

Umsetzung von CO₂ und Ethen zu Na-Acrylat

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

Vorgelegt von

Sandra Weber

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2019

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2020

In Gedenken an meinen Vater
und in Liebe
meinem Mann, meinen Kindern
und
meiner Mutter gewidmet

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm für die Vergabe des spannenden Themas, das entgegengebrachte Vertrauen, die fachliche Unterstützung und die Übernahme des Erstgutachtens. Ich möchte mich speziell auch dafür bedanken, dass es möglich war am Institut für technische Chemie Doktorarbeit und Familie zu vereinen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Übernahme des Mitberichts.

Herrn Prof. Dr. Bernhard Hauer danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Frau M. Benzinger und Frau Dr. Birgit Stadelmann danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat danke ich dafür, dass es möglich war die NMR-Spektren in deinem Arbeitskreis messen zu können.

Den Projektpartnern der TU-München, Herrn Prof. Rieger und Herrn Sebastian Kraus, sowie den Projektpartnern des Catalysis Research Laboratory Dr. Michael Limbach, Dr. Michael Lejkowski und Dr. Ronald Lindner danke ich für die Unterstützung im Bereich der Synthesechemie und den guten Austausch.

Ein großer Dank geht an alle Kollegen, mit denen ich eine tolle Zeit am Institut für technische Chemie verbringen durfte. Besonders möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Andreas Inan, Thomas Montsch und Dennis Kopljar für ein tolles Arbeitsklima bedanken. Weiterer Dank geht an Dr. Gregor Näfe, Dr. Matthias Aimer, Dr. Dennis Wan Hussin, Dr. Thomas Lange, Christoph Ringwald, sowie allen anderen Kollegen für viele gute fachliche Diskussionen und eine schöne Zeit auch außerhalb der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Sabrina Schätze, Christian Bart, Florian Bauer, Robert Hoffmann, Nils Hübner und Fabian Schmid für die fleißigen Vorarbeiten im Rahmen ihrer Dipom-, Bachelor- und Masterarbeiten.

Ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, die mich immer unterstützt, geformt und gefördert haben.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Birgit Stadelmann für eine einzigartige Freundschaft über inzwischen viele Jahre.

Abschließend bedanke ich mich bei den wichtigsten Menschen in meinem Leben, meinem Mann Ulrich und meinen Kindern Elena und Sophie. Vielen Dank lieber Uli, dass du mich immer unterstützt hast und für mich da warst. Meinen Kindern danke ich dafür, dass sie mich immer wieder in ihre Welt mitnehmen, meine Sicht verändern und mir unglaublich viel Kraft und Lebensfreude geben.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Umsetzung von CO₂ und Ethen zu Na-Acrylat

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.


Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

Conversion of CO₂ and ethene to sodium acrylate

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Sandra Weber

Unterschrift/Signed: 

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	1
2	Summary	8
3	Einleitung	13
4	Stand des Wissens	14
4.1	Umsetzung von CO ₂ und Ethen zu Na-Acrylat	14
4.1.1	Bildung der Nickelalactonverbindung [Ni{(CH ₂) ₂ CO ₂ }(L)].....	19
4.1.2	Nickelalactonspaltung mit Freisetzung des Zielprodukts Na-Acrylat	30
4.2	Reaktionstechnische Betrachtung von Gas-Flüssig-Reaktionen	36
4.2.1	Mikrokinetik.....	37
4.2.2	Makrokinetik.....	39
4.2.2.1	Chemische Reaktion im Kern der flüssigen Phase.....	40
4.2.3	Absorption von Gasen in Flüssigkeiten	44
4.3	Allgemeine Vorgehensweise der HPLC-Methodenentwicklung	47
5	Motivation und Aufgabenstellung	56
6	Experimenteller Teil	58
6.1	Verwendete Chemikalien.....	58
6.2	Durchführung spektroskopischer Untersuchungen.....	59
6.2.1	NMR-Spektroskopie	59
6.2.2	IR-Spektroskopie.....	60
6.3	HPLC-Analytik.....	61
6.3.1	Systematische Vorgehensweise der HPLC-Methodenentwicklung.....	61
6.3.1.1	Experimentelle Umsetzung.....	62
6.3.1.2	Untersuchung zur Löslichkeit und Machbarkeit	64
6.4	Allgemeine Angaben zum Aufbau und der Betriebsweise der Rührkesselreaktoren.....	65
6.4.1	Gasversorgungseinheit	66
6.4.2	Spezifischer Aufbau der Absorptionsapparatur Batch-25	66

6.4.3	Experimentelle Untersuchungen in der Absorptionsapparatur Batch-25 ..	66
6.4.3.1	Volumenbestimmung der Absorptionsapparatur	66
6.4.3.2	Ermittlung der optimalen Werte für n und V_1	67
6.4.3.3	Experimentelle Bestimmung von Absorptionsisothermen.....	68
6.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ und.....	70
	$[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R})]$	70
6.5.1	$[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese im Batch-300	70
6.5.2	Druckfreie $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese.....	72
6.5.2.1	$[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{tmeda})]$ -Synthese.....	73
6.5.2.2	$[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese.....	73
6.5.2.3	$[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Synthese.....	74
6.5.3	$[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H})(\text{dcpe})]$ -Synthese.....	75
6.6	Reaktionstechnische Untersuchungen der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$	75
7	Versuchsapparaturen	78
7.1	Auslegung und Messprinzip der Absorptionsapparatur, Batch-25.....	78
7.1.1	Zustandsgleichung realer Gase	82
7.1.2	Volumeneinfluss	83
7.1.3	Einfluss des Sättigungsdampfdrucks und der Fremdgase auf die Genauigkeit der Absorptionsisothermen	83
7.1.4	Betrieb unter Inertgasbedingungen.....	85
7.1.5	Ermittlung der optimalen Rührgeschwindigkeit n	86
7.2	Rührkessel für O_2 -sensitive Synthese, Batch-300	86
7.3	Detektionsverfahren	88
8	Versuchsergebnisse und Diskussion	101
8.1	Ergebnisse zum Absorptionsverhalten binärer Phasensysteme.....	101
8.1.1	Validierung der Absorptionsapparatur	102
8.1.2	Vergleich der CO_2 - / C_2H_4 -Absorption in THF bzw. PhCl.....	102
8.1.2.1	Absorptionsenthalpie und -entropie.....	105
8.1.3	Absorptionskinetik und Makrokinetik der betrachteten Teilschritte	107
8.2	Mechanistische und reaktionstechnische Untersuchungen der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Bildung.....	108

8.2.1	Einfluss der $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Konzentration.....	111
8.2.2	Einfluss des CO_2 -Partialdrucks auf die $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ -Bildung ..	114
8.2.3	Einfluss der Temperatur	116
8.2.4	Mechanistische Erkenntnisse der $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]$ -Bildung	118
8.3	Effiziente $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$ -Synthese	122
8.4	Reaktionstechnische Untersuchungen zur Na-Acrylatbildung	124
8.4.1	Untersuchung zur Stabilität des $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Komplex.....	126
8.4.2	Einfluss der Reaktionstemperatur	127
8.4.3	Einfluss des Ethenpartialdrucks.....	129
8.4.4	Einfluss der $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$ -Konzentration	132
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	134
10	Literaturverzeichnis.....	139
11	Anhang.....	146
11.1	R&I-Fließschema.....	146
11.2	Zu den Virialkoeffizienten	148
11.3	Tabellen, Messwerte, Diagramme	149
11.3.1	Details zur Experimentelle Durchführung der Nickelalacton-Untersuchung an der TUM.....	163

