

**Homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>):  
Analogien und Unterschiede zu konventionellen  
Lösungsmitteln**

**DISSERTATION**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Heike Stemmer

geboren am 02. Mai 1973 in Oberhausen

Gutachter:

1. Priv.-Doz. Dr. Walter Leitner
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Der präparative Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis März 2001 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. Walter Leitner angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Priv.-Doz. Dr. Walter Leitner**

für die herausfordernde und interessante Themenstellung, die gute Betreuung mit dem rechten Maß an Freiheit und Unterstützung und nicht zuletzt die hervorragende Arbeitsbedingungen in den Laboratorien.

Danken möchte ich auch

**Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Woelk**

für die interessante Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Diffusionskonstanten und vielfältige Einblicke in die NMR-Spektroskopie.

Mein Dank gilt Herrn

**Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Kreisel**

für die Übernahme des Korreferats

Ich danke der Celanese AG für die Unterstützung des Projektes Hydroformylierung in  $\text{scCO}_2$ .

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben sei herzlichst gedankt.

Den Leitern der analytischen Abteilungen und ihren Mitarbeitern, insbesondere Frau J. Rosentreter, Frau H. Hinrichs und Frau B. Gabor danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Dankbar bin ich für die vielfältige Unterstützung von Herrn U. Häusig (GC-Abteilung), Herrn A. Deege und seinen Mitarbeitern in der HPLC-Abteilung, Herrn K. Gräfenstein (Feinmechanik) und dem viel zu früh verstorbenen Herrn W. Grothe. Ohne ihre Mitwirkung wäre das Online-Probenaufgabesystem nicht zu realisieren gewesen.

Bei der Inbetriebnahme und Wartung des GC/MS durfte ich immer auf die stete Hilfsbereitschaft von Herrn W. Joppek und Herrn H.-W. Klein zählen. Vielen Dank.

Mein herzlicher Dank gilt der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Klaus Woelk und insbesondere seinen Mitarbeitern Heiko G. Niessen und Peter Trautner für die sehr gute Zusammenarbeit. Der Bestimmung der Diffusionskonstanten in  $scCO_2$  ist ein Kapitel dieser Arbeit gewidmet.

Besonders erwähnen möchte ich auch Axel Brinkmann und Edo Janssen als technische Mitarbeiter des Arbeitskreises Leitner, die zahlreiche Probleme des täglichen Laborlebens und apparativer Art mit spontanem Engagement und großer Sachkenntnis zu lösen vermochten.

Allen, auch den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein Dank für das hervorragende Arbeitsklima und die niveaureichen Gespräche.

Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ÜBERKRITISCHES CO<sub>2</sub> (SCCO<sub>2</sub>) ALS REAKTIONSMEDIUM.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>HOMOGEN KATALYSIERTE C-C VERKNÜPFUNGEN IN SCCO<sub>2</sub> .....</b>	<b>7</b>
3.1	HYDROFORMYLIERUNG .....	7
3.1.1	Technische Bedeutung der Hydroformylierung (Oxo-Synthese) .....	7
3.1.2	Bisherige Untersuchungen in überkritischem Kohlendioxid (scCO <sub>2</sub> ) als Lösungsmittel.....	11
3.1.3	Einfluß der Struktur auf die Reaktivität .....	14
3.1.3.1	Offenkettige Substrate .....	14
3.1.3.2	Zyklische Olefine .....	18
3.1.3.3	Substrate mit funktionellen Gruppen: Carbonsäuren und Ester.....	24
3.1.4	Katalysatorimmobilisierung mittels Zweiphasenkatalyse .....	28
3.2	INTRAMOLEKULARE STILLE-KUPPLUNG.....	35
3.2.1	Motivation zur Synthese von Makroliden in scCO <sub>2</sub> .....	35
3.2.2	Untersuchungen zur Synthese des Makrocyclus <b>22</b> .....	36
<b>4</b>	<b>VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN VERHALTEN VON SCCO<sub>2</sub> ALS LÖSUNGSMITTEL FÜR DIE HYDROFORMYLIERUNG .....</b>	<b>43</b>
4.1	UNTERSUCHUNGEN ZUR DIFFUSION VON OLEFINEN IN SCCO <sub>2</sub> .....	43
4.1.1	Beschreibung des Meßprinzips .....	44
4.1.2	Diskussion der Ergebnisse .....	46
4.2	KINETISCHE ASPEKTE DER HYDROFORMYLIERUNG .....	55
4.2.1	Mechanismus und Kinetik der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln.....	55
4.2.2	Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung in verschiedenen Lösungsmittelsystemen.....	59
4.2.2.1	Bestimmung des Reaktionsverlaufs mittels Online-GC/MS-Analytik.....	59
4.2.2.2	Einfluß der Temperatur.....	63
4.2.2.3	Einfluß der Katalysatorkonzentration.....	66
4.2.2.4	Einfluß der Substratkonzentration.....	69
4.2.2.5	Einfluß des Synthesegaspartialdrucks .....	74
4.2.3	Zusammenfassung der Untersuchungen.....	76
4.3	DISKUSSION DER LÖSUNGSMITTELEFFEKTE IN DER HYDROFORMYLIERUNG .....	81

<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>87</b>
5.1	ALLGEMEINES.....	87
5.1.1	Allgemeine Arbeitsweisen .....	87
5.1.2	Lösungsmittel und Gase .....	87
5.1.3	Handelsübliche Chemikalien .....	87
5.1.4	Literaturbekannte Verbindungen.....	88
5.1.5	Analytische Methoden.....	88
5.1.6	Beschreibung der verwendeten Autoklaven .....	90
5.2	DURCHFÜHRUNG DER KATALYSEEXPERIMENTE .....	90
5.2.1	Allgemeine Vorgehensweise bei den Hydroformylierungsexperimenten.....	90
5.2.2	Allgemeine Vorgehensweise eines Online-Hydroformylierungsexperiments.....	91
5.2.3	Hydroformylierungen bei konstantem Druck .....	91
5.2.4	Hydroformylierungen in Toluol.....	92
5.2.5	Hydroformylierungen in überkritischem Ethan ( $scC_2H_6$ ) .....	92
5.2.6	Hydroformylierung im Zweiphasen-System $H_2O/scCO_2$ .....	93
5.2.7	Stille-Kupplungen in $scCO_2$ und Toluol.....	94
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>105</b>

## LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN:

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
acac	2,5-Pentandionato-O,O'-Ligand (Acetylacetonato)
BICESS	<i>biphasic catalysis and extraction using supercritical solutions</i> (engl.)
br	breit
c	<i>critical</i> (engl.), kritisch (als Index)
CESS	<i>catalysis and extraction using supercritical solutions</i> (engl.)
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
<i>d</i>	Dichte
dba	Dibenzylidenacetonato
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ )
<i>E</i>	<i>E</i> -Konfiguration einer Doppelbindung
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie/Gaschromatograph
t	Triplett (NMR)
<i>t</i>	Zeit
h	Stunde
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie
L	Ligand
m	Multiplett (NMR)
MS	Massenspektroskopie/Massenspektrometer
s	Singulett (NMR)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>p</i>	Druck
q	Quartett
quin.	Quintett
<i>r</i>	<i>rate</i> (engl.), Reaktionsgeschwindigkeit
r	reduzierte Größe (als Index)
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
RT	Raumtemperatur
sc	<i>supercritical</i> (engl.), überkritisch
SCF	<i>supercritical fluid</i> (engl.)
<i>T</i>	Temperatur
TCA	<i>toroid cavity autoclave</i> (engl.), Torushohlraumautoklav
TOF	<i>turnover frequency</i> (engl.) TON pro Zeiteinheit
TON	<i>turnover number</i> (engl.) Anzahl katalytischer Zyklen pro Katalysatoreinheit
TPP	Triphenylphosphan
TPPTS	Tris(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan



## NUMERIERUNG DER VERBINDUNGEN:

Nr.	Verbindung
1	4-H <sup>2</sup> F <sup>6</sup> -TPP
2	3,5-H <sup>0</sup> F <sup>1</sup> -TPP
3	Tris(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan (TPPTS)
4	[Rh(CO) <sub>2</sub> acac]
5	1-Buten
6	1-Hexen
7	1-Decen
8	1-Tetradecen
9	1-Octadecen
10	<i>trans</i> -2-Decen
11	2,4,4-Trimethyl-1-penten
12	( <i>S</i> )-(+)-3,7-Dimethyl-1,6-octadien
13	Norbornen
14	Norbornadien
15	Dicyclopentadien
16	Cyclopentadien
17	4-Pentensäure
18	10-Undecensäure
19	15-Hexadecensäure
20	<i>cis</i> -5-Norbornen- <i>endo</i> -2,3-dicarbonsäuremonomethylester
21	( <i>E</i> )-Iod-benzoesäure-10-tributylstannanyl-dec-9-enylester
22	( <i>E</i> )-2,3-Benzo-14-tetradec-4-enolid
23	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]
24	2-Iod-Benzoesäure-dec-9-enylester
25	Trimeres <b>22</b>
26	destannyliertes Dimer
27	Dimeres <b>22</b>
28	Tris-(2-furyl-)phosphan
29	Diiodobis[1,3-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-octyl)imidazol-2-ylidene]palladium
30	[PdCl <sub>2</sub> (dppp)]

## 1 ÜBERKRITISCHES CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) ALS REAKTIONSMEDIUM

Die zunehmenden Anforderungen an die Entwicklung und Führung chemischer Prozesse hinsichtlich der Unbedenklichkeit für Mensch und Umwelt hat in den letzten Jahren zu einer intensiven Erforschung alternativer Lösungsmittel geführt. In besonderem Maße finden überkritische Fluide (*supercritical fluids*, SCFs) und unter diesen vor allem überkritisches Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) ein breites Interesse.<sup>[1]</sup> Zu den als „modern“, „alternativ“ oder „unkonventionell“ bezeichneten Lösungsmitteln werden auch perfluorierte Verbindungen und ionische Flüssigkeiten gezählt.<sup>[2,3]</sup> Neben potentiellen ökologischen Vorteilen bieten diese Reaktionsmedien auch die Möglichkeit zur Katalysatorabtrennung und -recyclisierung in mehrphasigen Systemen. Überkritische Fluide sind dabei als einziges Medium in der Lage, auch mit Gasen eine vollkommen homogene Reaktionsmischung zu erzielen.

Anwendungen überkritischer Fluide werden zu den modernen Synthesetechniken gezählt, weil SCFs erst seit relativ kurzer Zeit systematisch als Reaktionsmedium in der organischen Chemie untersucht werden. Die Entdeckung des Phänomens einer überkritischen Phase liegt jedoch schon fast 180 Jahre zurück.<sup>[4]</sup> Für scCO<sub>2</sub> existieren ferner bereits großtechnische Anwendungen in der Extraktionen von Naturstoffe seit Anfang der 80er Jahre.<sup>[5]</sup> Beispiele dazu, die Eingang in den Alltag der Konsumenten gefunden haben, sind die Entkoffeinierung von Kaffeebohnen und die Extraktion von Hopfenaroma.<sup>[6]</sup> Eine neuere Entwicklung, die sich z.Zt. in der Endphase der Erprobung befindet, ist die chemische Reinigung auf CO<sub>2</sub>-Basis unter Vermeidung Ozonschicht-schädigender FCKWs.<sup>[7]</sup> Erst in den letzten Jahren entwickelte sich schließlich ein reges Interesse für die Anwendung in der homogen katalysierten Synthese.<sup>[8,9]</sup>

Überkritische Fluide sind per Definition Reinstoffe oder Gemische, die über den kritischen Druck  $p_c$  und über die kritische Temperatur  $T_c$  hinaus erhitzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich diese insbesondere, wenn jenseits  $T_c$  und  $p_c$  auch die kritische Dichte  $d_c$  überschritten wird.<sup>[10]</sup> Diese Daten sind, wie auch Schmelz-, Siede- und Tripelpunkt, stoffspezifisch. Die kritischen Daten für CO<sub>2</sub> sind verhältnismäßig milde ( $p_c = 73.8$  bar,  $T_c = 31.1$  °C,  $d_c = 0.46$  g/cm<sup>3</sup>) und apparativ gut beherrschbar. Die geringe Toxizität, leichte Verfügbarkeit und der geringe Preis sind weitere Gründe für die Attraktivität von CO<sub>2</sub>. In Abbildung 1 sind die kritischen Daten von weiteren Verbindungen oder Elementen dargestellt, die ebenfalls als Reaktionsmedien Interesse finden.<sup>[11,12]</sup>

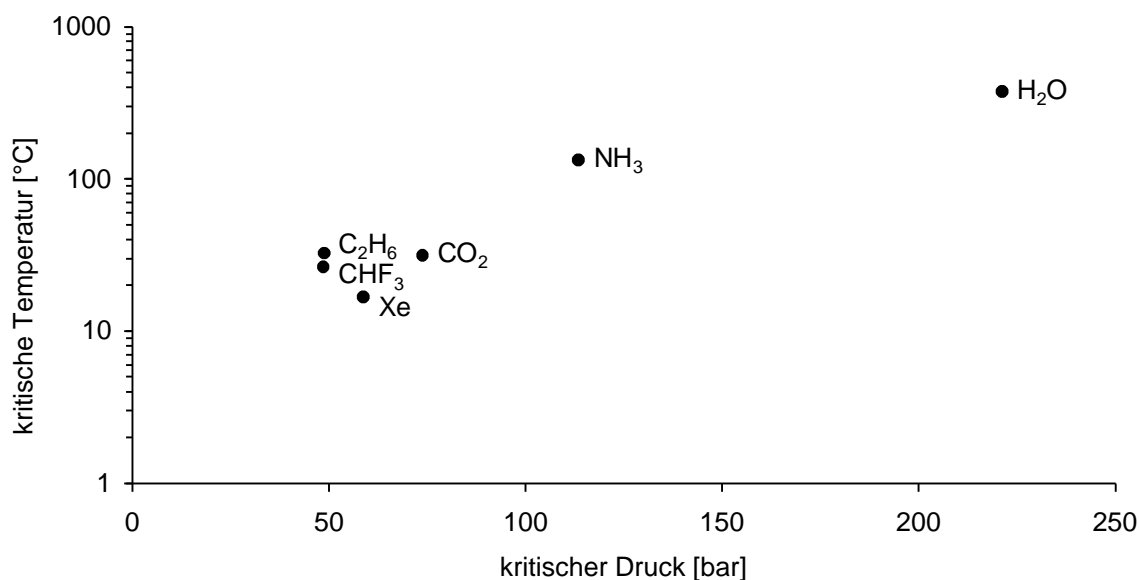


Abbildung 1: Kritische Daten ausgewählter Substanzen <sup>[10]</sup>

Die physikalischen Kenngrößen der SCFs entsprechen oft dem Durchschnitt der charakteristische Werte für Gase bzw. Flüssigkeiten. Dies gilt beispielsweise recht exakt für Diffusion und Viskosität. Andere Parameter der überkritischen Fluide sind näher bei einem Aggregatzustand angesiedelt. Beispielsweise sind die Dichten mit 0.2-0.8 g/mL eher im Bereich von Flüssigkeiten einzuordnen -die Dichten von Gasen liegen eine bis zwei Größenordnungen darunter. Ähnlich den Gasen zeichnen sich überkritische Fluide durch eine hohe Kompressibilität, ebenso wie die völlige Mischbarkeit mit Gasen aus. Vergleicht man die in der Literatur angegebene Löslichkeit von Gasen, wie z.B. Wasserstoff und Kohlenmonoxid, in organischen Lösungsmittel wie Toluol mit Mischungen in scCO<sub>2</sub>, so ist bei gleichem Partialdruck die Konzentration der Gase in scCO<sub>2</sub> um *ca.* eine Zehnerpotenz höher.<sup>[13]</sup> Durch diese Eigenschaft konnten bei einigen heterogenen Hydrierungen die Raum/Zeit-Ausbeuten enorm erhöht werden. Der Bau einer Pilotanlage für heterogene katalytische Hydrierungen mit voraussichtlichem Betriebsbeginn im Sommer 2001 belegt das wirtschaftliche Interesse an solchen Prozessen.<sup>[7]</sup>

Zur Beschreibung und Abschätzung der Löslichkeit organischer Verbindungen wird oft die Polarität des Lösungsmittels herangezogen. Diese ist für CO<sub>2</sub> relativ gering und vergleichbar mit Hexan.<sup>[14]</sup> Das Lösungsvermögen von CO<sub>2</sub> ist jedoch nicht immer mit konventionellen Lösungsmitteln beschreibbar, so daß sich der Begriff „CO<sub>2</sub>-phil“ für gute Löslichkeit in diesem Medium eingebürgert hat.<sup>[15]</sup> Perfluorierte Verbindungen bilden z.B. mit konventionellen Lösungsmitteln nur in Ausnahmefällen und bei erhöhter Temperatur homogene

Gemische. In CO<sub>2</sub> sind sie dagegen hervorragend löslich und werden dementsprechend als „CO<sub>2</sub>-phil“ bezeichnet. Die Lösungskraft von CO<sub>2</sub> in Bezug auf größere Moleküle oder ionische Verbindungen ist im allgemeinen relativ gering, ebenso wie für die in der homogenen Katalyse häufig verwendete Substanzklasse der Arylphosphane.<sup>[16,17]</sup> Eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit von Arylphosphanen und ihrer Metallkomplexe gelingt durch Modifikation der Phenylgruppen mittels perfluorierter Alkylketten.<sup>[18]</sup> Eine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Spacergruppe zwischen perfluorierter Kette (meist C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) und dem Phenylring minimiert den elektronischen Einfluß der Fluoratome auf das Metallzentrum, wie mittels <sup>103</sup>Rh-NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte.<sup>[18]</sup> Diese Modifizierung der Phenylringe ermöglicht die Übertragung konventioneller katalytischer Reaktionen in das neue Medium scCO<sub>2</sub> unter weitestgehendem Erhalt der elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums. Dadurch können die Einflüsse des Lösungsmittels auf eine Reaktion von den Einflüssen des Katalysators getrennt werden, um damit die intrinsischen Eigenschaften dieses ungewöhnlichen Lösungsmittels herauszuarbeiten. Ein weiteres Kennzeichen dieser Modifikation ist die Vielzahl von Systemen und Verfahren, die damit für die Synthese in scCO<sub>2</sub> zur Verfügung stehen.

Ein wichtiger Aspekt der Lösungseigenschaften von SCFs ist die relativ einfache Variabilität der Dichte aufgrund der hohen Kompressibilität. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten ist es möglich, durch geringfügige Druckänderung die Dichte der SCF in weitem Rahmen zu variieren. Die Lösungsfähigkeit wird im allgemeinen durch eine hohe Dichte positiv beeinflusst, und diese ist damit ein wichtiger Parameter für die Beschreibung der Lösungskraft.<sup>[6]</sup> Zum Vergleich verschiedener SCFs verwendet man häufig die reduzierte Dichte  $d_r$  ( $d_r = d/d_c$ ), also das Verhältnis von gegebener Dichte zur kritischen Dichte. Die Dichteabhängigkeit der Lösungskraft bildet die Grundlage der eingangs erwähnten technischen Prozesse der Naturstoffextraktion. Ein Beispiel für die mögliche Verknüpfung zwischen klassischen Extraktionstechniken und moderner Synthesechemie ist das CESS-Verfahren (*catalysis and extraction using supercritical solutions*), das beispielsweise an Hand der Hydrierung von Aminen erfolgreich demonstriert werden konnte.<sup>[19]</sup> Durch geeignete Variation von Temperatur, Druck und Dichte kann dabei der Katalysator im Reaktor immobilisiert werden. Dies gelingt auch bei der Hydroformylierung, wobei die Produkte der Umsetzung langkettiger Olefine mit extrem geringem Restmetallgehalt von wenigen ppm durch CO<sub>2</sub> extrahiert werden.<sup>[20]</sup>

Die Variation der Dichte erlaubt ferner in bestimmten Fällen, die Produktverteilung einer Reaktion direkt zu beeinflussen. So konnte bei einer katalytischen Metathesereaktion die nahezu ausschließliche Bildung des gewünschten zyklischen Produktes gegenüber der Bildung von Polymeren durch die Erhöhung der Dichte erzielt werden.<sup>[21]</sup> Eine mögliche Erklärung liegt im Ziegler-Ruggli-Verdünnungsprinzip. Danach wird die intramolekulare Reaktion gegenüber intermolekularen Reaktionen (hier die Polymerisation) bei hoher Verdünnung bevorzugt, da die Wahrscheinlichkeit der intermolekularen Reaktion im Vergleich zur intramolekularen Reaktion immer geringer wird. Der Vorteil von SCFs hierbei ist, daß die Erniedrigung des Molenbruchs durch eine Erhöhung der Dichte bei konstantem Volumen erreicht wird. Dies erhöht die mögliche Raum/Zeit-Ausbeute einer Reaktion.

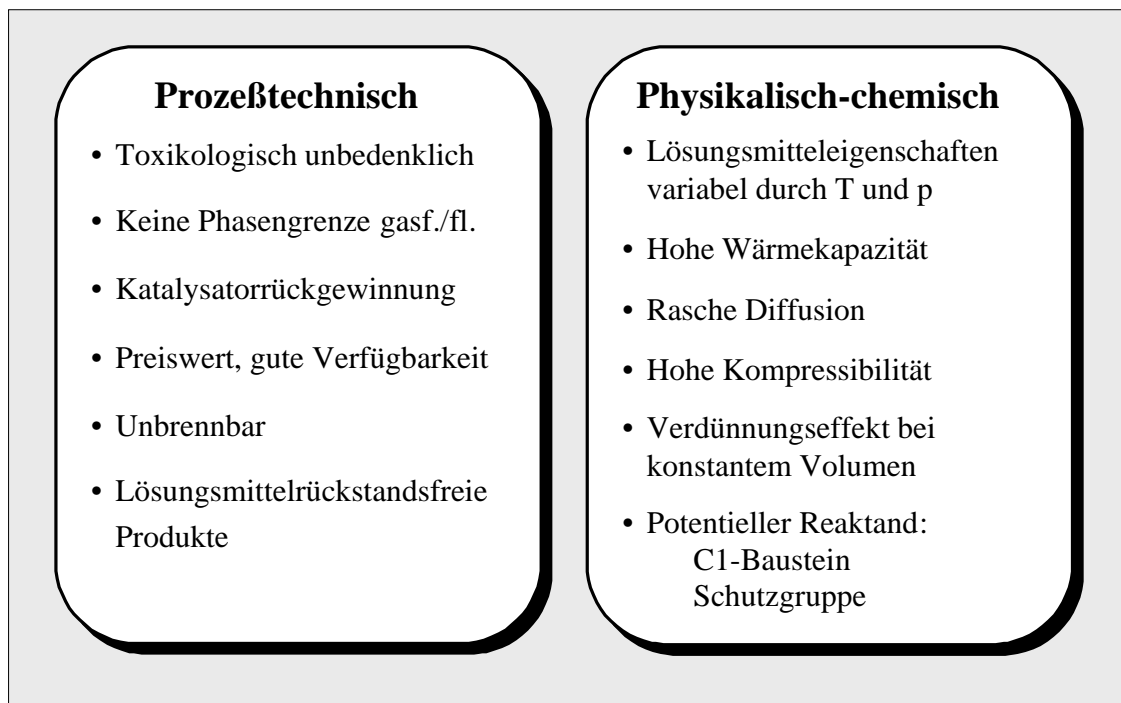
Eine weitere vorteilhafte Einflußnahme auf die Produktverteilung gelingt mittels CO<sub>2</sub>, wenn es als leicht zu entfernende Schutzgruppe fungiert.<sup>[21]</sup> Beispielsweise reagieren Amine mit scCO<sub>2</sub> reversibel zu Carbaminsäuren, die andere Produkte bzw. andere Produktverteilung ergeben können als die freien Amine in konventionellen Lösungsmitteln. Dieses Vorgehen verringert den Syntheseweg um zwei Stufen, da die Reaktionen des Schützens und des Entschützens mit der Zufuhr bzw. dem Ablassen von CO<sub>2</sub> zusammenfallen.

In der Literatur wird auch die Verwendung von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein beschrieben.<sup>[16]</sup> Bei anderen Reaktionen wird es als Lösungsmittel gerade wegen seiner Reaktionsträgheit geschätzt. Da CO<sub>2</sub> bereits in der höchsten Oxidationsstufe des Kohlenstoffs vorliegt, kann es erfolgreich als inertes und sicheres Medium in Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff eingesetzt werden.<sup>[22]</sup> Zum einen ist die Oxidation des Lösungsmittels als Nebenreaktion ausgeschlossen; gleichzeitig ist die Wärmekapazität deutlich höher und erlaubt eine bessere Abführung der Reaktionswärme bei den sehr häufig stark exothermen Reaktionen. Ein weiteres Argument für die Verwendung von CO<sub>2</sub> ist die Verschiebung der Explosionsgrenzen, die ein gefahrloses Arbeiten bei deutlich höheren Sauerstoffkonzentrationen erlaubt.

Ein wichtiger Vorteil der Anwendung von scCO<sub>2</sub> ist die rückstandsfreie Entfernung des Lösungsmittels durch Entspannen auf Normaldruck, so daß es sich um praktisch lösungsmittelfreie Synthesen handelt. Selbst wenn die Dichte von scCO<sub>2</sub> nicht ausreicht bestimmte Substrate vollständig zu lösen, kann es sinnvoll sein, durch CO<sub>2</sub>-induziertes Schmelzen fester Substrate eine flüssige Phase für die „lösungsmittelfreie“ Umsetzung zu erzielen.<sup>[23]</sup> Besonders bei der Herstellung von Lebensmittelzusätzen oder Pharmazeutika ist die Abwesenheit von gesundheitsbeeinträchtigenden Lösungsmittelresten von Bedeutung. Die

moderne Analytik führt mit der Entwicklung immer empfindlicherer Methoden dazu, daß die Verwendung von lösungsmittelfreien Verfahren einen entscheidenden Wettbewerbsvorteil bringen kann. Dies gilt umso mehr, seit bei technischen Verfahren die Nachhaltigkeit zunehmend als ein entscheidender Faktor angesehen werden muß. Nicht nur die Kosten für die Synthese selbst, sondern auch für die der Aufarbeitung der Produkte und die Entsorgung der Abfälle können eine starke Auswirkung auf die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses haben.

Abbildung 2 faßt noch einmal die wichtigen Eigenschaften des überkritischen CO<sub>2</sub> zusammen.



*Abbildung 2: Potentielle Vorteile bei der Anwendung von scCO<sub>2</sub> als Lösungsmittel.*

## 2 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Überkritische Fluide wie  $\text{scCO}_2$  finden als Lösungsmittel für die homogen katalysierte Synthese zunehmendes Interesse in Forschung und Industrie. In der vorliegenden Arbeit sollen bekannte homogen-katalysierte Systeme und Reaktionen aus konventionellen Lösungsmitteln in das neue Reaktionsmedium  $\text{scCO}_2$  übertragen werden. Neben der Erweiterung der Synthesemöglichkeiten sollen dabei die intrinsischen Eigenschaften dieses Mediums herausgearbeitet werden, indem die Ergebnisse der Reaktionen detailliert miteinander verglichen werden. Auf diese Weise soll dazu beigetragen werden, eine grundlegende Voraussetzung für die Erstellung einer wissenschaftlichen Basis zur Beurteilung möglicher Verfahren zu schaffen.

Als repräsentatives Beispiel wird die technisch bedeutsame Rh-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden gewählt. Ein Schwerpunkt der Untersuchung soll der Vergleich des Zusammenhangs zwischen Reaktivität und Struktur in  $\text{scCO}_2$  und konventionellen Medien anhand der Reaktionen verschiedener Alkene sein. Bei ausgewählten Alkenen werden die Reaktionsverläufe in  $\text{scCO}_2$  unter verschiedenen Bedingungen analysiert und interpretiert. Die daraus gewonnenen Aussagen über das Katalysatorsystem werden dann mit eigenen Kontrollversuchen und literaturbekannten Reaktionsdaten in konventionellen Lösungsmitteln verglichen. Ferner soll ein Lösungsansatz für die Katalysatorimmobilisierung stark polarer und wenig in  $\text{CO}_2$ -löslicher Substrate entwickelt werden, der eine neuartige Methode der Produkttrennung und des Katalysatorrecyclings bietet.

Ein weiterer Reaktionstyp, der durch den Einsatz von  $\text{scCO}_2$  positiv beeinflusst werden kann, ist die Ringschlußreaktion mittels Stille-Kupplungen zur Bildung großer Ringe. Das in dieser Arbeit angestrebte Syntheseziel wurde aus der Substanzklasse der Makrocyclen gewählt, deren Leitstruktur in vielen Natur- und Geruchsstoffen zu finden ist. Gerade bei Feinchemikalien, die in direkten Kontakt mit dem Menschen kommen, erscheint die Möglichkeit einer lösungsmittelrückstandsfreien Synthese sehr attraktiv.

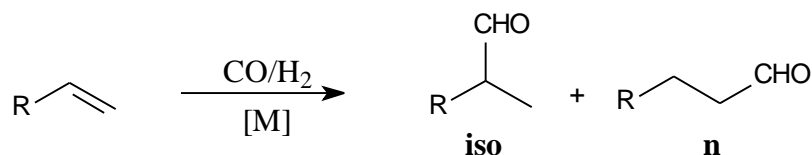
Die Beobachtungen und Ergebnisse aller Untersuchungen sollen den Resultaten in konventionellen Lösungsmitteln gegenüber gestellt werden, um somit das Potential des Reaktionsmediums  $\text{scCO}_2$  für die homogene Katalyse evaluieren zu können.

### 3 HOMOGEN KATALYSIERTE C-C VERKNÜPFUNGEN IN $\text{SCCO}_2$

#### 3.1 Hydroformylierung

##### 3.1.1 Technische Bedeutung der Hydroformylierung (Oxo-Synthese)

Unter Hydroformylierung, oder auch Oxo-Synthese, versteht man die katalytische Umwandlung von Olefinen mittels Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden, wie sie in Schema 1 dargestellt ist. Diese Reaktion –1938 von Otto Roelen (\*1897-†1993) entdeckt – erlaubt einen halogenfreien Einstieg in die Produktion von Grund- und Feinchemikalien. Heute ist die Hydroformylierung eines der industriell wichtigsten Verfahren mittels metallorganischer Katalyse und immer noch Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[24,25]</sup> Als Katalysatormetalle finden hauptsächlich Cobalt und Rhodium Verwendung, die entweder in Form der Hydridocarbonyl-Spezies ( $\text{HM}(\text{CO})_4$ ) reagieren, oder durch den Zusatz von Trialkyl- bzw. Triphenylphosphan-Liganden modifiziert werden. In der Regel zeichnen sich die modifizierten Systeme gegenüber den sogenannten unmodifizierten Systemen durch eine höhere Regioselektivität aus, die im allgemeinen als *n/iso*-Verhältnis, also als molares Verhältnis von linearem zu verzweigtem Aldehyd angegeben wird.



**Schema 1:** Reaktionsgleichung zur Hydroformylierung von linearen, terminalen Olefinen

Die historische Entwicklung effektiver und selektiver katalytischer Systeme für die Hydroformylierung kann im Rückblick in mehrere Schritte eingeteilt werden.<sup>[25]</sup> Den Beginn markieren Verfahren auf der Basis von Hydridocobalttetracarboxyl ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ). Bereits während des zweiten Weltkrieges wurde die Reaktion, die bei Untersuchungen zur heterogenen Fischer-Tropsch-Synthese entdeckt worden war, kommerziell angewendet und diente hauptsächlich der Herstellung von Waschmittelalkoholen ( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{18}$ ), die noch heute Bestandteil der Produktpalette sind.<sup>[26]</sup>

Im Bereich der Feinchemikalien sind Aldehyde selbst häufig als Bestandteile in Aromen und Duftstoffen zu finden. Diese geraten häufig in direkten Kontakt mit dem Menschen und erfordern eine besonders hohe Reinheit in bezug auf gesundheitsschädliche Verunreinigungen. Aldehyde wie Hexanal bis Decanal werden als intensiv fruchtig oder blumig



empfunden, wobei die Geruchsschwelle bei 0.9-5.0 ppm liegt.<sup>[27]</sup> Als eine der frühesten Anwendungen ist *n*-Octanal als synthetischer Parfümgrundstoff zu nennen, das im Parfüm Chanel 1 5 enthalten ist.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 3:** *Galleria mellonella* (Länge 15 mm, Spannweite 28-35 mm)

In der Natur sind ebenfalls langkettige Aldehyde als Geruchstoffe zu finden. So enthält das Pheromon der männlichen Wachsmotte *Galleria mellonella* (Abbildung 3) eine Mischung aus Undecanal und Nonanal mit den korrespondierenden Alkoholen (Tabelle 25 im Anhang).<sup>[29]</sup> Der Geruch von Undecanal dürfte einer breiten Mehrheit bekannt sein, da es als Duftstoff in Waschmitteln Verwendung findet.<sup>[30]</sup> Die industrielle Synthese erfolgt durch Hydroformylierung von 1-Decen (**7**) ohne zusätzliches Lösungsmittel, allerdings in einer durch die Produkte verdünnten Lösung. Würde das reine Olefin umgesetzt, würde es durch die starke Exothermie zu einer unkontrollierbaren Reaktion führen.

Produkte wie Undecanal werden nach wie vor nicht in Systemen mit effektiver Katalysatorimmobilisierung unter Erhalt der Aktivität synthetisiert. Bei der destillativen Aufarbeitung ist die mit der industriell verwendete Vakuumtechnik erzielte Siedepunktserniedrigung nicht für alle Produkte ausreichend, so daß bereits ab C<sub>12</sub>-Molekülen der Katalysator einer starken thermische Belastung unterliegt. Diese kann durch die Verwendung von scCO<sub>2</sub> insofern vermieden werden, als die Aufarbeitung durch Extraktion mit überkritischen Fluiden (Destraktion) erfolgen kann.<sup>[6]</sup>

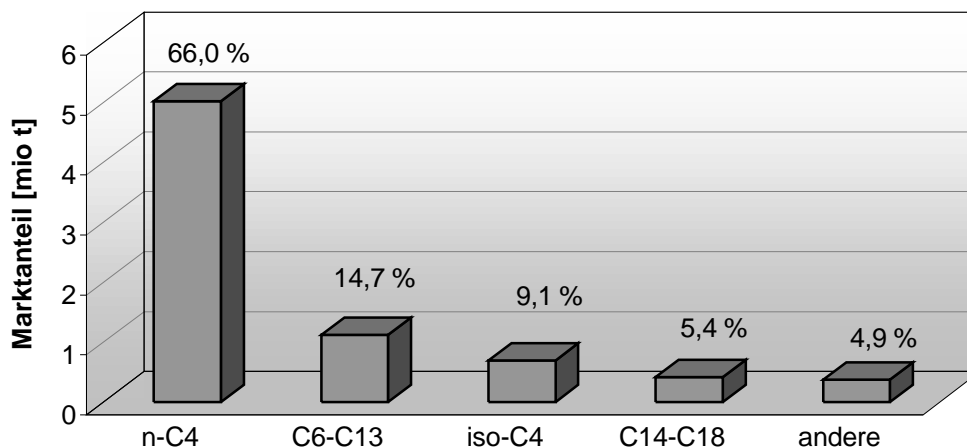


Abbildung 4: Verbrauch von Aldehyden im Jahr 1997<sup>[31]</sup>

Der bedeutendste Aufschwung der Hydroformylierung erfolgte in den 60er Jahren mit der Weiterentwicklung der Petrochemie und der damit verbundenen zunehmenden Verfügbarkeit von Olefinen. Gleichzeitig gewannen die bis auf den heutigen Tag wichtigsten Absatzmärkte der Aldehyde als Zwischenprodukte für Kunststoffweichmacher und Detergentien an Bedeutung. Im Zuge der Weiterentwicklung der Reaktion wurde mit dem *Shell*-Prozeß die Phosphan-modifizierte Hydroformylierung eingeführt und damit die *n/iso*-Selektivität auf ca. 8 verdoppelt.<sup>[25]</sup> Aufgrund der speziellen Eigenschaften der modifizierten Cobaltkatalysatoren werden die erzeugten Aldehyde dabei *in situ* zu Alkoholen hydriert. Mit der Einführung von Phosphanliganden konnte ferner die Stabilität der Carbonyl-Komplexe erhöht werden, so daß die zur Vermeidung des metallischen Abscheidens erforderlichen Synthesegasdrücke deutlich erniedrigt werden konnten. Die durch den Zusatz von Phosphanliganden erniedrigte Reaktivität des katalytischen Systems um den Faktor 4-6 wird durch Erhöhung der Reaktionstemperatur kompensiert.

Eine Steigerung der Reaktivität um bis zu drei Größenordnungen konnte in einem weiteren Schritt mit dem Wechsel des Metallzentrums vom Cobalt zum Rhodium erreicht werden.<sup>[32,33]</sup> Gleichzeitig wurde eine gesteigerte Chemo-selektivität in Bezug auf die Bildung der Aldehyde beobachtet, und die Rhodiumkatalysatoren erwiesen sich ebenfalls vorteilhaft bei der Umsetzung von Dienen und ungesättigte Verbindungen mit funktionellen Gruppen.<sup>[34]</sup> Die Prozesse der Phosphan-modifizierten Hydroformylierung mit Rhodium werden auch als *Low Pressure Oxo Processes (LPO)* bezeichnet, da die Erhöhung der Aktivität eine Erniedrigung der Temperatur und vor allem eine starke Erniedrigung des Synthesegasdrucks erlaubt.<sup>[35]</sup> Eine Erklärung für die Tatsache, daß Rhodium trotz des 2000-fach höheren Preises (Vergleich nach Gewicht, Stand 1.Quartal 2001) breite industrielle Verwendung gefunden

hat, liegt im geringeren apparativen Aufwand. Der Einsatz von Rhodium erlaubt die deutliche Reduktion des Drucks bei gleichzeitig erhöhten *n/iso*-Verhältnissen und einer stark verbesserten Chemoselektivität, die sich in einer drastischen Reduzierung von länger-kettigen Kondensationsprodukten äußert.<sup>[25]</sup>

In einem weiteren Entwicklungsschritt wurde ein Verfahren für wasserlösliche Olefine entwickelt, das eine nahezu vollständige Recyclisierung des Katalysators ohne Aktivitätsverlust ermöglicht. Gleichzeitig ist Wasser ideal dazu geeignet, die entstehende Prozeßwärme abzuführen, um einen sicheren Reaktionsverlauf zu gewährleisten.<sup>[36]</sup> Es handelt sich dabei um das *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP)*-Verfahren, das auf einem Zweiphasen-System basiert.<sup>[37]</sup> Die Reaktion findet in oder an der Grenzfläche der wäßrigen Phase statt, in welcher der modifizierte Rh-Katalysator gelöst ist. Eine organische Phase -meist bestehend aus dem gebildeten Aldehyd und akkumulierten Kondensationsprodukten- dient der Aufnahme der Reaktionsprodukte, aus der die Aldehyde nach einfacher Abführung von der wäßrigen Katalysatorphase mittels Destillation isoliert werden. Der speziell dazu von Kuntz entwickelte TPPTS-Ligand (**3**, Schema 2, S. 13) ist praktisch ausschließlich in der wäßrigen Phase löslich und immobilisiert das Rhodium durch Komplexbildung so gut, daß der Verlust an Metall auf ein bemerkenswert niedriges und wirtschaftliches Maß reduziert werden kann.<sup>[38]</sup>

**Tabelle 1:** Reaktionsbedingungen verschiedenen Katalysatorsysteme für die Hydroformylierung<sup>[25]</sup>

Katalysatorsystem	HCo(CO) <sub>4</sub>	Co/Phosphane	Rh/TPP	Rh/TPPTS
Temperaturen [°C]	150-180	160-200	60-120	110-130
Synthesegasdruck [bar]	200-300	40-80	10-50	40-60
c <sub>Metall</sub> [%]	0.1-1	0.5-1.0	0.01-0.1	0.001-1
<i>n/iso</i>	4	7.3	12	>20
Einführung des Prozesses	1939	ca. 1960	ca. 1970	1984

Das RCH/RP-Verfahren wurde im Jahr 1984 in einer Anlage der *Ruhrchemie* in Oberhausen (heute *Celanese AG*) eingeführt und dient hauptsächlich der Produktion von C<sub>4</sub>-Aldehyden aus Propen, die etwa drei Viertel des Gesamtverbrauchs an Hydroformylierungsprodukten im

Jahr 1997 ausmachten. Lineares *n*-Butanal dient nach Aldolkondensation überwiegend der Produktion von 2-Ethylhexanol für die Synthese von Phtalaten als Weichmacher für Kunststoffe. Diese Phtalate stehen im Verdacht gesundheitsschädlich zu sein, so daß im zunehmenden Maße die Verwendung längerkettiger Alkohole zur Reduktion der Flüchtigkeit diskutiert wird.

