bringing them also into the focus of academic research. In this thesis the concept of *catalyst recycling and product isolation in three-phase microemulsions by phase separation* as proposed by Schomäcker and Strey *et al.* was adapted to the synthesis of *Boscalid*<sup>®</sup>. For its initial step, a *Suzuki* coupling in which the polar phase is used for the removal of undesirable byproducts that deactivate the catalyst, the scope and limits of microemulsion systems with selected pure, technical grade and sugar based surfactants were investigated regarding binary and ternary phase behavior as well as recycling of the catalyst containing microemulsion phase. To set up the three-phase state the reactants' impact on the phase behavior of non-ionic microemulsions was studied systematically revealing a synergetic addition of their individual effects. Using this reactant based phase behavior the composition of the system was chosen in such an extent that the three-phase state is generated in the course of the reaction allowing fast subsequent phase separation. To use the oil excess phase containing the product without intermediate purification in the following stages, atom emission spectroscopy measurements were performed, which prove no measurable leaching of the catalyst into this phase. In addition, the accumulation of the catalyst complex at the internal interface was validated by small angle neutron scattering experiments. Concerning the catalyst extraction into the water excess phase, HPLC-UV/Vis studies of strongly and weakly structured systems show that efficient, long-chain surfactants are required to keep more than 90% of the free water-soluble ligand in the microemulsion phase. To enable the use of cost-efficient, technical grade surfactants for this purpose, extraction phenomena had to be eliminated. These investigations led to an extension of the original concept: The oil excess phase, which still contains monomerically dissolved surfactant molecules after isolation of the final product is led back into the first reaction vessel for a further cycle of *Suzuki* coupling without intermediate solvent treatment procedures. It was possible to reuse the reactive microemulsion phase in five consecutive reaction cycles at constant temperature. Finally, using the influence of the reactants on the phase behavior the three-phase state of hydrophilic sugar surfactant systems could be shifted to the reaction temperature without the addition of co-surfactants; thereby allowing more ecologically friendly and simple reaction media.

## Kurzzusammenfassung

Die nachhaltige Rückführung wertvoller, homogener Katalysatoren ist eine Herausforderung für die Fein- und Spezialchemikalienindustrie. In diesem Zusammenhang spielt die Produkttrennung bei neuen Synthesekonzepten in alternativen Reaktionsmedien eine wichtige Rolle, bei der die akademische Forschung helfen kann. So wurde für diese Arbeit das von *Schomäcker* und *Strey et al.* vorgeschlagene Konzept der *Produkttrennung und Katalysatorrückführung in dreiphasigen Mikroemulsionen durch Phasentrennung* an die *Boscalid*<sup>®</sup>-Synthese angepasst. Dabei wurden für die erste Teilreaktion, eine *Suzuki*-Kupplung, bei der die polare Phase genutzt wird, um katalysatordeaktivierende Nebenprodukte abzutragen, Mikroemulsionssysteme mit ausgewählten reinen, technischen und zuckerbasierten Tensiden formuliert und in Bezug auf die Wiederverwendung der katalysatorhaltigen Mikroemulsionsphase untersucht. Um dafür das Dreiphasengebiet gezielt einstellen zu können, wurden die Einflüsse der Reaktanden auf das Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen untersucht, wobei sich eine synergetische Addition der individuellen Effekte zeigte. Dieses reaktandenbasierte Phasenverhalten wurde genutzt, um das System derart zusammenzustellen, dass es im Laufe der Reaktion in den dreiphasigen Zustand überführt und dadurch eine schnelle anschließende Phasentrennung ermöglicht wird. Um die produkthaltige Ölexzessphase ohne Zwischenreinigung in der Folgereaktion einsetzen zu können, wurden atomemissionspektroskopische Messungen durchgeführt, die das Fehlen einer Extraktion des Katalysators in diese Phase nachweisen. Darüber hinaus bestätigten Kleinwinkelneutronenstreuexperimente die Anhäufung des aktiven Katalysatorkomplexes in der internen Grenzfläche. Hinsichtlich der Extraktion in die Wasserexzessphase zeigt ein Vergleich von HPLC-UV/Vis Untersuchungen stark und schwach strukturierter Systeme, dass langkettige, effiziente Tenside benötigt werden, um mehr als 90% des freien wasserlöslichen Liganden in der Mikroemulsionsphase zu halten. Damit hierfür kostengünstige technische Tenside eingesetzt werden können, mussten Extraktionseffekte unterdrückt werden. Diese Untersuchungen führten zu einer Erweiterung des ursprünglichen Konzepts: Die Ölexzessphase, in der nach der Trennung des Endprodukts noch monomer gelöste Tensidmoleküle vorliegen, soll für einen weiteren *Suzuki*-Kupplungszyklus ohne Aufbereitung zurück in den ersten Reaktor geleitet werden. Die reaktive Mikroemulsionsphase konnte in fünf aufeinanderfolgenden Reaktionszyklen bei konstanter Temperatur wiederverwendet werden. Schließlich konnte durch Ausnutzen der Substrateinflüsse auf das Phasenverhalten das Dreiphasengebiet hydrophiler Zuckersysteme ohne den Zusatz von Cotensiden auf die Reaktionstemperatur gebracht werden, was wiederum umweltfreundlichere und einfachere Reaktionsmedien zugänglich macht.