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ACN	Acetonitril
Ar	Argon
ATR	Attenuated total reflection
β -H-Eliminierung	β -Hydrid-Eliminierung
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
Bi	Bismut
bipy	2,2'-Bipyridin
BSA	Bernsteinsäureanhydrid
C ₁	eine Kohlenstoffeinheit
C ₁₈	Reversed-Phase Säulenpackungsdesigns, zeigen die Kettenlänge des Alkyligands an
CaF ₂	Calciumfluorid
C ₂ H ₄	Ethen
Cl ⁻	Chloridanion
CN	Cyanid-Gruppe
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
cod	1,5-Cyclooctadien
CO ₂ H	Carboxylat-Gruppe
CO ₂ Me	Methylcarboxylat-Gruppe
Cy	Cyclohexyl-Gruppe
d ⁸ -Komplexes	8 d-Elektronen des Zentralatoms
d _{x²-y²} -Orbital	Elektronenwolke in Richtung der Koordinatenachsen
DAD	Diodenarray-Detektor
dbu	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
dcpm	1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)methan
dcpp	1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)propan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylmethanamid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dtbpe	1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan
dtbpm	1,1-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)methan
dtbpp	1,3-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)propan
EC oder ICE	ion-exchange chromatography
EtCO ₂ Me	Propansäuremethylester
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot
H ₂	molekularer Wasserstoff

Abkürzung	Bezeichnung
H ₂ O	Wasser
HOBu	2-Methylpropan-2-ol
HPLC	high performance liquid chromatography
HPIC	high performance ion chromatography
ID	Innendurchmesser
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
ISA	Amerikanischer Standard zur Symbolbezeichnung in R&I-Fließschema
<i>iso</i> -PrOH	Propan-2-ol
KH ₂ PO ₄	Kaliumdihydrogenphosphat
L	bidentater Ligand
LC	Liquid chromatography
[(L)Ni(η^2 -C ₂ H ₄)]	π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex mit L: dcpe, dtbpe
[(L)Ni(η^2 -C ₂ H ₃ COOR)]	π -Acrylat-Nickel(0)-Komplex mit L: dcpe, dtbpe; R: H, Na, Me
M	Metall
Me	Methyl-Gruppe
MeI	Methyliodid
MeOH	Methanol
Mo	Molybdän
M[O ₂ COR]	Monoalkylcarbonaten
MP	Mobile Phase
N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
Na	Natrium
NaBAr ₄ ^F	Natrium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
Na ₂ HPO ₄	Dinatriumhydrogenphosphat
NaOtBu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
Ni	Nickel
Ni(cod) ₂	Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0)
[Ni(dppe) ₂]	Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan] nickel (0)
[Ni{(CH ₂) ₂ CO ₂ }(L)]	Nickelalacton mit L: dcpe, dtbpe oder dppe
[Ni{(CH ₂) ₂ CO ₂ }(L)] _n	Nickelalactonmacrocyklen
NiLa	Nickelalacton
NMR	nuclear magnetic resonance
NP	Normal-phase
O ₂	molekularer Sauerstoff
Pd	Palladium
Ph	Phenyl-Gruppe
PhCl	Chlorbenzol
R	organischer Rest
RID	Refractive index detector
R&I-Fließschema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

Abkürzung	Bezeichnung
RP	Reversed-phase
RPC	Reversed-phase chromatography
SAX	Strong anion exchanger
SCX	Strong cation exchanger
Si	Silicium
-SiOH	Silanolgruppe
SP	Stationäre Phase
SST	Solvent selectivity triangle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-Gruppe
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
THF	Tetrahydrofuran
V	Vanadium
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
VWD	Variable wavelength detector
WAX	Weak anion exchanger
WCX	Weak cation exchanger

Symbolverzeichnis

Symbol	Dimension	Bedeutung
a_v	m^{-1}	Spezifische Oberfläche
A	–	Chemische Verbindung
A	m^2	Phasengrenzfläche
A_i	–	Chemische Spezies des Reaktionssystems
A_p	–	Peakfläche
B	–	Chemische Verbindung
B	$cm^{-3} \cdot mol^{-1}$	2. Virialkoeffizient (Leiden-Form)
B'	Pa^{-1}	2. Virialkoeffizient (Berlin-Form)
c	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration
c_i	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i
$c_{i,f}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i in der Flüssigphase
$c_{i,f,Gl}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i in der Flüssigphase im thermodynamischen Gleichgewicht
$c_{i,f P}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i an der Phasengrenzfläche P in der Flüssigphase
$c_{i,g}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i in der Gasphase
$c_{i,g P}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies A_i an der Phasengrenzfläche P in der Gasphase
C	–	Chemische Verbindung
C	$(cm^{-3} \cdot mol^{-1})^2$	3. Virialkoeffizient (Leiden-Form)
C'	Pa^{-2}	3. Virialkoeffizient (Berlin-Form)
C_v	$m^3 h^{-1}$	Durchflusskoeffizient
C_{vs}	$m^3 h^{-1}$	Nennhub (100 % Öffnungsgrad)
d	–	Differenzial
dp	μm	Partikeldurchmesser

Symbol	Dimension	Bedeutung
D	–	Chemische Verbindung
E	–	Chemische Verbindung
E	–	Element im R&I-Fließschema
E_A	$J \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
EA_g	–	Eluotropes Equivalent des Eluentgemisch
EA_i	–	Eluotropes Equivalent des Eluent i
f_i^g	Pa	Fügazität der Spezies i in der Flüssigphase
f_i^{fl}	Pa	Fügazität der Spezies i in der Gasphase
F	–	Chemische Verbindung
ΔG	$J \cdot mol^{-1}$	Änderung der freien Gibbschen Energie
G	–	Chemische Verbindung
h_p	mAu	Peakhöhe
$H_{i,j}^{c,p}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot MPa^{-1}$	Henry-Konstante
$\Delta_R H_m^0(T)$	$J \cdot mol^{-1}$	molare Standardreaktionsenthalpie
$\Delta H_{abs,i,j}$	$J \cdot mol^{-1}$	Absorptionsenthalpie der Spezies i in der Flüssigphase j
ΔH^\ddagger	$J \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenthalpie
k	unterschiedlich	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	min.	Retentionsfaktor
k_{eff}	unterschiedlich	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei mehrphasigen Reaktionssystemen in Bezug auf das Reaktionsvolumen
k_0	unterschiedlich	präexponentieller oder Frequenzfaktor
$k_{g,fl}$	$m \cdot s^{-1}$	Gas-Flüssig-Durchflusskoeffizient
k_i	–	Kapazitätsfaktor