Die Limitierung des RCH/RP-Verfahrens besteht in der Notwendigkeit einer hinreichenden Löslichkeit des Substrats in Wasser, wobei die Grenze industriell relevanter Raum/Zeit-Ausbeuten beim Einsatz von C<sub>5</sub>-Alkenen erreicht wird.<sup>[31]</sup> Zur Darstellung längerkettiger Olefine mit C-Zahlen von 6-18, die derzeit bereits ein Viertel des Bedarfs an Olefinen (Abbildung 4) ausmachen, werden nach wie vor hauptsächlich Cobaltsysteme verwendet. Für ein Verfahren mit Rhodium spricht jedoch die drastisch höhere Aktivität bei gleichzeitig gesteigerter Chemoselektivität. Essentiell für die Verwendung von Rhodiumsystemen ist allerdings eine gute Katalysatorimmobilisierung möglichst unter Erhalt der Katalysatoraktivität. Insbesondere der Erhalt der Aktivität ist unter den industriell gebräuchlichen Vakuumtechniken bei hochsiedenden Substraten (>C<sub>12</sub>) nicht gewährleistet, so daß die Etablierung eines solchen Prozesses noch aussteht.

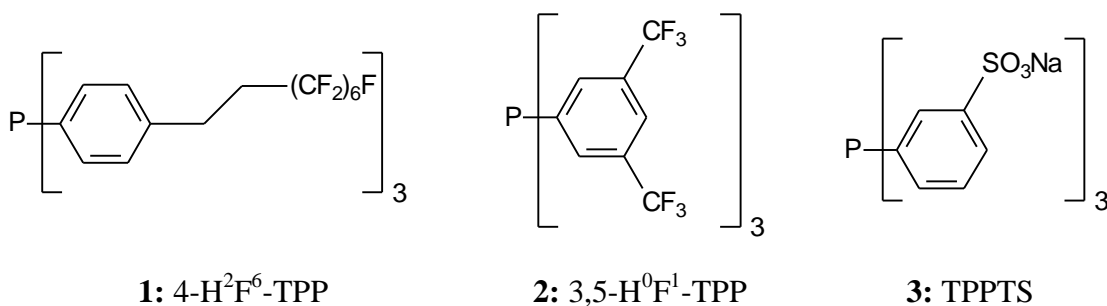
### *3.1.2 Bisherige Untersuchungen in überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) als Lösungsmittel*

Die Übertragung der Hydroformylierung als industriell relevante Reaktion in das Reaktionsmedium scCO<sub>2</sub> ist in mehreren Arbeitsgruppen Gegenstand intensiver Forschung. Als Pionierarbeit kann die 1991 von *Rathke* und *Klingler* veröffentlichte Arbeit über die Cobaltkatalysierte Umsetzung von Propen in scCO<sub>2</sub> bezeichnet werden.<sup>[39]</sup> Ihre Motivation war u.a. die Untersuchung der Reaktion *in situ* mittels NMR unter Vermeidung der möglichen Massentransferprobleme, die in konventionellen Lösungsmitteln dabei zu Komplikationen geführt hatten. Auch ohne aufwendige Durchmischungstechniken lagen alle Komponenten, also das zugesetzte Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> und die beteiligten Gase, innerhalb kürzester Zeit homogen gelöst vor. Die Hydroformylierung von Propen verlief vollständig und im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln mit einem leicht erhöhten *n/iso*-Verhältnis. Die Verwendung von überkritischen Fluiden in der NMR Analytik setzt zwar die Verwendung spezieller Gefäße voraus, ist aber im besonderen bei der Beobachtung von Quadrupolkernen wie <sup>59</sup>Co nützlich, da die geringere Viskosität die Linienbreite signifikant erniedrigen kann.<sup>[40]</sup>

*Guo* und *Akgerman* unterzogen dieses System einer systematischen Untersuchung insbesondere in Bezug auf die Druckabhängigkeit der Reaktion.<sup>[41]</sup> Dabei wurde sowohl eine erhöhte Selektivität, als auch die Steigerung der Reaktivität mit zunehmendem Druck beschrieben. Als ein Erklärungsansatz wurde die limitierte Löslichkeit der Katalysatorvorstufe  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  angeführt, dessen Konzentration nahe der oberen Löslichkeitsgrenze eingestellt wurde, die zuvor von *Rathke* und *Klingler* ermittelt worden war.<sup>[39]</sup>

*Jessop et al.* untersuchten die Hydroformylierung und konkurrierende Hydrierung mittels  $\text{MnH}(\text{CO})_5$  in  $\text{scCO}_2$ , um Auskunft über Lösungsmittelkäfige im Reaktionsmedium zu erhalten.<sup>[42]</sup> Die experimentell gefundenen Produktverteilungen waren weitestgehend identisch zu denen in konventionellen Lösungsmitteln. Die Erklärung dieser Ergebnisse gründet weniger auf einer vergleichbar starken Ausbildung von Lösungsmittelkäfigen als auf dem Vorhandensein nicht-radikalischer Reaktionswege.

Die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung in  $\text{scCO}_2$  wurde in der Gruppe um *Leitner* etabliert. Hierbei konnte gezeigt werden, daß mit unmodifizierten Rh-Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber konventionellen Reaktionen meßbar erhöht waren.<sup>[20]</sup> Für die Erweiterung auf die modifizierten Katalysatorsysteme unter Verwendung der sehr gebräuchlichen Arylphosphane war eine spezielle Strategie zur Erhöhung der Löslichkeit des Liganden in  $\text{scCO}_2$  erforderlich. Dies wurde durch Derivatisierung des Triphenylphosphan (TPP)-Liganden mit Perfluoralkylketten erreicht, wobei der elektronische Einfluß auf das Metallzentrum mittels zweier  $\text{CH}_2$ -Gruppen, sogenannter *spacer*, auf ein Minimum reduziert wurde.<sup>[18]</sup> Da die meisten „ $\text{CO}_2$ -philen“ Liganden auf Modifikationen bekannter Systeme beruhen, wurde eine Nomenklatur zur Ergänzung bekannter Stammverbindungen mit dem allgemeinen Akronym  $x\text{-H}^{\text{hF}}$ - eingeführt.<sup>[18]</sup> Mit  $x$  wird das Substitutionsmuster relativ zum koordinierenden Donoratom gekennzeichnet, z.B. 4 für *para*-Substitution. Dem Bindestrich folgen jeweils nach H und F als Index die Anzahl der  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CF}_2$ -Gruppen, gefolgt vom allgemein akzeptierten Akronym der Stammverbindung. Das in dieser Arbeit vielfach verwendete TPP-Derivat (**1**) mit perfluorierter Kette (6  $\text{CF}_2$ -Gruppen) und zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen in *para*-Stellung zum Phosphoratom wird demzufolge als  $4\text{-H}^2\text{F}^6\text{-TPP}$  bezeichnet.



**Schema 2:** Derivate des Triphenylphosphans (TPP)

Es zeigte sich bald, daß diese sehr aktiven und selektiven Liganden hervorragend für die Hydroformylierung langkettiger Olefine in  $scCO_2$  geeignet sind. Sie erlauben auch einen neuen Ansatz zur Lösung des in der homogenen Katalyse immer präsenten Problems der Katalysatorabtrennung. Im sogenannten CESS-Prozeß werden die variablen Lösungseigenschaften des  $CO_2$  genutzt. Durch gezielte Druck- bzw. Temperaturänderungen werden selektiv die  $C_9$ -Aldehyde aus dem Reaktor extrahiert. Der im Reaktor verbleibende Katalysator konnte in acht aufeinander folgenden Zyklen ohne Einbuße von Umsatz und Selektivität wieder zur Reaktion verwendet werden. Die Rhodiumgehalte der isolierten Aldehyde lagen bei 0.9-4.9 ppm, was die hervorragende Funktionalität dieses Verfahrens unterstreicht. Insbesondere bei der Hydroformylierung längerkettiger Olefine ist dieses eine vielversprechende Methode zur Katalysatorimmobilisierung unter gleichzeitiger Beibehaltung der Katalysatoraktivität.

Die Ausweitung der Untersuchungen zur Hydroformylierung in  $scCO_2$  resultierte in der Folgezeit auch in enantioselektiven Reaktionen mit sehr hohen Regio- und Enantioselektivitäten.<sup>[17,43]</sup> Erste kinetische Daten für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung in  $scCO_2$  wurden von der Gruppe um *Erkey* mit dem fluorhaltigen Liganden **2** (4-H<sup>0</sup>F<sup>1</sup>-TPP) erhalten.<sup>[44]</sup> Dabei sind Trifluormethylgruppen direkt am Phenylring gebundenen, die einen starken elektronischen Einfluß auf das Donoratom haben.

Als Alternative zu den fluorierten Arylphosphanen wurden von *Cole-Hamilton et al.* die Verwendung von Trialkylphosphanen untersucht.<sup>[45]</sup> Aufgrund der lediglich moderaten Löslichkeiten konnten nur in bestimmten Fällen homogene Reaktionsmischungen erzielt werden.<sup>[46]</sup> Die homogene Reaktion mit 1-Hexen zum  $n$ -Aldehyd verläuft im Vergleich zu Toluol in  $scCO_2$  mit ähnlichen Geschwindigkeiten und leicht erhöhter  $n/iso$ -Selektivität. Die Bildung von Alkoholen, die bei der Verwendung von Trialkylphosphanen als Folgeprodukte der Hydrierung der Aldehyde entstehen, ist in diesem Fall mit ca. 6 % relativ gering. Es ist

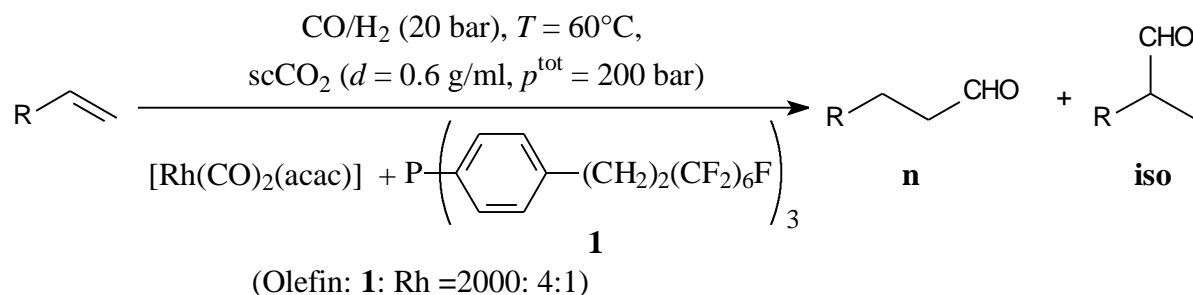
jedoch charakteristisch für diese Liganden, daß bei längeren Standzeiten die Aldehyde zu Alkoholen reduziert werden und diese zu Estern weiterreagieren können, wobei die Carbonsäure dazu aus der Disproportionierung des Aldehyds stammt.<sup>[47]</sup> Die geringe Chemoselektivität ist ein Grund, warum trotz der guten Verfügbarkeit der Alkylphosphane in der überwiegenden Mehrheit substituierte Arylphosphane in der Hydroformylierung eingesetzt werden. Die erst kürzlich entwickelten Lösungsvermittler auf Polycarbonat-Basis<sup>[48]</sup> könnten hingegen eine preiswertere Alternative zu perfluorierten Systemen darstellen, werden aber erst Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Während alle bisher zitierten Literaturstellen die prinzipielle Übertragbarkeit bekannter Katalysatorsysteme in das neue Medium scCO<sub>2</sub> behandeln, liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf einer ersten systematischen Untersuchung der Möglichkeiten und der Grenzen dieses Lösungsmittels. Von besonderem Interesse ist dabei die Ermittlung potentieller Unterschiede zu konventionellen organischen Solventien bei möglichst hoher Vergleichbarkeit der Reaktionsbedingungen.

### *3.1.3 Einfluß der Struktur auf die Reaktivität*

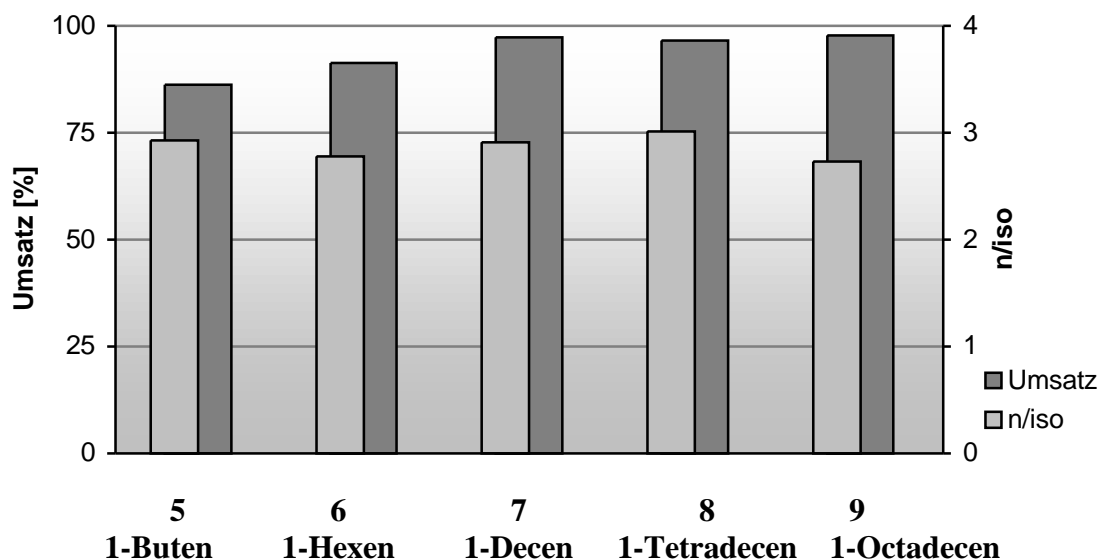
#### **3.1.3.1 Offenkettige Substrate**

Zur Untersuchung der Reaktion wurden in der vorliegenden Arbeit Olefine oder Mischungen von Olefinen verschiedener Kettenlänge und Substitutionsmuster hydroformyliert. Die Reaktionen wurden in Edelstahlautoklaven mit Sichtfenstern durchgeführt (siehe Tabelle 21, S. 90), die eine visuelle Beurteilung des Phasenverhaltens erlaubten. Unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff wurde der Präkatalysator aus Stammlösungen der metallischen Vorstufe [Rh(CO)<sub>2</sub>acac] (**4**) und des Liganden **1** in den Autoklaven gegeben. Anschließend wurde Substrat (c=0.22 mol/L) hinzugegeben, Synthesegas und scCO<sub>2</sub> aufgepreßt und sofort auf die Reaktionstemperatur von 60 °C gebracht. Die Standardparameter der Versuche sind Schema 3 wiedergegeben. Nach 17 h wurde das Kohlendioxid aus dem unter 30 °C abgekühlten Autoklaven abgelassen und das verbleibende Produkt mittels GC analysiert. Eine detailliertere Beschreibung der Vorgehensweise ist in Kapitel 5.2.1 wiedergegeben.



**Schema 3:** Hydroformylierung von linearen Olefinen in  $\text{scCO}_2$

Unter den Standardreaktionsbedingungen wurden die Aldehyde mit sehr hohen Chemo-selektivitäten gebildet. Es wurde keine Hydrierungen und lediglich Spuren von Doppelbindungsisomeren beobachtet. Folgeprodukte wie die korrespondierenden Alkohole oder Säuren konnten ebenso wenig nachgewiesen werden wie Kondensationsprodukte. Dies wurde selbst dann beobachtet, wenn die Mischungen über mehrere Tage Reaktionsbedingungen ausgesetzt wurden. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff konnte in Proben der isolierten Aldehyde jedoch eine mehr oder weniger schnelle Umsetzung zur korrespondierenden Säure beobachtet werden, die allerdings durch Kühlung der Proben unter  $0^\circ\text{C}$  unterbunden werden konnte.



**Abbildung 5:** Ergebnisse der Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen nach 17 h Reaktionszeit

Die Hydroformylierung linearer Olefine mit endständiger Doppelbindung gelang innerhalb von 17 h mit nahezu vollständigem Umsatz. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Abbildung 5 zusammengestellt, die genauen Werte zu Umsatz und  $n/iso$ -Selektivitäten sind im Anhang (Tabelle 27) wiedergegeben. Dabei ist festzustellen, daß der Umsatz bei 1-Buten (5) und



1-Hexen (**6**) geringer ist als bei den längerkettigen Alkenen. Detaillierte Untersuchungen zu diesem unerwartetem Phänomen sind im Kapitel 4.2.3 beschrieben. Allen Olefinen gemein ist die mit konventionellen Rh/TPP-Systemen vergleichbare Regioselektivität (*n/iso*) im Bereich von 3, wobei die Selektivität leicht mit der Kettenlänge ansteigt und für 1-Octadecen (**9**) wieder absinkt. Diese leicht verminderte Selektivität ist eventuell mit der Ausbildung eines Zweiphasensystems zurückzuführen, bei der generell eine niedrigere Selektivität beobachtet wurde (Kap. 3.1.3.3). Reines 1-Octadecen (**9**) wird unter den gegebenen Bedingungen zwar schon ab 55 °C vollständig gelöst, da die polareren Aldehyde jedoch eine geringere Löslichkeit als die korrespondierenden Olefine haben, schied sich ein Substrat/Produkt-Gemisch im Reaktionsverlauf als flüssige Phase ab. Bei der Reaktion von 1-Tetradecen (**8**) zeigte sich ebenfalls eine zweite, flüssige Phase, deren Bildung allerdings aufgrund der höheren Löslichkeit der relativ zu C<sub>19</sub>-Aldehyde flüchtigeren C<sub>15</sub>-Aldehyde erst später im Reaktionsverlauf erfolgte und damit die Selektivität weniger beeinflusste. In beiden Reaktionen lag eine gelb-orange Färbung der scCO<sub>2</sub>-Phase vor, die durch den Katalysator hervorgerufen wurde. Die Farbe der flüssigen Phase konnte neben der gefärbten CO<sub>2</sub>-Phase während der Reaktion nicht beurteilt werden. Nach dem Aufarbeiten zeigt der Rückstand jedoch ebenfalls eine orange Färbung, die für eine Lösung von Katalysatormetall in der flüssigen, organischen Phase spricht.

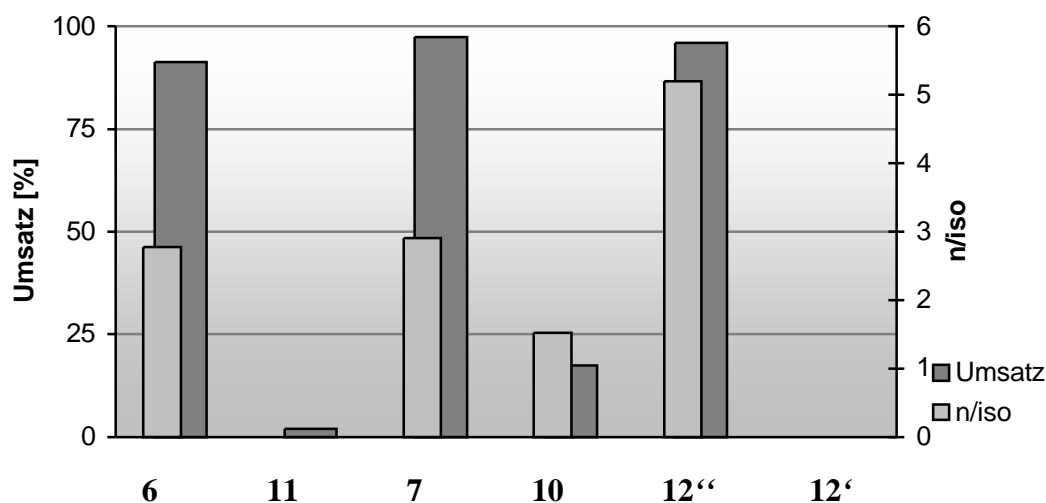
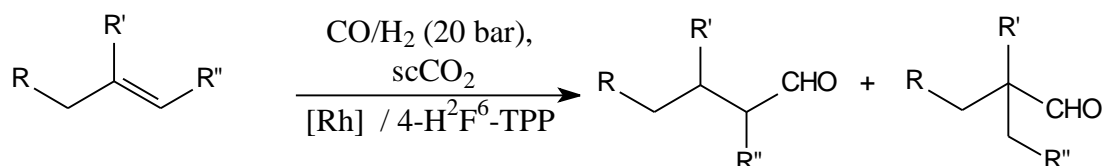


Abbildung 6: Umsatz von linearen und verzweigten Alkenen nach 17 h

Der Einfluß des Substitutionsmusters der Doppelbindung auf die Reaktivität wurde u.a. mit den Substraten *trans*-2-Decen (**10**) und Diisobutylen (2,4,4-Trimethyl-1-penten, **11**, beide Schema 4, S. 17) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 im Vergleich zu terminalen Olefinen gleicher C-Zahl zusammengefaßt. Gegenüber den terminalen Doppelbindungen ist

der Umsatz bei diesen Substraten deutlich geringer. Er beträgt nach 17 h Reaktionszeit beim *trans*-2-Decen lediglich 17.4 %, wobei 2-Methyldecanal und 2-Ethylnonanal im Verhältnis 1:1.5 gebildet wurden. Bei der Verwendung von Diisobutylen wurde weniger als 2 % Umsatz beobachtet.

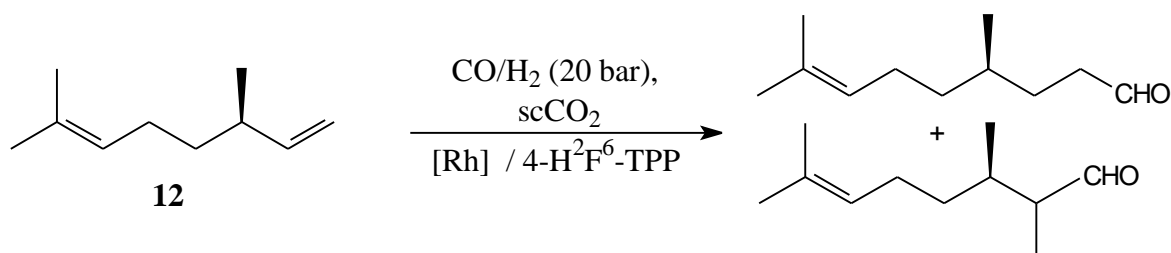


**10:** R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R' = H, R'' = CH<sub>3</sub>

**11:** R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H

**Schema 4:** Reaktionsschema für Olefine mit substituierten Doppelbindungen

Das Substrat (+)-Citronellen (**12**, (*S*)-(+)-3,7-Dimethyl-1,6-octadien, Schema 5) enthält eine terminale und eine dreifach substituierte Doppelbindung. Es konnten keine Reaktionsprodukte der dreifach substituierten Doppelbindung (**12'**) detektiert werden, während die terminale Doppelbindung (**12''**) innerhalb von 17 h zu über 96 % umgesetzt wurde (Abbildung 6, S. 16). Die *n/iso*-Selektivität ist in diesem Fall mit 5.2 außerordentlich hoch, was auf den sterischen Anspruch der Methylgruppe in  $\beta$ -Position zur Doppelbindung zurückgeführt werden kann.<sup>[49]</sup>

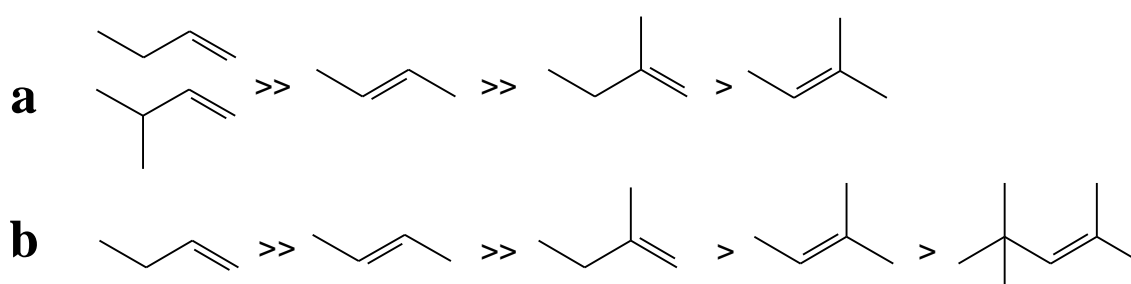


**Schema 5:** Reaktion von (+)-Citronellen (**12**) zu Homocitronellal

Für Substrate mit substituierten Doppelbindungen sinkt die Reaktivität in der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten ab. Entsprechend der Regel nach *Keulemans* wird an zweifach substituierte sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffe keine Formylgruppe addiert. Dies führt im Fall einer vierfach-substituierten Doppelbindung zur totalen Inaktivität in Bezug auf die Hydroformylierung.<sup>[50]</sup>

Die relativen Reaktivitäten der in dieser Arbeit untersuchten unterschiedlichen Substitutionsmuster in scCO<sub>2</sub> sind in Schema 6a zusammengefasst. Die Reihenfolge wurde aus den

Umsätzen nach 17 h (Abbildung 6) als Maß für die Reaktivität ermittelt. Wie in konventionellen Systemen (Schema 6b) sinkt der Umsatz mit zunehmender Substitution an der Doppelbindung, wobei Substrate mit zweifach substituierten Kohlenstoffatomen signifikant langsamer reagieren als einfach substituierte.<sup>[25,51]</sup> Die Einführung einer Methylgruppe an dem zur Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom hat keinen meßbaren Einfluß auf den Umsatz innerhalb der Standardreaktionszeit. Die Substitution durch die Methylgruppe führt aber zu einer deutlichen Erhöhung der Regioselektivität zu Gunsten des linearen Produktes. Auch dieser Befund stimmt mit den Erfahrungswerten der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln überein.<sup>[49]</sup>

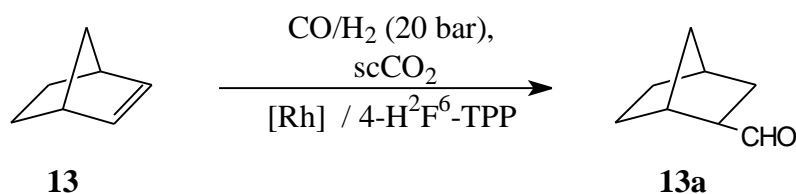


**Schema 6:** Reihenfolge der Reaktivität in der Hydroformylierung **a:** in  $scCO_2$ ; **b:** in konventionellen Lösungsmitteln

Zusammengefaßt hydroformyliert das Katalysatorsystem  $4-H^2F^6$ -TPP/[Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)] (1/Rh =4) bevorzugt terminale, unverzweigte Doppelbindungen. Die Reaktion verläuft glatt; Hydrierprodukte treten nicht auf und der Anteil an Isomerisierungsprodukten ist mit unter einem Prozent äußerst gering. Beim Einsatz von terminalen Olefinen wird eine gute Regioselektivität zu linearen Aldehyden gefunden.

### 3.1.3.2 Zyklische Olefine

Zyklische Olefine sind eine weitere Substanzklasse zur Demonstration der Anwendungsbreite des [Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)]/4- $H^2F^6$ -TPP-Systems. Untersuchungen an gespannten Ringsystemen wie Norbornen (**13**), Norbornadien (**14**) und Dicyclopentadien (**15**) zeigten eine sehr hohe Reaktivität. Im Fall des Cyclopentadiens (**16**) mit konjugierten Doppelbindungen konnten hingegen nur Spuren von Reaktionsprodukten detektiert werden.



**Schema 7:** Hydroformylierung von Norbornen (**13**) zu *exo*-Norbornanaldehyd

Im Fall des Norbornens (**13**) konnte unter den Standardreaktionsbedingungen bereits nach einer Stunde vollständiger Umsatz ohne Bildung von Nebenprodukten erzielt werden. Zur Analyse der räumlichen Orientierung der Formylgruppe (*endo* oder *exo*), wurden das Reaktionsgemisch nach der Reaktion in  $\text{scCO}_2$  in einer Kühlfalle isoliert und ausführlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterworfen. Als besonders charakteristisch und gut zu identifizieren erwiesen sich die  $^{13}\text{C}$ -Signale des Brückenkopfatoms und des hydrierten Kohlenstoffs der ehemaligen Doppelbindung. Deren chemische Verschiebungen sind sensible Indikatoren für die räumliche Anordnung, die in diesem Fall zu über 99 % einer *exo*-Substitution entspricht.

*Botteghi et al.* beschreiben die Hydroformylierung von Norbornen (**13**) in organischen Lösungsmitteln mit dem Komplex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$ , die in Tabelle 2 den Ergebnissen dieser Arbeit gegenüber gestellt wird.<sup>[52]</sup> Die Reaktionsbedingungen sind im organischen Lösungsmittel wesentlich drastischer. Substrat und Katalysator sind 4- bzw. 8-fach konzentrierter und die Reaktion erfolgte bei erheblich höheren Synthesegasdrücken mit deutlich gesteigerter Temperatur. Laut *Botteghi et al.* reagiert Norbornen (**13**) unter diesen Bedingungen ebenfalls innerhalb einer Stunde nahezu quantitativ unter ausschließlicher Bildung des *exo*-Isomers.<sup>[52]</sup> Die Bestimmung erfolgte dabei mittels Derivatisierung zu den korrespondierenden Alkoholen und Vergleich mit kommerziell erhältlichen *exo-endo*-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen sowie durch NOE- $^1\text{H}$ -Untersuchungen, die allerdings wesentlich aufwendiger sind als die hier gewählte Untersuchung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Die Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Formylnorbornans (**13a**) sind im Anhang wiedergegeben.

**Tabelle 2:** Hydroformylierung in *scCO*<sub>2</sub> mit [1/Rh=4] und in Toluol mit [RhH(CO)(TPP)<sub>3</sub>]

Norbornen ( <b>13</b> )	Lösungs- mittel	<i>c</i> <sub>Substrat</sub> [mol/L]	<i>c</i> <sub>[Rh]</sub> [mol/L]	<i>T</i> [°C]	<i>p</i> (H <sub>2</sub> /CO) [bar]	Umsatz [%]	Zeit [h]
[52]	Toluol	0.8	8·10 <sup>-4</sup>	100	100	99.6 <sup>a</sup>	1
Diese Arbeit	<i>scCO</i> <sub>2</sub>	0.2	1·10 <sup>-4</sup>	60	20	quant. <sup>a</sup>	1

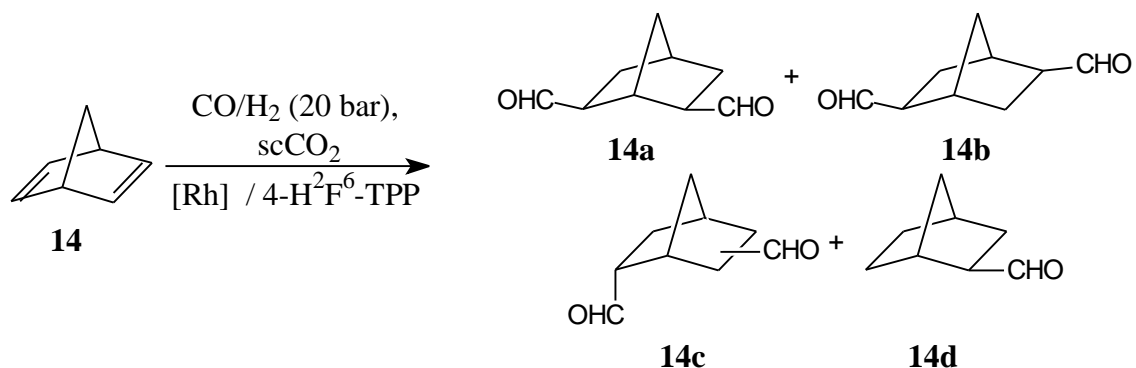
Norbornadien ( <b>14</b> )	Lösungs- mittel	<i>c</i> <sub>Substrat</sub> [mol/L]	<i>c</i> <sub>[Rh]</sub> [mol/L]	<i>T</i> [°C]	<i>p</i> (H <sub>2</sub> /CO) [bar]	Umsatz [%]	Zeit [h]
[52]	Toluol	0.8	8·10 <sup>-4</sup>	100	100	99.6 <sup>b</sup>	0.5
[52]	Toluol	0.8	8·10 <sup>-4</sup>	50	100	21.5 <sup>c</sup>	6
Diese Arbeit	<i>scCO</i> <sub>2</sub>	0.1	1·10 <sup>-4</sup>	60	20	quant.	1.5

<sup>a</sup>*exo*-Aldehyd; <sup>b</sup>95.3 % Dialdehyde; <sup>c</sup>3.6 % Dialdehyd

Das Substrat Norbornadien (**14**) zeigt eine ähnlich hohe Reaktivität wie Norbornen (**13**); nach 1.5 h Reaktionszeit konnte kein Substrat mehr nachgewiesen werden. Als Reaktionsprodukte werden mit hoher Selektivität Dialdehyde gebildet, lediglich 1 % der GC-Signale der isolierten Reaktionsmischung konnten mittels GC/MS-Kopplung dem Monoaldehyd (**14d**) zugeordnet werden. Als Hauptkomponenten werden die zwei Isomere des *exo-exo*-Dialdehyds **14a** (53.1 %) und **14b** (38.1 %) gebildet. Die Isomere konnten durch verschiedene NMR Experimente eindeutig identifiziert und deren <sup>13</sup>C-Signale zugeordnet werden, die Daten dazu sind im Anhang wiedergegeben. Mit insgesamt 9.4 % konnte auch ein signifikanter Anteil an Dialdehyden (**14c**) mit mindestens einer *endo*-ständigen Formylgruppe detektiert werden.

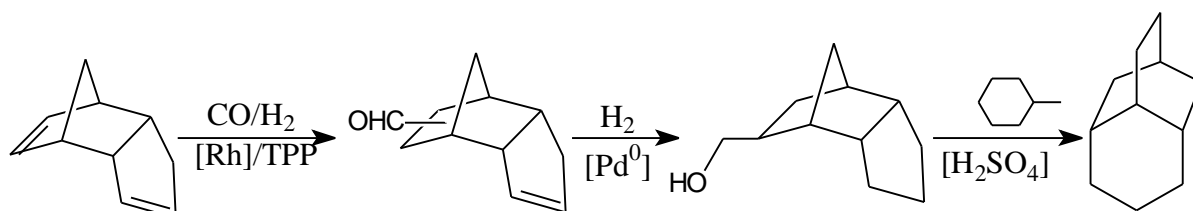
Die in *scCO*<sub>2</sub> erhaltenen Ergebnisse mit gespannten Doppelbindungen zeigen im Vergleich mit der Literatur eine deutlich erhöhte Reaktivität (Tabelle 2). So wird unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Norbornadien (**14**) selbst bei erhöhtem Synthesegasdruck (99 bar) in Toluol nur unvollständig umgesetzt.<sup>[52]</sup> Bei den höheren Substrat- und Katalysatorkonzentrationen wäre bei vergleichbarer Reaktivität zu *scCO*<sub>2</sub> ein deutlich höherer Umsatz zu erwarten gewesen. Als Reaktionsprodukte werden ferner zu mehr als 96 % Monoaldehyd (**14d**) gebildet. Erst durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C verläuft die

Reaktion innerhalb einer halben Stunde nahezu quantitativ mit einem Anteil von 95.3 % an Dialdehyden.



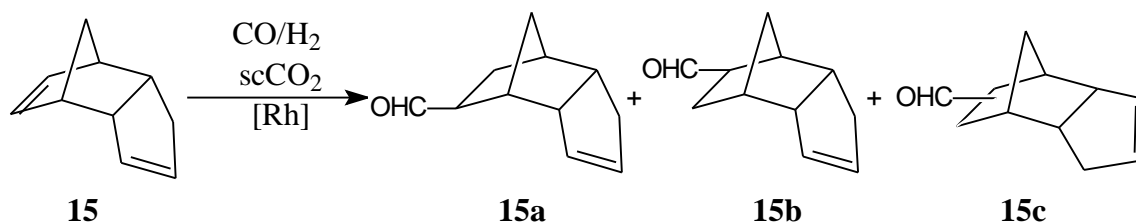
**Schema 8:** Hydroformylierung von Norbornadien (**14**)

Hydroformylierungsprodukte des Dicyclopentadiens sind Zwischenstufen in der Synthese des Homoisotwistan, der Stammverbindung eines wirksamen Virizids (Schema 9).<sup>[53]</sup>



**Schema 9:** Synthese von Homoisotwistan aus **15** mit 40 % Gesamtausbeute

In der Literatur wird die Hydroformylierung von *endo*-Dicyclopentadien (**15**) unter ausschließlicher Bildung der *exo*-Formylderivate (**15a** und **15b**) beschrieben. Die Reaktionsbedingungen sind dabei wesentlich drastischer als die in dieser Arbeit verwendeten (Tabelle 3), wobei in  $\text{scCO}_2$  zumindest vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.



**Schema 10:** Hydroformylierung von *endo*-Dicyclopentadien (**15**)

Bei der Hydroformylierung von **15** in  $\text{scCO}_2$  zeigte sich, daß die Doppelbindung im fünfgliedrigem Ring unangetastet bleibt, während die Doppelbindung in der Norbornen-Struktur innerhalb von 1.2 h vollständig umgesetzt wird. Mittels präparativer GC wurden zwei Isomere isoliert und diese durch verschiedene NMR-Experimente charakterisiert. Es handelt sich um Aldehyde mit der Formylgruppe in 2-*exo*- (**15a**) bzw. 3-*exo*-Position (**15b**).

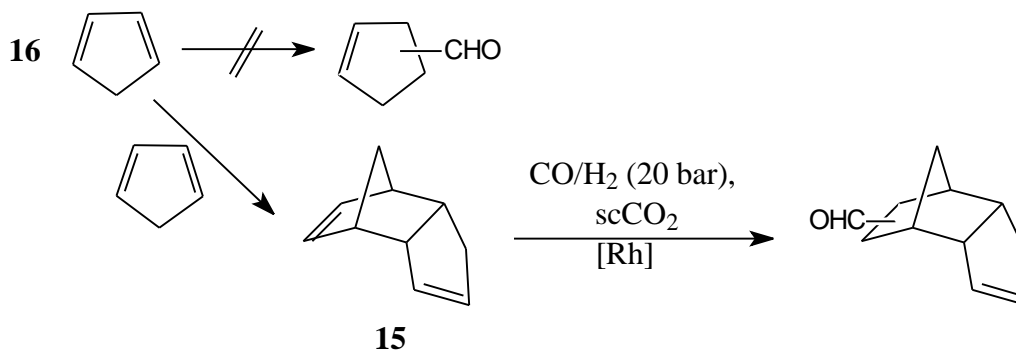
Als charakteristische Sonde erwies sich dabei das Signal für die CH<sub>2</sub>-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Formyl-substituierten Kohlenstoff (C3 bzw. C2). Hauptkomponente ist **15a** mit 58.8 %, während die Komponente **15b** mit 36.8 % vertreten ist. Die GC-Analyse zeigte mit 4.5 % eine weitere Komponente, die den Reaktionsprodukten des *exo*-Dicyclopentadiens (**15c**) zuzuordnen ist, das dem Ausgangsmaterial (technische Qualität) entstammt.