Symbol	Dimension	Bedeutung
k_{Hin}	unterschiedlich	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
$k_{\text{Rück}}$	unterschiedlich	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
K	–	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
K_V	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	Durchflusskoeffizient, $K_V = 0,86 \cdot C_V$
K_{VS}	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	Durchfluss bei 100 % Öffnungsgrad
L	–	bidentater Ligand
L_C	m	Länge einer HPLC-Säule
n	$\text{rpm} = 60 \text{ s}^{-1}$	Drehzahl des Rührers
n	mol	Gesamtstoffmenge
n_i	mol	Stoffmenge der Spezies A_i
n_i	–	Ordnung der Reaktion in Bezug auf die chemische Spezies A_i
\dot{n}_i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Spezies A_i
$\dot{n}_{i,g}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Spezies A_i in der Gasphase
$\dot{n}_{i,l}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Spezies A_i in der Flüssigphase
N	–	Trennstufenzahl
p	MPa	Druck
Δp	MPa	Druckverlust
p_{GB}	MPa	Druck in der Gasbürette
p_i	MPa	Partialdruck der Spezies A_i
p_i^0	MPa	Sättigungsdampfdruck
$p_{i,Gl}$	MPa	Partialdruck der Spezies A_i im thermodynamischen Gleichgewicht
p_R	MPa	Druck im Reaktionsraum

Symbol	Dimension	Bedeutung
r	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf das Reaktionsvolumen
r_{eff}	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei mehrphasigen Reaktionssystemen in Bezug auf das Reaktionsvolumen
r_j	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
R	–	organischer Rest
R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante $R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R_S	–	Auflösung benachbarter Peaks
$\Delta S_{\text{abs},i,j}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Absorptionsentropie der Spezies i in der Flüssigphase j
ΔS^\ddagger	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsentropie
t	unterschiedlich	Zeit, Reaktionszeit
t_R	min	Retentionszeit
t_0	min	Durchflusszeit
T	K	Temperatur
T_C	K	Säulentemperatur
T_0	K	Referenztemperatur
T_F	–	Tailingfaktor
V	–	Ventil im R&I-Fließschema
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
\dot{V}_N	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Volumenstrom bezogen auf 273 K und 1,013 bar
V_{fl}	m^3	Flüssigkeitsvolumen
V_{Rkt}	m^3	Reaktionsvolumen
\dot{V}_{MP}	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Volumenstrom der mobilen Phase
w	min	Peakbreite

Symbol	Dimension	Bedeutung
$w_{0,5}$	min	Halbe Peakbreite
x_i	–	Stoffmengenanteil der Spezies A_i in der Flüssigphase
y_i	–	Stoffmengenanteil der Spezies A_i in der Gasphase
Y_i	–	Ausbeute der Spezies A_i
z	–	Kompressibilitätsfaktor
α	–	Position bzgl. der Carboxylgruppe im Molekül
α	–	Trennfaktor
α	–	saure Eluenteigenschaften im SST
β	–	Position bzgl. der Carboxylgruppe im Molekül
β	–	basische Eluenteigenschaften im SST
$\beta_{i,\text{fl}}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient der Spezies A_i in der Flüssigphase
$\beta_{i,\text{g}}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient der Spezies A_i in der Gasphase
γ	–	Position bzgl. der Carboxylgruppe im Molekül
γ_i	–	Aktivitätskoeffizient der Spezies A_i
δ	–	Position bzgl. der Carboxylgruppe im Molekül
δ_{g}	m	Grenzschichtdicke auf Seite der Gasphase
δ_{fl}	m	Grenzschichtdicke auf Seite der Flüssigphase
Δ	–	Änderung einer Größe
ε	–	Position bzgl. der Carboxylgruppe im Molekül
η^2	–	Bindungsart
λ	nm	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung

Symbol	Dimension	Bedeutung
μ	–	Bindungsart
$\nu_{i,j}$	–	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies A_i in der Reaktion j
ξ_j	<i>mol</i>	Reaktionslaufzahl der Reaktion j
π	–	Bindungsart
π^*	–	Dipolare Eigenschaften des Eluenten i
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte
ρ_N	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte eines Gases bezogen auf 273 K und 1,013 bar
φ_i	–	Fugazitätskoeffizient der Spezies i
φ_i	–	Volumenanteil des Eluent i

Indizes

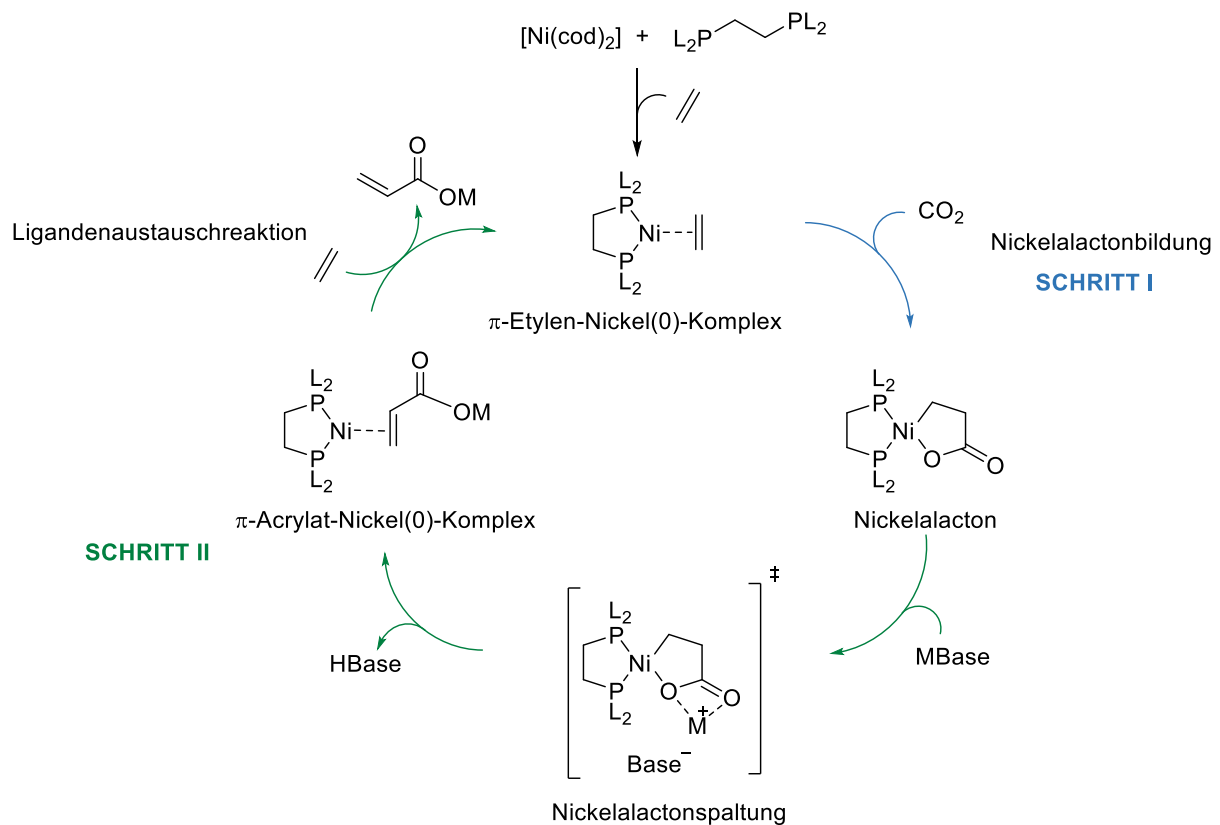
Indizes, tiefgestellt	Bedeutung
abs	Absorption
A	Chemische Verbindung
B	Chemische Verbindung
B	Bürette
C	Säule
eff	effektiv
g	Bezieht sich auf den gasförmigen Aggregatzustand
GB	Gasbürette
fl	Bezieht sich auf den flüssigen Aggregatzustand
i	Platzhalter für eine allgemeine Konstante
IR	Bezieht sich auf den Aufbau des IR-Spektrometers
max.	Maximal