**Tabelle 3:** Hydroformylierung von Dicyclopentadien (**15**) in konventionellen Lösungsmitteln mit Rh/TPP und in CO<sub>2</sub> mit Rh/**1** als Katalysator

Quelle	Lösungsmittel	$c_{\text{Substrat}}$ [mol/L]	$c_{\text{[Rh]}}$ [mol/L]	L/Rh	$T$ [°C]	$p$ (H <sub>2</sub> /CO) [bar]	Umsatz [%]	Zeit [h]
[54]	Toluol/ Benzol	4.9	$3.5 \cdot 10^{-2}$	2.5	100	100	99.6 <sup>a</sup>	1
[55]	Toluol	0.6	$3 \cdot 10^{-2}$	3	70	1	99.4 <sup>b</sup>	3
“	Toluol	0.6	$3 \cdot 10^{-2}$	0.5	70	1	72.3 <sup>c</sup>	3
[53]	Benzol	5	$5 \cdot 10^{-3}$	3	70	1	80 <sup>a</sup>	3
Diese Arbeit	scCO <sub>2</sub>	0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	4	60	20	quant. <sup>a</sup>	1

<sup>a</sup>keine Reaktion des Fünfrings; <sup>b</sup>>1.5 % Nebenprodukte; <sup>c</sup>21.3 % Bis(dicyclopentadienyl)ketone

Als weiteres Beispiel soll ein zyklisches Substrat mit konjugierten Doppelbindungen vorgestellt werden. Das dazu verwendete Cyclopentadien (**16**) wurde destillativ aus Dicyclopentadien (**15**) gewonnen und bis zu seiner Verwendung bei -78 °C unter Argon gelagert. Die Hydroformylierung erfolgte bei 69 °C unter Standardbedingungen. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Online-GC untersucht. Die Ergebnisse in scCO<sub>2</sub> im Vergleich mit der Literatur sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



**Schema 11:** Hydroformylierung von Cyclopentadien (**16**) bzw. Dicyclopentadien (**15**)

Nach 36.5 h konnte lediglich ein Umsatz von 8.2 % (GC-Ausbeute) beobachtet werden. Die Analyse der Reaktionsprodukte mittels GC/MS-Analyse ergab zwei Aldehyde mit einer Molekülmasse von 162, so daß es sich nicht um direkte Hydroformylierungsprodukte des Cyclopentadiens (**16**) handelt, sondern, wie in Schema 11 dargestellt, um die Reaktionsprodukte des Dicyclopentadiens (**15**). Dieses wurde sehr langsam aus dem Cyclopentadien (**16**) durch Diels-Alder-Addition gebildet und damit die Konjugation der Doppelbindungen unter Bildung eines gespannten und hoch reaktiven Ringsystems aufgehoben.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Hydroformylierung von Cyclopentadien (**16**)

Quelle	Lösungs- mittel	$c_{\text{Substrat}}$ [mol/L]	$c_{[\text{Rh}]}$ [mol/L]	L/Rh	$T$ [°C]	$p$ (H <sub>2</sub> /CO) [bar]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Zeit [h]
[54]	Toluol/ Benzol	4.9	$3.5 \cdot 10^{-2}$	2.5	60	10	69	3
[56]	Toluol	0.8	$8 \cdot 10^{-4}$	3	100	100	99.1	1
Diese Arbeit	scCO <sub>2</sub>	0.13	$1 \cdot 10^{-4}$	4.8	69	20	8.3	36.5

<sup>a</sup> Reaktionsprodukte des dimeren Cyclopentadiens (**15**)

Die geringe Reaktivität des Cyclopentadiens (**16**) ist im Einklang mit den Ergebnissen in konventionellen Lösungsmitteln. Ursache dafür ist die Bildung des thermodynamisch stabilen Allyl-Komplexes, der weitere Folgereaktionen stark retardiert.<sup>[56]</sup> Unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen ist jedoch die *Diels-Alder*-Reaktion aufgrund höherer Substratkonzentration und gesteigerten Temperaturen begünstigt.<sup>[54,56]</sup> Die Anwendung höherer CO<sub>2</sub>-Drücke von bis zu 200 bar führen nach *Isaacs* und *Keatings* zwar ebenfalls zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition, diese beträgt nach deren Berechnung jedoch nur ca. 20 %.<sup>[57]</sup>

Faßt man die Umsätze nach 17 h in Abhängigkeit von der Struktur für zyklische Substrate zusammen, so erhält man analoge Ergebnisse zu denen in konventionellen Lösungsmitteln. Konjugierte Doppelbindungen zeigen allgemein nur eine sehr geringe Hydroformylierungsaktivität. Gespannte Doppelbindungen zeigen generell eine hohe Reaktivität, die durch die Ergebnissen der Hydroformylierung von Norbornen und Norbornadien bestätigt wird. In Bezug auf die Selektivität wird in scCO<sub>2</sub> und konventionellen Medien die *exo*-Substitution stark bevorzugt. Beim Vergleich der Umsätze in scCO<sub>2</sub> (L: 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP) mit denen in der Literatur (L: TPP) kann eine deutliche Erhöhung der Reaktivität festgestellt werden, da

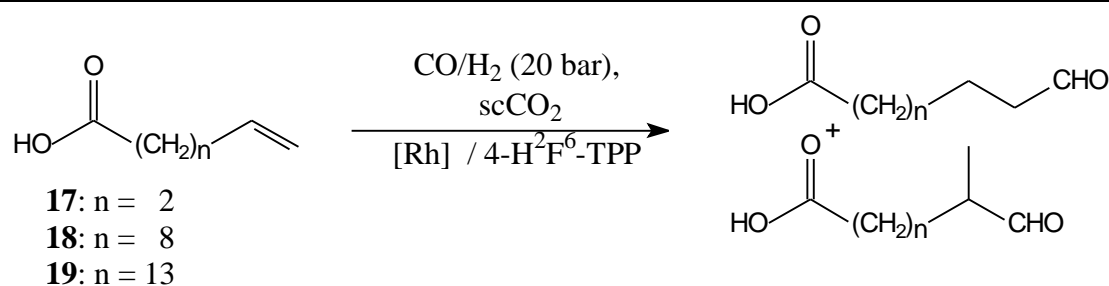


Umsätze und Reaktionszeiten nahezu identisch sind, die Literaturexperimente in konventionellen Lösungsmitteln aber unter wesentlich drastischeren Bedingungen durchgeführt wurden.

### 3.1.3.3 Substrate mit funktionellen Gruppen: Carbonsäuren und Ester

Die Hydroformylierung ungesättigter Carbonsäuren oder auch Ester ist eine interessante Methode, um bifunktionelle Moleküle zu erhalten, die als Zwischenstufen in der organischen Synthese vielfältig verwendbar sind. Formylcarbonsäuren bzw. -Ester sind z.T. sehr geruchsintensiv und finden beispielsweise in der Duft- und Aromaindustrie Verwendung.<sup>[58]</sup> Durch Hydrierung der Formylfunktion zum Alkohol sind Hydroxycarbonsäureester zugänglich. Die Esterfunktion wird bei hohen Reaktionstemperaturen (ca. 150 °C) gespalten, was durch die Acidität des Katalysators (Cobalt- oder Rhodiumkomplexe) beschleunigt wird.<sup>[32,58]</sup> Die so gebildeten Hydroxycarbonsäuren reagieren dann unter Bildung zyklischer Ester weiter und liefern damit Rohstoffe für die Polyestersynthese. Ähnlich wertvolle Folgeprodukte sind Dicarbonsäuren, die durch die Oxidation der Formylfunktion erhalten werden.

In konventionellen Lösungsmitteln zeigen Carbonsäureester im Vergleich zu den korrespondierenden unfunktionalisierten Olefinen verringerte Reaktivitäten in der Hydroformylierung mit Rh/TPP. Dies wird dadurch erklärt, daß der Carboxy-Sauerstoff in der Lage ist, Koordinationsstellen am Katalysatormetall zu blockieren und so die oxidative Addition des Wasserstoffs erschwert.<sup>[59]</sup> Die Koordination an das Metallzentrum ist bei freien Carbonsäuren stärker ausgeprägt als bei den Estern, so daß es nur sehr wenige Literaturbeispiele für die Hydroformylierung freier Säuren gibt.<sup>[60]</sup> In der überwiegenden Mehrzahl der Arbeiten zur Hydroformylierung von Olefinen mit Carbonylfunktion werden kurzkettige Substrate eingesetzt.<sup>[58]</sup> Die Umsetzung nichtkonjugierter, ungesättigter  $\omega$ -Carbonsäuren mit verschiedenen Kettenlängen ist im Hinblick auf die breite Anwendbarkeit des katalytischen Systems ebenfalls interessant. Die Reaktionsgleichung dazu ist in Schema 12 wiedergegeben.



**Schema 12:** Hydroformylierung von linearen Carbonsäuren

Die Ergebnisse der Hydroformylierung sind in Tabelle 5 aufgelistet. Sie zeigen einen mit der Reaktion von  $\alpha$ -Olefinen absolut vergleichbaren Umsatz und dokumentieren somit eine ausgezeichnete Leistungsfähigkeit des Rh-Katalysators in  $scCO_2$ . Besonders bemerkenswert ist dabei, daß die Reaktionen weitestgehend in Zweiphasensystemen verliefen. Carbonsäuren zeigen aufgrund der recht hohen Polarität und den niedrigeren Dampfdrücken eine im Vergleich zu den korrespondierenden Kohlenwasserstoffen erniedrigte Löslichkeit in  $scCO_2$ . Beim Substrat 10-Undecensäure (**18**) wurde trotz einer im Vergleich zu den Standardbedingungen erniedrigten Konzentration und erhöhten Temperatur von Anfang an eine zweite, flüssige Phase beobachtet. In der  $CO_2$ -Phase waren sowohl Substrat als auch Produkt in so geringen Mengen enthalten, daß sie nicht mittels Online-GC detektiert werden konnten. Bei den Substraten **17**, **19** und **20** wurde eine Erhöhung der Dichte gewählt. Dies bewirkt in der Regel eine Steigerung der Löslichkeit und wird durch das Einfüllen einer größeren Menge  $CO_2$  in den Autoklaven erreicht.<sup>[61]</sup> Die Erhöhung der Dichte auf 0.72 g/mL resultierte in einem Gesamtdruck von anfangs 215 bar und war geeignet, das Substrat 4-Pentensäure (**17**) zu lösen, jedoch bildete sich im Lauf der Reaktion wiederum eine zweite Phase.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Hydroformylierung von Carbonsäuren ( $l/Rh = 4$ )

Nr.	Substrat	$c_{\text{Substrat}}$ [mol/L]	$c_{\text{[Rh]}}$ [mol/L]	$T$ [°C]	$d(CO_2)$ [g/mL]	Umsatz [%]	Zeit [h]	$n/iso$
<b>17</b>	4-Pentensäure	0.22	$1.1 \cdot 10^{-4}$	60	0.76	97.1	17	1.94
<b>18</b>	10-Undecensäure	0.10	$4.3 \cdot 10^{-5}$	81	0.52	99.9	62	2.41
<b>19</b>	16-Heptadecensäure	0.22	$1.1 \cdot 10^{-4}$	60	0.72	98.1	17	1.49
<b>20</b>	<i>cis</i> -5-Norbornen- <i>endo</i> -2,3-dicarbonsäuremonomethylester	0.22	$1.1 \cdot 10^{-4}$	60	0.72	92.5	17	

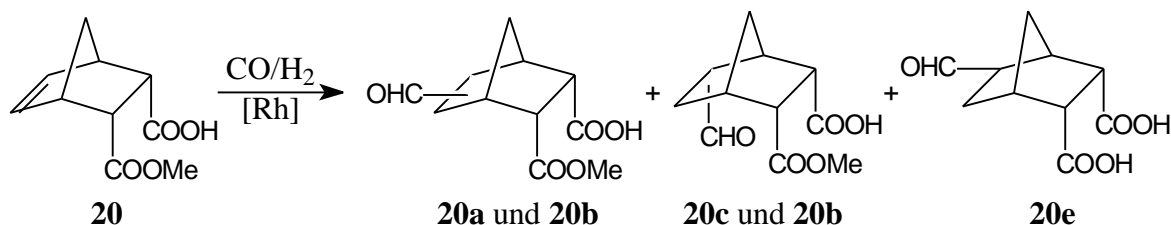
Bei der Verwendung des festen Substrates 16-Heptadecensäure (**19**) mit einem wesentlich höheren Dampfdruck war keine signifikante Löslichkeit in scCO<sub>2</sub> zu erwarten. Das Substrat **19** schmilzt unter Normalbedingungen erst bei 58-59 °C. In Gegenwart von scCO<sub>2</sub> bildet **19** jedoch bereits bei 52 °C eine flüssige Phase aus. Es konnte durch die Sichtfenster des Autoklaven beobachtet werden, daß das Substrat unter Reaktionsbedingungen als ein niedrig viskoses Medium vorlag. Der Umsatz nach 17 h ist absolut vergleichbar mit den unsubstituierten  $\alpha$ -Olefinen. In der Hydroformylierung des festen Vinylnaphtalens nutzten *Jessop et al.* subkritisches CO<sub>2</sub> in einer ähnlichen, zweiphasigen Reaktion. Sie stellten einen positiven Effekt auf die Reaktion fest, ohne daß das Substrat homogen gelöst vorlag.<sup>[23]</sup>

Die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt eine zu den unfunctionalisierten Alkenen analoge Chemoselektivität des katalytischen Systems. Es wurden keine Hinweise auf Aldolkondensation oder andere Nebenreaktionen gefunden. Lediglich im Fall der Hydroformylierung von 16-Undecensäure (**19**), die bei deutlich höherer Reaktionstemperatur durchgeführt wurde, konnten Doppelbindungsisomere (6.0 %) und ein geringer Anteil Hydrierprodukt (1.3 %) detektiert werden.

Die Regioselektivität der Hydroformylierung der funktionalisierten Substrate (Tabelle 5, S. 25) ist im Vergleich zu den  $\alpha$ -Olefinen (Abbildung 5, S. 15) niedriger. Ein Erklärungsansatz ist die bereits diskutierte Zweiphasigkeit der Reaktion. In beiden Phasen liegt Katalysator-metall vor. Es ist durchaus möglich, daß das Verhältnis Phosphanligand zu Rhodium in beiden Phasen variiert. Der 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP-Ligand mit den extrem unpolaren Perfluoralkyl-Substituenten ist wahrscheinlich besser in scCO<sub>2</sub> löslich als in der sehr polaren Carbonsäureschmelze, so daß das 1/Rh-Verhältnis in der flüssigen Phase effektiv kleiner wird und die *n/iso*-Selektivität entsprechend niedriger.

Daneben kann aber auch die Carbonylgruppe einen möglichen Einfluß auf die Regioselektivität haben. Durch die zusätzliche Koordination der funktionellen Gruppe an das Metallzentrum können intermediär Chelatkomplexe entstehen. Deren Ringgröße ist nach der Ausbildung der Alkyl- bzw. Acylzwischenstufen von der Regiochemie (*n* oder *iso*) abhängig. Bei kurzen ungesättigten Carbonsäureestern kann die Ausbildung einer energetisch günstigen Ringgröße zu vollkommen konträren Regioselektivitäten durch die Kettenlängenverlängerung um nur ein Kohlenstoffatom führen.<sup>[59]</sup> Davon z.T. überlagert ist der Effekt, daß die Formylgruppe bevorzugt an das polarere Kohlenstoffatom der Doppelbindung addiert wird. Dabei handelt es sich in aller Regel nicht um den terminalen Kohlenstoff, sondern den in der

Nähe der Carbonsäurefunktion, wodurch die Bildung des *iso*-Aldehyds bevorzugt wird.<sup>[32]</sup> Diese Effekte treffen jedoch vor allem für kurzkettige ungesättigte  $\omega$ -Carbonsäuren zu und gelten nur eingeschränkt auf die in dieser Arbeit verwendeten mittel- bzw. langkettigen Verbindungen.



**Schema 13:** Reaktion von *cis*-5-Norbornen-endo-2,3-dicarbonsäuremonomethylester (**20**)

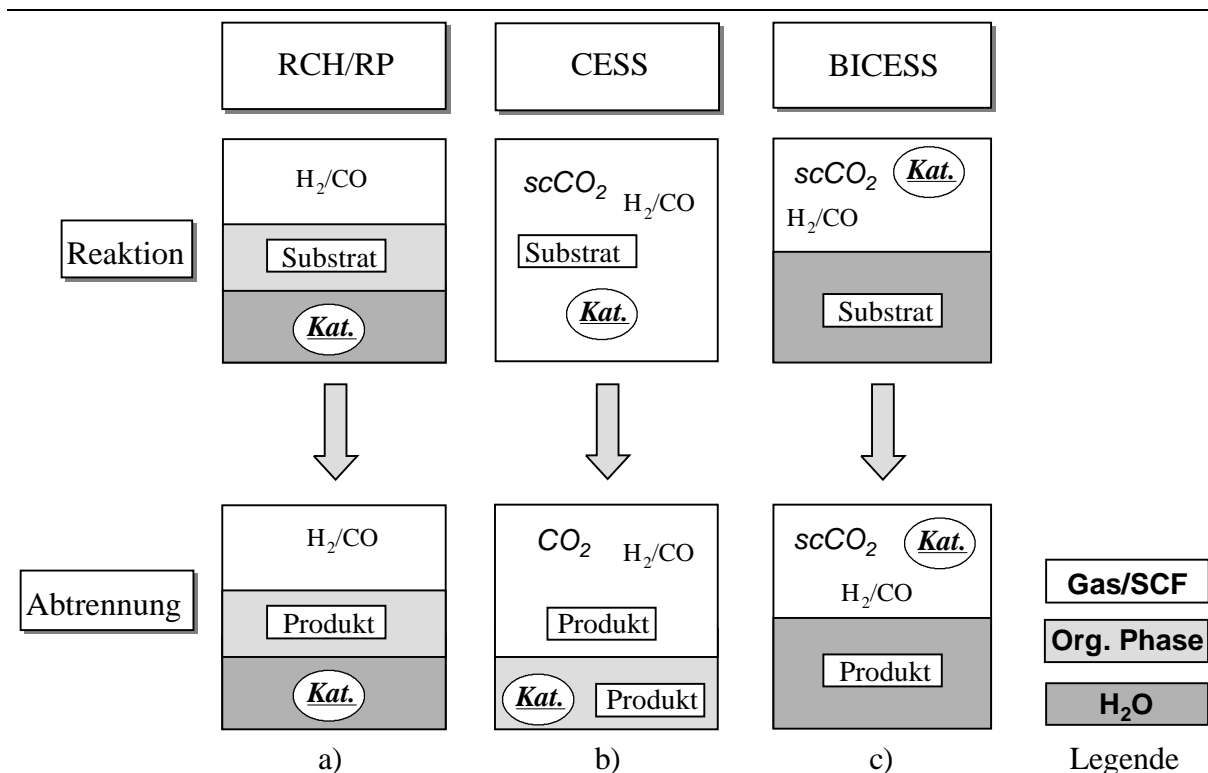
Zur weiteren Klärung des Effekts funktioneller Gruppen wurde ein Dicarbonsäuremonoester-Derivat des Norbornens (**20**) hydroformyliert (Schema 13). Das Substrat ist ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 102 °C. Bereits zu Beginn der Reaktion konnte durch die Einwirkung des CO<sub>2</sub> bei der Reaktionstemperatur von 60 °C die Entstehung einer Flüssigkeit beobachtet werden, das wie bei der Verwendung von 16-Heptadecensäure als CO<sub>2</sub>-induziertes Schmelzen bezeichnet werden kann. Der Umsatz von **20** nach 17 h wurde zu 92.5 % bestimmt, indem in der isolierte Probe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Integrale der Aldehydsignale relativ zu den Signalen der C-C-Doppelbindung ausgewertet wurden. Die Stammverbindung Norbornen (**13**), die im Kapitel 3.1.3.2 eingehender beschrieben wird, konnten unter ähnlichen Bedingungen innerhalb 1-2 h vollständig umgesetzt werden. Die Reaktivität der Verbindung **20** wird also stärker vermindert als bei den Derivaten der linearen Olefine. Dies kann auf die stärkere Inhibierung durch die räumlich fixierten Carbonylgruppen zurückgeführt werden, was die Reaktion nochmals verzögern kann.

Die Analyse der Produktverteilung erfolgte über die <sup>13</sup>C-NMR-Signale. Das <sup>13</sup>C-Spektrum zeigt zwei fast gleich intensive Signale, die mit 202.6 ppm bzw. 202.5 ppm sehr nahe beieinander liegen. Sie entsprechen den Formylkohlenstoffen der beiden möglichen Regioisomeren. Dabei ist die Formylgruppe einmal über ein Brückenkopfatome direkt mit der freien Carbonsäure oder mit der Methylestergruppe verbunden. Die Ähnlichkeit der chemischen Umgebung an der Doppelbindung erklärt die nahezu äquivalente Verteilung der beiden Isomere. Des Weiteren ist noch ein Formylsignal bei 199.8 ppm zu beobachten, dessen zugehörige Verbindung etwa 6.5 % der Reaktionsmischung ausmacht. Das Vorhandensein nur eines Signals deutet auf ein symmetrisches Molekül, wie es durch die Spaltung des Esters zur Dicarbonsäure (**20e**) während der Aufarbeitung entstehen könnte. Alternativ ist die

selektive Bildung eines *endo*-Formylisomers (**20c** oder **d**) zur Erklärung des dritten Signals heranzuziehen. Die im Vergleich zur *exo*-Konfiguration größere räumliche Nähe der eintretenden Gruppe zu den unterschiedlichen Carbonylgruppen könnte dabei die bevorzugte Bildung eines Regioisomers induzieren.

#### 3.1.4 Katalysatorimmobilisierung mittels Zweiphasenkatalyse

Eine der wichtigsten Problemstellungen bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren ist die Abtrennung des Katalysators vom Produkt. Während heterogene Katalysatoren einfach im Reaktor fixiert werden können, ist in der homogenen Katalyse die Isolierung des Produkts unter Recyclisierung des Katalysators eine wichtige prozeßtechnische Aufgabe. In der großindustriellen Praxis der Hydroformylierung langkettiger Olefine werden zumeist Co-katalysierte Prozesse verwendet. Die Aufarbeitung erfolgt entweder über destillative Trenntechniken, die eine nicht zu vernachlässigende thermische Belastung auf die katalytische Spezies darstellen, oder das katalytisch aktive Cobalt(I) wird durch Oxidation bewußt zur wasserlöslichen Cobalt(II)-Spezies oxidiert und dann von den organischen Bestandteilen abgetrennt. Beide Verfahrensweisen sind für die Rhodiumkatalyse ungeeignet. Einen Lösungsansatz für die zerstörungsfreie Katalysatorimmobilisierung stellt die Zweiphasenkatalyse dar. Dabei ist der Katalysator im optimalen Fall ausschließlich in einer Phase löslich, während über eine mit der ersten Phase unmischbare, zweite Phase die Zuführung des Substrats und der Abtransport der Produkte erfolgt. Als experimenteller Nachweis für die Güte der Katalysatorimmobilisierung werden neben der Kontrolle des Umsatzes in aufeinanderfolgenden Zyklen auch der Metallgehalt im Produkt herangezogen. In der folgenden Abbildung sind die im weiteren Verlauf diskutierten Prinzipien der Zweiphasenkatalyse schematisch dargestellt.



**Abbildung 7:** Verschiedene Zweiphasenkatalysen mittels Wasser und / oder CO<sub>2</sub>

Eine der wichtigsten Zweiphasenkatalysen im industriellen Maßstab ist der RCH/RP-Hydroformylierungsprozeß (Abbildung 7a), bei dem es sich streng genommen um eine Dreiphasen-Reaktion (Synthesegas, organische Phase und wäßrige Katalysatorphase) handelt. Durch die Verwendung des TPPTS-Liganden (**3**) wird das Rhodium in der wäßrigen Phase immobilisiert, in der ebenso wie an der Phasengrenze die Reaktion stattfindet. Geeignete Substrat für eine wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens sind kurzkettige Olefine bis C<sub>5</sub>, die die erforderliche Wasserlöslichkeit aufweisen. Eine zu hohe Wasserlöslichkeit der Produkte ist jedoch ebenfalls nicht erwünscht, um eine effiziente Austragung des Produktes durch die organische Phase zu erzielen.

Die Katalysatorabtrennung bei der Hydroformylierung längerkettiger, nahezu wasserunlöslicher Olefine wie 1-Octen erfolgt bei dem vor kurzem von *Koch* vorgeschlagenen CESS-Prozeß (Abbildung 7b) mit Hilfe perfluorierter TPP-Analoga.<sup>[20,62]</sup> Nach einer einphasigen Reaktion in scCO<sub>2</sub> erfolgt die Produktabtrennung in einem durch Druck- und Temperaturänderungen erhaltenen zweiphasigen System mit einer Gasphase und einer flüssigen Phase, die den größten Teil der Aldehyde, CO<sub>2</sub> und den Katalysator enthält. Durch Zufuhr von CO<sub>2</sub> werden die Aldehyde selektiv aus dem Reaktor extrahiert und die Produkte dann durch Entspannen auf Normaldruck vom gasförmigen CO<sub>2</sub> abgetrennt. Der resultierende Rh-Austrag lag in diesem Fall in Bereichen von 5 bis unter 1 ppm, so daß die

Katalysatorimmobilisierung in diesem Fall als sehr gut zu bezeichnen ist. Werden allerdings Substrate verwendet, die eine sehr geringe Löslichkeit in  $scCO_2$  zeigen, wird die zur Extraktion benötigte Menge  $CO_2$  entsprechend größer und gerät im Extremfall an ihre ökonomischen und prozeßtechnischen Grenzen. Ein Beispiel für solche Substrate bzw. Produkte sind die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Carbonsäuren. Derartig polare und relativ gut wasserlöslichen Verbindungen fanden bislang relativ wenig Beachtung in der Zweiphasenkatalyse.

Um eine effiziente Abtrennung des Katalysators von polaren Substraten zu erzielen, müßte der Katalysator in einer unpolaren Phase immobilisiert werden, während die Substrate/Produkte über eine wäßrige Phase zu- bzw. abgeführt werden. Als Beispiel für eine organisch/wäßrige Zweiphasenkatalyse mit dem Katalysator in der organischen Phase sei die Hydroformylierung eines Amids in der Gruppe um *Sheldon* genannt. Neben der Gasphase handelte es sich dabei um eine wäßrige Phase, die gut von der organischen Katalysatorphase (u.a. Rh/TPP in Toluol) abgetrennt werden konnte.<sup>[63]</sup> Die Reaktion verläuft langsamer als mit einem wasserlöslichen Katalysator, was *Sheldon* auf die erhöhte Polarität zurückführt. Bei höheren Umsätzen geht er zusätzlich von Massentransferproblemen aus.

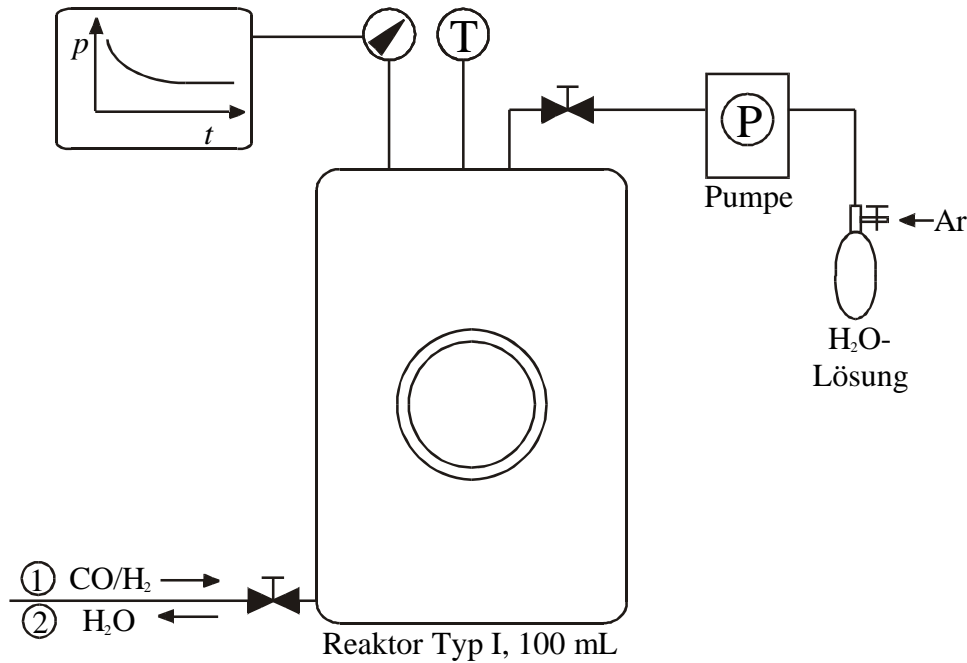
Insbesondere diese Massentransferprobleme ließen sich durch die Verwendung überkritischer Fluide verringern, da die Zahl der Phasen bei der Beteiligung von Reaktionsgasen von drei auf zwei verringert wird. Weiter können sich die höheren Diffusionskoeffizienten in überkritischen Medien vorteilhaft auf den Reaktionsverlauf auswirken. Tatsächlich existieren bereits einige Beispiele für das System Wasser/ $CO_2$ , wobei sich der Katalysator jedoch ausschließlich in der wäßrigen Phase befindet. *Bhanage et al.* veröffentlichten z.B. die Hydrierung von Zimtaldehyd mit Ruthenium-, Rhodium- und Palladium-Katalysatoren, die durch Zusatz des TPPTS-Ligand in der wäßrigen Phase immobilisiert wurden.<sup>[64]</sup> Der Vergleich des Zweiphasensystems Wasser/ $CO_2$  mit Wasser/Toluol zeigte eine wesentlich höhere Aktivität und bestätigte damit die vorangestellten Argumente für die Verwendung von  $CO_2$ . In einer weiteren Arbeit der gleichen Arbeitsgruppe wurde die Heck-Reaktion von Iodbenzol und Butylacrylat mittels  $Pd(OAc)_2/TPPTS$  ebenfalls im zweiphasigen System  $scCO_2$ /Wasser untersucht.<sup>[65]</sup> Ein Ausbluten des Palladiums bei wiederholten Versuchen kann mit Bedingungen jenseits 140 bar bei 60 °C zufriedenstellend unterdrückt werden, wenn die Bedingungen für die  $CO_2$ -Phase weit jenseits des kritischen Punktes liegen. Als weiteres Beispiel für eine zweiphasige Reaktion unter Beteiligung von Reaktionsgasen im System Wasser/ $scCO_2$  sei die Hydrierung verschiedener Substrate durch einen *in situ* hergestellten

kolloidalen Rhodium-Katalysator erwähnt.<sup>[66]</sup> Reaktionen, die an Grenzflächen stattfinden, lassen sich durch die Vergrößerung der Kontaktfläche beschleunigen. Nach diesem Prinzip erhöhte die Gruppe um *Tumas* die Oberfläche eines zweiphasigen Systems Wasser/scCO<sub>2</sub> durch die Bildung von Emulsionen.<sup>[67]</sup>

Diese Beispiele zeigen die vielversprechenden Ergebnisse einer Zweiphasenkatalyse im System Wasser/CO<sub>2</sub> mit dem Katalysator in der wäßrigen Phase. Für die bereits erwähnten stark polaren Substrate sollte sich jedoch der Katalysator in der unpolaren scCO<sub>2</sub>-Phase befinden. Im folgenden soll erstmals ein Beispiel für eine derartige Zweiphasenkatalyse in CO<sub>2</sub>/Wasser vorgestellt werden.

Charakteristisch für das nachfolgend als BICESS-Prozeß (*biphasic catalysis and extraction using supercritical solutions*) bezeichnete Verfahren ist, daß sich der Katalysator analog zum System von *Sheldon* nicht in der wäßrigen Phase, sondern durch Zusatz von 4-H<sup>2</sup>-F<sup>6</sup>-TPP-Ligand in der CO<sub>2</sub>-Phase befindet. Die stark hydrophilen, perfluoralkyl-substituierten Ketten, die als Substituenten an den Liganden gebunden sind, vermitteln eine sehr gute Löslichkeit in CO<sub>2</sub> und verhindern gleichzeitig einen Übergang des Komplexes in die wäßrige Phase. Das polare Substrat befindet sich hingegen überwiegend in der wäßrigen Phase, wobei an dieser Stelle nicht diskutiert werden soll, ob die Katalyse in der CO<sub>2</sub>-Phase oder an der Grenzfläche zwischen CO<sub>2</sub> und Wasser stattfindet. Die Abtrennung der Produkte erfolgt in diesem System in einem einzigen Extraktionsschritt, indem das Wasser über ein Ventil abgetrennt wird. Dann kann neues Substrat als wäßrige Lösung dem Reaktor mittels einer HPLC-Pumpe wieder zugeführt und ein weiterer Versuchsdurchlauf gestartet werden (Abbildung 8).





**Abbildung 8:** Versuchsaufbau einer Zweiphasenkatalyse  $scCO_2/H_2O$

Zur Untersuchung der Tragfähigkeit des neuen Konzeptes wurde die Hydroformylierung des wasserlöslichen Substrats **20** gewählt, da dessen Löslichkeit in Wasser bei 60 °C mindestens die Konzentrationen der Standardbedingungen der vorherigen Versuche erreicht und es eine ausreichend reaktive Doppelbindung enthält. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt, eine ausführliche Beschreibung des Versuchsablaufs ist im Kapitel 5.2.6 wiedergegeben und die Ergebnisse der Rezyklisierungsversuche sind in Tabelle 6 enthalten.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der im Zweiphasensystem  $scCO_2$ /Wasser

Nr.	A		B	
	Umsatz	Rhodium <sup>a</sup>	Umsatz	Rhodium <sup>a</sup>
1	73.3 %	1 ppm	73.5 %	2 ppm
2	62.8 %	1 ppm	96.1 %	1 ppm
3	44.8 %	2 ppm	92.1 %	2 ppm
4	35.1 %	1 ppm	93.7 %	1 ppm

<sup>a</sup> Rhodiumgehalt in der wässrigen Phase gemäß AAS

**A:** 50 mL wässrige Lösung von **20** (0.08 mol/L), 23 g  $CO_2$ ;

**B:** 20 mL wässrige Lösung von **20** (0.08 mol/L), 48 g  $CO_2$ ; weitere Details siehe Kap. 5.2.6

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Volumina an Wasser durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe **A** wurden 50 mL wässriger Lösung verwendet. Aufgrund der geringen

Kompressibilität der Flüssigkeit konnten nur noch 23 g CO<sub>2</sub> eingefüllt werden, um im sicheren Druckbereich des Reaktors arbeiten zu können. Diese Menge CO<sub>2</sub> in 50 mL entspricht einer CO<sub>2</sub>-Dichte von 0.46 g/mL und damit in etwa der kritischen Dichte von reinem CO<sub>2</sub>. Die Analysenergebnisse der verschiedenen Durchgänge sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Der Umsatz des ersten Versuchs ist mit 73 % etwas niedriger als beim Versuch in Kohlendioxid ohne Wasser als Zusatz (Tabelle 5, S. 25). Dieses Ergebnis wird auch beim zweiten Versuchsdurchlauf bei einer höheren Dichte (**B**) erhalten und scheint auf der Anwesenheit des Wassers bzw. der Phasengrenze zu beruhen. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf eine Abspaltung der Esterfunktion, obwohl H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Systeme mit einem pH-Wert von ca. 3 als sauer einzustufen sind.<sup>[68]</sup> Zusätzlich ist bekannt, daß das am Rhodium gebundene Hydrid ebenfalls acide genug ist, eine Esterspaltung zu induzieren, die in diesem System jedoch keine meßbare Rolle spielen.<sup>[58]</sup>

Betrachtet man nun die vier aufeinanderfolgenden Hydroformylierungsexperimente der Versuchsreihe **A**, so verringert sich der Umsatz sukzessive. Ein Austrag des Katalysators mit der wäßrigen Lösung kann jedoch als Ursache für den Aktivitätsverlust ausgeschlossen werden. Die Bestimmung der Rhodiumkonzentration in der wäßrigen Phase mittels AAS ergab extrem niedrige Werte von 1 bzw. 2 ppm. Der Phosphanligand ist also trotz des geringen Überschuß zum Metall in der Lage den Übergang des Metalls in die wäßrige Phase zu verhindern, obwohl **20** über die Carbonylsauerstoffe der Säure- bzw. der Esterfunktion potentiell Chelatkomplexe ausbilden kann und in -zumindest theoretisch- zweitausendfachem Überschuß vorliegt.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Versuchsreihe **A** wurde die Dichte der scCO<sub>2</sub>-Phase in einer zweiten Versuchsreihe **B** auf 0.60 g/mL erhöht. Der Umsatz im ersten Durchlauf ist mit 73.5 % nahezu identisch mit dem ersten Umsatz der Versuchsreihe **A**. Der nachfolgende Zyklus zeigt jedoch eine deutliche Steigerung des Umsatzes auf über 95 %. Möglicherweise wird die aktive Spezies verzögert gebildet. Eine derartige Abweichung des ersten Umsatzes von den folgenden ist jedoch durchaus nicht ungewöhnlich und wird häufiger beobachtet.<sup>[62,69,70]</sup>

Im weiteren Verlauf sinken die Umsätze der Versuchsreihe **B** nicht wie in der Versuchsreihe **A** signifikant ab, sondern bleiben nahezu konstant. Die Werte liegen sogar nur wenig unter dem in reinem scCO<sub>2</sub> erhaltenem Umsatz (Kap. 3.1.3.3). Die Bestimmung der Rhodiumkonzentration in der wäßrigen Phase ergab in allen Fällen Werte zwischen 1 und 2 ppm. Es konnte

damit also erstmals demonstriert werden, daß eine effiziente Immobilisierung des CO<sub>2</sub>-philen Katalysators im Zweiphasensystem scCO<sub>2</sub>/Wasser zur Umsetzung wasserlöslicher Substrate verwendet werden kann. Das allgemeine Prinzip der Zweiphasenkatalyse scCO<sub>2</sub>/Wasser mit CO<sub>2</sub>-philen Katalysatoren ist mit einem erheblichen praktischen Potential verbunden, das auch in der Zukunft Gegenstand der Forschung sein wird.

## 3.2 Intramolekulare Stille-Kupplung

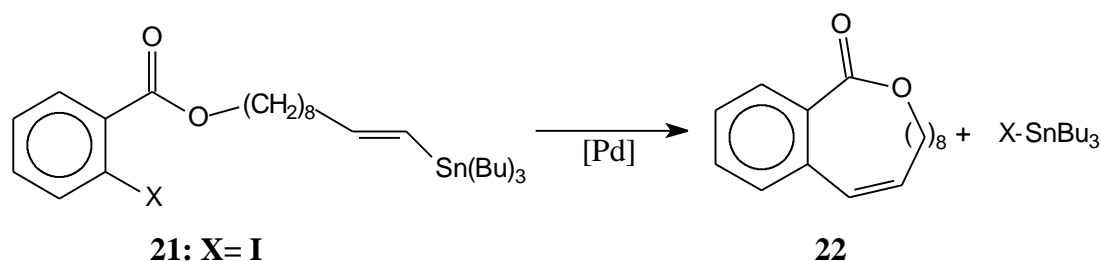
### 3.2.1 Motivation zur Synthese von Makroliden in $scCO_2$

Viele der in den letzten Jahren und Jahrzehnten gefundenen pharmakologisch wirksamen Verbindungen enthalten zyklische Ester. Als Beispiel sei die Verbindung (S)-Zearalenon genannt, der anabole, östrogene und antibakterielle Eigenschaften zugeschrieben werden.<sup>[71]</sup> Die Schwierigkeit insbesondere bei der Synthese mittlerer (8- bis 11-gliedrig) und großer (>12-gliedrig) Ringe, den sogenannten Makrozyklen spiegelt sich in der Vielzahl von entwickelten Reaktionen und Methoden. Ihnen gemein ist eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Verdünnung, um die intermolekulare Reaktion zu Oligo- oder Polymeren zugunsten der gewünschten intramolekularen Ringschlußreaktion zurückzudrängen (Ziegler-Ruggli-Verdünnungsprinzip).<sup>[72,73]</sup>

Bei der Verwendung überkritischer Fluide kann ein zum Ziegler-Ruggli-Verdünnungsprinzip analoger Effekt durch die Variation der Dichte erzielt werden. Als Beispiel dazu sei die Arbeit der Gruppen um *Fürstner* und *Leitner* genannt.<sup>[21]</sup> Darin wurde bei der Ringschlußmetathese zum 16-gliedrigen Makrozyklus ab einer  $CO_2$ -Dichte von 0.75 g/mL eine hohe Selektivität zum Ringschluß beobachtet, so daß durch die Variation der Dichte die Reaktion bzw. die Produktverteilung einer Reaktion gesteuert werden kann.

Die Synthesestrategien speziell zur Darstellung von Makroliden (Makrozyklen mit Lacton-Funktion) sind vielfältig. Sie sind über eine Veresterung zugänglich, jedoch werden in modernen Synthesestrategien insbesondere bei ungesättigten Makroliden vielfach auch C-C Verknüpfungen verwendet.<sup>[74]</sup> Neben der Ringschlußmetathese zählen dazu vor allem Heck-, Suzuki- und Stille-Kupplungen.<sup>[75]</sup> Die breite Verwendung dieser Substanzklasse als Parfümgrundstoffe und vor allem als pharmakologische Wirkstoffe unterstreicht hierbei die Notwendigkeit nach einer effizienten Synthese ohne schädliche Verunreinigungen. In diesem Zusammenhang wird auch die Verwendung nicht-toxischer Lösungsmittel diskutiert, wobei  $scCO_2$  als Lösungsmittel in C-C-Verknüpfungen bereits Eingang in die Literatur gefunden hat. Als Beispiele für intermolekulare Heck- und Stille-Reaktionen in  $scCO_2$  seien die Arbeiten in den Arbeitsgruppen um *Holmes*, *Tumas* und *Rayner* genannt.<sup>[76,77,78]</sup> Es konnten jeweils mit fluorierten Liganden höhere Ausbeuten erzielt werden als bei der Verwendung

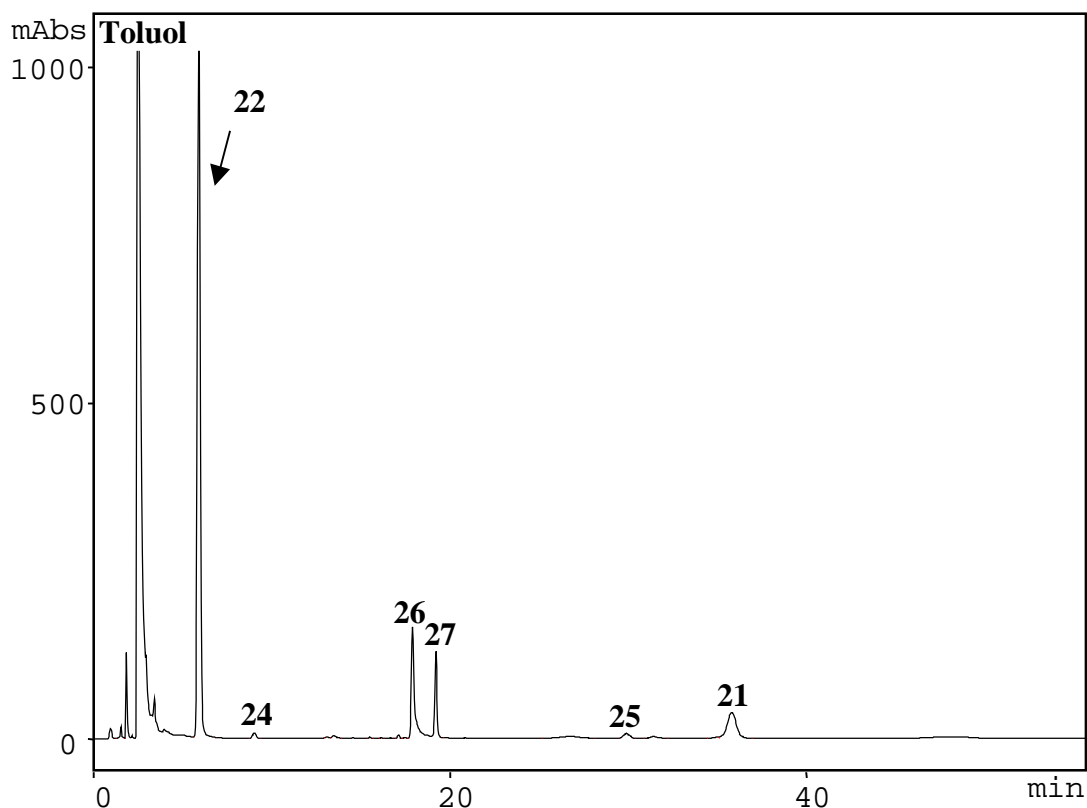
von TPP. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, die Löslichkeit der Liganden in dem entsprechenden Reaktionsmedium sicherzustellen. Versuche mit einem heterogenen Katalysator zeigten nur sehr geringe Reaktivität.<sup>[79]</sup> Intramolekulare C-C-Verknüpfungen vom Stille-Typ in  $scCO_2$  wurden bisher nur von *Kainz* beschrieben.<sup>[74]</sup> Insbesondere die dort beobachtete hohe Selektivität zum gewünschten Ringschlußprodukt war Anlaß, diese Reaktion genauer zu untersuchen. Im Hinblick auf das eingangs erwähnte (S)-Zearalenon soll im folgenden die Synthese der Modellverbindung **22** mit einem ebenfalls 14-gliedrigen Ring untersucht werden, zu dem bereits eine Referenz für die Stille-Reaktion in konventionellen Lösungsmittel vorliegt.<sup>[71]</sup> Die Modellreaktion vom (*E*)-Iod-benzoesäure-10-tributylstananyl-dec-9-enylester (**21**) zum Makrolid **22** ist in Schema 14 dargestellt.