Indizes, tiefgestellt	Bedeutung
MP	Mobile Phase in der HPLC
n	Bezogene Moleküleinheit mit $n = 1,2,\dots$; z.B. $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]_n$
NaA	Natrium-Acrylat
NiLa	Nickelalacton
P	Phasengrenzfläche
R	Reaktionsraum
Rkt	Reaktion
SP	stationäre Phase in der HPLC
Zelle	Bezieht sich auf die IR-Zelle

Indizes, hochgestellt	Bedeutung
a, b	Reaktionsordnung der chemischen Verbindung A, bzw. B
g	Bezieht sich auf den gasförmigen Aggregatzustand
fl	Bezieht sich auf den flüssigen Aggregatzustand
‡	Übergangszustand
*	Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht
+	Standardzustand
0	Reinstoffsubstanz

1 Kurzfassung

Die stoffliche Nutzung von CO₂ als C₁-Baustein in chemischen Endprodukten stellt einen zukunftsweisenden Forschungsansatz dar. Kohlenstoffhaltige Verbindungen wie Acrylsäure werden derzeit auf der Basis fossiler Rohstoffe hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neuer Syntheseweg zur Herstellung von Natrium-Acrylat untersucht. Ziel ist es, aus günstigen Rohstoffen (CO₂ und Ethen) ein wirtschaftlich interessantes Produkt (Na-Acrylat) zu synthetisieren. Die Umsetzung basiert auf einem Nickel-vermittelten Katalysezyklus, ausgehend von Kohlenstoffdioxid und Ethen, wie in Schema 1-1 dargestellt. Innerhalb des Katalysezyklus werden unterschiedliche Elementarschritte durchlaufen, zu denen auch Gas-Flüssig-Reaktionen gehören.



Schema 1-1: Nickel-vermittelte Umsetzung von CO₂ und Ethen zu Na-Acrylat.

Kohlenstoffdioxid wird durch die Koordination an den Übergangsmetallkomplex $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$, unter Bildung eines Nickelalactons, aktiviert. Durch die Wahl des Ligandensystems L kann die oxidative Kupplungsreaktion zu stabilen Nickelalactonen entscheidend beeinflusst werden. Aus dem Stand der Wissenschaft geht hervor, dass bidentate Phosphanliganden des Typs $[R_2P-CH_2-(CH_2)_n-PR_2]$ und der Kettenlänge $n = 2$ mit sterisch anspruchsvollen Resten (z. B. R = *tert*-Butyl- oder Cyclohexylgruppen) besonders geeignet sind. Die Spaltung des Nickelalactons unter moderaten Reaktionsbedingungen wurde viele Jahre als Schlüsselschritt des gesamten Katalysezyklus bezeichnet. Mehrere Forschungsarbeiten der letzten Jahre zeigten, dass eine Spaltung des Nickelalactons zum Zielprodukt durch den Einsatz eines Auxiliars (geeignetes Lewis-Säure-Base-Paar) unter moderaten Reaktionsbedingungen jedoch realisierbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden einzelne Schritte des in Schema 1-1 gezeigten Katalysezyklus reaktionstechnisch untersucht. Dieser Zyklus wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchungen in zwei Teilschritte gegliedert, die Nickelalactonbildung (Schritt I in Schema 1-1) und die Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats (Schritt II in Schema 1-1). Beide Teilschritte beinhalten Gas-Flüssig-Gleichgewichte, wodurch die systematische Untersuchung von Gas-Flüssig-Reaktionen den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit gebildet hat. Für Schritt I und Schritt II wurde die Makrokinetik betrachtet. Voraussetzung der experimentellen Untersuchungen stellen zwei im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte und aufgebaute Batchsysteme dar. Die Besonderheit der Systeme liegt darin, dass sie unter Inertgasbedingungen betrieben werden können. Das eine Batchsystem wurde für die Untersuchung unterschiedlicher Absorptionsvorgänge genutzt (Batch 25), das andere für die Untersuchung der chemischen Reaktion (Batch 300). Ein Ziel der Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob für Schritt I beziehungsweise Schritt II in Schema 1-1 eine Überlagerung von Stofftransport und chemischer Reaktion vorliegt.

Die Absorption der gasförmigen Komponente in die flüssige Phase wurde zunächst unabhängig von der chemischen Reaktion betrachtet, um den Einfluss des Stofftransports auf die chemische Reaktion erkennen zu können. Für die experimentelle Untersuchung der Absorption eines Gases i in die flüssige Phase j wurde das p_i, T_j -Verhalten mit einer Gasbürette elektronisch dokumentiert. Für die Auslegung der Versuchsanordnung standen die Präzision und die Nachweisgrenze der Messergebnisse im Fokus. Neben dem eingesetzten elektronischen Messinstrument sind diese vom Volumen der Gasbürette und vom Regelverhalten des Druckhalteventils, welches sich zwischen der Gasbürette und dem Reaktorsystem befindet, abhängig. Validierungsexperimente der CO_2 -Absorption in Ethanol bei 313 K zeigten gute Übereinstimmungen mit literaturbekannten Untersuchungen von GALICA-LUNA et al.

Für die Umsetzung, wie in Schema 1-1 dargestellt, wurde Ethen und CO₂ eingesetzt. Das reale Verhalten der Gase wurde durch eine thermische Zustandsgleichung der Virialform berücksichtigt. Des Weiteren wirkt sich die Stoff- und Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks auf die Genauigkeit der Messergebnisse aus. Diese wurde über die Antoine-Gleichung ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt.

Das Absorptionsverhalten für Ethen sowie CO₂ in Tetrahydrofuran beziehungsweise Chlorbenzol wurde in einem Temperaturbereich von 298 bis 338 K untersucht. Die Absorptionsfähigkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wurde durch den Henry-Koeffizient als Verhältnis der Stoffmengenkonzentration in der Flüssigphase c_i zu dessen Partialdruck in der Gasphase p_i , $H_{i,j}^{c,p}$ ausgedrückt. Es konnte eine deutliche Abnahme des Henry-Koeffizient $H_{i,j}^{c,p}$ mit steigender Temperatur nachgewiesen werden. Die Untersuchungen der Gas-Flüssig-Systeme zeigten zudem, dass für Ethen als auch für CO₂ eine höhere Absorptionsfähigkeit in Tetrahydrofuran als in Chlorbenzol vorliegt. Ethen absorbierte generell geringfügig besser als CO₂ unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen (als Beispiel werden die Henry-Koeffizienten bei $T = 313\text{ K}$ aufgeführt: $H_{CO_2,PhCl}^{c,p} = 0,915\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$; $H_{Ethen,PhCl}^{c,p} = 1,732\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$).

Für den Absorptionsvorgang wurde eine Zeitkonstante von 30 Sekunden ermittelt. Die Absorption verläuft um eine bis zwei Größenordnungen schneller als die chemische Reaktion in Schritt I und Schritt II (Schema 1-1). Eine Limitierung durch Stofftransportphänomene konnte damit ausgeschlossen werden. Der rein physikalische Stofftransportvorgang wurde daher als vorgelagerter Schritt betrachtet und die absorbierte Menge an Komponente i in die Flüssigphase wurde entsprechend den Gleichungen (1.1-1) und (1.1-2) bei der Kinetik berücksichtigt.