**Schema 14:** Stille-Kupplung von **21** zu **22**

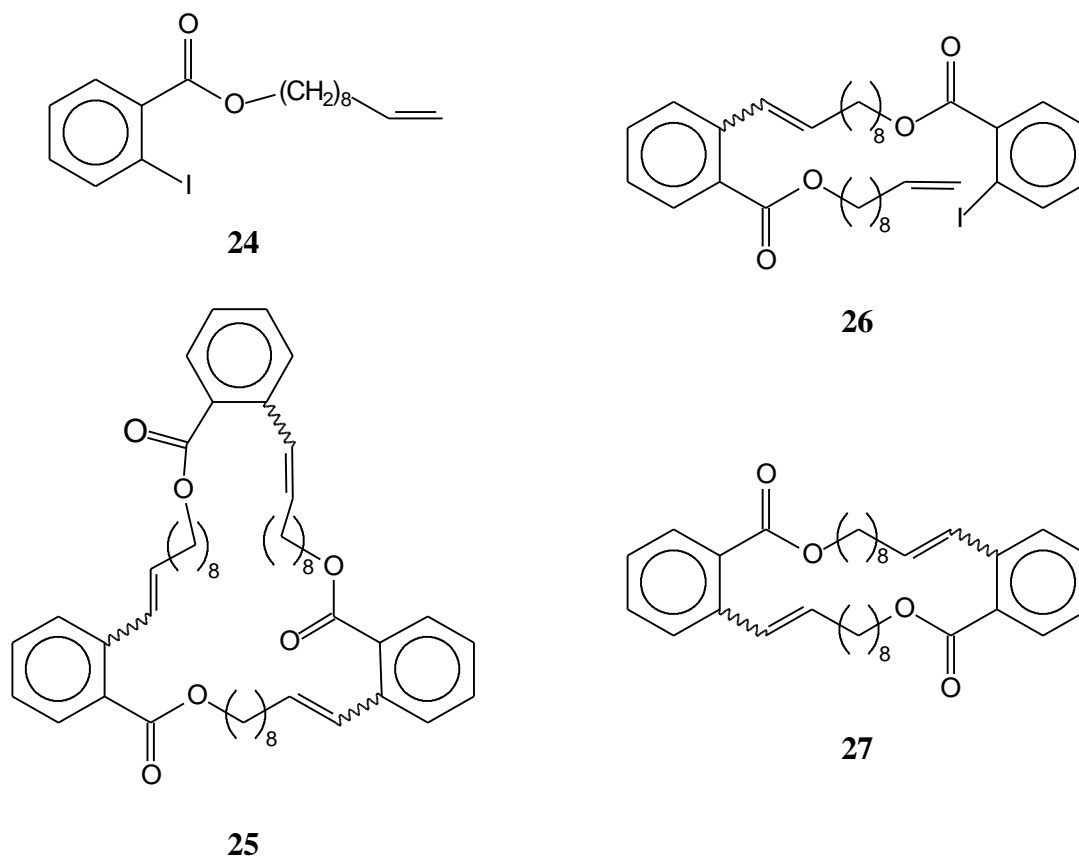
### 3.2.2 Untersuchungen zur Synthese des Makrocyclus **22**

Die Versuche wurden wie in Kapitel 5.2.7 beschrieben durchgeführt. Nach der Reaktion wurden Substrat und Produkte mit Toluol und Methylenchlorid aus dem Reaktor und der Kühlfalle in Probengefäße überführt. Die Verwendung von Toluol erwies sich als essentiell für die quantitative Bestimmung des Substrats. Die Analyse erfolgte mittels HPLC, indem jeweils für **21** und **22** eine Kalibrationskurve aufgenommen wurde, anhand derer die Konzentrationen in den Proben bestimmt werden konnten. Die Massenbilanz der Reaktion wurde aus den Konzentrationen von **21** und **22** gebildet und die Stoffmengenanteile der löslichen und UV-aktiven Nebenprodukte vernachlässigt. In Abbildung 9 ist zu erkennen, daß der daraus resultierende Fehler relativ klein ist. Fehlende Prozentanteile der Summe aus **21** und **22** sind also zum großen Teil auf die Bildung unlöslicher Polymere oder nicht detektierbarer Zersetzungsprodukte zurückzuführen.



**Abbildung 9:** HPLC-Chromatogramm der Stille-Kupplung von Eintrag 9 (Tabelle 8)

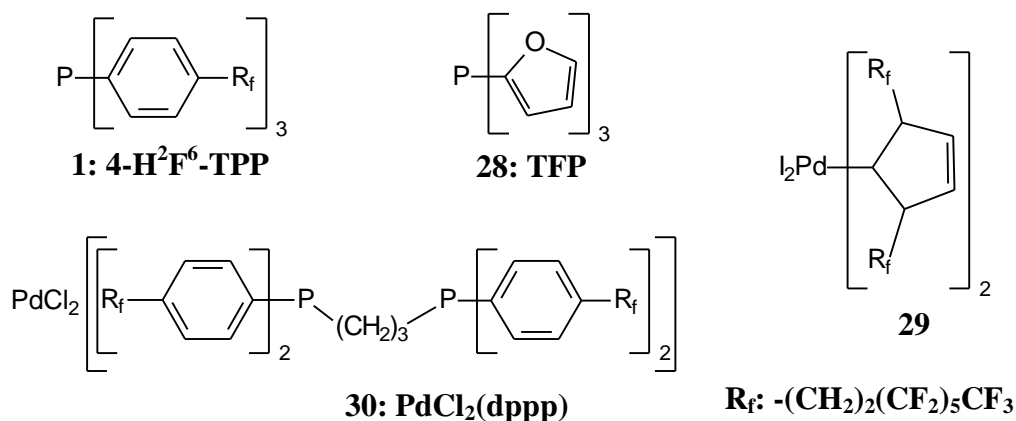
Die Charakterisierung der detektierbaren Nebenprodukte erfolgte mittels HPLC-MS. Damit konnten vier weitere Produkte der Reaktion identifiziert werden (Schema 15). Zum einen konnte das Stille-Produkt von zwei Molekülen Substrat zum Dimer **27** identifiziert werden, ebenso wie die Reaktion von drei Molekülen Substrat zu einem Trimer **25**. Letzteres zeigte eine Überlagerung mit in dem Phosphanoxid des 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP. Neben der Bildung von Oligomeren -die Bildung höherer Polymere wurde über die Massenbilanz abgeschätzt- konnte noch das destannylierte Substrat (**24**) eindeutig im Chromatogramm nachgewiesen werden. Eine Kombination aus intermolekularer Reaktion und Destannylierung resultierte in Verbindung **26**.



**Schema 15:** Nebenprodukte der Stille-Kupplung von **21** zu **22**

In der Tabelle 7 sind nun die Ergebnisse mit verschiedenen Liganden aufgezeigt, die in Schema 16 aufgeführt sind. Aufgeführt sind neben dem Anteil an Ringschlußprodukt **22** auch die Summe aus Edukt **21** und Ringschlußprodukt **22**. Bei Eintrag 1 erfolgte die Aufarbeitung ausschließlich mit Methylenchlorid, das in der HPLC-Analyse nur ein sehr geringes Signal erzeugt. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Ausgangsmaterial **21** in Methylenchlorid nur relativ wenig löslich war. Demzufolge wurde kaum Substrat (**21**) detektiert. Daraufhin wurden Autoklav und Kühlfalle zuvor zusätzlich mit Toluol ausgespült. In einem Blindversuch (Eintrag 5 in Tabelle 7 auf S. 40) wurden mittels HPLC Konzentrationen ermittelt, die einer nahezu vollständigen Wiedergewinnung des Ansatzes entsprechen. Setzt man das Substrat **21** ohne weiteren Zusatz von Katalysator hingegen über 18 h den Reaktionsbedingungen aus (Eintrag 6 in Tabelle 7 auf S. 40), so sinkt die Wiederfindungsrate auf Kosten nicht weiter zu definierender höhermolekularer Verbindungen. Die Bestimmung der Konzentration sowohl des Edukts **21** als auch des Produkts **22** erlaubt demzufolge eine

Abschätzung des Anteils an Nebenverbindungen und somit der Chemoselektivität der Reaktion.



**Schema 16:** In der Stille-Reaktion getesteten Liganden /Katalysatoren

Auf dieser Basis wurden mehrere Katalysatorsysteme in  $scCO_2$  getestet. Als Beispiel für ein in  $scCO_2$  lösliches Phosphan ohne perfluorierte Seitenketten wurde der Ligand Tris-2-furylphosphan (TFP, **28**) getestet, der bereits erfolgreich in der Palladium-katalysierten Heckreaktion eingesetzt wurde.<sup>[78]</sup> Auch unter den Bedingungen der Stille-Reaktion in  $scCO_2$  wurde durch die Sichtfenster eine klare, homogene Lösung beobachtet. Die geringe Wiederfindungsrate läßt auf einen hohen Anteil an Nebenreaktionen schließen, aber zumindest 14.5 % des eingesetzten Edukts werden zur gewünschten Verbindung **22** umgesetzt. Einen anderen Ligandentyp auf Carbenbasis stellt die Verbindung **29** dar, wobei Carbenliganden insbesondere in den letzten Jahren in der Katalyse starke Beachtung gefunden haben.<sup>[80]</sup> Die viel diskutierte höhere Stabilität dieses Ligandentyps mag sich im leicht erhöhten Anteil an **22** und insbesondere in der höheren Wiederfindungsrate widerspiegeln, ist aber dennoch recht weit von einer zufriedenstellenden Ausbeute entfernt. Gleiches gilt für den Palladiumkomplex **30** eines Chelatphosphans mit perfluorierten Seitenketten an den Phenylringen des dppp. Beide Werte liegen leicht unter denen der bereits beschriebenen Systemen **28** und **29**. Der *in situ* aus  $Pd_2(dba)_3$  (**23**) und 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP (**1**) hergestellte Katalysator erwies sich hingegen als der aktivste, mit dem im Vergleich zu **28** - **30** die doppelte bzw. sogar dreifache Menge des Ringschlußproduktes gebildet wird. Dieses Ergebnis war Anlaß mit diesem Liganden **1** die Reaktionsparameter zu variieren.



**Tabelle 7:** Ergebnisse der Stille-Kupplung von **21** mit verschiedenen Ligandensystemen

Eintrag	Ligand L bzw. Komplex	Zeit [h]	<b>21</b> + <b>22</b> [%]	<b>22</b> [%]
1	<b>1</b>	17	41.1	36.2
2	<b>28</b> <sup>a</sup>	18	18.0	14.5
3	<b>29</b>	19	21.4	16.2
4	<b>30</b> <sup>a</sup>	17	14.1	12.0
5	Blindversuch	1	96.5	2.9
6	Blindversuch	18	38.7	7.8

Reaktionsbedingungen: 10 mmol/L **21**; 0.5 mol % Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (**23**); 2 mol % L; T=90 °C,  
0.8 g/mL CO<sub>2</sub>, p<sub>ges.</sub>= ca. 270 bar

<sup>a</sup> Pd/L 1:1

In der Tabelle 8 auf S. 41 sind die Ergebnisse der Reaktionen mit dem 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP-Liganden (**1**) zusammengefaßt. Zur Orientierung ist der Eintrag 1 ebenfalls an erster Stelle wiedergegeben. Blindversuche (Einträge 5 und 6 in Tabelle 7) hatten eine Instabilität des Substrats unter Reaktionsbedingungen vermuten lassen. Dies führte zu der Überlegung, die gewünschte Reaktion durch die erhöhte Zugabe von Katalysator relativ zur Zersetzung zu beschleunigen. Eintrag 7 in Tabelle 8 zeigt jedoch einen geringeren Umsatz als Eintrag 1. Zudem ist das Ausgangsmaterial nicht mehr nachweisbar. Dies läßt vermuten, daß Nebenreaktionen auch durch den Katalysator selbst und nicht ausschließlich durch thermische Belastung des Substrats induziert werden können. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 56 h bzw. 69 h resultierte in deutlich erhöhten Umsätzen von 65.9 % bzw. 78.1 % Ausbeute an **22** (Eintrag 9 und 10 in Tabelle 8).

Eine weitere Möglichkeit die Reaktion zu beschleunigen, wurde mit der Verdoppelung der Substratkonzentration wahrgenommen (Eintrag 8 in Tabelle 8). Es zeigte sich, daß das Substrat dabei nicht mehr vollständig gelöst war, sondern über die gesamte Reaktionszeit hinweg ein Zweiphasen-System vorlag. Angesichts der im Vorfeld erwähnten Hochverdünnungs-Bedingungen für Ringschlußreaktionen dieser Art müßte die Reaktion nahezu vollständig in die Bildung von hochmolekularen Verbindungen münden. Die Analyse des Reaktionsgemischs zeigte jedoch, daß im Vergleich zur vollständig homogenen Reaktion mit 23.3 % immerhin zwei Drittel der Ausbeute erzielt worden war. CO<sub>2</sub> ist bekannt dafür, organische Verbindungen zu quellen. Diese Eigenschaft wurde bereits in der organischen

Synthese gewinnbringend genutzt und auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet (Kapitel 3.1.3.3). Es ist davon auszugehen, daß die Erklärung der erhöhten Selektivität zu intramolekularen Reaktionen bei hohen Dichten von scCO<sub>2</sub> nicht nur auf der Erniedrigung des Molenbruchs beruht. Vielmehr müssen in die Betrachtung die Reaktions- und Aktivierungsvolumina mit eingezeichnet werden, ebenso wie spezielle Käfigeffekte.<sup>[81,82]</sup> Ebenfalls Erwähnung finden soll die Beobachtung, daß der Einsatz von CO<sub>2</sub> die Konformation eines langkettigen Substrats dahingehend beeinflussen kann, daß die intramolekulare Reaktion auf Kosten der intermolekularen Reaktion wahrscheinlicher wird.<sup>[83]</sup>

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Stille-Kupplung von **21** mit dem Liganden **1**

Eintrag	Lösungsmittel	Zeit [h]	<b>21</b> + <b>22</b> [%]	<b>22</b> [%]	Kommentar
1	CO <sub>2</sub>	18	41.0	36.4	Aufarbeitung nur mit CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
7	CO <sub>2</sub>	16	31.2	31.2	10 mol % Pd
8	CO <sub>2</sub>	17	26.3	23.3	Zweiphasenreaktion <sup>a</sup>
9	CO <sub>2</sub>	69	94.0	78.1	Verlängerte Reaktionszeit
10	CO <sub>2</sub>	56	67.9	65.9	“
11	Toluol	17	91.8	9.7	im Autoklaven
12	Toluol	17	106.9	7.3	im Glaskolben

Reaktionsbedingungen, soweit nicht anders notiert: 10 mmol/L **21**; 0.5 mol % Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>; 2 mol % **1**; T=90 °C, d=0.8 g/mL CO<sub>2</sub>, p<sub>ges.</sub>= ca. 270 bar

<sup>a</sup> doppelte Konzentration an Substrat: 20 mmol/L **21**

Zum Vergleich mit konventionellen Lösungsmitteln wurde die Reaktion ebenfalls in Toluol durchgeführt. Die Wiederfindungsraten sind in beiden Versuchen sehr gut. Eine Zersetzung des Substrats findet nicht statt, jedoch auch nahezu keine Reaktion. Dies gilt sowohl für Versuche im Edelstahlreaktor als auch im Glaskolben. Die unterschiedlichen Reaktivitäten in den Lösungsmitteln Toluol und scCO<sub>2</sub> sind bemerkenswert. Während im organischen Lösungsmittel weniger als 10 % Zyklisierungsprodukt erhalten wurde, konnte **22** in scCO<sub>2</sub> unter ansonsten identischen Bedingungen mit bis zu 36 % Ausbeute erhalten werden.

**Tabelle 9:** Vergleich der Reaktionsbedingungen von Eintrag 9 und der Literatur<sup>[71]</sup>

	eigene Arbeit Eintrag 9	Batchversuch <sup>[71]</sup>	langsames Zupumpen <sup>[71]a</sup>
Umsatz [%]	78	49	67
Temperatur [°C]	90	110	105
Reaktionszeit [h]	69	5	47
c <sub>Substrat</sub> [mol/L]	10·10 <sup>-3</sup>	4.8·10 <sup>-3</sup>	4.8·10 <sup>-3</sup>
Katalysator	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> + 2×4-H <sup>2</sup> F <sup>6</sup> -TPP	Pd(TPP) <sub>4</sub>	Pd(TPP) <sub>4</sub>
c <sub>Pd</sub> [mol %]	1	3	2.4+1.8

<sup>a</sup> siehe Text

Auch unter jeweils optimierten Bedingungen liegt die Ausbeute in scCO<sub>2</sub> deutlich höher, als in Toluol (Tabelle 9). Unter normaler Reaktionsführung konnte in Toluol innerhalb von fünf Stunden 49 % des Ringschlußproduktes erhalten werden.<sup>[71]</sup> Diese konnte gesteigert werden, indem das Substrat über eine Pumpe langsam über 9 h zudosiert wurde. Da noch Edukt **21** nachgewiesen werden konnte, wurde daraufhin weiterer Katalysator hinzugefügt und damit nach 47 h eine isolierte Ausbeute von 67 % erreicht. Im Gegensatz dazu wurde in scCO<sub>2</sub> bei einer vergleichsweise hohen Substratkonzentration ohne Zudosierung von Substrat und Katalysator 78 % Ausbeute erhalten. Dieses Ergebnis belegt das bemerkenswerte Potential von scCO<sub>2</sub> als Lösungsmittel für zyklisierende C-C-Verknüpfungsreaktionen.

## 4 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN VERHALTEN VON $\text{scCO}_2$ ALS LÖSUNGSMITTEL FÜR DIE HYDROFORMYLIERUNG

Hydroformylierungen stellen durch die Beteiligung von drei Reaktionskomponenten, darunter zwei Gase, einen sehr komplexen Reaktionstyp dar. Durch systematische Studien zum Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit können Gemeinsamkeiten und Unterschiede für diese Reaktionen in organischen Lösungsmitteln und in  $\text{scCO}_2$  empirisch ermittelt werden. Insbesondere mit dem Liganden TPP existiert bereits eine Reihe von Veröffentlichungen mit verschiedenen terminalen Olefinen und Lösungsmitteln, in denen empirische Geschwindigkeitsgesetze beschrieben werden.<sup>[84]</sup> Für entsprechende Untersuchungen in  $\text{scCO}_2$  wurde in der vorliegenden Arbeit der in  $\text{scCO}_2$  hervorragend lösliche 4- $\text{H}^2\text{F}^6$ -TPP-Ligand (**1**) gewählt. Die elektronischen und auch sterischen Eigenschaften sind denen der Stammverbindung TPP sehr ähnlich, wodurch ein optimaler Vergleich mit den Ergebnissen der Literatur gewährleistet wird.

### 4.1 Untersuchungen zur Diffusion von Olefinen in $\text{scCO}_2$

Als einer der wichtigsten Unterschiede zu organischen Lösungsmitteln ist die hohe Beweglichkeit und niedrige Viskosität überkritischer Fluide zu nennen, die u.a. zu einer Steigerung der Geschwindigkeit verschiedenster Reaktionen führen kann. Die Diffusion beschreibt die zufällige thermische Bewegung der Moleküle (Brown'sche Molekularbewegung) und wird als Ursache für den Ausgleich von Konzentrationen entlang eines Gradienten angesehen. Aus diesem Ausgleichsprozeß können mit Hilfe der Fick'schen Gesetze die Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Jedoch selbst wenn kein Konzentrationsgradient vorliegt, findet Diffusion statt; lediglich die Summe aller Bewegungen wird Null.<sup>[85]</sup> In einem Einkomponentensystem wird die Molekülbewegung als Selbstdiffusion bezeichnet. In Lösungen hängt die Diffusionsgeschwindigkeit sowohl von Eigenschaften des Lösungsmittels als auch von denen des gelösten Teilchens und den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelösten Teilchen ab.

Neben der Bestimmung der Diffusionskonstanten von Reinstoffen ( $D_{II}$ ) ist es für chemische Reaktionen von besonderem Interesse, auch die Beweglichkeit von Substraten in einem

Lösungsmittel ( $D_{12}$ ) zu messen. Dazu stehen im allgemeinen sowohl chromatographische als auch spektroskopische Meßmethoden zur Verfügung, deren experimentelle Daten auch mit mathematischen Modellen verglichen werden.<sup>[86,87,88]</sup> Die Angaben für Diffusionskoeffizienten in überkritischen Fluiden liegen zumeist um eine bis zwei Größenordnungen über den typischer Werten für Flüssigkeiten.<sup>[89,90]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die Diffusionskonstanten für Olefine in  $\text{scCO}_2$  vermessen und somit die Grundlage für Rückschlüsse von Diffusionsgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung gelegt. Es sei in Erinnerung gerufen, daß überkritische Fluide durch die Variationsmöglichkeit des Drucks einen zusätzlichen Freiheitsgrad im Vergleich zu konventionellen Lösungsmittel besitzen und die Werte der Literatur nicht ohne weiteres übertragbar sind. Die Diffusionskoeffizienten wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von *Priv.-Doz. Dr. Woelk* an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durch Auswertung und Anpassung der Daten einer neuen NMR-spektroskopischen Methode ermittelt, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

#### 4.1.1 Beschreibung des Meßprinzips

Die Diffusionskonstanten verschiedener Olefine wurden auf Basis NMR-spektroskopischer Untersuchungen (MAGROFI, *magnetization-grating rotating-frame imaging*) bestimmt, wobei MAGROFI als eine Spin-Echo-Methode im weiteren Sinn angesehen werden kann.<sup>[87]</sup> Dieses Meßverfahren ist weder auf Konzentrationsgradienten angewiesen, noch basiert es auf Techniken der Isotopenmarkierung. Statt dessen erfolgt die Diversifizierung der Moleküle durch eine ortsabhängige Kernspinmagnetisierung, die in einer homogenen Probe mittels eines Gradienten im Hochfrequenzfeldes ( $B_1$ ) erzielt wird. Der Verlauf des  $B_1$ -Feldes in dem verwendeten speziellen NMR-Detektor kann mit Gl. (1) beschrieben werden:

$$(1) \quad B_1(r) = \frac{A}{r}$$

$B_1$ : Hochfrequenzfeld  
 $A$ : Proportionalitätskonstante, (sog. Torusfaktor)  
 $r$ : Radius

Um einen solchen Hochfrequenzgradienten zu erzeugen, bedarf es einer besonderen NMR-Spulenordnung oder eines besonderen NMR-Detektors. Im vorliegenden Fall handelt es sich um einen Torushohlraumautoklaven (TCA, *toroid cavity autoclave*), der insbesondere zur

Erzeugung eines Gradienten für Hochdruckmessungen konstruiert ist (Abbildung 11), und so Untersuchungen von  $\text{scCO}_2$  erlaubt.<sup>[87,91]</sup>

Im Gleichgewichtszustand ist die ortsabhängige Magnetisierung NMR-aktiver Kerne (hier  $^1\text{H}$ ) parallel zum von außen anliegenden, statischen Magnetfeld ( $B_0$ ) ausgerichtet (Abbildung 10). Im Falle des TCAs (Abbildung 11) zeigt dieses statische Feld in aller Regel entlang der Längsachse des Detektors. Erfolgt nun ein Hochfrequenzpuls, ist der erzielte Pulswinkel abhängig von der radialen Position des Kerns (Abbildung 12), da das Hochfrequenzfeld hyperbolisch nach außen hin abnimmt (Gl. (1)). Daraus folgt, daß die nach dem Puls verbleibende Magnetisierung entlang der z-Achse (Richtung des  $B_0$ -Feldes) zwischen den Extremwerten  $M_0$  und  $-M_0$  oszilliert. Der Betrag der Magnetisierung wird im Laufe der Zeit durch zwei Effekte verringert,  $T_1$ -Relaxation und Diffusion. Mit einer kombinierten Aufnahme, die die Vorteile der schnellen Bildgebung (RIPT, *rapid imaging using a pulse train*) mit dem Meßverfahren der MAGROFI-Technik vereinigt (Abbildung 13), kann der Einfluß der Diffusion von der  $T_1$ -Relaxation abgetrennt werden.

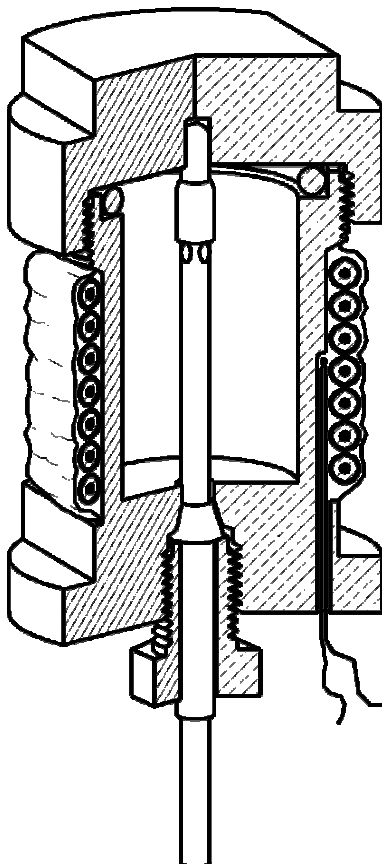


Abbildung 11: Torushohlraumautoklav<sup>[92]</sup>

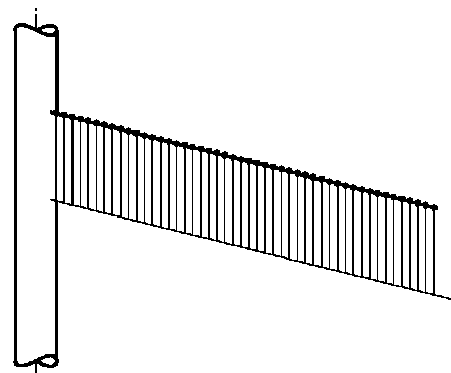


Abbildung 10: Gleichgewichtsmagnetisierung<sup>[87]</sup>

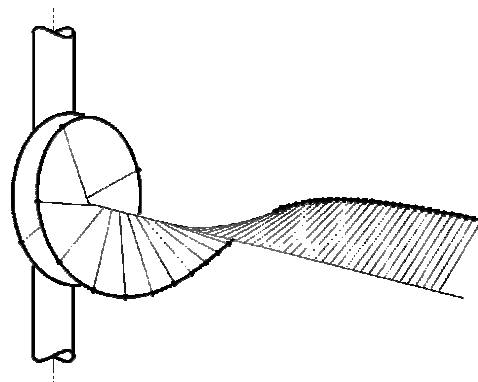


Abbildung 12: Magnetisierung nach Anregung<sup>[87]</sup>

Die im Rahmen der verbleibenden Untersuchungen verwendete Meßmethode (Abbildung 13b) ermöglicht eine immense Zeitersparnis durch die Ineinanderschachtelung von Entwicklungszeiten ( $\tau$ ), Präparations- und Imagingpulsen (P1 bzw. P2) und Meßzeiten (AQ, *acquisition*), die lediglich mit dem Verlust der Information über die chemische Verschiebung der gemessenen Substanz einhergeht. Mit  $^1\text{H}$ -Kernen kann der Meßaufwand auf wenige Minuten beschränkt werden, während nach der ursprünglichen MAGROFI-Sequenz mehrere Tage aufzuwenden waren. Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen in  $\text{CO}_2$  werden im folgenden diskutiert.

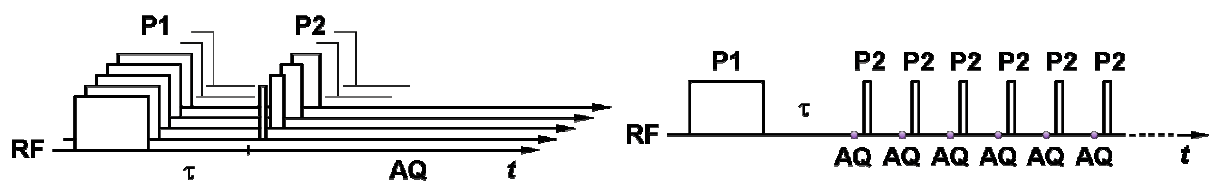
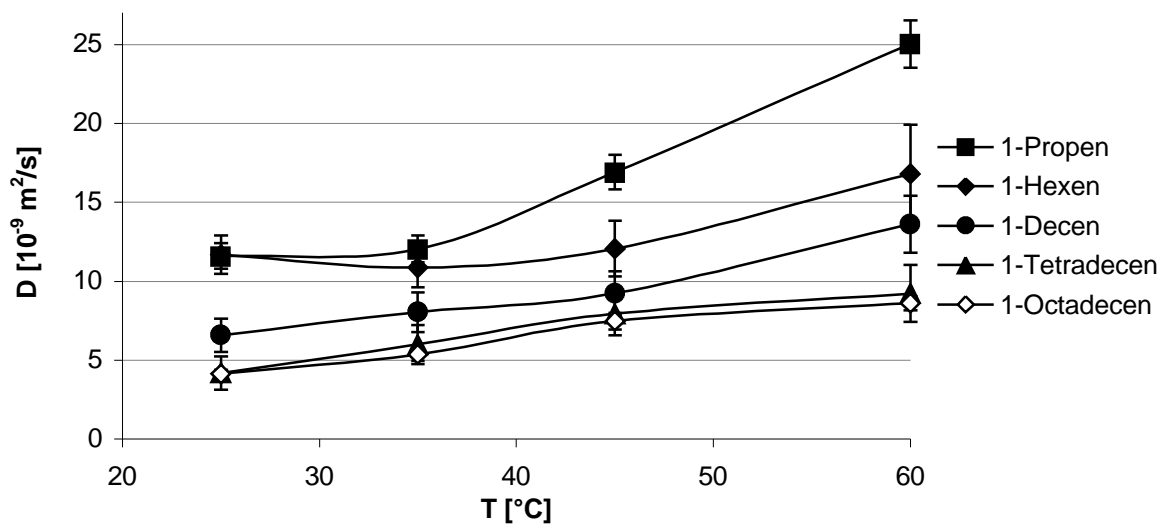


Abbildung 13: a) klassische MAGROFI-Pulssequenz<sup>[91]</sup>

b) MAGROFI-RIPT-Sequenz<sup>[91]</sup>

#### 4.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden die Diffusionskoeffizienten einer homologen Reihe von terminalen Olefinen ( $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_{18}$ ) jeweils in flüssigem  $\text{CO}_2$  bei 25 °C, wenig über der kritischen Temperatur (35 °C), bei 45 °C und der Standardreaktionstemperatur der Hydroformylierung in dieser Arbeit (60 °C) bestimmt. Der Druck betrug bei jeder Temperatur konstant bei 140 bar. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Diffusionskoeffizienten verschiedener Alkene bei 140 °C und 25-60 °C

Die erhaltenen Diffusionskonstanten liegen für alle Substrate im Bereich von  $4\text{-}25 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Diffusionskonstanten bei höheren Temperatur ansteigen. Betrachtet man die verschiedenen Olefine bei einer Temperatur, so sind die gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten bei den kürzerkettigen Substrate durchweg höher als bei den schwereren Homologen. Die in der Abbildung 14 eingezeichneten Fehlergrenzen überschneiden sich z.T., was die Aussage einer schnelleren Diffusion bei einer geringeren Molmasse  $M$  jedoch nicht prinzipiell schmälert. Es ist weiter zu beobachten, daß der Übergang von flüssigem über nah-kritischem zu überkritischem  $\text{CO}_2$  relativ fließend ist. Daraus wird ersichtlich, daß bereits die Diffusion von Olefinen in flüssigem  $\text{CO}_2$  relativ hoch ist, und daß die Diffusionskoeffizienten offensichtlich nicht allein durch das Überschreiten der kritischen Daten des Lösungsmittels beeinflusst werden. Im folgenden sollen die Parameter erläutert werden, die die Diffusion insbesondere in überkritischen Medien beeinflussen.

Einer dieser Parameter ist die Temperatur. In Abbildung 14 kann man einen Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur erkennen. Aus Tabelle 11 (S. 51) wird ersichtlich, daß der relative Anstieg zwischen 25 °C und 60 °C für alle Substrate nahezu konstant ist. Tatsächlich geht die Temperatur linear in verschiedenen mathematischen Modellen zur Berechnung der Diffusion ein, so z.B. in der Gleichung (2) nach *Wilke und Chang*.<sup>[93]</sup>



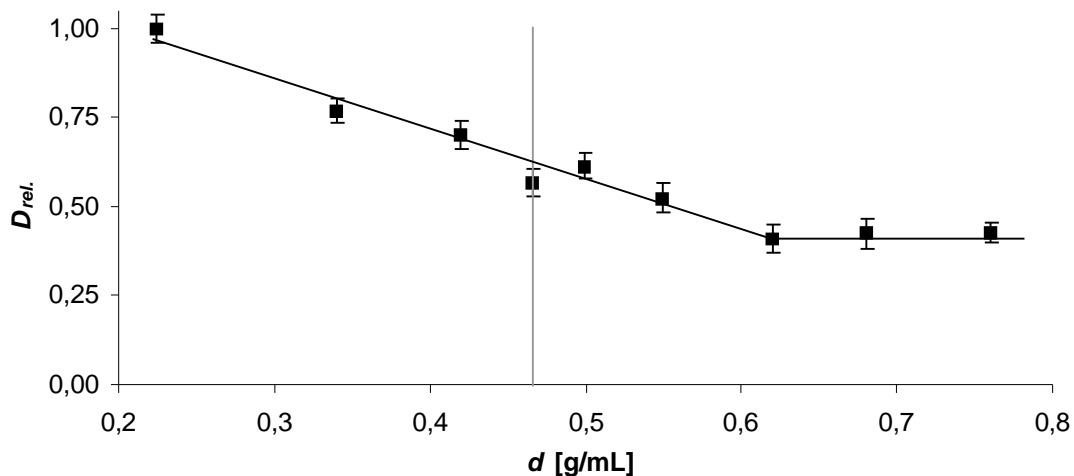
$$(2) \quad D_{12} = T \frac{A}{h} \cdot \frac{\sqrt{fM_2}}{\bar{V}_{Sdp.}^{0.6}}$$

$T$ : Temperatur [K]  
 $\eta$ : Viskosität des Lösungsmittels [Pa·s]  
 $A$ : Konstante  
 $\bar{V}_{Sdp.}$ : molares Volumen des gelösten Stoffes am Siedepunkt  
 $\phi$ : Konstante für die Assoziation des Lösungsmittels  
 $M_2$ : Molmasse des Lösungsmittels

Bei einer experimentellen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Benzol in  $\text{scCO}_2$  konnte in der Literatur bei einer Differenz von 25 °C jedoch lediglich eine Erhöhung der Diffusionskonstante in  $\text{scCO}_2$  um 10 % beobachtet werden.<sup>[88]</sup> Die Diffusionskonstanten der Olefine in  $\text{scCO}_2$  steigen von 35 °C auf 60 °C jedoch um bis zu 150 % an, so daß dieser Anstieg nicht mit der Temperatur allein erklärt werden kann.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß die Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck bei überkritischen Fluiden eine Erniedrigung der Dichte bewirkt. Bei den Messungen der Diffusionskonstanten wurde die Dichte mittels der Temperaturen und dem Druck aus der Standardliteratur für reines  $\text{CO}_2$  bestimmt und in der letzten Zeile der Tabelle 11 auf S. 51 angegeben.<sup>[94]</sup>

Der Einfluß der Dichte  $d$  bzw. des molaren Volumens  $\bar{V}$  auf die Diffusion wurde in einer weiteren Meßreihe explizit untersucht. Die Diffusionskonstanten von 1-Decen in Abhängigkeit von der Dichte bei 60 °C sind dazu in Abbildung 15 dargestellt. Die Dichte wurde nach Werten reinen Kohlendioxids durch Variation des Drucks von 90-230 bar entsprechend auf 0.23-0.76 g/mL eingestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Abbildung 15 aufgetragen, wobei die senkrechte Linie die kritischen Dichte des reinen  $\text{CO}_2$  markiert.



**Abbildung 15:** Relative Diffusionskoeffizienten von 1-Decen in  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Dichten.

Der Übersichtlichkeit halber sind die erhaltenen Diffusionskoeffizienten relativ zum ersten Wert bei 0.23 g/mL dargestellt, die gemessenen Werte sind im Anhang (Tabelle 29) zusammengefasst. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit ist ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang von Dichte und Diffusionsgeschwindigkeit bis zu einer Dichte von ca. 0.6 g/mL festzustellen. Die Messungen erfolgten jenseits des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur. Bezogen auf reines  $\text{CO}_2$  wurde jedoch erst bei einem Druck von 120 bar die kritische Dichte  $d_c$  überschritten. Berechnung der Eigenschaften der Mischung auf Basis der kritischen Daten (Tabelle 30, Anhang) der Komponenten mittels eines kommerziell erhältlichen Programms (SF solver™) zeigten keine extremen Abweichungen (Tabelle 10).

**Tabelle 10:** Berechnete kritische Daten der Lösungen von Olefinen (1.5 mol %) in  $\text{CO}_2$

Mischung	$T_c$ [°C]	$p_c$ [bar]	$V_c$ [mL/mol]	$d$ [g/mL]
reines $\text{CO}_2$	31.1	73.8	93.91	0.467
Propen in $\text{scCO}_2$	33.7	73.0	95.07	0.463
1-Hexen in $\text{scCO}_2$	31.4	73.5	93.62	0.470
1-Decen in $\text{scCO}_2$	33.2	72.2	95.85	0.464

Der starke Zusammenhang von Dichte und Diffusionsgeschwindigkeit ist im Einklang mit den geläufigen theoretischen Modellen für überkritische Fluide. So ist das Produkt aus binärem Diffusionskoeffizient  $D_{12}$ , und der Dichte des Lösungsmittels 1 in etwa konstant

(3).<sup>[93]</sup> In Gleichung (4) ist ein direkter Zusammenhang zwischen Dichte des Lösungsmittels und Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes gegeben.<sup>[93]</sup>

$$(3) \quad d_2 \cdot D_{12} = \textit{konst.}$$

$d_2$ : Dichte des Lösungsmittels  
 $D_{12}$ : binärer Diffusionskoeffizient

$$(4) \quad \ln\left(\frac{d_2 \cdot D_{12}}{(d_2 \cdot D_{12})^*}\right) = A \ln d_2 + B$$

\*: bei Normaldruck  
A, B: Konstanten

Aber auch auf der molekularen Ebene, ist eine Reduktion der binären Diffusionskonstanten durch hohe Dichten plausibel. Je höher die Dichte des  $\text{scCO}_2$ , desto höher ist im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit einer Kollision des gelösten Stoffes bzw. der Moleküle mit denen des Lösungsmittel und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Die Beobachtung des umgekehrt proportionalen Zusammenhangs zwischen Dichte und Diffusion gilt jedoch nicht uneingeschränkt. Bei Erreichen der kritischen Dichte tritt eine kleine, aber signifikante Absenkung der Diffusionsgeschwindigkeit auf. Beim Überschreiten eines oder mehrerer kritischer Werte werden im nah-kritischen Bereich relativ häufig Anomalien beobachtet.<sup>[96]</sup> Zu diesen zählt auch ungewöhnlich niedrige Diffusionskonstanten am kritischen Punkt insbesondere für Lösungen mittlerer Konzentration.<sup>[97]</sup> Als Ursache dafür werden u.a. Lösungsmittelcluster um den gelösten Stoff angeführt, die sich durch eine höherer Dichte auszeichnen, und demzufolge auch durch eine verminderte Diffusionsgeschwindigkeit.<sup>[98]</sup>

Des weiteren werden die Diffusionskoeffizienten im Rahmen der Meßgenauigkeit ab einer Dichte von ca. 0.6 g/mL, durch eine weitere Erhöhung der Dichte nicht weiter gesenkt, sondern bleiben nahezu konstant. Diese Dichten sind mit denen konventioneller Lösungsmittel absolut vergleichbar. Die Unabhängigkeit der Diffusion von der Dichte kann z.B. durch einen Wechsel im Diffusionsmechanismus begründet werden.<sup>[99]</sup>

Mit diesen Informationen sollen die experimentell erhaltenen Daten mit denen konventioneller Lösungsmittel verglichen werden. Als Basis dafür wurde eine Arbeit gewählt, in der unter nahezu identischen Bedingungen mittels spektroskopischer Techniken verschiedene *n*-Alkane in Benzol bei 22 °C vermessen wurden.<sup>[100]</sup> Da der Einfluß der Temperatur in überkritischen Medien relativ gering ist, sind die Werte der Literatur in Benzol bei 22 °C und die gemessenen in  $\text{scCO}_2$  bei 35 °C und selbst die bei 60 °C also in guter Näherung vergleichbar. Die äquivalente Betrachtung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist

insofern berechtigt, da die Diffusion weniger durch die chemischen Eigenschaften, als durch die molekulare Masse beziehungsweise Ausdehnung bestimmt wird, die bei Alkenen und Alkanen sehr ähnlich sind.

**Tabelle 11:** Experimentell erhaltene Diffusionskoeffizienten in  $scCO_2$

	$D_{12} [10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}]$							
	25 °C	±	35 °C	±	45 °C	±	60 °C	±
<b>1-Propen</b>	11.59	0.81	12.04	0.85	16.91	1.10	25.04	1.50
<b>1-Hexen</b>	11.68	1.22	10.86	1.26	12.06	1.77	16.80	3.13
<b>1-Decen</b>	6.58	1.04	8.04	1.24	9.25	1.24	13.62	1.80
<b>1-Tetradecen</b>	4.19	0.24	6.00	0.44	7.94	0.54	9.22	0.49
<b>1-Octadecen</b>	4.13	0.26	5.37	0.40	7.47	0.54	8.61	0.44
<i>Dichte [g/mL]</i>	0.88		0.80		0.72		0.55	

$T= 35 \text{ °C}$ ;  $d: 0.80 \text{ g/mL}$ ;  $c_{(1\text{-Alken})}: 0.22 \text{ mol/L}$ ;  $p: 140 \text{ bar}$

**Tabelle 12:** Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Alkanen in konventionellen Lösungsmitteln<sup>[100]</sup>

	in Benzol <sup>[100]a</sup>	in Propan-2-ol <sup>[101]b</sup>	in THF <sup>[101]b</sup>
C-Zahl	$D [10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}]$	$D [10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}]$	$D [10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}]$
3		1.57	3.33
7	2.60	1.05	2.53
8	1.82	0.97	2.29
9	1.71	0.90	2.05
10	1.53	0.83	
14	1.21	0.65	1.68
18	1.00	0.53	

<sup>a</sup> $T=22 \text{ °C}$ ; <sup>b</sup> $T=27 \text{ °C}$

Wie aus dem Vergleich von Tabelle 11 und Tabelle 12 zu erkennen ist, sind die Diffusionskonstanten in konventionellen Lösungsmitteln und in  $scCO_2$  keinesfalls durch zwei Größenordnungen getrennt. Das Verhältnis von Alken/Alkan ergibt eine Erhöhung der

Diffusionskonstante um etwa das vierfache bereits in flüssigem scCO<sub>2</sub>. Unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung (60 °C) sind bei einer Dichte von 0.55 g/mL die Diffusionskoeffizienten bis zu 9-fach höher als in Benzol bei 22 °C.

Als ein Beispiel für einen direkten Vergleich innerhalb einer Arbeit sei die von *Sassiat et al.* genannt.<sup>[88]</sup> Die Bestimmung der Diffusionskonstanten von Benzol in scCO<sub>2</sub> und Methanol als Lösungsmittel zeigen eine Beschleunigung der Diffusion um den Faktor fünf.

**Tabelle 13:** Diffusionskoeffizienten von Benzol ( $c: 10^{-6}$  mol/L)<sup>[88]</sup>

Lösungsmittel	Dichte [g/mL]	Temperatur [°C]	$D$ [ $10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
MeOH	0.8	40	3.0
scCO <sub>2</sub>	0.8	40	15.5

Auch aus dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten in konventionellen Lösungsmitteln und in scCO<sub>2</sub> wird anschaulich, daß die Diffusion nicht allein durch die Verwendung überkritischer Medien um eine Größenordnung ansteigt. Es sei daran erinnert, daß in der Abbildung 14 auf S. 47 die Unterschiede von flüssigem und überkritischem CO<sub>2</sub> relativ gering sind, so daß die Eigenschaften des Lösungsmittels selbst einen starken Einfluß auf die Diffusion haben. Im Vergleich zu den meisten konventionellen Lösungsmitteln zeichnet sich CO<sub>2</sub> durch ein geringes Molekulargewicht und eine sehr niedrige Viskosität aus, die nach der Gleichung (2) von *Wilke* und *Chang* die Diffusion beschleunigen.

Unabhängig von den expliziten Ursachen der Diffusion kann festgestellt werden, daß Steigerungen um den Faktor vier bis neun durch den Wechsel des Lösungsmittels zu scCO<sub>2</sub> erzielt werden kann. Dies ist insbesondere von Bedeutung, weil die Dichten der Meßreihe von Tabelle 11 deutlich oberhalb der kritischen Dichte  $d_c$  von reinem CO<sub>2</sub> und durchaus im Bereich konventioneller Lösungsmittel liegen. Höhere Diffusionskoeffizienten können durch eine Erniedrigung der Dichte erzielt werden, wodurch aber die Lösungskraft unzuweckmäßig verringert wird. Aus diesem Grund werden Reaktionen in überkritischen Fluiden tendenziell eher bei Dichten, die im Bereich von Flüssigkeiten liegen, durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten der Olefine bei 60 °C zeigen jedoch, daß selbst unter diesen ungünstigen Umständen eine Steigerung um fast eine Größenordnung möglich ist.

Als weiterer Parameter, der Einfluß auf die Diffusion gelöster Moleküle nehmen kann, sei die Natur des gelösten Stoffes selber genannt. Der Vorteil der Betrachtung einer homologen Reihe ist, daß es sich um chemisch sehr ähnliche Moleküle handelt, die sich lediglich durch die Masse und die Ausdehnung unterscheiden. Wie aus dem Vergleich von Tabelle 11 und Tabelle 12 und zu erkennen ist, zeigen höhere Homologe durchweg niedrigere Diffusionskonstanten.<sup>[100,101]</sup>

Eine anschauliche Erklärung für die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten liefert die Betrachtung der Diffusionsprozesse auf molekularer Ebene. Es ist wahrscheinlicher, daß ein großes Molekül von anderen getroffen wird und in seiner freien Bewegung eingeschränkt wird als ein kleineres. Die freie Wegstrecke, wie sie in der statistischen Thermodynamik bezeichnet wird, wird mit zunehmender Größe eines Moleküls verringert. Auch die Erhöhung der Masse, sowohl des Lösungsmittels als auch des gelösten Stoffes, beeinflußt die Diffusion. Der Impulserhaltungssatz, wenn auch nicht uneingeschränkt auf die molekulare Ebene übertragbar, soll hier zur Veranschaulichung dienen. Trifft ein Lösungsmittelmolekül auf ein leichtes Molekül, wird der Impuls als Produkt von Geschwindigkeit und Masse mit einer höheren Geschwindigkeit weitergegeben als bei einem schwereren Molekül. Idealisiert man die untersuchten Moleküle zu Kugeln, so läßt sich nach *Stokes* der Widerstand dieser Kugel in Abhängigkeit vom Radius und der Viskosität des Lösungsmittels ausdrücken (5).

$$(5) \quad D = \frac{RT}{N_0 (6r\eta) h}$$

*R*: Allgemeine Gaskonstante

*N*<sub>0</sub>: Lohschmidt-Konstante

*T*: Temperatur

*η*: Viskosität des Lösungsmittels

Die Darstellung der untersuchten Kohlenwasserstoffe als Kugeln ist sicherlich nur als grobe Näherung zu bezeichnen. In der folgenden Gleichung (6) nach *Sun* und *Chen* wird die Ausdehnung der Moleküle durch die Masse des gelösten Stoffes (*M*<sub>1</sub>) und des Lösungsmittels (*M*<sub>2</sub>) berücksichtigt.<sup>[102]</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß in der Gleichung (2) nach *Wilke* und *Chang* die molekulare Masse des Lösungsmittels ebenfalls enthalten ist. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Molekülmasse konventioneller Lösungsmittel deutlich höher ist als bei Kohlendioxid.

$$(6) \quad D_{12} = \frac{T^{1/2}}{(M_2)^{1/3} (M_1)^{1/6}} \frac{A \left( \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_{c2}} - B \right) \cdot (\bar{V}_c)^{2/3}}{(\bar{V}_{c1})^{1/3}}$$

A, B: Konstanten

$\bar{V}$  : molares Volumen [L/mol]

T: Temperatur [K]

M: molekulare Masse

c: kritisch

Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Alkene in Bezug auf die Kettenlänge ist demzufolge konsistent mit den Aussagen der Theorie. Vergleicht man die absoluten Werte mit denen in Benzol unter ähnlichen Bedingungen, kann eine signifikante Erhöhung der Diffusionskoeffizienten beobachtet werden. Dies ist in Anbetracht des Einflusses der Dichte umso bemerkenswerter, da die Dichten der beiden Medien nahezu identisch sind. Unabhängig von der Ursache besteht die Möglichkeit, durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit des Mediums die Beweglichkeit der Substrate vorteilhaft zu beeinflussen und Reaktionen dadurch in überkritischen Fluiden im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln zu beschleunigen.

Es läßt sich zusammenfassen, daß die Bestimmung der Diffusionskonstanten von gelösten Substraten in  $\text{scCO}_2$  unter Bedingungen möglich ist, die mit den Standardreaktionsbedingungen der Hydroformylierung ( $T=60\text{ °C}$ ,  $d=0.62\text{ g/mL}$ ) nahezu identisch sind. Die gemessenen Werte in  $\text{scCO}_2$  sind in etwa um den Faktor vier bis neun höher als vergleichbare Daten der Literatur in Benzol. Der Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten fällt damit niedriger aus als häufig in der Literatur für den Wechsel von organischen Lösungsmitteln zu  $\text{scCO}_2$  angenommen.<sup>[88]</sup> Dies läßt sich zum großen Teil auf die relativ hohe Dichte zurückführen, die zur Erzielung eines hinreichenden Lösungsvermögens für Reaktanden und Katalysator notwendig ist. Dennoch ist die erzielte Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Verwendung von  $\text{CO}_2$  als beträchtlich zu bezeichnen, womit eine Basis für einen positiven Einfluß auf die Geschwindigkeit von Reaktionen gelegt ist.

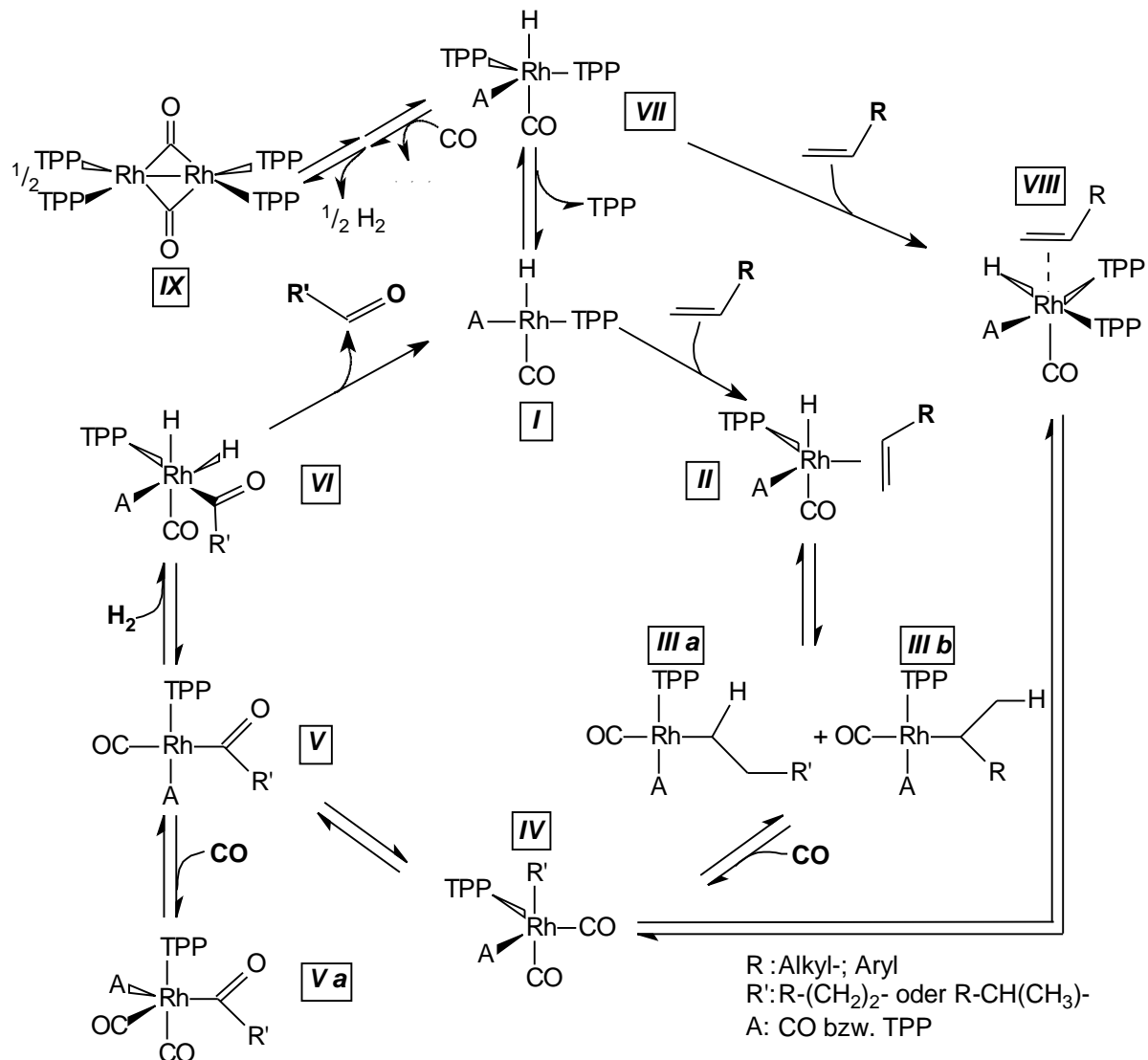
## 4.2 Kinetische Aspekte der Hydroformylierung

### 4.2.1 Mechanismus und Kinetik der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln

Obwohl die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung seit den 60er Jahren breite industrielle Anwendung gefunden hat, ist der Mechanismus noch nicht bis ins Details aufgeklärt und immer noch Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[103]</sup> Als allgemein akzeptiert gilt der in Schema 17 dargestellte Katalysezyklus nach *Wilkinson et al.*,<sup>[51,104]</sup> der sich an den Mechanismus der unmodifizierten Hydroformylierung mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  nach *Heck* und *Breslow* anlehnt.<sup>[105,106]</sup> Einige Schlüsselverbindungen konnten in Lösung unter Reaktionsbedingungen NMR-spektroskopisch detektiert werden.<sup>[107]</sup> Die Kenntnis der elementaren Reaktionsschritte ist eine gute Basis zum Verständnis verschiedener Zusammenhänge in Bezug auf den Einfluß des Phosphanliganden und mögliche Auswirkungen auf das Bruttogeschwindigkeitsgesetz.

Prinzipiell können zwei mögliche Reaktionswege -dissoziativ und assoziativ- diskutiert werden, die beide in Schema 17 dargestellt sind. Letzterer geht von der 18-e<sup>-</sup>-Spezies **VII** (A=TPP) aus, die durch Olefinanlagerung über die 20-e<sup>-</sup>-Spezies **VIII** zur 18-e<sup>-</sup>-Spezies **IV** weiterreagiert. Eine nennenswerte Bedeutung dieses Reaktionsweges wird jedoch in der Literatur lediglich bei hohen Katalysatorkonzentrationen und hohen Überschüssen von Phosphanligand relativ zum Metall in Erwägung gezogen.<sup>[108,109]</sup>





**Schema 17:** Allgemein akzeptierter Katalysezyklus der Hydroformylierung <sup>[110]</sup>

Der Einstieg in den dissoziativen Reaktionsverlauf erfolgt durch die Bildung der aktiven Spezies **I** durch die Abspaltung von TPP aus der Katalysatorvorstufe **VII**. Die vierfach koordinierte Spezies **I** (A = TPP) steht durch TPP/CO-Austausch im Gleichgewicht mit der ebenfalls vierfach koordinierten Spezies **I** (A = CO). Die Lage des Gleichgewichtes zwischen den beiden Komplexen wird durch die Konzentrationen der konkurrierenden Liganden bestimmt. Der Bildung des letztgenannten Komplexes (**I**, A = CO) wird durch niedrige Konzentrationen des Phosphanliganden und/oder sehr hohe Synthesegasdrücke begünstigt. Die Lage des Gleichgewichtes nimmt starken Einfluß auf die Regioselektivität der Reaktion.

Wird ein Olefin über die Doppelbindung an das Metallzentrum des Komplexes **I** koordiniert, beeinflussen die entstandenen Komplexe **II** (A= CO oder TPP) durch unterschiedliche elektronische und sterische Effekte die Regioselektivität der Ausbildung des Alkylkomplexes **III**. Komplex **II** (A = TPP) unterliegt dem höheren sterische Anspruch der Phosphanliganden und dieser induziert eine bevorzugte Bildung der linearen Alkylspezies (**IIIa**), bei dem die Metallierung am C1-Atom (Markovnikov-Addition) erfolgt. Im Komplex **II** (A = CO) mit zwei Carbonyl-Liganden ist der räumliche Anspruch weit weniger stark ausgeprägt und erlaubt eine verstärkte Metallierung des C2-Atoms.<sup>[111]</sup> Neben sterischen Effekten tragen die elektronischen Einflüsse der Liganden auf das Metallzentrum ebenfalls zur Regioselektivität der Reaktion bei. So bewirkt die Erhöhung der Lewis-Acidität des Metallzentrums durch die starke  $\pi$ -Rückbindung des Kohlenmonoxids eine stärkere Polarisierung der Metall-Hydrid-Bindung in den Komplexen **I** und **II**. Je größer diese ist, desto wahrscheinlicher ist die Addition des Hydrids an C1, die zum verzweigten Alkylkomplex **IIIb** führt. Diese Zwischenstufe **IIIb** ist gleichzeitig der Ausgangspunkt für Isomerisierungen durch  $\beta$ -H-Eliminierung oder auch für Hydrierung des Substrats.

Im weiteren Verlauf der Hydroformylierung erfolgt die Anlagerung von Kohlenmonoxid aus **III** unter Bildung von **IV**. Unter Wanderung des Alkylrests zum CO erfolgt die Bildung des Acylkomplex **V**. Die anschließende oxidative Addition von Wasserstoff zu **VI** wird in den meisten Fällen als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen. Unter Übertragung eines Hydridliganden erfolgt die irreversible Abspaltung des Aldehyds unter Regenerierung von **I**, womit der Katalysezyklus geschlossen wird.

Anhand des Katalysezyklus lassen sich viele empirische Befunde des Rh/Phosphan-Katalysatorsystems in klassischen Lösungsmitteln erklären. Eine allgemeine gehaltene Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes mit  $[\text{RhH}(\text{CO})\text{TPP}_3]$  ist in Gleichung (7) gegeben. Charakteristisch ist ein positiver Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ . Im Mechanismus ist die oxidative Addition von Wasserstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Geschwindigkeitsgesetz wird dies durch eine Reaktionsordnung von eins ( $a=1$ ) in Wasserstoff ausgedrückt.<sup>[112,111,113]</sup>

$$(7) \quad \frac{d[S]}{dt} = r = - \frac{k[H_2]^a [CO]^b [Rh]^c [S]^s}{(1 + K_{CO}[CO])^e (1 + K_S[S])^f}$$

$r$ : Geschwindigkeitsrate

$S$ : Substrat

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$K$ : Gleichgewichtskonstante

Der empirisch ermittelte Einfluß des CO-Partialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist kompliziert und weist ein Maximum auf. Während bei geringen CO-Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit durch weitere Zugabe von CO erwartungsgemäß positiv beeinflusst wird, wird sie bei noch höheren Partialdrücken verringert. Dies wird mathematisch durch einen Term im Nenner des Geschwindigkeitsgesetzes (7) ausgedrückt. Der CO-Partialdruck am Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird u.a. durch die Konzentration an Phosphanligand beeinflusst, die aber nur bei wenigen Studien Eingang in das Geschwindigkeitsgesetz gefunden hat.<sup>[103,109]</sup>

Ursache für die Retardierung der Reaktion bei hohen CO-Partialdrücken ist u.a. die geförderte Bildung einer fünffach koordinierten Verbindung **X**, die katalytisch inaktiv ist. Ein anderes Gleichgewicht, das die Konzentration der aktiven Spezies ebenso vermindert, ist die Bildung des Dimers **IX**. Dieses entsteht aus einem dem Katalysezyklus vorgelagerten Gleichgewicht aus **VII**.

Auch die Bildung von Nebenprodukten ist aus dem Katalysezyklus ableitbar. Ausgangspunkt dazu ist der Alkylkomplex **IIIb**. Doppelbindungsisomere des Olefins sind an dieser Stelle durch  $\beta$ -H-Eliminierung zugänglich. Je schneller die gewünschte Weiterreaktion zur Acylspezies **IV** relativ zur  $\beta$ -H-Eliminierung ist, desto höher ist die Chemoselektivität dieser Reaktion. Analoge Argumente gelten auch für die Hydrierung des Substrats.

Der Einfluß des Phosphanliganden L auf die Reaktion in Bezug auf Reaktivität und Selektivität der Reaktion kann ebenfalls aus dem Katalysezyklus abgeleitet werden. Die Konzentration des Liganden hat -stärker noch als das Verhältnis Phosphan/Rhodium- einen großen Einfluß auf die Lage der Komplexgleichgewichte. Eine hohe Konzentration an Phosphan verstärkt den Anteil des Komplexes **VII** gegenüber der katalytisch aktiven Spezies **I** und verringert damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch das Komplexgleichgewicht von **II** (A=TPP) und **II** (A=CO) wird durch die Konzentration des Liganden beeinflusst, wobei hohe Konzentrationen von TPP die *n/iso*-Selektivität der Reaktion erhöhen.

Sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität können ferner durch die intrinsischen Eigenschaften des Phosphanliganden beeinflusst werden. Schwach basische Liganden mit stark elektronegativen Resten erhöhen die Geschwindigkeit, da sie die oxidative Addition des Wasserstoffs an **II** fördert, die als der langsamste Schritt angesehen wird. Gleichzeitig führen sie Liganden jedoch in der Hydroformylierung häufig zu einem erhöhten Anteil an Nebenreaktionen, wie Hydrierungen und Isomerisierungen.<sup>[114]</sup>

Insbesondere der letzte Aspekt zeigt sehr deutlich die Notwendigkeit, die elektronischen Eigenschaften des Liganden bei einem Vergleich von verschiedenen Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wurde der hervorragend in scCO<sub>2</sub> lösliche Ligand 4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP gewählt, der sich durch eine gute elektronische Übereinstimmung mit der Stammverbindung Triphenylphosphan (TPP) auszeichnet.<sup>[18]</sup> TPP ist der am weitesten verbreitete Ligand in der Hydroformylierung, und es existiert eine ganze Reihe von mechanistischen Untersuchungen, die eine breite Grundlage zur Diskussion bietet.

In der vorliegenden Arbeit soll eine wissenschaftliche Basis zum detaillierten Vergleich konventioneller Lösungsmittel mit überkritischen Medien erarbeitet werden. Zu diesem Zweck sollen einige der wichtigsten Reaktionsparameter und ihr Einfluß auf die Reaktion überprüft werden. Dazu zählen der Einfluß der Temperatur (Kap. 4.2.2.2), die Rhodium- bzw. Substratkonzentration (Kap. 4.2.2.3 und 4.2.2.4) und die Struktur der Substrate (Kap. 4.2.3 ). Vor der Diskussion der Ergebnisse soll jedoch die Reaktionsführung und die Datenaufnahme bzw. -auswertung erläutert werden.

## 4.2.2 *Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung in verschiedenen Lösungsmittelsystemen*

### 4.2.2.1 **Bestimmung des Reaktionsverlaufs mittels Online-GC/MS-Analytik**

Die Reaktionsverläufe der verschiedenen Hydroformylierungen sowohl in scCO<sub>2</sub>, scC<sub>2</sub>H<sub>6</sub> als auch in Toluol wurden mittels Online-GC/MS unter konstantem Synthesegasdruck ermittelt. Der Versuchsaufbau ist durch Abbildung 16 auf S. 62 schematisch wiedergegeben. Der Reaktor (Typ I, V=225 mL, Tabelle 21, S. 90) ist dabei mit einem Ventilsystem zur Online-Analyse ausgestattet, das erstmals bei *Koch* Verwendung fand, wobei der Verlauf der Probenaufgabe aus dem Autoklaven nachfolgend beschrieben wird.<sup>[20,62]</sup>

Abbildung 16 zeigt die Ventile in der „Ruheposition“. Die Probenschleife hat Kontakt mit dem Autoklaveninhalt und wird vom oberen 3-Wege-Ventil (VICI) verschlossen. Bei Beginn der Messung wird das 3-Wege-Ventil um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht und der Autoklaveninhalt durchströmt die Kapillare durch die Probenschleife und durch das 3-Wege-Ventil nach außen, wo er über einen Flüssigkeitsabscheider in die Abluft entsorgt wird. Die Wahl der Spülzeit der Probenschleife ist essentiell für das Meßergebnis. Wird sie zu kurz gewählt, besteht die Gefahr des unzureichenden Austauschs. Wird sie zu lang gewählt, entweichen erstens sehr große Mengen CO<sub>2</sub>, und der Druck sinkt mit zunehmender Meßdauer stark ab. Zweitens reicht die Heizung der Probenschleife nicht mehr aus, um der Expansionskälte (Joule-Thompson-Effekt) entgegen zu wirken. Vor allem höhersiedende Komponenten reichern sich in der Probenschleife an, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden können. Durch sorgfältige Vorversuche konnten diese Probleme minimiert werden. Bei optimaler Einstellung betrug der Druckverlust nur 0.2-0.3 bar je Messung mit einem Volumen des Probenaufgabesystems von weniger als 1 mL. Die Ergebnisse der Batchversuche belegen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen NMR- und Online-GC-Analytik.

Die in dieser Arbeit verwendete, modifizierte Ventilsteuerung ermöglicht zusätzlich das simultane Steuern der gaschromatographischen Messungen von Lösungen überkritischer Fluiden und konventionellen Lösungsmittel im Druckbereich von 20-200 bar. Es erlaubt zyklische Temperaturprogramme, die eine optimale Auftrennung bei gleichzeitiger Unterdrückung der Linienverbreiterung ermöglichen. Dadurch gelang es auch, Olefine mit stark unterschiedlicher Flüchtigkeit innerhalb einer Messung zu erfassen (Abbildung 17, S. 62). Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur Analyse komplexer Mischungen, wie sie bei der Hydroformylierung von mehreren Olefinen inklusive ihrer *n*- und *iso*-Aldehyde vorkommen. So ist es möglich, den Einfluß der Parametervariation auf mehrere Substrate gleichzeitig in einem Ansatz zu ermitteln. Durch die Verwendung von Substratgemischen läßt sich die Anzahl der notwendigen Experimente erheblich reduzieren. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden die Substrate 1-Hexen und 1-Decen getrennt und als 1:1-Mischung unter ansonsten identischen Bedingungen hydroformyliert. Die experimentell erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzel- und Konkurrenzexperimente sind in Tabelle 14 aufgelistet. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt, daß es dabei im

Rahmen der Fehlergenauigkeit zu keiner gegenseitige Beeinflussung der Substrate in der Mischung kommt.

**Table 14:** Vergleich Hydroformylierung von Hexen und Decen

	1-Hexen [ $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]		1-Decen [ $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	
	r	$\pm$	r	$\pm$
Einzelexperiment	1.42	0.10	1.78	0.15
Konkurrenzexperiment	1.30	0.14	1.92	0.13

Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{Substrat}}$ : 88 mmol/L, Substrat/Rh: 2000, 60 °C,  $d(\text{CO}_2)$ : 0.62 g/mL

Eine weitere Verbesserung bestand aus der Verwendung eines massenselektiven Detektors (MSD) zusätzlich zum Flammenionisationsdetektor (FID). Beide Detektoren sind mit der chromatographischen Säule über einen Eluatstromteiler verbunden. Diese Auftrennung des Eluats ermöglichte eine quantitative Auswertung über das Signal des Flammenionisationsdetektors (FID). Gleichzeitig wurde mit dem MSD eine Grundlage für eine qualitative Analyse gelegt und damit eine Identifizierung der Substanzen über die charakteristische Fragmentierung ermöglicht. Durch die Kombination der Detektoren ist demzufolge innerhalb der gleichen Messung sowohl eine quantitative als auch eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Probe möglich. Insbesondere ist zu jeder Messung auch eine Aussage über die Existenz und Identität möglicher Nebenprodukte zugänglich.

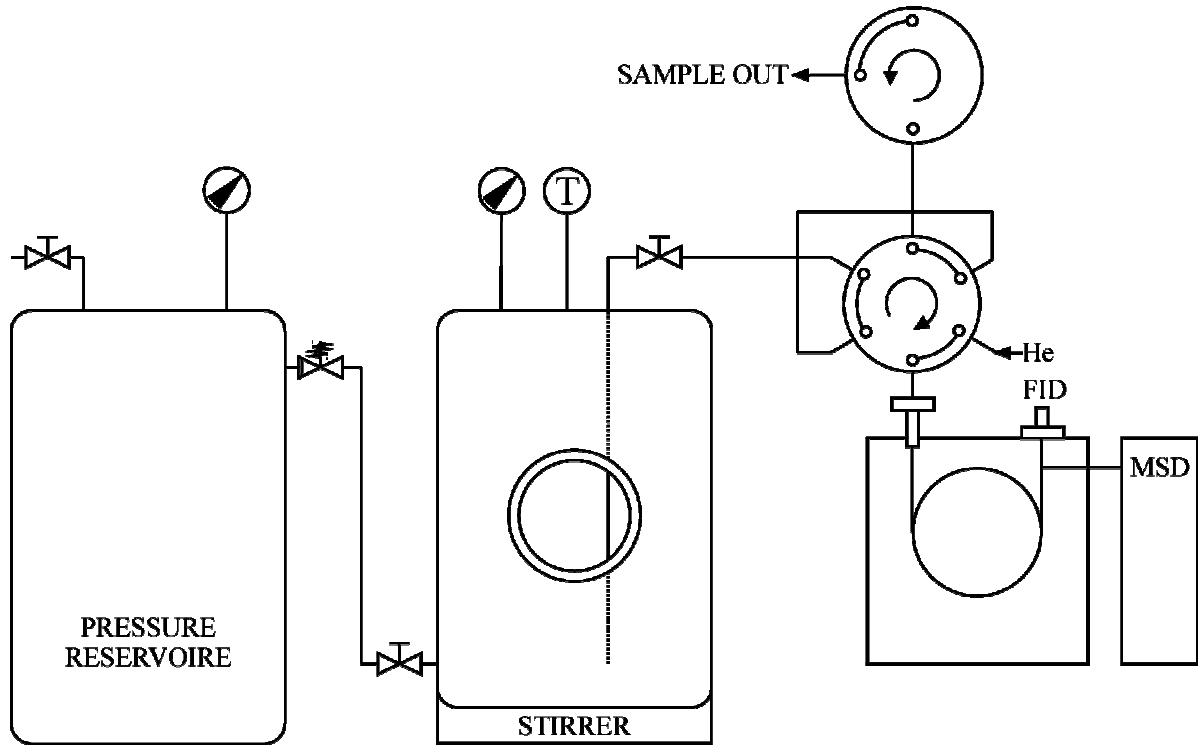


Abbildung 16: Online-GC/MS mit Hochdruck-Probenentnahmesystem

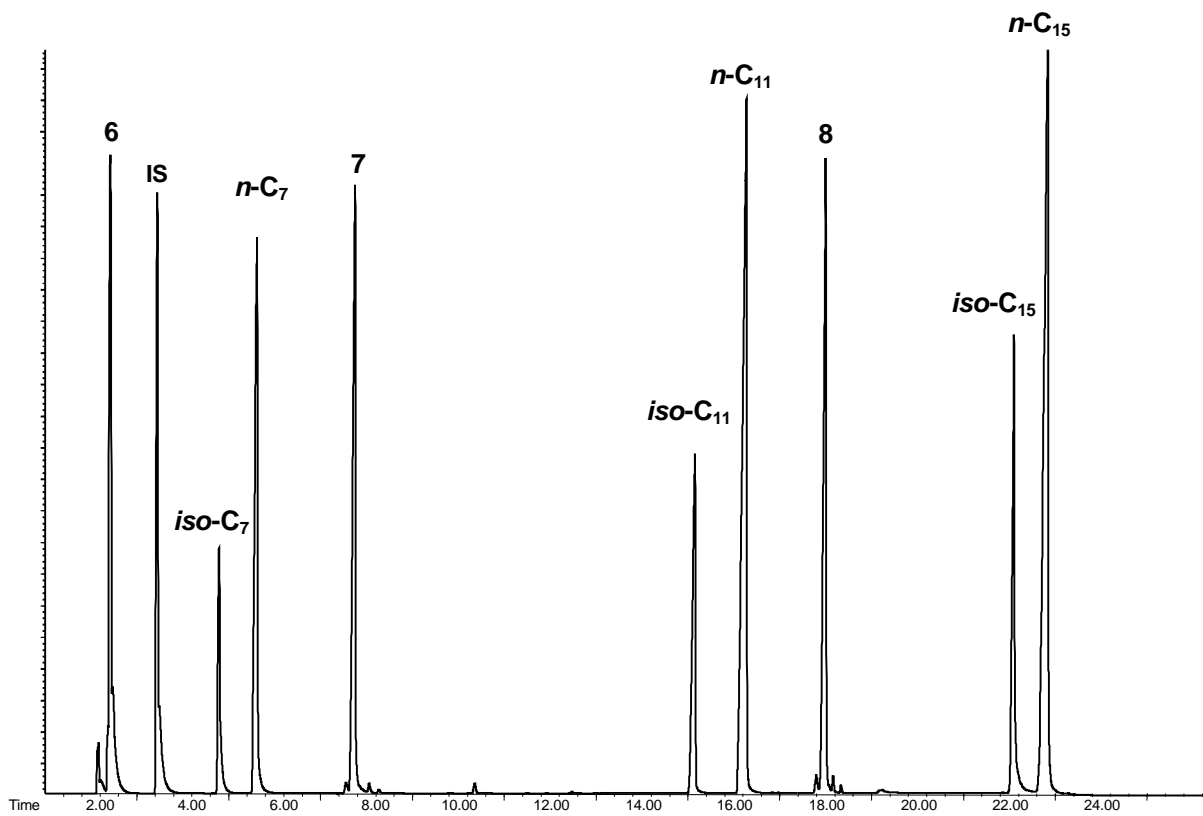


Abbildung 17: Typisches Gaschromatogramm einer Mischung aus drei Olefinen(6, 7 und 8), den korrespondierenden Aldehyden und dem internen Standard (IS, Toluol)

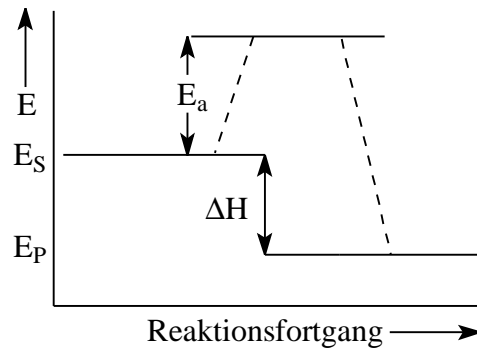
Die Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung wurden weitestgehend analog zu den in Kapitel 3.1.3.1 verwendeten Parametern gewählt. Die Dichte des scCO<sub>2</sub>, durch Einwaage des zugegebenen Kohlendioxids ermittelt, betrug jeweils 0.62 g/mL. Das Synthesegas wurde erst nach der Zugabe von CO<sub>2</sub> zugegeben und die notwendige Druckdifferenz gegen den CO<sub>2</sub>-Druck anhand von Eichkurven ermittelt.<sup>[92]</sup> Bei Erreichen des Enddruckes (200 bar bei 60 °C) wurde so ein Synthesegaspartialdruck eingestellt, der einem Druck von 20 bar reinem Synthesegas bei Raumtemperatur entspricht. Durch ein Vorratsgefäß (V=400 mL), das über ein Rückschlagventil mit dem Reaktor verbunden wurde (Abbildung 16), wurde ein konstanter Synthesegasdruck sichergestellt. Die Konzentration an Substrat betrug 0.09 mol/L. Bei der Hydroformylierung von Olefinmischungen wurden äquimolare Mengen mit der Gesamtkonzentration von 0.09 mol/L eingesetzt

Die Auswertung der Umsatz/Zeitkurven erfolgt in kinetischen Untersuchungen in der Literatur häufig durch mathematische Regression der Datenpunkte und Differenzierung der Fitfunktionen. Damit erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkt der Zeitachse und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Verwendung verschiedener Fitfunktionen können sich dabei durchaus signifikante Unterschiede in den berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben, wie u.a. *Kiss et al.* feststellen.<sup>[103]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde daher einer graphischen Auswertung den Vorzug gegeben. Die Analyseergebnisse wurden dazu in Umsatz/Zeit-Diagrammen aufgetragen und die Zeitspanne bis zum Erreichen von 25 % Umsatz ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden aus der Steigung des linearen Kurvenbereichs (<25 % Umsatz) ermittelt.

#### **4.2.2.2 Einfluß der Temperatur**

Durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ist es möglich, die Aktivierungsenergie  $E_a$  für eine bestimmte Reaktion zu bestimmen. Unter der Aktivierungsenergie versteht man die Mindestenergie beim Zusammenstoß von Molekülen, wenn dieser zur Reaktion führen soll (Abbildung 18). Katalysatoren sind in der Lage die Aktivierungsenergie zu verringern und dadurch die Reaktion zu beschleunigen. Sie verändern nicht die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ , die als Energiedifferenz des Substrats  $E_S$  und des Produkts  $E_P$  definiert ist.





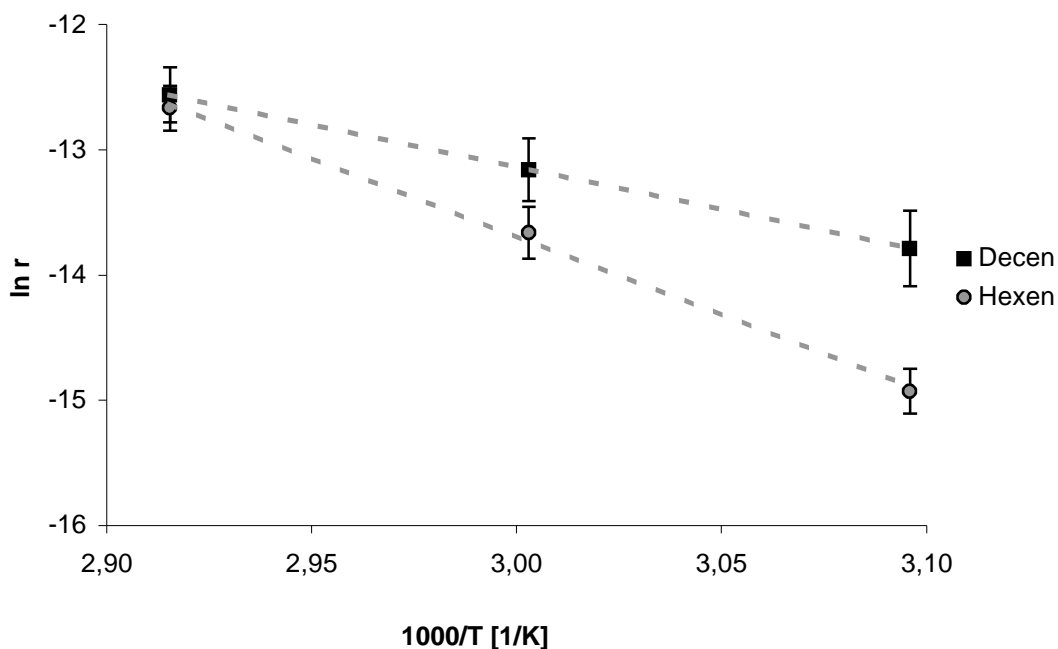
**Abbildung 18:** Graphische Darstellung der Aktivierungsenergie einer einstufigen Reaktion

In dieser Arbeit wurde ein Temperaturbereich von 323-343 K mit Intervallen von 10 K gewählt und die anderen Reaktionsbedingungen analog zu Kap. 3.1.3 gehalten. Eine Erhöhung der Temperatur ist bei der Verwendung von scCO<sub>2</sub> mit einer Druckerhöhung verbunden, der durch die Absenkung der Dichte entgegengewirkt werden könnte. Da die Dichte einen starken Einfluß auf das Lösungsvermögen des Mediums scCO<sub>2</sub> hat, wurde sie in der vorliegenden Arbeit konstant gehalten, wodurch eine Erhöhung des Gesamtdrucks resultiert. Der Synthesegaspartialdruck wurde hingegen konstant gehalten.

$$(8) \quad \ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$r$ : Geschwindigkeitskonstante [ $M^{-1} \cdot s^{-1}$ ]  
 $A$ : Konstante  
 $E_a$ : Aktivierungsenergie [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]  
 $T$ : Temperatur [K]  
 $R$ : Gaskonstante ( $0.08314510 \text{ bar} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

Die Basis für die Berechnung der Aktivierungsenergie bildet die Arrhenius-Gleichung (8), die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  von der Temperatur  $T$  beschreibt. Die Auswertung erfolgt graphisch, indem die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Arrhenius-Plot dargestellt werden (Abbildung 19). Dazu wird der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Ergibt sich daraus eine Gerade mit negativer Steigung, so kann aus Gleichung (8) die Aktivierungsenergie berechnet werden.<sup>[93]</sup>



**Abbildung 19:** Arrhenius-Plot der Hydroformylierung in  $scCO_2$  bei 50-70 °C

Die Ergebnisse der Messungen für eine Mischung von 1-Decen und 1-Hexen sind in Abbildung 19 wiedergegeben. Die höhere Reaktivität von 1-Decen gegenüber 1-Hexen, die bereits in Kapitel 3.1.3.1 beobachtet wurde und auf die in Kap. 4.2.3 näher eingegangen wird, wird auch durch eine niedrigere Aktivierungsenergie, entsprechend einer flacheren Steigung, wiedergespiegelt. Den so berechneten Werten werden in Tabelle 15 die Ergebnisse der Literatur gegenübergestellt.