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^{n_k} \quad | \quad (1.1-1)$$

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]}^{n_k} \quad | \quad (1.1-2)$$

Mit:

$$c_i = H_{i,j}^{c,p} \cdot p_i \quad |$$

Es gilt $i = \text{Ethen bzw. CO}_2$ |

Die kinetischen Untersuchungen der oxidativen Kupplungsreaktion, ausgehend vom π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex (Schritt I in Schema 1-1), erfolgten im Rahmen einer Kooperation mit der TU München und dem Catalysis Research Laboratory der BASF (CaRLa). Die Nickelalactonbildung wurde in Chlorbenzol durchgeführt. Zur Stabilisierung des π -Ethylen-Nickel(0)-Komplexes wurden die kinetischen Untersuchungen unter 0,5 MPa Ethenpartialdruck im zuvor eingestellten Absorptionsgleichgewicht an der TU München durchgeführt. Die oxidative Kupplung unter Bildung des Nickelalactons (Schritt I in Schema 1-1) wurde für unterschiedliche reaktionstechnische Parameter (T , $c_{[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}$, p_{CO_2} , L) als Elementarschrittkinetik untersucht. Im Rahmen des Kooperationsprojekts konnte, wie oben bereits erwähnt, eine Stofftransportlimitierung für die Nickelalactonbildung in Chlorbenzol ausgeschlossen werden. Des Weiteren konnte eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die ermittelte Temperaturabhängigkeit des Absorptionsgleichgewichtes vorgenommen werden. Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts wurde ein *inline*-IR-Spektrometer genutzt (C=O-Valenzschwingung bei $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ für das Nickelalacton).

Die gewonnenen Daten aus der Kinetik und den CO₂-Absorptionsvorgängen lieferten neue reaktionstechnische und mechanistische Erkenntnisse über die oxidative Kupplung. Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wurden Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Untersuchungen zeigten, dass sich für die Nickelalactonbildung in Abhängigkeit von der Konzentration an π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex eine Reaktion 1. Ordnung ergibt. Die Bildung des Nickelalactons $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ wurde in Abhängigkeit von der Konzentration an π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ vergleichend bei 0,5 und 2 MPa CO₂-Druck durchgeführt. Damit wurde ein möglicher Einfluss von Kohlenstoffdioxid auf die Bildung des Nickelalactons berücksichtigt. Der Vergleich deutete auf eine Abhängigkeit der Nickelalactonbildung vom CO₂-Partialdruck hin. Bei 2 MPa CO₂-Druck wird eine Geschwindigkeitskonstante von $k' = 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, wohingegen bei 0,5 MPa CO₂-Druck nur eine Geschwindigkeitskonstante von $k' = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden konnte.

Für die Untersuchung der Nickelalactonbildung in Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck bei 313 K beziehungsweise der gelösten Menge an CO₂ in Chlorbenzol konnte ein Wechsel der Reaktionsordnung von 1 auf 0 bei $p_{CO_2} \geq 1 \text{ MPa}$ nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus hin und wurde durch ermittelte ΔH^\ddagger -Werte und DFT-Kalkulationen gestützt. Ein Vergleich der ΔH^\ddagger -Werte ließ einen Abfall der Aktivierungsenthalpie der Nickelalactonbildung von dem sterisch anspruchsvollen dtbpe-Ligand ($\Delta H^\ddagger \approx 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) gegenüber dem sterisch weniger anspruchsvollen dcpe ($\Delta H^\ddagger \approx 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) erkennen. Durchgeführte DFT-Kalkulationen des Projektpartners CaRLa stützten die Annahme, dass zwei konkurrierende konzertierte

Reaktionsmechanismen der Nickelalactonbildung für den elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen dtbpe-Ligand stattfinden können. Die Kalkulationen zeigten, dass eine leichte Präkoordination des Kohlenstoffdioxids zu einer Erhöhung der freien Energie im Vergleich zum π -Ethylen-Nickel-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ führt.^[1,2] Eine Änderung des Reaktionsmechanismus vom „inner-sphere“ zum „outer-sphere“-Mechanismus für elektronenreiche und sterisch sehr anspruchsvolle bidentate Phosphanliganden wurde daraufhin postuliert.

Als Resultat aller reaktionstechnischen Untersuchungen zur Nickelalactonbildung konnten die beiden Geschwindigkeitsansätze für die Nickelalactonbildung formuliert werden:

$$p_{CO_2} \leq 1 \text{ MPa} \quad r = k \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^1 \cdot c_{CO_2,PhCl}^1$$

$$p_{CO_2} \geq 1 \text{ MPa} \quad r = k \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^1 \cdot c_{CO_2,PhCl}^0$$

Auf der Basis der durchgeführten Untersuchungen wurde eine Reaktionstemperatur von 338 K bei einem CO₂-Druck von 2 MPa für die Bildung des Nickelalactons $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ in Chlorbenzol als optimale Reaktionsbedingungen erhalten.

Die Nickelalactonspaltung mit anschließend durchgeführtem Ligandenaustausch unter Freisetzung des Zielprodukts (Na-Acrylat) wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Zuhilfenahme des Auxiliars Natrium-*tert*-butanolat, ausgehend vom Nickelalacton, reaktionstechnisch untersucht. In diesem Zusammenhang wurden die Nickelalactone $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]$ (L: dcpe, dppe, dtbpe) synthetisiert, um sie als mögliche Edukte für die kinetischen Untersuchungen zu nutzen. Um eine möglichst selektive, zeit- und materialkosteneinsparende Synthese zu ermöglichen, wurden zwei aus der Literatur bekannte Syntheserouten miteinander verglichen und optimiert. Die Reduzierung zeitaufwendiger Arbeitsschritte stand dabei im Vordergrund.

Für die Synthese des Nickelalactons ausgehend von CO₂ und Ethen durch oxidative Kupplung, entsprechend Schema 1-1, trat als Nebenprodukt ein tetrakoordinativ abgesättigter Nickel(0)-Komplex auf. Durch Reduzierung der Reaktionszeit von $t = 2,5 \text{ h}$ auf $t = 1,5 \text{ h}$ bei 323 K konnte die $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$ -Synthese bis zu einer Ausbeute von 75 % gesteigert werden. Bedingt durch die Löslichkeit des Nickelalactons war der Syntheseansatz auf 2 mmol limitiert. Erschwerend kam hinzu, dass die Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte bis zum reinen Nickelalacton durch hohen Lösungsmiteinsatz und Verlust an Produkt relativ kostenintensiv waren. Die O₂-freie

Handhabung des Nickelalactons verursachte bei der Entnahme und der Aufarbeitung zeitintensive Arbeitsschritte.

Eine Alternative stellt die zweistufige Syntheseroute, ausgehend von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und Bernsteinsäureanhydrid von FISCHER et al. dar ^[3]. Es zeigte sich, dass diese Syntheseroute zu einer selektiven, kosten- und zeitsparenden Nickelalactonbildung führte. Ausschlaggebender Vorteil dieser Durchführung wurde dem Arbeiten unter Normaldruck und Raumtemperatur zugeschrieben. Eine chemische Umsetzung im Glaskolben unter Inertgasbedingungen konnte somit realisiert werden. Mit dieser Syntheseroute konnte im Vergleich zur oxidativen Kupplung ein Scale-up auf 36 mmol bei einer Nickelalacton-ausbeute von bis zu 90 % erzielt werden.

Für die Spaltung des Nickelalactons sollten Nickelalactone mit bidentaten Phosphanliganden von unterschiedlichem sterischen Anspruch eingesetzt werden, dcpe, dppe und dtbpe. Voraussetzung für den Ligandenaustausch zwischen Ethen und dem π -Acrylat-Nickel(0)-Komplex in Schema 1-1, und somit der Na-Acrylatfreisetzung, stellt die thermodynamische Stabilität des π -Acrylat-Nickel(0)-Komplexes in THF dar. Eine Überprüfung der thermodynamischen Stabilität der π -Acrylat-Nickel(0)-Komplexe zeigte, dass nur die Nickelalactone mit sterisch anspruchsvolleren bidentaten Phosphanliganden dcpe und dtbpe für die Umsetzung geeignet sind.

Die Spaltung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ mit anschließendem Ligandenaustausch unter Freisetzung des Na-Acrylats wurde in THF durch systematische Variation der reaktionstechnischen Parameter (T , $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$, p_{Ethen}) untersucht. Aus apparativ bedingten Gründen wurde bereits die Spaltung des Nickelalactons unter erhöhtem Ethenpartialdruck durchgeführt. Für die Spaltungs- und Ligandenaustauschreaktion des Nickelalactons mit dem kommerziell erhältlichen dcpe-Liganden wurden reversible Reaktionsschritte vorausgesetzt. Durch die Ethenanwesenheit im Reaktionsraum sollte der gebildete π -Acrylat-Nickel(0)-Komplex direkt unter Ligandenaustausch mit Ethen zum Na-Acrylat umgesetzt werden. Aufgrund der Abnahme des Löslichkeitsprodukts vom Nickelalacton zum Na-Acrylat fiel Na-Acrylat teilweise aus und wurde dem Gleichgewicht entzogen.

Zur Generierung der reaktionstechnischen Daten wurde unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten ein Batchsystem inklusive der entsprechenden Detektionsmethoden aufgebaut. Zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs kamen unterschiedliche Analysemethoden zum Einsatz. Zur sauerstofffreien Ermittlung des Nickelalactons wurde angestrebt, die charakteristische C=O-Valenzschwingung bei $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ IR-spektroskopisch in einer Durchflusszelle zu erfassen. Das Zielprodukt Acrylat sollte durch

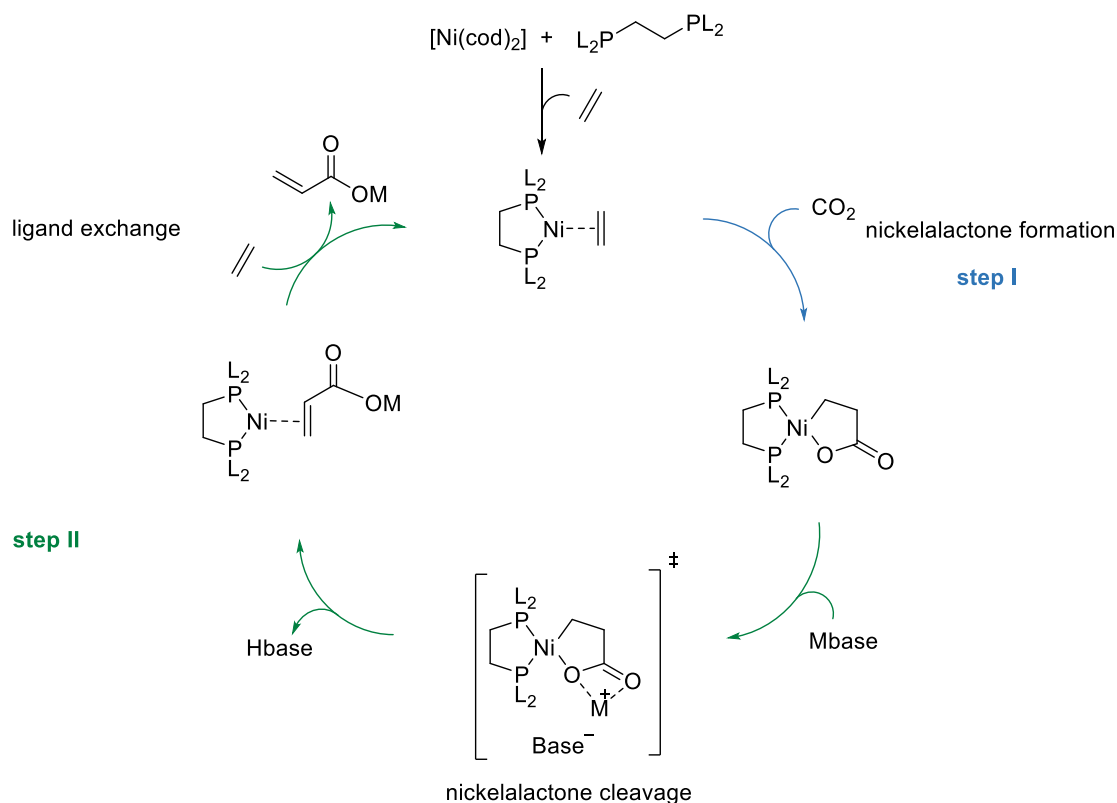
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mittels variablem Wellenlängendetektor quantifiziert werden. Es wurde eine Methode zur chromatographischen Trennung von Acrylat und Propionat an einer RP-Amid-Phase entwickelt. Propionat kann als Nebenprodukt bei der Na-Acrylatbildung entstehen. Die Zusammensetzung der Reaktionslösung stellte allerdings besondere Herausforderungen an eine robuste und routinetaugliche Analyseverfahren. So erwies sich diese RP-Methode als nicht ausreichend robust für den Einsatz in der Routineanalytik.

Eine Ionenaustauscher-Phase (SAX: *strong anion exchanger*) erwies sich als robuste Alternative in der Quantifizierung der Carboxylate. An der Ionenaustauscher-Phase war eine chromatographische Trennung zwischen Acrylat und Propionat nicht möglich. In einem Experiment wurde die Kinetik der Propionatbildung ermittelt und bei der Auswertung der reaktionstechnischen Untersuchungen zur Na-Acrylatbildung in Form von Fehlerbalken berücksichtigt. Für die HPLC-Methodenentwicklungen wurden unterschiedliche Konzepte basierend auf der Elutionsmittelstärke und dem Snyder-Selektivitätsdreieck angewendet, um den zeitlichen Aufwand zu minimieren.

Für die Umsetzung vom Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ zum Na-Acrylat wurde bezüglich der Konzentration an Nickelalacton eine Reaktionsordnung von 1,5 bestimmt und bezüglich der absorbierten Ethenkonzentration in THF eine Reaktionsordnung von 0,4. Die höchste Ausbeute an Na-Acrylat mit 21 % wurde bei einer Temperatur von 338 K erreicht. Eine Reaktionstemperatur von 338 K wurde daraufhin für die Umsetzung angestrebt.

2 Summary

The use of CO₂ as a C₁ building block in chemical end products represents a forward-looking research approach. Carbon-containing compounds such as acrylic acid are currently produced on the basis of fossil sources as raw material. In this thesis, a new synthetic route for the production of sodium acrylate is being investigated. The aim is to synthesize an economically interesting product (sodium acrylate) from cheap raw materials (CO₂ and ethene). The nickel-mediated reaction of carbon dioxide and ethene to form sodium acrylate provides such a process. The catalytic cycle involves several elementary steps, including gas-liquid reactions as shown in scheme 2-1.