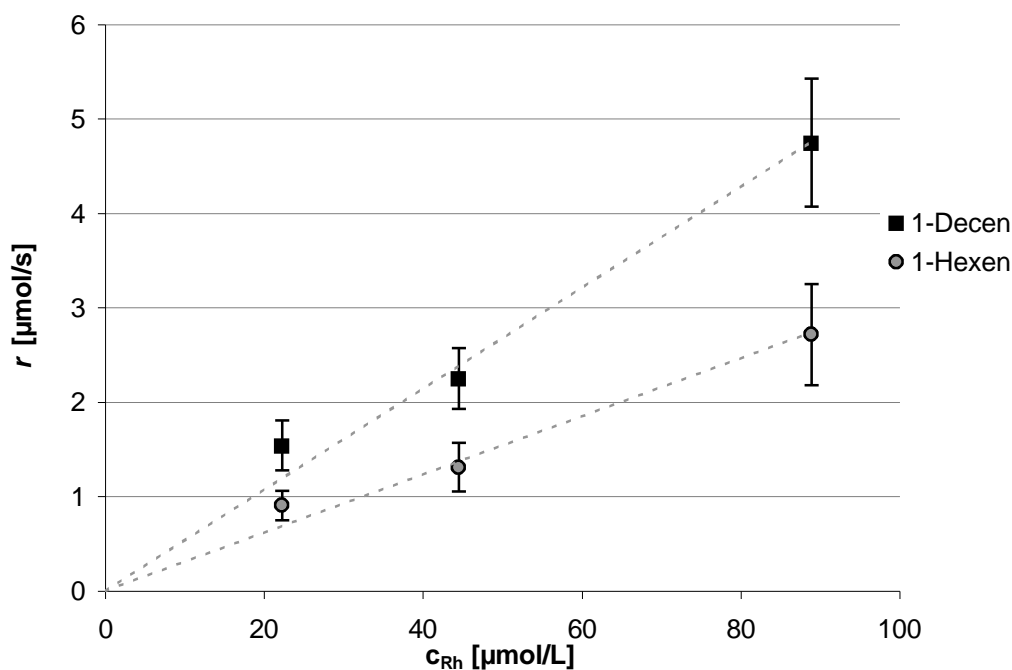
**Tabelle 15:** Aktivierungsenergien der Hydroformylierung verschiedener Substrate und Lösungsmittel

Quelle	Substrat	$E_a$ [kJ/mol]	Katalysator	Lösungsmittel
diese Arbeit	1-Hexen	107	$Rh^{I/4-H^2F^6-TPP}$	$scCO_2$
diese Arbeit	1-Decen	57	$Rh^{I/4-H^2F^6-TPP}$	$scCO_2$
[84]	1-Octen	95	$Rh^{I/3,5-H^0F^3-TPP}$	$scCO_2$
[111]	1-Hexen	117	$[RhH(CO)_2TPP_3]$	Ethanol
[115]	1-Decen	49	$[RhH(CO)_2TPP_3]$	Toluol
[113]	1-Dodecen	57	$[RhH(CO)_2TPP_3]$	Toluol

Trotz der unterschiedlichen Reaktionsmedien zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung für 1-Hexen und 1-Decen, wie sie auch in der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung in  $scCO_2$  gefunden wurde.<sup>[41]</sup> Hydroformylierungen von 1-Octen in  $scCO_2$  mit dem 3,5- $H^0F^3$ -TPP-Liganden (2) ergaben eine Aktivierungsenergie, die in der Mitte der Werte dieser Arbeit für 1-Decen und 1-Hexen liegt.<sup>[84]</sup>

#### 4.2.2.3 Einfluß der Katalysatorkonzentration

Um den Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Reaktion zu untersuchen, wurden Reaktionen mit Rhodiumkonzentrationen von 22-89  $\mu\text{mol/L}$  mit einem vierfachen Überschuß an Phosphanligand (1) analog zu den Bedingungen im vorangegangenen Kapitel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt und die dazugehörigen Werte in Tabelle 16 aufgelistet.



**Abbildung 20:** Einfluß der Katalysatorkonzentration auf  $r$  der Hydroformylierung in  $scCO_2$

In Abbildung 20 ist für beide Substrate ein linearer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatorkonzentration festzustellen, der eine Reaktionsordnung im Geschwindigkeitsgesetz von eins in Rhodium anzeigt.

Eine andere Möglichkeit den Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Reaktion zu quantifizieren, ist die Bestimmung der *turnover frequency* (TOF). Die TOF ist der Quotient aus Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorkonzentration und sollte bei einer Reaktionsordnung von eins in Rh unabhängig von der Katalysatorkonzentration sein.

**Tabelle 16:** *r*, *n/iso*-Selektivitäten und TOF bei verschiedenen Rh-Konzentrationen der Reaktionen in *scCO*<sub>2</sub>

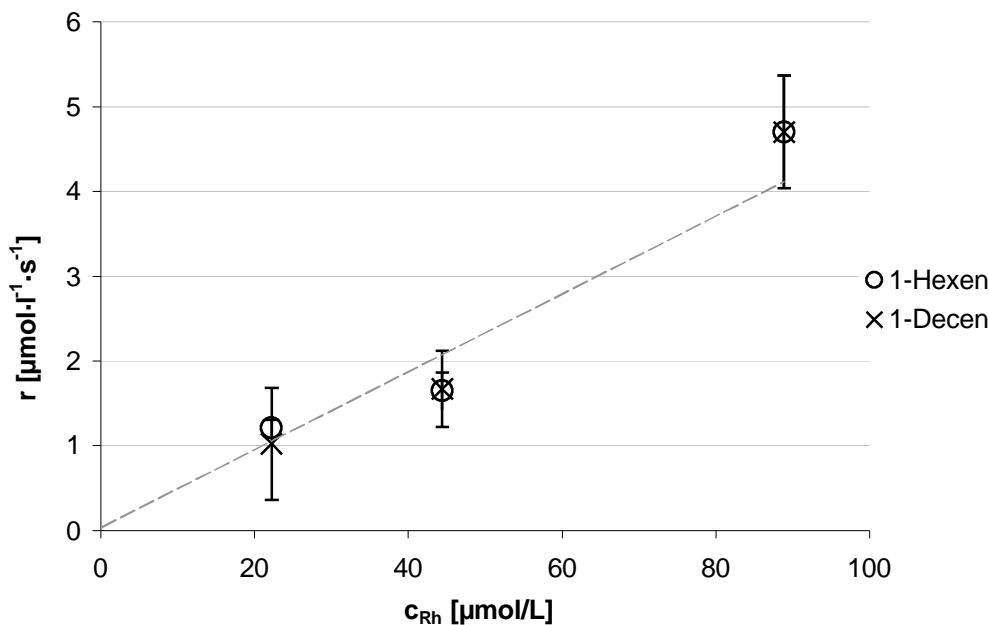
$c_{\text{Rh}}$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]	$r$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]		<i>n/iso</i>	
	1-Hexen	$\pm$	1-Decen	$\pm$	1-Hexen	1-Decen	1-Hexen	1-Decen
89	2.7	0.5	4.7	0.7	110	192	3.06	3.28
44	1.3	0.3	2.3	0.3	106	182	3.02	3.26
22	0.9	0.2	1.5	0.2	147	250	2.38	2.74

In der Tabelle 16 sind die TOF für 1-Decen und 1-Hexen angegeben. Die Werte für 89 bzw. 44  $\mu\text{mol/L}$  Rhodium sind jeweils für beide Substrate nahezu identisch. Deutlich höher dazu ist die jeweilige TOF bei der niedrigsten Rhodiumkonzentration von 22  $\mu\text{mol/L}$  mit 150  $\text{h}^{-1}$  für 1-Hexen bzw. 250  $\text{h}^{-1}$  für 1-Decen. Das Verhältnis der TOF für die beiden Substrate bleibt hingegen konstant. Eine partielle Zersetzung des Katalysators kann ausgeschlossen werden, da dies zum entgegengesetzten Effekt einer niedrigeren TOF führen würde. Die relativ deutliche Erhöhung der TOF bei niedriger Rhodium-Konzentration ist anhand der in Abbildung 20 gezeigten Daten zwar erkennbar, jedoch weit weniger offensichtlich. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Rhodiumkonzentration zum Teil drastisch geringer ist als unter Bedingungen der Vergleichsdaten (Tabelle 17, S. 77).<sup>[111]</sup> Nur bei der Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Hexen in Ethanol wurden ähnlich niedrige Rhodium-Konzentrationen verwendet. Dort konnte ebenfalls eine scheinbare Erhöhung der Reaktivität bei extrem niedrigen Konzentrationen beobachtet werden.<sup>[111]</sup> Die Autoren begründen dies mit einem höheren Anteil aktiver Zentren unter allen in der Lösung existierenden Rhodiumatomen. Beispielsweise sollte die Bildung des dimeren **XI** in Schema 17 (S. 56) bei sehr niedrigen Konzentrationen unterdrückt werden.

Ein alternativer Erklärungsansatz ergibt sich aus der Analyse der experimentell erhaltenen *n/iso*-Selektivität bei den verschiedenen Konzentrationen. Bei 44 und 88  $\mu\text{mol/L}$  Rhodium

sind diese nahezu identisch, jedoch bei einer Konzentration von 22  $\mu\text{mol/L}$  Rhodium deutlich niedriger. Hydroformylierungen mit 3- $\text{H}^2\text{F}^6$ -TPP zeigten auch in  $\text{scCO}_2$  eine Erhöhung der Selektivität durch Erhöhung der Phosphankonzentration bei gleichzeitiger Verringerung des Umsatzes nach einer bestimmten Zeit.<sup>[62]</sup> Eine Verringerung der Ligandenkonzentration durch partielle Deaktivierung des Liganden ist in dieser Arbeit nicht vollständig auszuschließen. Wahrscheinlicher ist hingegen die Verschiebung von Komplexgleichgewichten. Nach Erkenntnissen von *Horwàth et al.* wird die Einstellung des Komplexgleichgewichts zwischen  $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{TPP}]$  und  $[\text{HRh}(\text{CO})\text{TPP}_2]$  (Komplexe II im Schema 17, S. 56) weniger durch das Phosphan/Rhodium-Verhältnis als vielmehr durch die absolute Konzentration an Phosphanligand bestimmt.<sup>[114]</sup> Als Konsequenz daraus kann allein durch Verringerung der Katalysatorkonzentration bei konstantem Verhältnis an Phosphan/Rhodium-Verhältnis eine Verschiebung des Komplexgleichgewichts zu Gunsten des CO-reicheren Komplexes resultieren, der reaktiver aber gleichzeitig weniger selektiv ist als der Phosphan-reichere Komplex.

Die Hydroformylierung wurde ebenfalls in Toluol unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt. Es wurde das gleiche Katalysatorsystem wie in  $\text{scCO}_2$  (4- $\text{H}^2\text{F}^6$ -TPP/Rh( $\text{CO}_2$ )acac: 4) verwendet, und die gleiche Konzentration, bezogen auf das Volumen der Katalysatorphase, eingestellt. Bei der Reaktion in  $\text{scCO}_2$  ist dies der gesamte Reaktorraum ( $V=225$  mL), bei der in Toluol das Volumen des eingefüllten Lösungsmittels (115 mL). Eine detailliertere Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise dazu wird in Kap. 5.2.4 gegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen.



**Abbildung 21:** Einfluß der Katalysatorkonzentration auf  $r$  der Hydroformylierung in Toluol

In Abbildung 21 ist in guter Näherung ein linearer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatorkonzentration gegeben. Aufgrund dieser Beobachtung kann auch in Toluol von einer Reaktionsordnung in Rhodium von eins ausgegangen werden. Als weitere Information kann aus der Abbildung 21 entnommen werden, daß die Reaktion nicht einer Massentransferlimitierung unterliegt, d.h. die Diffusion der Reaktionsgase in die Lösung ist deutlich schneller als der Verbrauch durch die Hydroformylierung. Bei Limitierung der Geschwindigkeit durch den Massentransport Gas/Flüssigkeit müßte die Reaktionsrate unabhängig von der Katalysatorkonzentration sein.

#### 4.2.2.4 Einfluß der Substratkonzentration

Die Substratkonzentration ist einer der geschwindigkeitsbestimmenden Parameter für die Hydroformylierung. Der genaue Einfluß der Substratkonzentration erlaubt Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung im Geschwindigkeitsgesetz. Eine Möglichkeit diesen Einfluß zu quantifizieren, ist die Variation der Anfangskonzentration.<sup>[84]</sup> Alternativ soll hier ein anderer Ansatz zur Bestimmung des Einflusses verwendet werden, der ebenfalls in der Literatur verwendet wird.<sup>[103]</sup> In diesem Ansatz wird ausgenutzt, daß die Substratkonzentration bei konstantem Synthesegasdruck die einzige Variable ist und die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit demzufolge nur von diesem Parameter abhängen (Gl. 9-11).

$$(9) \quad \frac{d[S]}{dt} = r = -k[S]^s$$

$r$ : Geschwindigkeitsrate  
 $[S]$ : Substratkonzentration  
 $[S]_0$ : Anfangskonzentration  
 $k$ : Geschwindigkeitskonstante

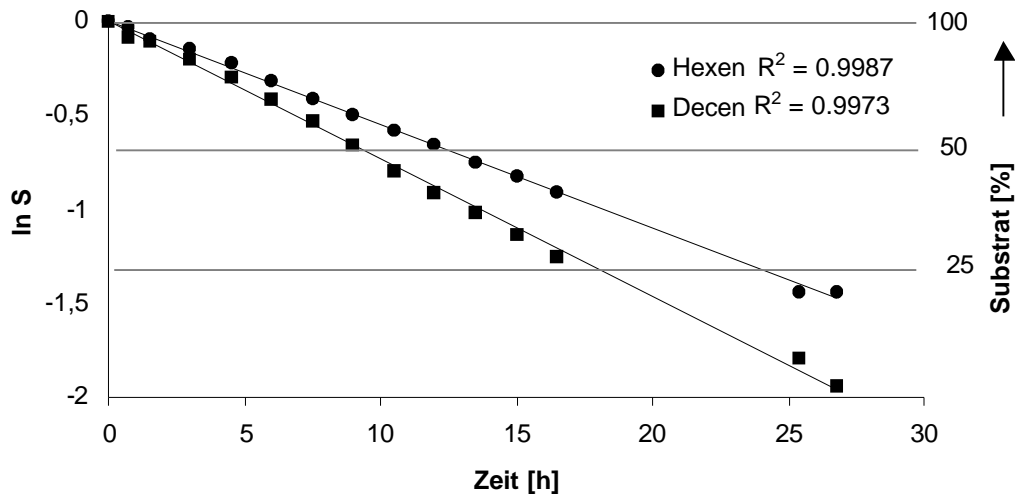
$$(10) \quad [S]_t = [S]_0 e^{-kt}$$

nach Integration für  $s = 1$

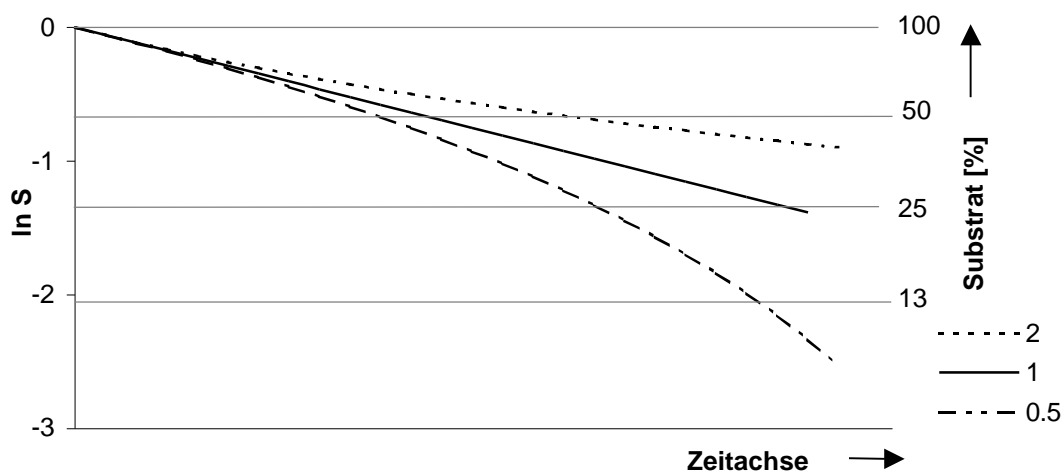
$$(11) \quad \ln[S] = \ln[S]_0 - kt$$

Geradengleichung

Für die Auswertung wird die Substratkonzentration als natürlicher Logarithmus gegenüber der Zeit aufgetragen. Stellt der so ermittelte Graph eine lineare Funktion dar, so ist die Reaktionsordnung in Bezug auf das Substrat im Bereich von 1 anzusiedeln. Dies ist sowohl für 1-Hexen, als auch für 1-Decen gegeben, wie in Abbildung 22 verdeutlicht.



**Abbildung 22:** Natürlicher Logarithmus der Substratkonzentration unter konstantem Synthesegasdruck in  $scCO_2$



**Abbildung 23:** Simulation des Reaktionsverlaufs mit verschiedenen Exponenten nach (10)

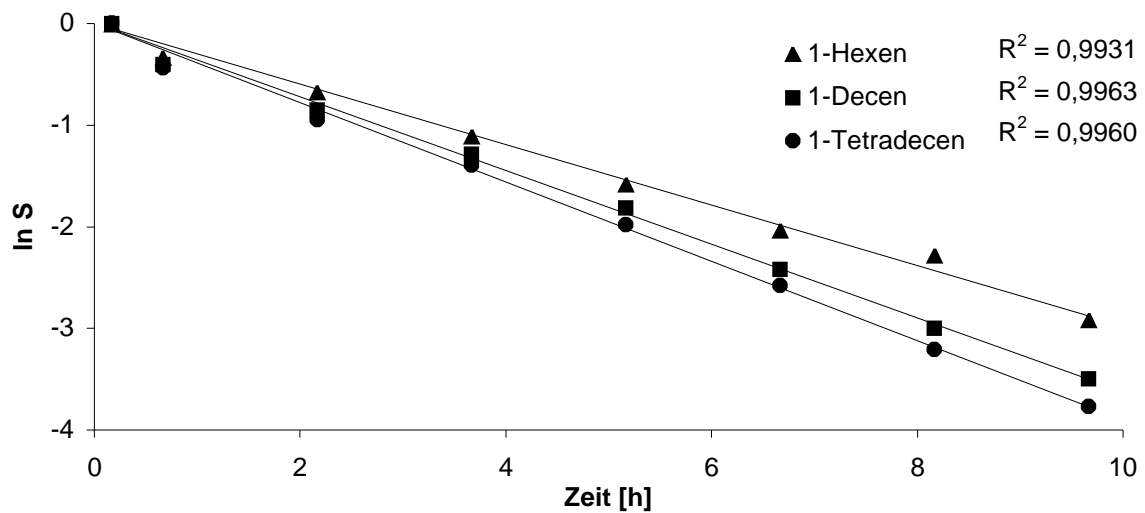
Um den Einfluß des Exponenten, hier als  $s$  bezeichnet, im vereinfachten Geschwindigkeitsgesetz (9) der Reaktion anschaulich zu machen, wurde die Abnahme des Substrats anhand dieser Gleichung mit Exponenten von 2, 1 und 0.5 simuliert. Die so erhaltenen Reaktionsverläufe, bzw. der natürliche Logarithmus der relativen Substratkonzentration aufgetragen gegen die Zeit sind in Abbildung 23 dargestellt. Entsprechend der mathematischen Vorgabe ist der mit dem Exponenten 1 erhaltene Graph streng linear. Die beiden anderen Graphen zeigen bereits bei einem Umsatz von 50 % eine Abweichung von der Linearität der Graphen, die bei einer verbleibenden Substratkonzentration von 25 % eine deutliche Krümmung aufweisen.

Die Güte einer linearen Ausgleichsgerade durch alle Meßpunkte wird durch den Regressionsfaktor ( $R^2$ ) ausgedrückt, der für den Graphen in Abbildung 22 für 1-Hexen zu 0.9987 und 1-Decen zu 0.9973 bestimmt wurde. Zum Vergleich wurde in einer Simulation nach Gleichung (9) der Exponent zwischen 0.5 und 2 in Schritten von 0.1 variiert. Durch die erhaltenen Graphen wurde eine Ausgleichsgerade von 0-75 % Umsatz gelegt und der Regressionsfaktor bestimmt. Es zeigt sich, daß die Regressionsfaktoren nur bei Graphen mit Exponenten zwischen 0.8 und 1.2 kleiner oder gleich den experimentell erhaltenen sind. Die Regressionskoeffizienten der experimentell erhaltenen Reaktionsverläufe können also als ausreichendes Kriterium für die Linearität des Graphen gewertet und die Reaktionsordnung in Substrat mit eins angegeben werden.

Eine ähnliche Situation stellt sich für die Reaktion in  $scC_2H_6$  dar. In Abbildung 24 sind die Reaktionsverläufe dreier Olefine bis mindestens 95 % Umsatz und die daraus resultierenden

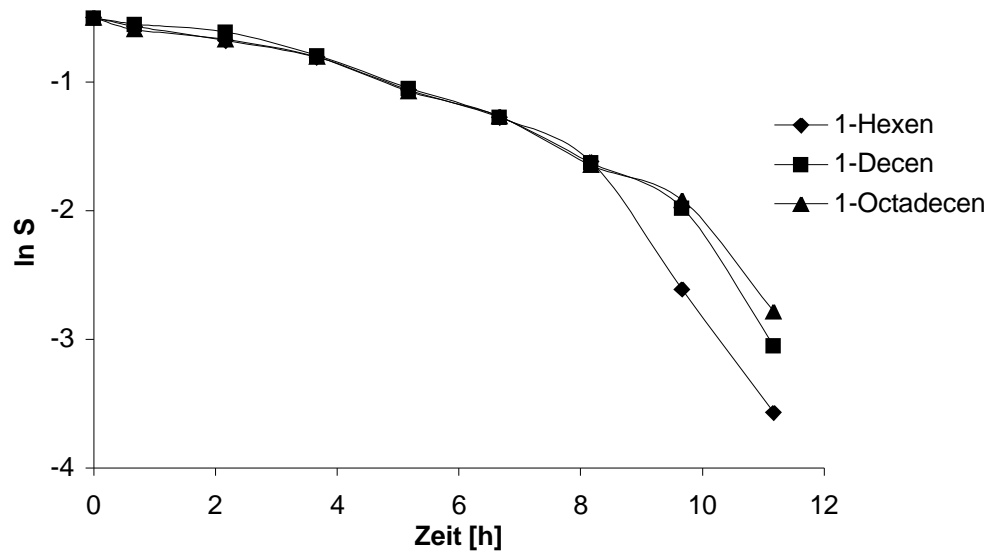


Regressionskoeffizienten dargestellt. Vergleicht man diese mit den  $R^2$ -Werten aus der Simulation ebenfalls bis 95 % Umsatz, so zeigt sich, daß die Regressionsfaktoren nur bei Graphen mit Exponenten zwischen 0.8 und 1.2 kleiner oder gleich den experimentell erhaltenen sind. In Anbetracht der Tatsache, daß die gemessenen Konzentrationen selber mit einem Fehler behaftet sind, kann demzufolge auch bei  $scC_2H_6$  von einer Reaktionsordnung in Substrat von eins ausgegangen werden.



**Abbildung 24:** Logarithmus der relativen Substratkonzentration aufgetragen gegen die Zeit der Hydroformylierung in  $scC_2H_6$

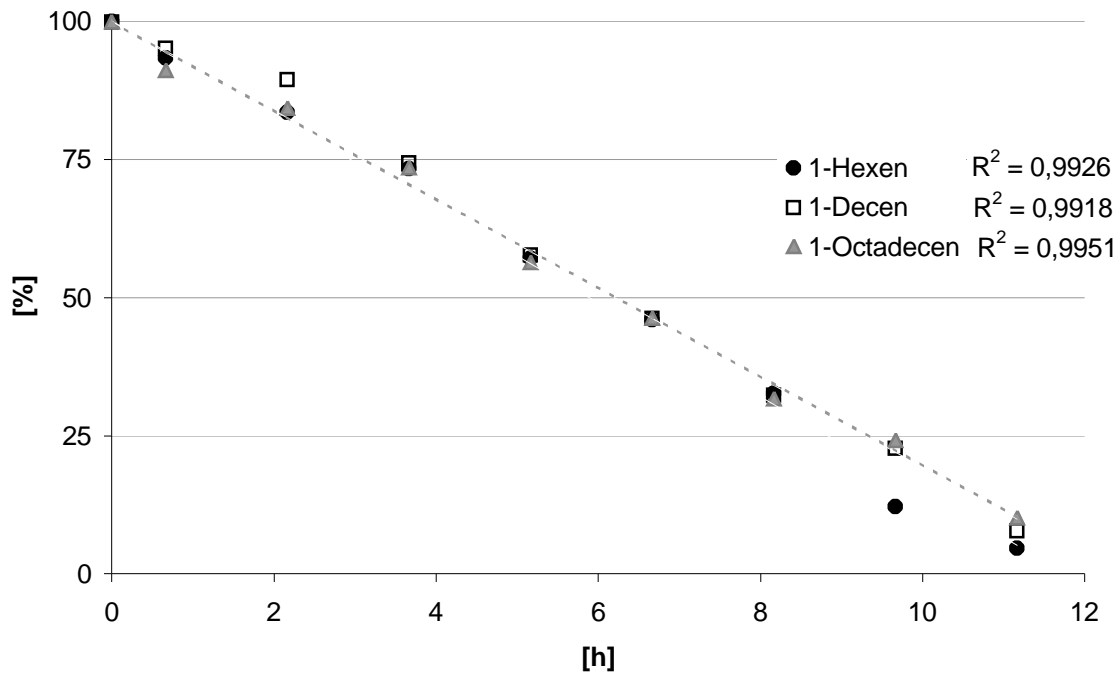
Stellt man nun den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung in Toluol ebenfalls als natürlichen Logarithmus der Substratkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dar (Abbildung 25), so ist der erhaltene Graph keinesfalls als linear zu bezeichnen. Vergleicht man experimentell erhaltenen Graphen in Abbildung 25 mit den berechneten in Abbildung 23, so ist dieser typisch für eine Reaktionsordnung in Substrat von kleiner als eins. Dieser Effekt wird als Substratinhibierung oder Sättigungskinetik bezeichnet und ist bei der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln ein häufig beobachtetes Phänomen.



**Abbildung 25:** Reaktionsverlauf der Hydroformylierung in Toluol als Logarithmus der relativen Substratkonzentration

Um die Reaktionsordnung der Hydroformylierung in Substrat im Lösungsmittel Toluol genauer zu bestimmen, wird der Reaktionsverlauf als die relative Konzentration an Olefin gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 26). Die so erhaltenen Graphen sind linear und deuten damit auf eine Sättigung in Substrat hin, die zu einer Bruttoreaktionsordnung von nahe null führt. Um eine quantitative Aussage über die Linearität der Daten zu gewinnen, werden nun die experimentell erhaltenen Regressionskoeffizienten mit denen nach Gleichung (9) theoretisch berechneten verglichen. Nur wenn der Exponent  $s$  der Gleichung (9) zwischen 0 und 0.2 liegt, werden höhere  $R^2$ -Werte als die in Abbildung 26 experimentell erhaltenen erreicht.

Die Reaktion zeigt also bei einer Katalysatorkonzentration von  $44 \mu\text{mol/L}$  Rhodium eine Sättigung in Substrat. Bei einer höheren Katalysatorkonzentration von  $88 \mu\text{mol/L}$  Rhodium ähnelt der Reaktionsverlauf stärker denen in  $\text{scCO}_2$ . Diese Beobachtung ist in Einklang mit der Überlegung, daß Substratinhibierung insbesondere bei sehr hohen Überschüssen an Substrat auftritt. Das Vorliegen einer Massentransferlimitierung, die einen ähnlichen Effekt auf den Reaktionsverlauf verursachen könnte wie eine Sättigung in Substrat, kann durch die Experimente bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen definitiv ausgeschlossen werden.

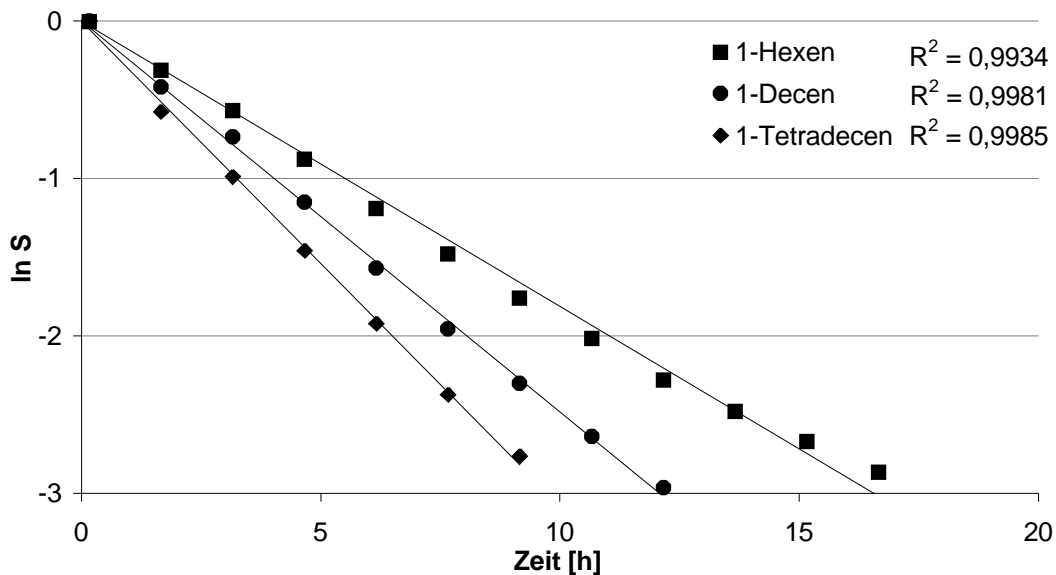


**Abbildung 26:** Reaktionsverlauf der Hydroformylierung in Toluol ( $c_{[RH]}=44 \mu\text{mol/L}$ )

#### 4.2.2.5 Einfluß des Synthesegaspartialdrucks

Der Einflusses des Synthesegaspartialdrucks wurde nicht durch eine explizite Variation des Anfangsdrucks ermittelt, sondern durch die Analyse der Reaktionsverläufe verschiedener Hydroformylierungsexperimente. Dazu wird der unter konstantem Synthesegasdruck erhaltenen Reaktionsverlauf mit einer Reaktion verglichen, bei dem die Reaktionsgase im gleichem Maß wie das Substrat verbraucht werden. Dazu sollte bemerkt werden, daß bei einer Substratkonzentration von  $0.22 \text{ mol/L}$  Olefin und  $20 \text{ bar}$  Synthesegas nur ein geringer Überschuß an Reaktionsgas eingesetzt wird, wenn keine weitere Zufuhr von  $\text{CO}/\text{H}_2$  erfolgt. So nimmt der Gesamtdruck der Reaktion von  $200 \text{ bar}$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durch den Verbrauch an Reaktionsgasen auf  $160 \text{ bar}$  ab. Wird eine Lösung aus den Olefinen und reinem  $\text{CO}_2$  mit der gleichen Dichte von  $0.62 \text{ g/mL}$ , jedoch ohne Zusatz von Synthesegas ebenfalls auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, so resultiert ein Gesamtdruck von  $154 \text{ bar}$ . Aus der Druckdifferenz der Reaktionsmischung am Ende der Reaktion und der Lösung ohne Synthesegaszusatz kann nun ein restlicher Partialdruck von  $3 \text{ bar}$  unter Normalbedingungen abgeschätzt werden. Der Synthesegaspartialdruck der Reaktion ohne weitere Synthesegaszufuhr wird demzufolge im Laufe der Reaktion von  $20$  bis  $3 \text{ bar}$  variiert. Trägt man nun den Reaktionsverlauf dieser Reaktion als natürlichen Logarithmus der Substratkonzentration gegen die Zeit auf

(Abbildung 27), kann aus einem Vergleich mit der Abbildung 22 auf S. 70 der Einfluß des Synthesegaspartialdrucks isoliert werden.



**Abbildung 27:** Reaktionsverlauf unter Verbrauch von Synthesegas  $c_{\text{Substrate}}: 0.22 \text{ mol/L}$

In Abbildung 27 sind die Reaktionsverläufe eines Mischungsexperiments mit drei verschiedenen Olefinen bis ca. 95 % Umsatz gezeigt. Die Regressionskoeffizienten als Maß für die Linearität sind sehr nahe bei eins und sind damit mit den Ergebnissen unter konstantem Synthesegasdruck nahezu identisch. Daraus läßt sich schließen, daß der Synthesegaspartialdruck über einen weiten Synthesegasdruckbereich entsprechend 20-3 bar bei Raumtemperatur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Diesen fehlenden Einfluß des Synthesegaspartialdrucks bei äquimolaren Mischungen der Reaktionsgase findet sich in der Untersuchung der unmodifizierten Hydroformylierung in Hexan von *Heil* und *Markó* wieder.<sup>[116]</sup> Der positive Einfluß der erhöhten Wasserstoffkonzentration wird durch den negativen einer erhöhten Kohlenmonoxidkonzentration genau aufgehoben. Bei den Untersuchungen zur Phosphan-modifizierten Hydroformylierung wurden jedoch kompliziertere Geschwindigkeitsgesetze gefunden, die einen Term im Nenner mit CO-Partialdruck enthalten und so eine gebrochene Reaktionsordnung in CO anzeigen.

### 4.2.3 Zusammenfassung der Untersuchungen

Ziel der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen war die Beschreibung der Hydroformylierungsreaktion vorwiegend in  $\text{scCO}_2$  und der Parameter, die diese Reaktion beeinflussen. Das katalytische System Rh/TPP ist in der industriellen Hydroformylierung am gebräuchlichsten und in konventionellen Lösungsmitteln entsprechend gut untersucht. Um auf diese Untersuchungen zurückgreifen zu können, wurde der 4- $\text{H}^2\text{F}^6$ -TPP-Ligand (**1**) verwendet, dessen sterische und elektronische Eigenschaften nahezu identisch mit denen der Stammverbindung TPP sind. Zusätzlich sollen die Ergebnisse eigener Experimente in den Lösungsmitteln Toluol und  $\text{scC}_2\text{H}_6$  unter nahezu identischen Bedingungen zu einer näheren Charakterisierung der speziellen Lösungsmittelleffekte des  $\text{scCO}_2$  herangezogen werden.

Der Einfluß der Katalysatorkonzentration wurde in  $\text{scCO}_2$  und Toluol untersucht und jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen dieser und der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Dieser lineare Zusammenhang ist ein hinreichendes Kriterium für eine Reaktionsordnung von eins in Rhodium in beiden Reaktionsmedien. Die in dieser Arbeit untersuchte Hydroformylierung verläuft auch bei sehr niedrigen Rhodiumkonzentrationen effizient mit erster Ordnung in Rhodium. Bei genauerer Untersuchung der TOF in  $\text{scCO}_2$  ist festzustellen, daß dieser bei der niedrigsten Konzentrationen zunimmt, was für die Robustheit des katalytischen Systems spricht.

Diese Beobachtung der Reaktionsordnung von eins in Rhodium ist konsistent mit den Ergebnissen in konventionellen Lösungsmitteln mit TPP als Ligand (Tabelle 17). In der Arbeit von *Erkey* und *Davis* in  $\text{scCO}_2$  mit dem TPP-Derivat **2** wurde ebenfalls mit  $0.94 \pm 0.08$  eine Reaktionsordnung nahe eins gefunden.<sup>[84]</sup>

**Table 17:** Einfluß der Rhodiumkonzentration in Geschwindigkeitsgesetzen der Literatur

Substrat	$c_{\text{Substr.}}$ [mol/L]	T [°C]	$c_{\text{[Rh]}}$ [mmol/L]	Ordnung in Rh	Quelle
1-Dodecen	0.18-2.2	50-70	1.0-8.0	1	[113]
1-Hexen	0.2-1.56	30-50	0.33-1.2	1	[111]
1-Octen	0.04-0.96	50	0.432-1.30	0.94	[84]
1-Decen	0.2-2.5	50-70	1.0	1.2	[115]
Ethen	4.1-27.6	60-100	0.5-4	1	[103]
1-Hexen	0.09	50-70	0.09-0.02	1	diese Arbeit
1-Decen	0.09	50-70	0.09-0.02	1	diese Arbeit

Diese Beobachtung der Reaktionsordnung von eins in Rhodium ist auch im Hinblick auf den Katalysezyklus (Kap.4.2.1) naheliegend. Je höher die Konzentration des Katalysatormetalls, desto höher ist auch prinzipiell die der aktiven Spezies. Mit der Steigerung der Anzahl aktiver Zentren in der Lösung wird auch der Umsatz des Substrats pro Zeiteinheit gesteigert.

Zur Untersuchung des Substrateinflusses wurde nicht explizit über die Anfangskonzentrationen variiert, sondern der Reaktionsverlauf unter konstantem Synthesegasdruck analysiert. Anders als beim Einfluß der Katalysatorkonzentration sind deutliche Unterschiede zwischen den überkritischen Fluiden  $sc\text{CO}_2$  und  $sc\text{C}_2\text{H}_6$  und Toluol als konventionellem Lösungsmittel zu erkennen. Während erstere eine Reaktionsordnung in Substrat von eins zeigen, ist in Toluol eine Sättigung zu beobachten, entsprechend einer Bruttoreaktionsordnung von null. Insbesondere bei niedrigen Phosphan zu Rhodium-Verhältnissen oder bei hohen Überschüssen von Substrat zu Rhodium ist die Sättigung oder gar Substratinhibierung bei der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln ein bekanntes Phänomen.<sup>[103]</sup> Als Ursache dafür werden mehrere Erklärungsansätze herangezogen, die sich meist auf die Beeinflussung der Komplexeleichgewichte beziehen.<sup>[111,117]</sup>

$$(7) \quad \frac{d[S]}{dt} = r = - \frac{k[H_2]^a [CO]^b [Rh]^c [S]^s}{(1 + K_{CO}[CO])^e (1 + K_S[S])^f}$$

$r$ : Geschwindigkeitsrate

$[S]$ : Substratkonzentration

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$K$ : Gleichgewichtskonstanten

Im Geschwindigkeitsgesetz wird dieser Tatsache durch einen die Substratkonzentration enthaltenden Term im Nenner entsprochen, wie es durch Gleichung (7) dargestellt ist. Unter bestimmten Bedingungen kann die Bruttoreaktionsordnung in Substrat negativ werden und die Reaktion wird dann durch Erhöhung der Substratkonzentration verlangsamt. Die Terme, die Substratkonzentration enthalten, können sich auch gegenseitig aufheben, so daß die Bruttoreaktionsordnung gleich null wird und eine Sättigung in Substrat vorliegt. Mit diesem mathematischen Zusammenhang läßt sich der scheinbar paradoxe Effekt erklären, daß eine in Substrat gesättigte Reaktion nach einem gewissen Umsatz *de facto* schneller ist als eine mit einer Reaktionsordnung im Substrat von eins. Als Konsequenz daraus wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reaktionsordnung in Substrat kleiner eins weniger stark durch die abnehmende Substratkonzentration beeinflusst als bei einer Reaktion erster Ordnung in Substrat. Im Extremfall nullter Ordnung in Substrat wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Abnahme der Substratkonzentration überhaupt nicht verringert. Vor diesem Hintergrund wird verständlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25 % für 1-Decen in  $scCO_2$  höher ist, jedoch der Umsatz von 50 % in Toluol schneller erreicht wird als in  $scCO_2$ .