Scheme 2-1: The nickel-mediated reaction of CO₂ and ethene to form sodium acrylate.

The CO₂ is activated by coordination to the transition metal complex $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$ to form a nickelalactone. The oxidative coupling to form stable nickelalactones is significantly influenced by the choice of the ligand system L. According to the current state of science ligands of the type $[\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2]$ and chain length of $n = 2$ with sterically demanding residues (e. g. R = *tert*-butyl- or Cyclohexyl groups) are particularly suitable. The cleavage of the nickelalactone under moderate reaction conditions has been described as a key step in the entire reaction cycle for many years. In the past few years several research projects have shown that the cleavage of the nickelalactone to generate the target product sodium acrylate can be achieved by the use of an auxiliary (Lewis acid-base pair) under moderate reaction conditions.

In this thesis, the kinetics for individual steps of the reaction cycle in scheme 2-1 were investigated. This cycle was divided into two partial steps: the formation of the nickelalactone and the cleavage of the nickelalactone followed by the release of the sodium acrylate. Gas-liquid equilibria are involved in both steps. The systematic investigation of gas-liquid reactions has therefore formed the focus of this thesis. The macrokinetics were considered for these two steps. For the experimental investigations two batch systems are selected and rebuilt. The special feature of these systems is operation under inert gas conditions. One batch system was used for the investigation of the different mass transfer processes (Batch-25) while the other one was used for the chemical reaction itself (Batch-300).

The absorption behavior of the gaseous component into the liquid phase was first examined independently of the chemical reaction, in order to determine the influence of the mass transfer processes on the chemical reaction. The absorption of the gaseous component into the liquid phase was determined by the p_i, T_j -behavior in the gas burette. This p_i, T_j -behavior was electronically documented. The accuracy of the experimental results depends on the used electronic measuring instrument, the volume of the gas burette and the control behavior of the pressure drop valve. A validation experiment of the CO₂ absorption in ethanol at 313 K show good agreement with the literature studies of GALICIA LUNA et al.

For the reactions in scheme 2-1, ethene and CO₂ were used in tetrahydrofuran or chlorobenzene. The real behavior of the gases was taken into account by a thermal equilibrium of the virial form. Furthermore, the substance and temperature dependency of the saturation vapor pressure has an effect on the accuracy of the measured results. Furthermore, the temperature dependency of the saturation vapor pressure must be taken into account during the evaluation. This was determined in the thesis on the Antoine equation.

The absorption behavior for ethene or CO₂ in tetrahydrofuran or chlorobenzene was investigated in a temperature range of 298 to 338 K. The absorption capacity of a gaseous component in a liquid phase was demonstrated in this thesis by the Henry coefficient as the ratio of the mass concentration in the liquid phase c_i to its partial pressure in the gas phase $p_i, H_{i,j}^{c,p}$. A significant decrease in the Henry coefficient $H_{i,j}^{c,p}$ could be observed with increasing temperature. The investigations of the gas-liquid systems show a higher absorption capacity for ethene as well as CO₂ in tetrahydrofuran than in chlorobenzene. Furthermore, ethene has a somewhat better absorption behavior compared to CO₂, under otherwise identical reaction conditions (e.g. at $T = 313\text{ K}$: $H_{CO_2,PhCl}^{c,p} = 0,915\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$; $H_{Ethen,PhCl}^{c,p} = 1,732\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$).

For the absorption process, a time constant of 30 seconds was determined. The Absorption is one to two orders of magnitude faster than the chemical reaction in step I and step II (scheme 2-1). A limitation by mass transport could thus be excluded. The absorbed amount of gaseous component i into the liquid phase was considered according to equations (2.1-1) and (2.1-2) in the kinetics of the Nickelalacton or sodium acrylate formation.

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^{n_k} \quad | \quad (2.1-1)$$

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]}^{n_k} \quad | \quad (2.1-2)$$

Mit:

$$c_i = H_{i,j}^{c,p} \cdot p_i \quad |$$

Es gilt $i = \text{Ethen bzw. } CO_2$ |

The oxidative coupling to form nickelalactone from CO_2 and ethylene was investigated as an elementary kinetic step for various reaction parameters ($T, c_{[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}, p_{CO_2}, L$). Due a joint effort of the cooperation project between the TU Munich, the Catalysis Research Laboratory of BASF (CaRLa) and the Institute of Technical Chemistry of the University of Stuttgart, a comprehensive macrokinetic study of nickelalactone formation was carried out. The C=O-valency vibration at $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ was detected with the aid of an *inline* IR spectroscopy for the tracking of the reaction sequence. The data obtained from the intrinsic kinetics and the CO_2 absorption processes provided new reaction engineering and mechanistic findings on the reaction of oxidative coupling. The investigations showed that a reaction of the first order is formed for the formation of nickelalactone as a function of the concentration of π -ethylene-nickel(0) complex. The results of the investigation at a CO_2 partial pressure of 0.5 MPa compared to 2 MPa indicated a certain dependence of the formation of nickelalactone on the CO_2 partial pressure.

For the investigation of the nickelalactone formation as a function of the CO_2 partial pressure at 313 K, a change in the reaction order from 1 to 0 could be detected at pressures above $p_{CO_2} \geq 1 \text{ Mpa}$. This change indicates a change in the response mechanism and was supported by the calculated ΔH^\ddagger values and DFT calculations.

A comparison of the ΔH^\ddagger values showed a decrease in the activation enthalpy of the nickelalactone formation for the sterically demanding dtbpe ligand ($\Delta H^\ddagger \approx 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). In contrast, the sterically less demanding ligand dcpe achieves an activation enthalpy of $\Delta H^\ddagger \approx 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. DFT calculations by the project partner CaRLa supported the assumption that two competing concerted reaction mechanisms of the nickelalactone formation may occur for the electron-rich and sterically demanding

ligand dtbpe. The calculations show that a slight precoordination of the carbon dioxide leads to an increase in the free energy compared to the π -ethylene-nickel complex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]^{[1,2]}$. A change of the reaction mechanism from the "inner-sphere" to the "outer-sphere" mechanism, for electron-rich and sterically demanding bidentate phosphane ligands was thereupon postulated.

The $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]$ compounds were synthesized for the reaction engineering investigation of the nickel-lactone cleavage with subsequent ligand exchange with release of the target product (Na acrylate). In order to develop a selective, saving time and material costs synthesis, two synthesis methods of the nickelalactone, known from the literature were compared and optimized. The reduction of manual work steps was the focus of the optimization carried out for the nickelalactone synthesis. A tetracoordinately saturated nickel(0) complex $[Ni(L)_2]$ was formed as a by-product for the synthesis of the nickelalactone from CO_2 and ethene by oxidative coupling, according to scheme 2-1. By reducing the reaction time from $t = 2.5$ h to $t = 1.5$ h at 323 K, the by-product could be reduced and the $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]$ synthesis could be performed up to a yield of 75 %. Due to the solubility of the nickelalactone, the synthesis approach was limited to 2 mmol due to limitations of the apparatus. Another complicating factor was that the processing and purification steps up to pure nickelalactone were relatively cost-intensive, because of high solvent use and loss of product. The O_2 free handling of the nickelalactone caused time-intensive work steps during removal and processing.