In Tabelle 18 sind die Exponenten des Geschwindigkeitsgesetzes in der Literatur und die in dieser Arbeit erhaltenen zusammengefaßt. In der einzigen bisherigen kinetischen Studie zur Hydroformylierung in  $scCO_2$  mit dem Liganden **2** wurde eine gebrochene Reaktionsordnung gefunden. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit in überkritischen Fluiden, da sich der verwendete Ligand **2** elektronisch stark vom TPP-Ligandensystem unterscheidet.<sup>[84]</sup> Mit diesem sehr schwach basischen Liganden wird im katalytischen Kreislauf (Schema 17) die oxidative Addition des Wasserstoffs so stark beschleunigt, daß die Substratanlagerung ebenfalls Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt und damit *de facto* eine Substratinhibierung vorliegt.

**Tabelle 18:** Einfluß der Substratkonzentration in Geschwindigkeitsgesetzen der Literatur

Substrat	Lösungs- mittel	Substrat/ [Rh]	Exponenten in (7)		Quelle
			<i>s</i>	<i>f</i>	
1-Dodecen	Benzol	180	1	1	[113] <sup>a</sup>
1-Hexen	Ethanol	300	1	2.5	[111] <sup>a</sup>
1-Decen	Toluol	500-1500	1	1	[115] <sup>a</sup>
1-Octen	scCO <sub>2</sub>	2000	0.5 <sup>c</sup>		[84] <sup>b</sup>
1-Hexen	scCO <sub>2</sub>	2000	1	0	diese Arbeit
1-Decen	scCO <sub>2</sub>	2000	1	0	“
1-Hexen	scC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2000	1	0	“
1-Decen	scC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2000	1	0	“
1-Decen	Toluol	2000	0 <sup>c</sup>		“
1-Decen	Toluol	2000	0 <sup>c</sup>		“

<sup>a</sup> mit [HRh(CO)TPP<sub>3</sub>]; <sup>b</sup> mit Ligand **2**; <sup>c</sup> Brutoreaktionsordnung

Ähnlich der Betrachtungen des Einflusses der Substratkonzentration wurde der Einfluß des Synthesegaspartialdruckes durch die Analyse des Reaktionsverlaufs ermittelt. Innerhalb eines Synthesegasdruckbereiches entsprechend 3-20 bar unter Normalbedingungen war der Einfluß vernachlässigbar. Einen ähnlichen fehlenden Einfluß des Synthesegaspartialdrucks bei äquimolaren Mischungen der Reaktionsgase findet sich in der Untersuchung der unmodifizierten Hydroformylierung von 1-Hepten in Hexan von *Heil* und *Markó* wieder.<sup>[116]</sup> Der positive Einfluß der erhöhten Wasserstoffkonzentration wird durch den negativen einer erhöhten Kohlenmonoxidkonzentration genau aufgehoben. Die Aussagen der Untersuchungen können zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz (12) zusammengefaßt werden.

$$(12) \quad \frac{d[S]}{dt} = r = -k \cdot [Rh] \cdot [S] \cdot \frac{[H_2]}{[CO]}$$

Durch eine Reihe publizierter kinetischer Untersuchungen zur TPP-modifizierten Hydroformylierung existieren Geschwindigkeitsgesetze für eine Reihe von Substraten, die einen Term im Nenner mit CO-Partialdruck enthalten. Das Auftreten von gebrochenen Reaktionsordnungen in konventionellen Lösungsmitteln ist ein Indiz dafür, daß zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vor- oder nachgelagerte Reaktionsschritte nicht zu



einem einfachen Konzentrationsterm zusammengefaßt werden können. Bei einem Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung (12) in der unmodifizierten Hydroformylierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Vergleich zu den anderen Reaktionsschritten deutlich langsamer. Die Analyse der Synthesegasabhängigkeit in scCO<sub>2</sub> zeigt, daß diese Vereinfachung der Gleichung (12) auch für die modifizierte Hydroformylierung in scCO<sub>2</sub> in dieser Arbeit gilt. Es besteht also ein signifikanter Unterschied der Bruttoreaktionsordnung in scCO<sub>2</sub> und in konventionellen Lösungsmitteln, der sich mit einem geringeren Beitrag vorgelagerter Gleichgewichte zur Gesamtgeschwindigkeit erklären läßt.

### 4.3 Diskussion der Lösungsmittelleffekte in der Hydroformylierung

Als Grundlage für die Diskussion der Lösungsmittelleffekte soll die Hydroformylierung in verschiedenen Lösungsmitteln herangezogen werden. Sowohl die Reaktionen in den beiden überkritischen Medien  $scCO_2$  und  $scC_2H_6$ , als auch die Reaktion in Toluol wurden mit dem gleichen Ligandensystem 4- $H^2F^6$ -TPP bei konstantem Synthesegasdruck unter nahezu identischen Bedingungen durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels Online-GC/MS verfolgt und aus dem Reaktionsverlauf die Reaktionsgeschwindigkeiten und die TOF bei 25 % Umsatz bestimmt. (Tabelle 19). Die angegebenen Selektivitäten sind aus dem jeweils letzten Meßpunkt entnommen. Die Kontrollexperimente in Toluol wurden bei der höchstmöglichen Rührergeschwindigkeit durchgeführt und so eine Massentransferlimitierung durch die Variation der Katalysatorkonzentration ausgeschlossen (Kap.4.2.2.3), so daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit denen der überkritischer Fluide absolut vergleichbar ist.

**Tabelle 19:** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung in  $scCO_2$ ,  $scC_2H_6$  und Toluol

Substrat	$scCO_2$			Toluol			$scC_2H_6$		
	$r^a$	TOF <sup>b</sup>	<i>n/iso</i>	$r^a$	TOF <sup>b</sup>	<i>n/iso</i>	$r^a$	TOF <sup>b</sup>	<i>n/iso</i>
1-Hexen	1.31	106	3.02	1.65	133	2.16	5.72	463	2.21
1-Decen	2.25	182	3.26	1.67	135	2.66	6.71	543	2.30

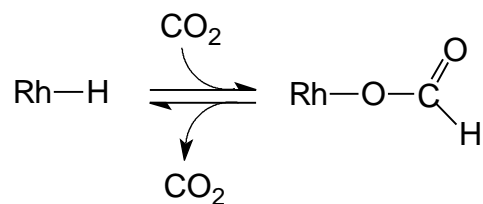
<sup>a</sup> [ $10^{-6} \cdot mol \cdot s^{-1}$ ]; <sup>b</sup> [ $h^{-1}$ ]

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, so ist die Reaktion von 1-Hexen in  $scCO_2$  etwas langsamer, die von 1-Decen jedoch etwa um ein Drittel schneller als in Toluol. Die mit Abstand höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten werden für beide Substrate in  $scC_2H_6$  beobachtet. Überkritisches Ethan erweist sich damit als äußerst interessantes, bislang noch kaum berücksichtigtes Lösungsmittel für die Hydroformylierung.

Differenziert man die Reaktionsgeschwindigkeiten nach Substrat, so ist für  $scCO_2$  und  $scC_2H_6$  1-Decen jeweils etwas schneller als 1-Hexen. Betrachtet man die Reaktion in Toluol, reagieren beide Substrate nahezu gleich schnell. Bei der Analyse der *n/iso*-Selektivitäten ist hingegen durchgängig -also auch in Toluol- eine etwas erhöhte Regioselektivität des 1-Decens festzustellen.

Betrachtet man nun die Absolutwerte der *n/iso*-Selektivität in Bezug auf das Lösungsmittel, so sind diese in  $\text{scCO}_2$  durchgängig deutlich höher als im konventionellen Lösungsmittel. Die Regioselektivität in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  ist wesentlich näher an den *n/iso*-Werten des Toluols als des  $\text{scCO}_2$ . Somit ist kein direkter Zusammenhang von hoher Selektivität allein durch die Verwendung überkritischer Medien zu erkennen. Die intrinsischen Eigenschaften des Lösungsmittels scheinen einen größeren Einfluß auf die Selektivität zu haben. Denkbar ist hierbei eine bereits in Kapitel 4.2.2.3 diskutierte Verschiebung der Lage der Komplexgleichgewichte. Der in dieser Arbeit beobachtete Effekt einer höheren Regioselektivität in der Hydroformylierung mit dem Lösungsmittel  $\text{scCO}_2$  ist nicht ohne Beispiel in der Literatur.<sup>[39,45]</sup>

Bemerkenswert sind auch die großen Unterschiede zwischen den beiden überkritischen Fluiden in der Reaktivität, die bei  $\text{scC}_2\text{H}_6$  relativ zu  $\text{scCO}_2$  um den Faktor 2 bzw. 4 erhöht ist. Nimmt man eine Verschiebung des Komplexgleichgewichtes als Ursache an, so ist eine geringere Selektivität mit einer erhöhten Aktivität gekoppelt, die beim Vergleich von  $\text{scCO}_2$  und  $\text{scC}_2\text{H}_6$  auch beobachtet wird. Ebenso denkbar ist eine stärkere Wechselwirkung von  $\text{scCO}_2$  mit dem Katalysatormetall. Zuvor muß bemerkt werden, daß beide Reaktionsmedien als sehr reaktionsträge bezeichnet werden. Dies schließt jedoch Reaktionen oder zumindest Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum nicht unbedingt aus, wie verschiedene Komplexe mit  $\text{CO}_2$  als Liganden zeigen.<sup>[118]</sup> Tatsächlich sind Rhodium(I)-Komplexe mit Phosphanliganden in der Gegenwart von Aminen aktive Katalysatoren für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$ .<sup>[119]</sup> Der Schlüsselschritt ist hierbei die Insertion des  $\text{CO}_2$  in die Metallhydridbindung (Schema 18).



**Schema 18:** Insertion von  $\text{CO}_2$  in eine Rh-Hydridbindung

Auch ohne die Gegenwart von Aminen konnte die Bildung von Formiat-Komplexen beobachtet werden, die aus der Reaktion mit einem Rhodiumhydridkomplex mit dppp als Ligand und  $\text{CO}_2$  resultieren.<sup>[120]</sup> Unter Hydroformylierungsbedingungen mit einem

modifizierten Rhodiumkomplex konnte jedoch durch die Detektion des Metallhydrid-Signals eine Wechselwirkung mit  $\text{scCO}_2$  unter Bildung einer Formiat-Spezies auch bei hohen  $\text{CO}_2$ -Drücken ausgeschlossen werden.<sup>[69]</sup> In der ersten Untersuchung der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnten ebenfalls keine Wechselwirkung des  $\text{CO}_2$  mit dem Cobaltkatalysator nachgewiesen werden.<sup>[39]</sup> Der Zeitrahmen der NMR-Spektroskopie ist jedoch als relativ lang zu bezeichnen, so daß kurzlebige Addukte in niedrigen Konzentrationen durchaus unentdeckt bleiben könnten. Bei mechanistischen Untersuchungen zur asymmetrischen Hydrierung mittels eines Rhodium-Phosphitkatalysators konnte die Bildung der Formiat-Komplexe durch die Produktverteilung ausgeschlossen werden.<sup>[92]</sup> Sofern die unterschiedlichen Hydroformylierungsgeschwindigkeiten in den beiden überkritischen Fluiden in deren molekularer Struktur begründet liegt, können maximal schwache Wechselwirkungen, wie z.B. die Koordination des  $\text{CO}_2$  an das Rhodium dafür verantwortlich sein.

Von besonderem Interesse dieser Arbeit ist jedoch der Vergleich des überkritischen Mediums  $\text{scCO}_2$  mit einem konventionellen Lösungsmittel. Wie aus Tabelle 19 zu entnehmen, ist die Regioselektivität in  $\text{scCO}_2$  deutlich höher als in Toluol. Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bis 25 % Umsatz ist für 1-Decen in  $\text{scCO}_2$  höher als in Toluol, für 1-Hexen ist sie in Toluol höher. Mit Hilfe der in Kapitel 4.2.2.4 diskutierten Ergebnisse läßt sich ein genaueres Bild über die Unterschiede der beiden Lösungsmittel zeichnen. Die Reaktion in Toluol zeigt z.B. eine Sättigung in Substrat. Dadurch nimmt die Substratkonzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In  $\text{scCO}_2$  jedoch wurde die Reaktionsordnung in Substrat zu eins bestimmt, und mit abnehmender Substratkonzentration wird die Reaktion immer langsamer. Damit ist zu erklären, daß die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bis 50 % Umsatz auch bei 1-Decen in Toluol höher ist. Dieser Effekt zeigt eindrucksvoll, daß die Analyse des Reaktionsverlaufs ein unverzichtbares Instrument zur Beurteilung von Reaktionen ist.

Im gleichen Kapitel wurde auch der Einfluß der Synthesegaskonzentration in  $\text{scCO}_2$  untersucht. Überkritische Fluide sind vollständig mischbar mit Gasen und im Vergleich zur konventionellen Lösungsmitteln werden bei gleichen Partialdrücken um etwa eine Größenordnung höher Konzentrationen an Reaktionsgasen erzielt. Die Hydroformylierung erfolgt unter Beteiligung gleich zweier Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid in äquimolaren Mengen. Die Analyse des Reaktionsverlaufs in  $\text{scCO}_2$  zeigt jedoch im Bereich von 3-20 bar

Synthesegasdruck (unter Normalbedingungen) keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Daraus kann geschlossen werden, daß der positive Einfluß des Wasserstoffs durch den des Kohlenmonoxid genau aufgehoben wird. Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz ist dann erster Ordnung in Substrat, Katalysator und Wasserstoff, während es -1 für Kohlenmonoxid ist (siehe Gl. 12 auf S. 79).

Kinetische Untersuchungen mit dem elektronisch sehr ähnlichen TPP-Liganden in konventionellen Lösungsmitteln ergaben insbesondere für den Einfluß des Kohlenmonoxids gebrochene Reaktionsordnungen. Die Zusammenfassung aller an der Reaktion beteiligten Komponenten zu einfachen Konzentrationstermen im Geschwindigkeitsgesetz ist nur dann erlaubt, wenn der reaktionsbestimmende Schritt deutlich langsamer verläuft als die restlichen Reaktionsschritte. Dies ist im Gegensatz zu vergleichbaren Reaktionen in konventionellen Lösungsmitteln in  $\text{scCO}_2$  gegeben. Es ist dagegen nicht davon auszugehen, daß sich durch Wechsel des Lösungsmittels Toluol/ $\text{scCO}_2$  der Mechanismus der Hydroformylierung komplett verändert.

Diese Erkenntnis kann als ein Schlüssel zur Lösung des Phänomens dienen, daß in  $\text{scCO}_2$  das länger-kettige Substrat 1-Decen schneller reagiert als 1-Hexen. Zur Klärung der Frage, inwieweit dies eine generelle Tendenz darstellt, wurden unter den gleichen Bedingungen Olefine von  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{14}$  in  $\text{scCO}_2$  hydroformyliert und die Reaktionsverläufe in der Abbildung 28 dargestellt.

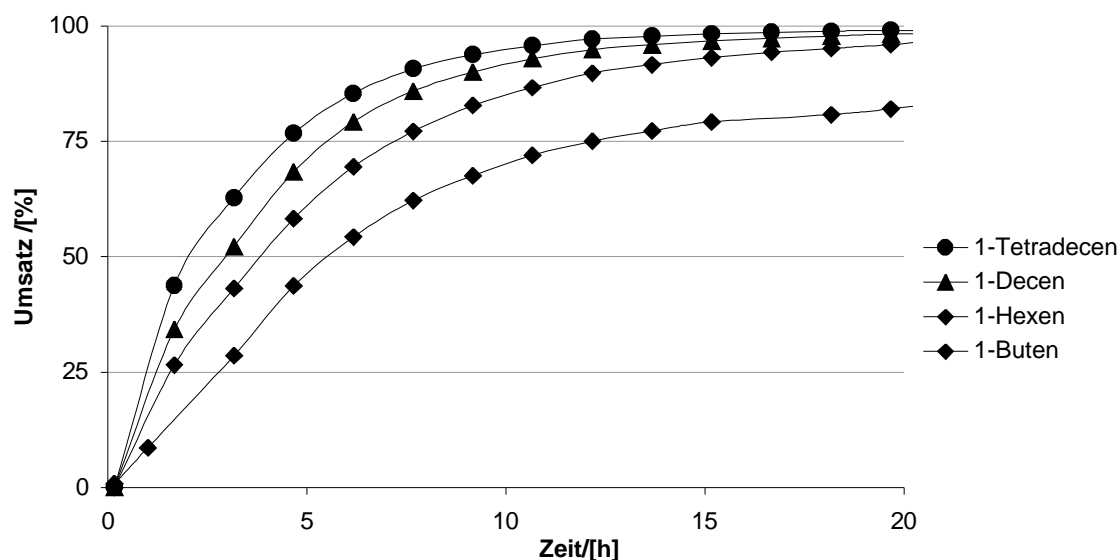


Abbildung 28: Reaktionsverläufe von Olefinen mit verschiedener Kettenlänge

Der Effekt setzt sich auch bei jeweils höheren und niedrigeren Homologen fort und ist ebenfalls im Einklang mit den Batchexperimenten in Kap.3.1.3.1. In konventionellen Lösungsmitteln wird hingegen in der homologen Reihe linearen Alkene eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Kettenlänge beobachtet.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln gilt sowohl für die Cobalt-katalysierte, als für die unmodifizierte und modifizierte Rhodium-katalysierten Hydroformylierung beobachtet.<sup>[51,121]</sup> In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Literatur zusammengefaßt und den Daten der Reaktion Abbildung 28 in scCO<sub>2</sub> gegenüber gestellt.

**Tabelle 20:** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Reaktionen verschiedener Kettenlänge mit verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> [121]	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> [122]	RhH(CO)TPP <sub>3</sub> [123]	[Rh(CO) <sub>2</sub> (acac)]/1 Abbildung 28 <sup>a</sup>
Einheit	[10 <sup>-6</sup> mol·s <sup>-1</sup> ]	[10 <sup>-6</sup> mol·s <sup>-1</sup> ]	[10 <sup>-8</sup> mol·s <sup>-1</sup> ]	[10 <sup>-6</sup> mol·s <sup>-1</sup> ]
1-Buten				5.1
1-Penten	19.0		4.32	
1-Hexen	18.4	15.5	4.07	6.9
1-Hepten	18.8	15.1	4.05	
1-Octen	18.2	13.9		
1-Decen	17.8	11.3		8.6
1-Dodecen			3.68	
1-Tetradecen	17.5			10.3

<sup>a</sup> c<sub>Substrat</sub>: 0.22 mol/L, Olefin:Rh:P = 2000:1:4; T= 60 °C; p= 20 bar CO/H<sub>2</sub> bei RT

Der im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln umgekehrte Effekt der Kettenlänge deutet darauf hin, daß in scCO<sub>2</sub> die Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker durch die Abspaltung des Produkts, als durch die Anlagerung des Substrats beeinflusst wird. Die Abspaltung wird bei länger-kettigen Aldehyden aufgrund der sterischen Wechselwirkungen mit den Liganden erleichtert. Tatsächlich ist das einfache Geschwindigkeitsgesetz der Hydroformylierung in scCO<sub>2</sub> (Gl. 12) damit im Einklang, daß in einem zu Schema 17 analogen Zyklus die Produktabspaltung (V→VI→I) deutlich langsamer ist als alle vorgelagerten Gleichgewichte.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Kettenlänge ist für die beiden überkritischen Medien  $scCO_2$  und  $scC_2H_6$  gleichermaßen gültig. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich um eine intrinsische Eigenschaft des überkritischen Zustands handelt, die solche Lösungsmittel für langkettige Substrate besonders geeignet macht. Die in dieser Arbeit erstmals quantifizierte erhöhte Mobilität der Reaktionskomponenten in  $scCO_2$  könnten dabei von entscheidender Bedeutung sein. Die besondere Eignung zur Hydroformylierung langkettiger Substrate ist auch aus praktischer Sicht sehr attraktiv, sind es doch gerade die resultierenden hochsiedende Aldehyde, für welche die Trenneigenschaften der überkritischen Fluide am vorteilhaftesten genutzt werden können.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Allgemeine Arbeitsweisen

Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen sind vielfach oxidations- und/oder hydrolyseempfindlich. Daher wurden alle Arbeiten, sofern nicht anders vermerkt, unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt (Kombination aus Schlenck- und Kanülentechnik).<sup>[124]</sup> Die Vorbereitung der Reaktoren erfolgte durch dreimaliges Evakuieren und Argonieren.

#### 5.1.2 Lösungsmittel und Gase

Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und fraktioniert destilliert.<sup>[125,126]</sup> Wasser und wäßrige Lösungen wurden durch mehrstündiges Durchleiten von Argon von Sauerstoff befreit. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden vom Trockenmittel umkondensiert und anschließend unter Argon aufbewahrt.

Die Gase Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>-Gemisch (1:1), Messer-Griesheim), Kohlendioxid (Messer-Griesheim 4.5) und Ethan wurden direkt aus den Druckgasflaschen entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 5.1.3 Handelsübliche Chemikalien

Alle flüssigen Ausgangsstoffe, die mit empfindlichen Verbindungen in Kontakt kommen sollten, wurden vor der Verwendung getrocknet und umkondensiert. Feste, kommerziell erhältliche Verbindungen wurden entgast und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die folgenden Stoffe der jeweils angegebenen Firmen wurden verwendet:



Nr.	Substrat	Quelle
4	Rh(CO) <sub>2</sub> (acac)	Sigma-Aldrich
13	Norbornen	Aldrich
14	Norbornadien	Schell
16	Dicyclopentadien	Sigma-Aldrich
17	4-Pentensäure	Fischer-Scientific
18	10-Undecensäure	Fluka
23	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
28	Tris-2-furylphosphan	Sigma-Aldrich

#### 5.1.4 Literaturbekannte Verbindungen

Einige der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sind bereits hinsichtlich Synthese und Charakterisierung in der Literatur beschrieben.

1	4-H <sup>2</sup> F <sup>6</sup> -TPP	[127]
20	cis-5-Norbornen- <i>endo</i> -2,3-dicarbonsäuremonomethylester	[128]

Für die Überlassung folgender Verbindungen bin ich zu Dank verpflichtet:

21	( <i>E</i> )-2,3-Benzo-14-tridec-4-enolid	S. Kainz
29	Diiodobis[1,3-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-octyl)imidazol-2-ylidene]palladium	N. Tanchoux
16	Cyclopentadien	U. Nienhaus

#### 5.1.5 Analytische Methoden

Die analytischen Untersuchungen wurden, sofern nicht anders angegeben, in den analytischen Abteilungen des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

**GC-Analysen:**

Die Reinheiten der nicht käuflich erworbenen Substrate der Hydroformylierung wurde über die Flächenintegrale überprüft.

Die Online-Analysen erfolgten mit einem HP-6800 mit FID und massenselektivem Detektor. Als Säule wurde eine HP-5-Säule (30 m × 0.25 mm × 25µm) verwendet. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

**präparative GC-Analysen:**

Die präparativen Trennungen erfolgten mit einem AMPG-60/5. Als stationäre Phase wurde 8 m Volaspher A4(100-120 mesh) mit 20 % DC200 Belegung und als mobile Phase N<sub>2</sub> verwendet.

**HPLC-Analysen:**

Die Konzentration der löslichen und Hauptkomponenten der Stille-Kopplung wurden über das Lambert-Beersche Gesetz nach Aufnahme einer Kalibrationskurve mit vier Proben unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt. Die Messungen erfolgten an einem Shimadzu-LC-8A mit einer 125 mm Säule von Merck (N-5-C18/A, 4.5 mm i.D.). Als mobile Phase wurde ein Konzentrationsgradient aus Acetonitril/ Wasser verwendet (85/15 Acetonitril/ Wasser innerhalb von 7 min auf 100 % Acetonitril mit 0.8 mL bei 67 bar und 35 °C).

**NMR-Analysen:**

	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektroskopie	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie
<b>Bruker AMX 300</b>	75.4 MHz	300.1 MHz
<b>Bruker DMX 600</b>	150.9 MHz	600.2 MHz

Chemische Verschiebungen  $\delta$  werden relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als interner Standard dient der Lösungsmittelpeak. Die Multiplizitäten der Signale werden wie folgt abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartet (q), Quintett (quin) und Multipllett (m). Breite Signale werden mit br gekennzeichnet. Die Bearbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *XWINNMR* der Firma *Bruker*.

**Atomabsorptionsspektroskopie (AAS):**

Die Bestimmung der Rhodiumkonzentrationen erfolgte im mikroanalytischen Laboratorium *Dornis und Kolbe*, Mülheim/Ruhr an einem Atomabsorptionsspektrometer des Typs Perkin Elmer 1100b.

*5.1.6 Beschreibung der verwendeten Autoklaven*

Die bei den Reaktionen unter hohem Druck verwendeten Autoklaven wurden am MPI für Kohlenforschung erstellt und sollen hier kurz beschrieben werden (Tabelle 21).

***Tabelle 21: Parameter der verwendeten Hochdruckreaktoren***

	Typ 1:	Typ 2:	Typ 3:
Innenvolumen [mL]:	225 / 100	25	10
Sichtfenster	2	2	2
$T_{\max.}$ [°C]	120	120	120
Heizung	integriertes Heizelement	extern	extern
Rührer	integrierter Magnetrührer	extern	extern
Temperaturmessung	innen	innen	an der Wandung
Reaktionskontrolle	Probennahmen / visuell	visuell	visuell

**5.2 Durchführung der Katalyseexperimente***5.2.1 Allgemeine Vorgehensweise bei den Hydroformylierungsexperimenten*

In einem typischen Versuch wurden die entsprechenden Mengen  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  als Stammlösung in Toluol ( $c=0.1 \text{ mol/L}$ ),  $4\text{-H}^2\text{F}^6\text{-TPP}$  (**1**) (ebenfalls in Toluol,  $c=0.02 \text{ mol/L}$ ) gefolgt vom volumetrisch abgemessenen Substrat in den evakuierten und argonierten Hochdruckreaktor gegeben. Alle in Tabelle 21 beschriebenen Reaktoren fanden hierbei Verwendung, wobei die Versuchsansätze mit Ausnahme des Synthesegasdrucks entsprechend angepaßt wurden. Feste Substrate wurden zuvor unter inerten Bedingungen eingewogen und dann in den Autoklaven überführt. Nach Verschließen des Autoklaven wurde über ein Ventil

eine 1:1-Mischung aus  $H_2$  und  $CO$  bis zum gewünschten Druck (20 bar) aus einem Vorratsgefäß aufgepreßt. Anschließend wurde  $CO_2$  mittels eines Kompressors zugegeben. Die Dichte der Reaktionsmischung wurde aus dem Gewicht des eingefüllten  $CO_2$  und dem Reaktorvolumen rechnerisch ermittelt und lag in der Mehrzahl der Experimente im Bereich von  $0.5-0.7 \text{ g/cm}^3$ . Im weiteren Verlauf wurde der Reaktor unter Rühren innerhalb von 10-15 min auf die gewünschte Temperatur (meist  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gebracht. Zum Abbruch der Reaktion wurde der Reaktorinhalt aus dem abgekühlten Autoklaven über eine Kühlfalle in einem ein Kältebad aus Aceton/Trockeneis entspannt. Die Temperatur des Kältebades wurde dem Schmelzpunkt des jeweiligen Substrat angepaßt.

### *5.2.2 Allgemeine Vorgehensweise eines Online-Hydroformylierungsexperiments*

Die Vorbereitungen erfolgten ähnlich zu den vorher beschriebenen Experimenten im Autoklaven vom Typ 1. Bei den Versuchen mit Olefinmischungen wurden die Einzelkomponenten volumetrisch abgemessen und einzeln in den Reaktor eingefüllt. Der Autoklav vom Typ 1 verfügt über eine Kapillare, die mittig bis in das untere Drittel des Autoklaveninneren herunterreicht und durch ein Nadelventil nach außen abgeschlossen wird. Der Autoklav wurde über dieses Ventil mittels einer weiteren Kapillare an das automatische Probenaufgabesystem angeschlossen und die Serienmessung nach Erreichen der Reaktionstemperatur gestartet. Eine Zeichnung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 16 (S. 62) wiedergegeben.

### *5.2.3 Hydroformylierungen bei konstantem Druck*

Die Experimente erfolgten in Anlehnung an die vorher beschriebene Vorgehensweise für die Online-Experimente mit dem Unterschied, daß das Synthesegas erst nach Erreichen der Reaktionstemperatur zur Reaktionsmischung hinzugegeben wurde. Dazu wurde das Druckreservoir mit Synthesegas bis zum benötigte Enddruck befüllt. Bei Temperaturkonstanz wurde der Reaktor dann aus dem Druckreservoir befüllt und dann die Messung gestartet. Während der Reaktion blieb die durch ein Rückschlagventil gesicherte Verbindung zwischen Druckreservoir und Reaktor geöffnet. Somit konnte in guter Näherung ein konstanter Druck über die gesamte Reaktionszeit gehalten werden.

**Tabelle 22:** Erzielte Enddrücke bei einer  $\text{CO}_2$ -Dichte von 0.62 g/mL mit 20 bar Synthesegas

	50 °C	60 °C	70 °C
Gesamtdruck [bar]	169	199	231

Die Ermittlung der zu überwindenden Druckdifferenz wurde im Vorhinein ermittelt.<sup>[92]</sup> Dazu wurde zuerst 20 bar Synthesegas bei Raumtemperatur aufgepreßt und dann die Menge  $\text{CO}_2$  zugegeben, so daß eine Dichte von 0.62 g/mL erreicht wurde. Die Mischung wurde aufgeheizt und der Verlauf des Drucks mit der Temperatur notiert.

#### 5.2.4 Hydroformylierungen in Toluol

Analog zu den Experimenten in  $\text{scCO}_2$  wurde in den Autoklaven die Rh- und die Phosphan-Stammlösungen gefolgt von den Olefinen unter Argonatmosphäre eingefüllt. Darauf wurden in den Reaktor vom Typ 1 112 mL Toluol, entsprechend der Hälfte des Autoklavenvolumens zugegeben. Die absoluten Mengen der Edukte und Katalysatorlösungen wurden, um die gleiche Konzentration der  $\text{CO}_2$ -Experimente zu gewährleisten, entsprechend um die Hälfte verringert eingesetzt. Durch visuelle Kontrolle konnte sichergestellt werden, daß die Kapillare zur Probenentnahme immer noch ausreichend tief in die Lösung eintauchte, so daß auch bei den Experimenten in Toluol Online-Messungen durchgeführt werden konnten.

#### 5.2.5 Hydroformylierungen in überkritischem Ethan ( $\text{scC}_2\text{H}_6$ )

Um eine hohe Vergleichbarkeit mit den Experimenten in  $\text{scCO}_2$  zu gewährleisten, wurde die gleiche Vorgehensweise wie bei den Online-Versuchen gewählt. Es wurde lediglich eine im Vergleich zu den Versuchen in  $\text{scCO}_2$  eine größere reduzierte Dichte  $d_r$  eingestellt, da die Lösungskraft von  $\text{scC}_2\text{H}_6$  beim gleichen reduzierten Dichte wesentlich niedriger ist. Aufgrund der geringeren kritische Dichte des Ethans im Vergleich zu  $\text{CO}_2$ , wurde dennoch eine geringere Menge Ethan (78 g entsprechend  $d = 0.34$  g/L,  $d_r = 1.48$ ) in den Autoklaven vom Typ 1 gegeben, den Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht, Synthesegas zugegeben und anschließend die Messung gestartet.

### 5.2.6 Hydroformylierung im Zweiphasen-System $H_2O/scCO_2$

Zur Vorbereitung des Versuchs wurden Rh- und 4- $H^2F^6$ -TPP-Stammlösungen in einer Konzentration von 0.1  $\mu\text{mol/L}$  bzw. 0.4  $\mu\text{mol/L}$  unter Schutzgas in den Autoklaven vom Typ 1 mit 100 mL Volumen eingefüllt und das Lösungsmittel mittels Vakuum entfernt. Anschließend wurde Synthesegas und die in Tabelle 23 (S. 94) angegebene Menge  $CO_2$  aufgepreßt. Zum besseren Verständnis des Versuchsaufbaus sei dazu auf Abbildung 8 (S. 32) verwiesen.

Zu Beginn eines jeden einzelnen Rezyklisierungsexperimentes wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 60 °C aufgeheizt und das in Wasser gelöste Substrat (**20**,  $c=0.08 \text{ mol/L}$ ) mittels einer HPLC-Pumpe zugegeben. Die Durchmischung im Reaktor erfolgt mittels eines Magnetrührkerns (2 cm Länge, 0.5 cm  $\emptyset$ ). Dieser wurde über einen KPG-Rührer angetrieben, der laut Hersteller auf höchster Stufe etwa 2000 U/min leistet. Durch Lösen des  $CO_2$  in Wasser fällt der Druck ab, erreicht aber nach wenigen Minuten einen konstanten Wert. Der langsame weitere Druckabfall resultiert dann aus dem Verbrauch des Synthesegases. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 20 h wurde der Autoklav auf ca. 40 °C abgekühlt und die wäßrige Phase durch das untere Ventil entnommen und in einem graduierten Schlenckgefäß aufgefangen. Anschließend wurde, wie oben beschrieben, erneut eine wäßrige Substratlösung zugesetzt, auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und eine dem Druckabfall der vorangegangenen Reaktion entsprechende Menge Synthesegas zugegeben.

Das in dem Wasser gelöste Kohlendioxid (ca. 1-2 g) entweicht nach Austreten aus dem Ventil zum großen Teil in die Atmosphäre und hinterläßt eine Kohlensäure-haltige wäßrige Lösung. Die Aufarbeitung der wäßrigen Proben erfolgte durch destillative Abtrennung des Wassers, Aufnahme des Rückstandes mit Diethylether, Trocknung der organischen Phase über  $Na_2SO_4$  und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Die Bestimmung des Umsatzes geschah NMR-spektroskopisch. Die wäßrige Phase wurde zusätzlich auf den Gehalt an Rhodium untersucht.

**Tabelle 23:** Reaktionsbedingungen der beiden Rezyklisierungsversuche im System  $H_2O/CO_2$ 

Versuchsreihe	A	B
$H_2O$ [mL]	50	20
g $CO_2$ / d [g/mL]	23 / 0.46	49 / 0.61
Druck ges. / ( $CO/H_2$ ) [bar]	240 / 30	200 / 24
$c_{[Rh]}$ in $CO_2$ -Phase [mol/L]	$0.11 \cdot 10^{-7}$	$0.11 \cdot 10^{-7}$
$c_{\text{Substrat}}$ in $H_2O$ [mol(mL)]	0.44	0.44
Substrat [g]	4.39	1.74

### 5.2.7 Stille-Kupplungen in $scCO_2$ und Toluol

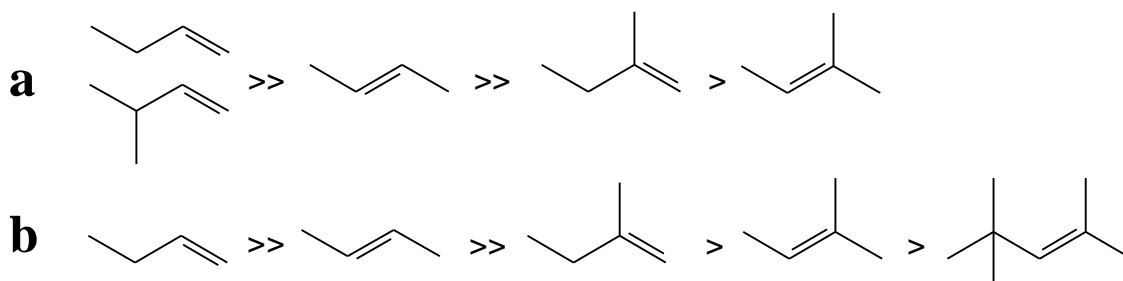
In einen Autoklaven von Typ 2 oder 3 wurde eine Pd-Stammlösung in Toluol und eine äquivalente Menge Ligand, ebenfalls als Stammlösung, gegeben und 10 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen und die gewünschte Menge Substrat eingewogen und hinzugefügt. Die Menge des daraufhin zugegebenen  $CO_2$  wurde gravimetrisch ermittelt und so Dichten von ca.  $0.8 \text{ g/cm}^3$  eingestellt. Bei Reaktionen in Toluol wurden an dieser Stelle 8 mL Toluol in den Reaktor vom Typ 3 oder einen Glaskolben zugegeben. Die Temperatur betrug  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  und wurde innerhalb von 15 min erreicht. Der Abbruch der Reaktion erfolgte nach der gewünschten Zeit durch Abkühlen und vorsichtiges und langsames Entspannen des Reaktorinhalts über eine Kühlfalle, die mittels eines Aceton/Trockeneisbades auf  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Die Kühlfalle und der Autoklaveninhalt wurden nun mit jeweils 3 mL Toluol und  $CH_2Cl_2$  gespült. Bei Reaktionen in Toluol wurde die abgekühlte Lösung direkt der folgenden Prozedur unterzogen. Die vereinigten organischen Phasen (6 mL) wurden mit wäßriger NaCN-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über  $MgSO_4$  getrocknet und bis zur analytischen Untersuchung im Kühlschrank aufbewahrt.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden bekannte homogen-katalysierte Reaktionen aus konventionellen Lösungsmitteln in das Reaktionsmedium  $\text{scCO}_2$  übertragen. Zur Beurteilung der intrinsischen Eigenschaften dieses Mediums wurden intensive Untersuchungen in  $\text{scCO}_2$  und anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Ein weiterer Aspekt ist die Erweiterung der Synthesemöglichkeiten durch die Verwendung von  $\text{scCO}_2$ . Die Ergebnisse dienen der Erstellung einer wissenschaftlichen Basis zur Beurteilung von Verfahren mit überkritischen Fluiden. Das Interesse an  $\text{scCO}_2$  als Lösungsmittel ist nicht nur in seiner toxikologischen Unbedenklichkeit begründet, sondern auch in verschiedenen Effekten, die die Reaktionen positiv beeinflussen können. Als Beispiel sei die unbegrenzte Mischbarkeit mit Gasen genannt, die neben der Möglichkeit zur Katalysatorimmobilisierung zur intensiven Untersuchung der Hydroformylierung führte. Als weiterer Reaktionstyp wurde eine intramolekulare Stille-Kupplung untersucht, da es auch auf dem Gebiet der Ringschlüsse Hinweise auf eine positive Beeinflussung durch  $\text{scCO}_2$  gibt.

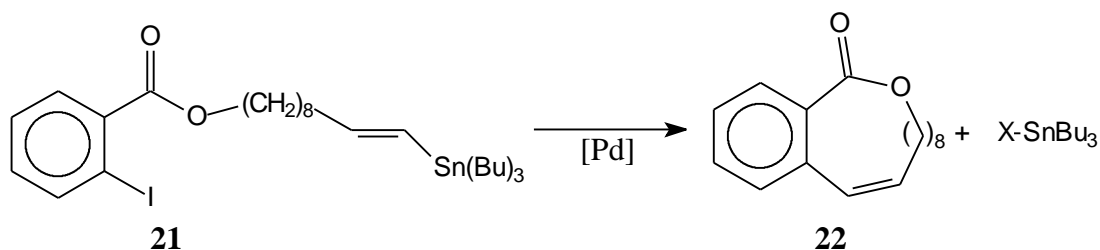
Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. In Bezug auf die Hydroformylierung wurde eine Reihe von ungesättigten Substraten mit verschiedenen Substitutionsmustern an der Doppelbindung in  $\text{scCO}_2$  hydroformyliert. Als Katalysatorsystem wurde ein *in situ* Katalysator aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/4\text{-H}^2\text{F}^6\text{-TPP}$  verwendet, das in  $\text{scCO}_2$  hervorragend löslich ist, gleichzeitig aber sehr ähnliche sterische und elektronische Eigenschaften zu Triphenylphosphan, dem wichtigsten Liganden in der industriellen Hydroformylierung, aufweist. Bei der Betrachtung des Umsatzes nach 17 h in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der Doppelbindung konnte eine Reaktivitätsreihenfolge (**a**) aufgestellt werden, die zur allgemein akzeptierten in konventionellen Lösungsmitteln (**b**) identisch ist.





2. Substrate mit gespannten Doppelbindungen werden in  $scCO_2$  sehr schnell hydroformyliert. Der Vergleich mit der Literatur in konventionellen Lösungsmitteln zeigt eine deutlich höhere Aktivität des katalytischen Systems. Bei der Betrachtung zyklischer Systeme mit verschiedenen Strukturelementen war die Reaktivitätsreihenfolge ebenfalls analog zu der in konventionellen Lösungsmitteln.
3. Die Hydroformylierung von Substraten mit Carbonsäure- bzw. Esterfunktionen gelang mit hohen Umsätzen. Linear- $\alpha$ -Carbonsäuren konnten zu über 97 % hydroformyliert werden und erreichen damit die Umsätze unfunctionalisierter  $\alpha$ -Olefine. Im Unterschied zu diesen waren die erzielten *n/iso*-Selektivitäten jedoch etwas geringer und die Reaktionen fanden überwiegend in einem zweiphasigen System statt. Die nur leicht geringeren Umsätze sind insofern bemerkenswert, als in konventionellen Lösungsmitteln die Hydroformylierung durch den Zusatz von Carbonsäuren retardiert wird.
4. Bei den Feststoffen 11-Undecensäure (**18**) und *cis*-5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäuremonomethylester (**20**) wurde ein durch  $scCO_2$  induziertes Schmelzen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet. Die erfolgreiche Hydroformylierung der dadurch verflüssigten Substrate ist damit als eine  $CO_2$ -gestützte Synthese zu bezeichnen.
5. Das Substrat *cis*-5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäuremonomethylester (**20**) konnte erfolgreich in einer Zweiphasenkatalyse  $scCO_2$ /Wasser hydroformyliert werden, bei der sich der Katalysator in der  $scCO_2$ -Phase befand. Recyclisierungsversuche zeigten auch nach vier Zyklen bei einer  $scCO_2$  Dichte von 0.6 g/mL einen unvermindert hohen Umsatz von deutlich über 92 % ohne ein Anzeichen für eine abnehmende Reaktivität. Es konnte gezeigt werden, daß das Ausbluten des Katalysators in die wäßrige Phase mit 1-2 ppm Rhodium sehr gering gehalten werden konnte. Dies ist das erste Beispiel für eine Zweiphasenkatalyse mit  $CO_2$ , bei welcher Katalysator in der apolaren Phase immobilisiert wird.
6. Die intramolekulare Stille-Kupplung gelang mit dem System  $Pd_2(dba)_3/4-H^2F^6-TPP$  zum gewünschten Ringschlußprodukt **22**. Als Nebenprodukte konnten Spuren von Dimeren und auch Trimeren identifiziert werden. Die Hauptkomponenten **21** und **22** konnten über das Lambert-Beer'sche Gesetz quantitativ bestimmt werden. Aufgrund der so aufgestellten Massenbilanz gibt es Hinweise auf unlösliche Polymere. Kontrollversuche in Toluol zeigten unter identischen Bedingungen kaum Umsatz.



7. Die Diffusionskonstanten der in der Hydroformylierung eingesetzten  $\alpha$ -Olefine wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Woelk* (Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) mittels NMR-spektroskopischer Verfahren bestimmt. Die Meßbedingungen wurden analog zu den Reaktionsbedingungen eingestellt. Die gemessenen Diffusionskonstanten von Alkenen verschiedener Kettenlänge zeigten eine deutliche Erhöhung der Diffusion um etwa das vier- bis neunfache, die allerdings erst bei 60 °C an die in der Literatur diskutierten Beschleunigungen der Diffusionsgeschwindigkeit um eine bis zwei Größenordnungen heranreichten. Als Ursache ist die relativ hohe Dichte bei den Messungen dieser Arbeit anzusehen, die die Diffusion retardiert, jedoch zur Gewährleistung einer ausreichenden Löslichkeit der Substrate zwingend notwendig ist.
8. Zur detaillierten Untersuchung der Reaktionsverläufe wurde ein Online-GC/MS-System etabliert, mit dem Messungen in verschiedenen Reaktionsmedien (Toluol,  $scC_2H_6$ ,  $scCO_2$ ) in einem Druckbereich von 20-200 bar automatisch durchgeführt werden konnten. Die Steuerung wurde dahingehend modifiziert, daß auch komplexe Mischungen untersucht werden konnten. Auf diese Weise war es möglich bei jedem Versuch Daten für mindestens zwei Substrate gleichzeitig erhalten werden, so daß der Zeitaufwand der Aufnahme kinetischer Daten für die Hydroformylierung entsprechend reduziert werden konnte.
9. Die Aktivierungsenergie der Hydroformylierung wurde durch die Variation der Reaktionstemperatur von 323-343 K im Abstand von 10 K bestimmt. Dazu wurden die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten bis 25 % Umsatz in einem Arrhenius-Plot gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung wurde dann die Aktivierungsenergie zu 107 kJ/mol beim 1-Hexen und 57 kJ/mol beim 1-Decen ermittelt. Die absoluten Werte korrespondieren gut mit den Werten der Literatur für den Wilkinson-Katalysator. Dies wird auch durch den direkten Vergleich mit dem System Rh/4-H<sup>2</sup>F<sup>6</sup>-TPP in Toluol gestützt, bei denen die Reaktion durchaus vergleichbare

Reaktionsgeschwindigkeiten liefert und somit keine drastischen Änderungen der Aktivierungsenergie zu erwarten sind.

10. Bei der Variation der Katalysatorkonzentration von 22 bis 88  $\mu\text{mol/L}$  Rh konnte ein linearer Zusammenhang zur Geschwindigkeitskonstante in  $\text{scCO}_2$  und Toluol festgestellt werden. Eine Reaktionsordnung von 1 im Geschwindigkeitsgesetz wurde auch bei analogen Experimenten in Toluol beobachtet.
11. Die Bestimmung der Reaktionsordnung in Substrat erfolgte durch die Analyse der Substratkonzentration im Verlauf der Reaktion bei konstantem Synthesegasdruck in  $\text{scCO}_2$ ,  $\text{scC}_2\text{H}_6$  und Toluol. Als Ergebnis konnte bei den überkritischen Fluiden die Reaktionsordnung in Substrat mit eins bestimmt werden. Damit ist unter den Reaktionsbedingungen eine Substratinhibierung oder Sättigung in den überkritischen Fluiden auszuschließen. Die Analyse des Reaktionsverlaufs der Hydroformylierung in Toluol hingegen eine Bruttoreaktionsordnung in Substrat von nahe null; die Reaktion erfolgte damit in etwa im Bereich der Sättigungskonzentration.
12. Die Reaktionsverläufe in  $\text{scCO}_2$  bei konstantem Synthesegaspartialdruck als auch ohne jegliche weitere Gaszufuhr von  $\text{H}_2/\text{CO}$  zeigen keinen signifikanten Unterschied. Ähnlich wie bei dem Geschwindigkeitsgesetz nach *Heil* und *Markó* heben sich die Effekte von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  auf.
13. Die Aussagen der Untersuchung in  $\text{scCO}_2$  können im folgendem Geschwindigkeitsgesetz zusammengefaßt werden.

$$(12) \quad \frac{d[\text{S}]}{dt} = r = -k[\text{Rh}] \cdot [\text{S}] \cdot \frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$$

$r$ : Geschwindigkeitsrate  
 $[\text{S}]$ : Substratkonzentration  
 $k$ : Geschwindigkeitskonstante

14. Die Hydroformylierung linearer Olefine wurde vergleichend in den drei Lösungsmitteln Toluol,  $\text{scC}_2\text{H}_6$  und  $\text{scCO}_2$  untersucht. Die Regioselektivitäten waren in Toluol und Ethan vergleichbar, in  $\text{scCO}_2$  wurden signifikant höhere *n/iso*-Verhältnisse erhalten. Die Anfangsgeschwindigkeiten waren in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  etwa drei- bis viermal höher als in den beiden anderen Medien. Während in Toluol die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge sinkt bzw. bei langen Ketten konstant bleibt, wurde in den beiden überkritischen Medien eine deutliche Zunahme der Reaktionsrate mit zunehmender Kettenlänge beobachtet.

15. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen den Schluß zu, daß die Einzelschritte der Hydroformylierung in  $\text{scCO}_2$  im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln nicht drastisch verändert werden und kein fundamentaler Wechsel im Mechanismus stattfindet. Die Verwendung des überkritischen Reaktionsmediums führt jedoch zu einer signifikanten Verschiebung der Geschwindigkeiten und Gleichgewichtslagen der Elementarschritte innerhalb des Katalysezyklus. Während in organischen Lösungsmitteln die Substratanlagerung einen wichtigen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit hat, wird in SCFs die Geschwindigkeit fast ausschließlich durch die Produktabspaltung bestimmt. Überkritische Fluide eignen sich aufgrund dieses kinetischen Verhaltens besonders gut als Reaktionsmedien für die Hydroformylierung langkettiger Olefine.

## 7 LITERATUR

- [1] *Chemical Synthesis using supercritical fluids* (Hrsg.: P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [3] B. Betzemeier, P. Knochel, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 61-78.
- [4] C. Gaginard de Latour, *Ann. Chim. Phys.* **1822**, *22*, 410-415.
- [5] S. L. Wells, J. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 534-544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 518-527.
- [6] K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748-755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 702-709.
- [7] D. Adam, *Nature* **2000**, *407*, 938-340.
- [8] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475-493.
- [9] W. Leitner, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 107-132.
- [10] K. A. Kobe, R. E. Lynn, *Chem. Rev.* **1953**, *52*, 117-236.
- [11] D. Dröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180-3196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2999-3014.
- [12] D. C. Wynne, P. G. Jessop, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1213-1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1143-1144.
- [13] E. Dinjus, R. Fornika, M. Scholz, *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions* (Hrsg.: R. Eldick, C. D. Hubbard), Wiley, New York, **1997**, Kap. 6, S. 219.
- [14] C. Reichardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 759-763.
- [15] W. Leitner, *Nature* **2000**, *405*, 129-130.
- [16] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344-355.
- [17] S. Kainz, W. Leitner, *Cat. Lett.* **1998**, *55*, 223-225.
- [18] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1699-1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1628-1630.
- [19] A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, S. Kainz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421-6429.
- [20] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398-13404.
- [21] A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2562-2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2466-2469.
- [22] F. Loeker, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2011-2015.

- [23] P. G. Jessop, D. C. Wynne, S. DeHaai, D. Nakawatase, *Chem. Commun.* **2000**, 693-694.
- [24] *Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. M. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.
- [25] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *Carbon Monoxide and Synthesis Gas Chemistry in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, Bd. 1, Kap. 2.1.1, S. 29-104.
- [26] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 544-550.
- [27] G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchsinne: die molekulare Welt der Düfte*, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- [28] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106-3138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2980-3010.
- [29] K. E. Romel, C. D. Scottdurpre, M. H. Carter, *J. Chem. Ecol.* **1992**, *18*, 1255-1268.
- [30] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Aufl., **1992**, Bd. 1.
- [31] G. Protzmann, K. D. Wiese, *Status and future aspects of industrial hydroformylation in DGMK Tagungsbericht 2000-3* (Hrsg.: D. Hönicke, C. Kohlpaintner, B. Lücke, W. Reschetilowski), DGMK e. V., Hamburg, **2000**, S. 119-130.
- [32] B. Cornils, *New Synthesis with carbon monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 1-225.
- [33] H. Wakamatsu, *Nippon Kagaku Zasshi* **1964**, *85*, 227-231; *Chem. Abst.* **1964**, *61*, 13173.
- [34] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), John Wiley & Sons, New York, **1977**, Bd. 2, Kap. 2, S. 42-200.
- [35] K. L. Olivier, F. B. Booth, *Hydrocarbon Process.* **1970**, *49* (April), 112-114.
- [36] P. H. M. Vleeschhouwer, R. D. Carton, J. M. H. Fortuin, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 2547-2549.
- [37] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177-186.
- [38] E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, *17*, 570-575.
- [39] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, *10*, 1350-1355.
- [40] S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 135-141.
- [41] Y. Guo, A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4581-4585.
- [42] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1995**, *14*, 1510-1513.
- [43] G. Franció, W. Leitner, *Chem. Commun.* **1999**, 1663-1664.
- [44] D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4203-4206.

- [45] I. Bach, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **1998**, 1463-1464.
- [46] M. F. Sellin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **2000**, 1681-1683.
- [47] M. C. Simpson, D. J. Cole-Hamilton, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *155*, 163-207.
- [48] T. Sarbu, T. Styranec, E. J. Beckman, *Nature* **2000**, *405*, 165-168.
- [49] F. J. M. McQuillin, D. G. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1989**, 1223-1228.
- [50] A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, T. van Bavel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1948**, *67*, 298-308.
- [51] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, *73*, 2753-2764.
- [52] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Perosa, R. Lazzaroni, G. Uccello-Barretta, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 153-157.
- [53] Y. Fujikura, Y. Inamoto, N. Takashi, H. Ikeda, *Synth. Commun.* **1979**, *6*, 199-207.
- [54] A. M. Trezeciak, J. J. Ziólkowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 213-216.
- [55] L. Garlaschelli, M. Marchionna, M. C. Iapalucci, G. Longoni, *J. Mol. Cat.* **1991**, *68*, 7-21.
- [56] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeeck, *J. Mol. Cat.* **1985**, *31*, 345-353.
- [57] N. S. Isaacs, N. Keating, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 876-877.
- [58] C. Botteghi, R. Ganzerla, M. Lenarda, G. Moretti, *J. Mol. Cat.* **1987**, *40*, 129-182.
- [59] M. Matsumoto, M. Tamura, *J. Mol. Cat.* **1982**, *16*, 195-207.
- [60] B. Fell, J. Hagen, W. Rupilius, *Chem. Ztg.* **1976**, *100*, 308.
- [61] G. M. Schneider, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 762-774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 716-727.
- [62] D. Koch, *Übergangsmetallkatalysierte Synthese in überkritischen Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>)*, Verlag Mainz, Aachen, **1998**, Bd. D 017.
- [63] G. Verspui, G. Elbertse, F. A. Sheldon, M. A. P. J. Hacking, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2000**, 1363-1364.
- [64] B. M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, M. Arai, *Chem. Commun.* **1999**, 1277-1278.
- [65] B. M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, M. Arai, *Tetrahedron L.* **1999**, *40*, 6427-6430.
- [66] R. J. Bonilla, B. R. James, P. G. Jessop, *Chem. Commun.* **2000**, 941-942.
- [67] G. B. Jacobson, C. T. Lee Jr., K. P. Johnston, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11902-11903.
- [68] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, M. Audriani, C. T. Lee Jr., P. A. Bhargava, D. C. Steytler, K. P. Johnston, *J. Chem. Phys. B* **1999**, *103*, 5703-5711.
- [69] G. Franció, K. Wittmann, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 130-142.

- [70] R. A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1254-1255.
- [71] A. Kalivretenos, J. K. Stille, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2883-2894.
- [72] K. Ziegler, *Methoden der Organischen Chemie in Houben-Weyl* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1955**, Bd. 4/2.
- [73] P. Ruggli, *A.* **1912**, *392*, 92-100.
- [74] S. Kainz, *Perfluoralkyl-substituierte Katalysatoren für die chemische Synthese in überkritischem Kohlendioxid*, Dissertation, Jena, **1999**.
- [75] M. A. J. Duncton, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1235-1246.
- [76] M. A. Carroll, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **1998**, 1395-1396.
- [77] D. K. Morita, D. R. Pesiri, S. A. David, W. H. Glaze, W. Tumas, *Chem. Commun.* **1998**, 1397-1398.
- [78] N. Shezad, R. S. Oakes, A. A. Clifford, C. M. Rayner, *Tetrahedron L.* **1999**, *40*, 2221-2224.
- [79] S. Cacci, G. Fabrizi, F. Gasparri, C. Villani, *Synlett* **1999**, *3*, 345-347.
- [80] W. A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem.* **1997**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*.
- [81] F.-G. Klärner, M. K. Diedrich, A. E. Wigger, *Effect of Pressure on Organic Reactions under Extreme or Non-Classical Conditions* (Hrsg.: R. van Eldik, C. D. Hubbard), Wiley, New York, **1996**, Kap. 3, S. 103-162.
- [82] J. M. Tanko, N. K. Suleman, B. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11958-11959.
- [83] J. K. Rice, S. J. Christopher, U. Narang, W. R. Peifer, F. V. Bright, *Analyst* **1994**, *119*, 505-512.
- [84] T. Davis, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3671-3678.
- [85] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie in Uni-Text* (Hrsg.: H. Bohrmann), Vieweg, Braunschweig, 2. Aufl., **1971**, Bd. 3, Kap. 23.7, S. 245-251.
- [86] N. Dahmen, A. Dülberg, G. M. Schneider, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 384-386 und 710.
- [87] K. Woelk, B. L. J. Zwank, P. Trautner, E. Lehnhof, J. Bargon, R. J. Klingler, R. E. Gerald II, J. W. Rathke, *J. Magn. Reson.* **2000**, *145*, 276-290.
- [88] P. R. Sassi, P. Mourier, M. H. Caude, R. H. Rosset, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1164-1170.
- [89] D. A. Morgenstern, R. M. LeLacheur, D. K. Morita, S. L. Borowsky, S. Feng, G. H. Brown, L. Luan, M. F. Gross, M. J. Burk, W. Tumas, *Supercritical carbon dioxide as a substitute solvent for chemical synthesis and catalysis in ACS Symposium Series* (Hrsg.: P. T. Anastas, T. C. Williamson), American Chemical Society, Washington DC, **1996**, Bd. 326, Kap. 11, S. 133-151.



- [90] A. Baiker, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 453-474.
- [91] K. Woelk, *J. Magn. Reson.* **2000**, *146*, 157-164.
- [92] S. Lange, A. Brinkmann, P. Trautner, K. Woelk, J. Bargon, W. Leitner, *Chirality* **2000**, *12*, 450-457.
- [93] T. Funazakuri, S. Hachisu, N. Wakao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1323-1329.
- [94] *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide* (Hrsg.: S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck), Pergamon, Oxford, **1976**.
- [95] *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 7. Aufl., **1994**.
- [96] S. C. Tucker, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 391-418.
- [97] K. D. Bartle, D. L. Baulch, A. A. Clifford, S. E. Coleby, *J. Chromatography* **1991**, *557*, 69-83.
- [98] J. A. O'Brien, T. W. Randolph, C. Carlier, S. Ganapathy, *AIChE J.* **1993**, *36*, 1061-1071.
- [99] K. K. Liong, P. A. Wells, N. R. Foster, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1329-1335.
- [100] R. Varoqui, M. Daune, L. Freund, *J. Chim. Physique* **1961**, *58*, 394-401.
- [101] K. D. Bartle, A. A. Clifford, D. Mills, R. Moulder, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 2347-2353.
- [102] C. K. J. Sun, S. H. Chen, *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 2217-2224.
- [103] G. Kiss, E. J. Mozelesk, K. C. Nadler, E. VanDriessche, C. DeRoover, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, *138*, 155-176.
- [104] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133-3142.
- [105] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 467.
- [106] D. S. Breslow, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023-4027.
- [107] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perk. T. II* **1987**, 1597-1607.
- [108] C. A. Tolman, J. W. Faller, *Mechanistic studies of catalytic reactions using spectroscopic and kinetic techniques in Modern Inorganic Chemistry* (Hrsg.: L. H. Pignolet), Plenum Press, New York, 2. Aufl., **1983**, Kap. 2, S. 13-109.
- [109] P. Cavalieri d'Oro, L. Reimon, G. Pagani, G. Montrasi, G. Gregorio, A. Andeetta, *Chim. Ind. (Milan)* **1980**, *62*, 572-579.
- [110] F. H. Jardine, *Polyhedron* **1982**, *1*, 569-605.
- [111] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996-2002.
- [112] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Cat.* **1989**, *57*, 177-191.
- [113] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1997**, *115*, 247-257.
- [114] I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rabai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133-3143.

- 
- [115] S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Cat. Lett.* **1993**, *21*, 191-200.
- [116] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2209-2214.
- [117] B. C. Wu, S. C. Paspek, M. T. Klein, C. LaMarca, *Reactions in and with supercritical fluids - a review in Supercritical fluid technology*, **1989**, Bd. 1, Kap. 15, S. 511-524.
- [118] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284.
- [119] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432-4443.
- [120] T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 781-783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 739-741.
- [121] I. Wender, S. Meltin, S. Ergun, H. W. Sternberg, H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5401-5405.
- [122] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2238-2240.
- [123] C. K. Brown, G. Wilkinson, *Tetrahedron L.* **1969**, *22*, 1725-1726.
- [124] A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg, *Experimental Organometallic Chemistry in ACS Symposium Series 357* (Hrsg.: American Chemical Society), Washington DC, **1987**.
- [125] Autorenkollektiv, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Aufl., **1986**.
- [126] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 3. Aufl., **1988**.
- [127] S. Kainz, Z. Luo, D. P. Curran, W. Leitner, *Synthesis* **1998**, 1425-1427.
- [128] H. M. Walton, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 308-312.

## 8 ANHANG

### 8.1 Tabellen zur Diagrammen und Abbildungen

**Tabelle 24** nach *Abbildung 1*: Kritische Daten ausgewählter Substanzen <sup>[10]</sup>

Substanz	$p_c$ [bar]	$T_c$ [K]	$d_c$ [g/mL]
Ethan	48.8	305.4	0.203
NH <sub>3</sub>	113.5	405.5	0.235
CHF <sub>3</sub>	48.6	299.3	0.483
CO <sub>2</sub>	73.8	304.1	0.468
H <sub>2</sub> O	221.2	647.3	0.322
Xenon	58.8	289.8	1.105

**Tabelle 25** zu *Abbildung 3*: Zusammensetzung des Sexualpheromons der männlichen Wachsmotte *Galleria mellonella* verschiedenen Alters

Substanz	2 Tage [%]	7 Tage [%]
Nonanal	3.9	20.8
Nonanal	28.8	0.4
Undecanal	19.0	77.4
Undecanol	48.3	1.5

GC-Analyse des Sexualpheromons von 2 bzw. 7 Tage alten männlichen Wachsmotten.

**Tabelle 26** zu *Abbildung 4*: Verbrauch von Aldehyden im Jahr 1997 <sup>[31]</sup>

Produkt		[mio t]	[%]
$n$ -C <sub>4</sub>	$n$ -Butanal	5.012	66.0
C <sub>6</sub> -C <sub>13</sub>		1.113	14.7
$iso$ -C <sub>4</sub>	$iso$ -Butanal	0.689	9.1
C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	Waschmittelalkohole	0.409	5.4
andere		0.372	4.9
Summe		10.943	100

**Tabelle 27** nach Abbildung 5: Ergebnisse der Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen nach 17 h Reaktionszeit

Nr.	Substanz	Umsatz [%]	<i>n/iso</i>
<b>5</b>	1-Buten	86.2	2.93
<b>6</b>	1-Hexen	91.29	2.78
<b>7</b>	1-Decen	97.38	2.91
<b>8</b>	1-Tetradecen	96.66	3.01
<b>9</b>	1-Octadecen	97.72	2.73

$c_{\text{Substrat}}$ : 0.22 mol/L, Olefin:Rh:P = 2000:1:4; T= 60 °C;  $p$ = 20 bar CO/H<sub>2</sub> bei RT über 17 h

**Tabelle 28**: Daten zur Abbildung 6: Umsatz von linearen und verzweigten Alkenen nach 17 h

Nr.	Substanz	Umsatz [%]	<i>n/iso</i>
<b>6</b>	1-Hexen	91.29	2.78
<b>11</b>	Diisobutylen	2.00	
<b>7</b>	1-Decen	97.38	2.91
<b>10</b>	2-Decen	17.40	1.52
<b>12 ‘‘</b>	(+)-Citronellen	96.00	5.20
<b>12 ‘</b>	(+)-Citronellen	n. d.	

$c_{\text{Substrat}}$ : 0.22 mol/L, Olefin:Rh:P = 2000:1:4; T= 60 °C;  $p$ = 20 bar CO/H<sub>2</sub> bei RT über 17 h

**Tabelle 29** nach Abbildung 15: Relative Diffusionskoeffizienten von 1-Decen in CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Dichten.

Druck [bar]	Dichte [g/mL]	Diffusion (relativ)	Fehler [%]
90	0.23	1.00	3.83
110	0.34	0.77	3.41
120	0.42	0.70	3.74
130	0.47	0.56	3.93
135	0.50	0.61	3.62
140	0.55	0.52	4.23
160	0.62	0.41	3.92
180	0.68	0.43	4.27
230	0.76	0.43	2.84

$D_{12}$  ( $c_{1\text{-Decen}} = 0.22$  mol/L; 90 bar, 60 °C in scCO<sub>2</sub>):  $49.6 \cdot 10^{-9}$  m/s

**Tabelle 30:** kritische Daten der verwendeten Substanzen in Kapitel 4.1 <sup>[95]</sup>

Substanz	$M$ [g/mol]	$T_c$ [K]	$T_c$ [°C]	$p_c$ [bar]	$V_c$ [mL/mol]	$\omega$
CO <sub>2</sub>	44.00	304	31.1	73.8	93.9	0.239
Propen	42.08	365	91.8	46.0	181.0	0.144
1-Hexen	84.16	504	230	31.7	350.0	0.285
1-Decen	140.26	615	440	22	650.0	0.491
1-Tetradecen	196.37	689	414	15.6		0.644
1-Octadecen	252.48	739	464	11.3		0.807

$\omega$ : azentrischer Faktor

$$(13) \quad d_c = \frac{M}{V_c} \quad \text{Zusammenhang von } V_c \text{ und } d_c$$

Kubische Zustandsgleichungen zur Berechnung kritischer Daten

$$(14) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2}$$

p: Druck [kJ·m<sup>-2</sup>] =[10<sup>-2</sup> bar]  
V: molares Volumen [m<sup>3</sup>·kmol<sup>-1</sup>]  
T: Temperatur [K]  
R: Allgemeine Gaskonstante

	Gleichung	u	w	b	a
(15)	Soave <sup>a</sup>	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{p_c}$	$\frac{0.4278R^2T_c^2}{p_c} \left[1 + f(w)\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2$
(16)	Peng-Robinson <sup>b</sup>	2	-1	$\frac{0.07780RT_c}{p_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{p_c} \left[1 + f(w)\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2$

<sup>a</sup>mit f(ω)= 0.48+1.574ω-0.17ω<sup>2</sup>

<sup>b</sup>mit f(ω)=0.37464+1.54226ω-0.26992ω<sup>2</sup>

Van der Waals-Mischungsregel zur Bestimmung der Faktoren einer Mischung:

$$(17) \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \quad \text{mit} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i^{rein} a_j^{rein}}$$

$$(18) \quad b = \sum_i x_i b_i^{rein}$$

**Tabelle 31** nach Abbildung 19: Arrhenius-Plot der Hydroformylierung in scCO<sub>2</sub> bei 50-70 °C

1/T [10 <sup>3</sup> /K]	r [10 <sup>-6</sup> ·mol·s <sup>-1</sup> ]			
	Hexen	±	Decen	±
3.10	0.33	0.18	1.03	0.30
3.00	1.31	0.21	2.25	0.25
2.92	3.15	0.18	3.51	0.22

**Tabelle 32** nach Abbildung 21: Einfluß der Katalysatorkonzentration auf  $r$  der Hydroformylierung in Toluol

Rh [ $\mu\text{mol/L}$ ]	$r$ [ $10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]		$n/\text{iso}$	
	Hexen	$\pm$	Decen	$\pm$	Hexen	Decen	Hexen	Decen
22	1.37	0.12	1.02	0.66	222	166	2.20	2.64
44	1.65	0.22	1.67	0.45	133	135	2.16	2.66
89	4.70	0.67	4.70	0.67	190	190	2.29	2.73

**Tabelle 33** nach Abbildung 22: Natürlicher Logarithmus der Substratkonzentration unter konstantem Synthesegasdruck in  $\text{scCO}_2$

Zeit [h]	$\ln c_{1\text{-Hexen}}$	$\ln c_{1\text{-Decen}}$
0	0	0
0.7	-0.04	-0.08
1.5	-0.09	-0.11
3.0	-0.15	-0.20
4.5	-0.23	-0.30
6.0	-0.32	-0.41
7.5	-0.41	-0.53
9.0	-0.50	-0.66
10.5	-0.59	-0.79
12.0	-0.66	-0.91
13.5	-0.75	-1.02
15.0	-0.83	-1.13
16.5	-0.91	-1.25
25.4	-1.44	-1.79
26.8	-1.44	-1.94

**Tabelle 34** nach Abbildung 24: Logarithmus der relativen Substratkonzentration aufgetragen gegen die Zeit der Hydroformylierung in  $scC_2H_6$

Zeit [h]	$\ln c_{1\text{-Hexen}}$	$\ln c_{1\text{-Decen}}$	$\ln c_{1\text{-Tetradecen}}$
0.17	-0.01	0	0
0.7	-0.3	-0.4	-0.4
2.2	-0.7	-0.8	-1.0
3.7	-1.1	-1.3	-1.4
5.2	-1.6	-1.8	-2.0
6.7	-2.0	-2.4	-2.6
8.2	-2.3	-3.0	-3.2
9.7	-2.9	-3.5	-3.8
11.2	-4.0	-3.9	-4.3

**Tabelle 35** nach Abbildung 25 und Abbildung 26: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung in Toluol ( $c_{[Rh]}=44 \mu\text{mol/L}$ )

Zeit [h]	1-Hexen	1-Decen	1-Octadecen	$\ln c_{1\text{-Hexen}}$	$\ln c_{1\text{-Decen}}$	$\ln c_{1\text{-Octadecen}}$
0.0	100.0	100.0	100.0	0	0	0
0.7	93.4	95.2	91.2	-0.1	0.0	-0.1
2.2	83.6	89.5	84.4	-0.2	-0.1	-0.2
3.7	73.4	74.5	73.6	-0.3	-0.3	-0.3
5.2	57.1	57.8	56.4	-0.6	-0.5	-0.6
6.7	46.0	46.3	46.4	-0.8	-0.8	-0.8
8.2	32.7	32.4	31.8	-1.1	-1.1	-1.1
9.7	12.1	22.8	24.2	-2.1	-1.5	-1.4
11.0	4.6	7.8	10.2	-3.1	-2.5	-2.3
13.0	4.5	3.5	6.8	-3.1	-3.4	-2.7



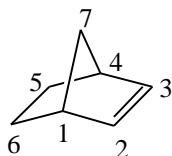
**Tabelle 36** nach Abbildung 28: Reaktionsverläufe von Olefinen mit verschiedener Kettenlänge

Zeit [h]	1-Buten	Zeit [h]	1-Hexen	1-Decen	1-Tetradecen
0.2	100.0	0.17	0.0	0.0	0.0
1.0	91.3	1.67	26.5	34.3	43.8
3.2	69.6	3.17	43.1	52.2	62.7
4.7	54.7	4.67	58.2	68.4	76.7
6.2	44.7	6.17	69.5	79.2	85.4
7.7	36.9	7.67	77.1	85.9	90.7
9.2	31.5	9.17	82.8	90.0	93.7
10.7	27.7	10.67	86.6	92.9	95.7
12.2	24.6	12.17	89.8	94.8	97.1
13.7	18.5	13.67	91.6	95.9	97.8
15.2	20.5	15.17	93.1	96.7	98.3
18.2	19.1	16.67	94.3	97.3	98.6
19.7	17.8	18.17	95.1	97.8	98.8
21.2	16.7	19.67	95.9	98.2	99.0

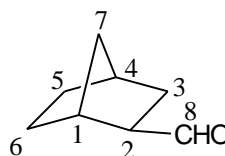
$c_{\text{Substrat}}$ : 0.22 mol/L, Olefin:Rh:P = 2000:1:4; T= 60 °C;  $p$ = 20 bar CO/H<sub>2</sub> bei RT

## 8.2 NMR-spektroskopische Daten

### 8.2.1 Norbornen und Norbornan-2-exo-carbaldehyd



**13**  
Bicyclo[2.2.1]hepten



**13a**  
2-Formyl-bicyclo[2.2.1]heptan

#### Norbornen/ Bicyclo[2.2.1]hepten (13):

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 24.50 (C(5), C(6)); 41.70 (C(1),C(4)); 48.50 (C(7)); 135.36 (C(2),C(3))  
( $\text{CDCl}_3$ ) 75.4 MHz

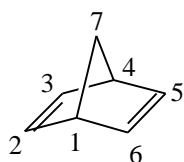
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.14 (2 H, t, HC(5), *endo*-HC(6)); 1.60 (2H, br, *exo*-HC(5), HC(6));  
300.1 MHz 2.10 (2H, dd, HC(1), HC(4)); 3.14 (2H, d, HC(7)); 4.48 (2H, dd,  
HC(2), HC(3))

#### 2-Formyl-Norbornan/ 2-Formyl-bicyclo[2.2.1]heptan (13a):

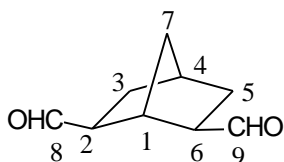
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 28.9 (C(5)); 29,2 (C(6)); 29,9 (C(3)); 35.9 (C(4)); 35.9 (C(7)); 37.9  
( $\text{CDCl}_3$ ) 150.9 MHz (C(1)); 54.4 (C(2)); 202.9 (C(8))

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.08 (2H, d, HC(7)); 1.17 (1H, t(t), *endo*-HC(5)); 1.24 (2H, *endo*-  
600.2 MHz HC(6)); 1.26 (1H, dd, *endo*-HC(3)); 1.47 (1H, t(t), *exo*-HC(5)); 1.54  
(1H, t(t), *exo*-HC(6)); 1.82 (1H, dd(t), *exo*-HC(3)); 2.26 (2H, *endo*-  
HC(2), C(4)); 2.49 (1H, d, HC(1)); 9.55 (1H, d, HC(8))

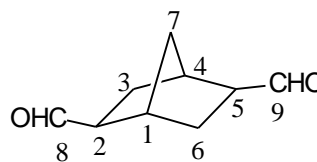
### 8.2.2 Norborna-2,5-dien und Hydroformylierungsprodukte



**14**



**14a**



**14b**

**Norborna-2,5-dien (14):**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 50.40 (C(1), C(4)); 72.20 (C(7)); 143.00 (C(2), C(3), C(5), C(6))  
( $\text{CDCl}_3$ ) 75.4 MHz

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.99 (2H, s, HC(7)); 3.53 (2H, dd, HC(1), HC(4)); 6.76 (4H, dd,  
300.1 MHz HC(2), HC(3), HC(5), HC(6))

**2,6-Diformyl-norbornan (14a):**

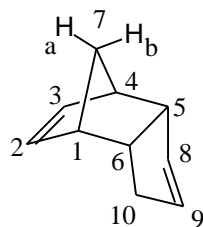
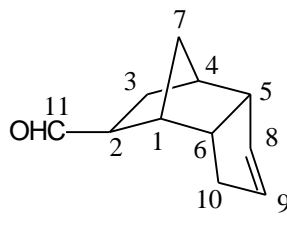
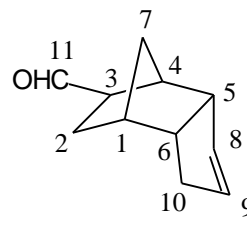
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 39.0 (C(1)); 53.5 (C(2), C(6)); 29.4 (C(3), C(5)); 35.8 (C(4)); 34.1  
( $\text{CDCl}_3$ ) 75.4 MHz (C(7)); 202.2 (C(8), C(9))

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 2.65 (1H, dd, HC(1)); 2.00 (1H, dd, HC(4)); 1.8 (2H, br, *exo*-HC(3));  
300.1 MHz 1.43 (2H, br, *endo*-HC(3)); 1.06 (2H, s, HC(7))

**2,5-Diformyl-norbornan (14b):**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 37.5 (C(1), C(4)); 53.8 (C(2), C(5)); 29.7 (C(3), C(6)); 33.7 (C(7));  
( $\text{CDCl}_3$ ) 75.4 MHz 202.5 (C(8))

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.06 (2H, s, HC(7)); 1.43 (2H, br, *endo*-HC(3)); 1.80 (2H, br, *exo*-  
300.1 MHz HC(3)); 2.41 (4H, br, HC(1), HC(4)); 9.55 (2H, d, HC(8), HC(9))

**8.2.3 Dicyclopentadien und Hydroformylierungsprodukte****15****15a****15b****endo-Dicyclopentadien (15):**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR 34.70 (C(10)); 41.30 (C(6)); 45.30 (C(4)); 46.30 (C(1)); 50.30 (C(7));  
( $\text{CDCl}_3$ ) 75.4 MHz 54.80 (C(5)); 131.90 (C(3)); 132.10 (C(9)); 132.20 (C(2)); 135.60  
(C(8))

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 300.1 MHz 1.30 (1H, d,  $H_b\text{C}(7)$ ); 1.49 (1H, d,  $H_a\text{C}(7)$ ); 2.18 (2H, m,  $H_2\text{C}(10)$ ); 2.80 (1H, m,  $\text{HC}(6)$ ); 2.75 (1H, dd,  $\text{HC}(4)$ ); 2.88 (1H, d,  $\text{HC}(5)$ ); 3.22 (1H, dd,  $\text{HC}(1)$ ); 5.51 (2H, m,  $\text{HC}(9)$ ,  $\text{C}(8)$ ); 5.96 (2H, m,  $\text{HC}(2)$ ,  $\text{HC}(3)$ )

### 2-Formyl-dihydro-*endo*-dicyclopentadien (15a):

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ) 150.9 MHz 25.73 ( $\text{C}(3)$ ); 32.21 ( $\text{C}(10)$ ); 38.91 ( $\text{C}(7)$ ); 39.61 ( $\text{C}(4)$ ); 42.35 ( $\text{C}(6)$ ); 42.54 ( $\text{C}(1)$ ); 47.54 ( $\text{C}(2)$ ); 52.94 ( $\text{C}(5)$ ); 130.50 ( $\text{C}(9)$ ); 132.62 ( $\text{C}(8)$ ); 201.5 ( $\text{C}(11)$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ) 600.2 MHz 1.08 (1H, d,  $H_b\text{C}(7)$ ); 1.11 (1H, d,  $H_a\text{C}(7)$ ); 1.21 (1H, m, *endo*- $\text{HC}(3)$ ); 1.55 (1H, m, *exo*- $\text{HC}(3)$ ); 1.89 (1H, m, *exo*- $\text{HC}(10)$ ); 1.92 (1H, d,  $\text{HC}(2)$ ); 2.03 (1H, m, *endo*- $\text{HC}(10)$ ); 2.08 (1H, d,  $\text{HC}(4)$ ); 2.10 (1H, d,  $\text{HC}(1)$ ); 2.28 (1H, dd,  $\text{HC}(6)$ ); 2.78 (1H, d,  $\text{HC}(5)$ ); 5.34 (1H, m,  $\text{HC}(8)$ ); 5.43 (1H, br,  $\text{HC}(9)$ ); 9.25 (1H, d,  $\text{HC}(11)$ ,  $\text{HC}(12)$ )

### 3-Formyl-dihydro-*endo*-dicyclopentadien (15b):

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ) 150.9 MHz 22.10 ( $\text{C}(2)$ ); 32.50 ( $\text{C}(10)$ ); 38.62 ( $\text{C}(7)$ ); 40.79 ( $\text{C}(1)$ ); 41.34 ( $\text{C}(4)$ ); 42.34 ( $\text{C}(6)$ ); 50.96 ( $\text{C}(3)$ ); 53.18 ( $\text{C}(5)$ ); 132.03 ( $\text{C}(8)$ ); 132.07 ( $\text{C}(9)$ ); 202.00 ( $\text{C}(11)$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ) 600.2 MHz 1.08 (1H, d,  $\text{HC}(1)$ ); 1.05 (1H, d,  $H_b\text{C}(7)$ ); 1.11 (1H, d,  $H_a\text{C}(7)$ ); 1.94 (1H, m, *endo*- $\text{HC}(10)$ ); 2.03 (1H, m, *exo*- $\text{HC}(10)$ ); 2.24 (1H, d,  $\text{HC}(6)$ ); 2.28 (1H, d,  $\text{HC}(4)$ ); 2.86 (1H, d,  $\text{HC}(5)$ ); 5.25 (1H, m,  $\text{HC}(8)$ ); 5.51 (1H, m,  $\text{HC}(9)$ ); 9.25 (1H, d,  $\text{HC}(11)$ ,  $\text{HC}(12)$ )

Name: Stemmer, Heike  
Geburtsdatum: 02. Mai 1973  
Geburtsort: Oberhausen  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

**SCHULISCHER WERDEGANG**

08/79 – 06/83 Besuch der Forsthofgrundschule, Oberhausen  
08/79 – 06/92 Besuch des Freiherr-vom-Stein-Gymnasiums, Oberhausen  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

**STUDIUM**

10/1992 Beginn des Studiums an der Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg,  
Studienschwerpunkt: Analytische Chemie  
09/1994 Abschluß des Vordiploms DI, Durchschnittsnote 1,4  
04/1995 Abschluß des Vordiploms DII  
09/95 - 04/97 Auslandsstudium an der McMaster University in Hamilton, Ontario, Kanada  
senior thesis unter der Leitung von Frau Dr. Lijuan Li über „Interaction of  
Iron Dinitrosyl Complexes with Bases and Nucleosides“  
05/97 – 11/97 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Henkel über „Tris(1-  
methylimidazol-2-yl)phosphan: Syntheseoptimierung und Komplexierungs-  
verhalten mit Eisen-, Cobalt- und Cadmiumchloriden“  
11/97 Diplom, Durchschnittsnote 1,2  
12/97 Beginn der vorliegenden Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für  
Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr bei Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Leitner über  
„Homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>): Analogien  
und Unterschiede zu konventionellen Lösungsmitteln“

Mülheim a. d. Ruhr, 14.04.2001

*Heike Stemmer*

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Mülheim a. d. Ruhr, 14.04.2001

*Heike Stemmer*