An alternative is the 2-step synthesis method, outgoing from $Ni(cod)_2$ and succinic anhydride by FISCHER et al. [3]. It was found that this synthesis route led to selective, cost-saving and time-saving nickelalactone formation. The decisive advantage of this implementation was attributed to the work under standard pressure and room temperature. A chemical conversion in the glass flask under inert gas conditions could thus be realized. By optimizing the synthetic procedure and purification, a nickelalactone yield of up to 90 % and a scale-up of 36 mmol was achieved.

The cleavage of the nickelalactone with subsequent ligand exchange of the π -acrylate-nickel(0) complex with ethene to liberate the sodium acrylate was investigated by systematic variation of the reaction parameters ($T, c_{NiLa(dcpe)}, p_{Ethen}$). For reasons of apparatus, the cleavage of the nickelalactone was already carried out under increased ethene partial pressure. For the second reaction step in scheme 2-1, reversible reaction steps were assumed for the cleavage and ligand exchange reaction with the commercially available dcpe ligand. The early presence of ethene in the reaction space should convert the π -acrylate-nickel(0) complex directly by ligand exchange with ethene to the sodium acrylate product.

For the reaction of $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ to form sodium acrylate, a first order reaction was determined for the ligand dcpe with respect to the nickelalactone concentration. For the reactant ethene a zero order reaction was obtained. All determined reaction orders are contained in equation below.

$$r = 0,013 \cdot c_{[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]}^{1,5} \cdot c_{\text{Ethen,THF}}^{0,4}$$

Owing to the large excess in the liquid phase of ethene a temperature of 338 K proved to be suitable. The best results of the nickelalactone cleavage with subsequent liberation of the sodium acrylate (21 %) could be achieved at a temperature of 338 K.

In order to generate the reaction technology, a batch system including the corresponding detection methods was developed under process engineering aspects. Two analytical methods were used to determine the reaction sequence. For the oxygen-free determination of the nickelalactone, the characteristic C=O valence vibration at $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ by an IR flow cell should be used. The target product acrylate was quantified by HPLC analysis.

For the different analytes, the development of a robust and routinely-intuitive analytical method presented a particular challenge. The manual effort of the HPLC method development could be minimized by using different concepts in the range of the eluent strength and the selective selectivity triangle.

3 Einleitung

Seit Beginn der Industrialisierung steigt der jährliche CO₂-Ausstoß stetig an - die weltweite Produktion an Kohlenstoffdioxid liegt bei über 30 Milliarden Tonnen pro Jahr ^[4] - und wird zu einem zunehmenden Problem für das menschliche Leben. Es ist ein Abfallprodukt, das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe anfällt, und wird maßgeblich für den Klimawandel verantwortlich gemacht.^[4] Seit vielen Jahrzehnten wird bereits an der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid als reichlich verfügbarer, günstiger, wenig toxischer C₁-Baustein für chemische Endprodukte geforscht.^[5,6] Durch innovative chemische Prozesse soll langfristig ein Strukturwandel energieintensiver Wirtschaftszweige - wie der chemischen Industrie - erreicht werden. Diese kann als stoffwandelnde Industrie einen wichtigen Beitrag zu den Herausforderungen des Klimawandels leisten.^[4] Die weltweite Produktion an kohlenstoffhaltigen Produkten in Form von Grundchemikalien, Kunststoffen, Tensiden, Farbstoffen, Reinigungsmitteln, etc. liegt bei über 1 Milliarde Tonnen pro Jahr.^[4]

Ein Prozess, bei dem aus günstigen Rohstoffen (z. B. Ethen und CO₂) ein Produkt mit hoher Wertschöpfung (z. B. Acrylat) zugänglich gemacht wird, könnte eine Schlüsselfunktion auf dem Weg des Strukturwandels einnehmen. Acrylsäure ist aufgrund ihrer Neigung zur Polymerisation ein beliebtes Monomer in der chemischen Industrie. Das Anwendungsgebiet für Acrylsäure bzw. deren Derivate ist, durch zwei funktionelle Gruppen in einem Molekül, sehr vielseitig. Der herkömmliche Herstellungsprozess für Acrylsäure basiert auf fossilen Rohstoffquellen. Um CO₂ stofflich nutzbar zu machen, muss das Kohlenstoffdioxid aktiviert werden. CO₂ ist das energetische Endprodukt des Verbrennungsprozesses fossiler Rohstoffe und besitzt eine freie Standardbildungsenthalpie von $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Eine Aktivierung des reaktionsträgen Kohlenstoffdioxids erfordert das gezielte Zusammenspiel geeigneter Katalysatorsysteme und energiereicher Reaktionspartner ^[4]. Die CO₂-Koordination an einen Übergangsmetallkomplex stellt eine solche Möglichkeit dar. Die Gruppen um BEHR et al.^[7], HOBERG et al. ^[8-10,11a,12,11b-d], RIEGER et al. ^[13], YAMAMOTO et al. ^[14], WALTHER et al. ^[15] und viele weitere Arbeitsgruppen ^[16] beschäftigten sich mit der Aktivierung von CO₂ durch einen Metallkomplex.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Nickel-vermittelte Na-Acrylatbildung ausgehend von CO₂ und Ethen. Die Umsetzung findet in einem heterogenen Reaktionssystem statt, bestehend aus unterschiedlichen Gas-Flüssig-Reaktionen. Für eine erfolgreiche Umsetzung ist neben der geeigneten Wahl der Liganden und Auxiliare auch der Stofftransport zwischen den Phasen entscheidend. Diese stehen, zusammen mit unterschiedlichen reaktionstechnischen Gesichtspunkten, im Fokus der Arbeit.

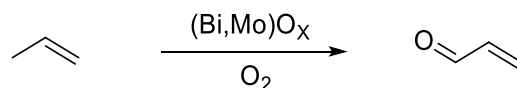
4 Stand des Wissens

4.1 Umsetzung von CO₂ und Ethen zu Na-Acrylat

An der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid als reichlich verfügbarer, günstiger, wenig toxischer C₁-Baustein für chemische Endprodukte wird seit vielen Jahrzehnten geforscht.^[5,6] Die Entwicklung innovativer Technologien und Verfahren ist dabei von großer Bedeutung, um das wirtschaftliche Interesse für neuartige Prozesse zu wecken.

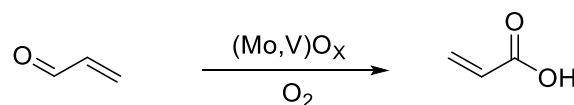
In dieser Arbeit wird ein Prozess untersucht, bei dem aus günstigen Rohstoffen (Ethen und CO₂) ein Produkt mit hoher Wertschöpfung (Acrylat) zugänglich gemacht werden soll. Das bei anderen chemischen Prozessen anfallende Kohlenstoffdioxid soll hierbei genutzt werden. Der Reaktionspartner Ethen kann aus Bioethanol gewonnen werden. Acrylsäure bzw. deren Derivate sind durch zwei Funktionalitäten in der Molekülstruktur (Carboxylgruppe und C-C-Doppelbindung) in einem breiten Anwendungsgebiet vielseitig einsetzbar. Sie werden bei der Herstellung zahlreicher Polymere und Lacke sowie Flockungs- und Verdickungsmittel eingesetzt. In den letzten Jahrzehnten wuchs der Weltmarkt für Acrylsäure, primär aufgrund der steigenden Nachfrage an superabsorbierenden Polymeren, stark an.^[17] Die Weltjahresproduktion beträgt gegenwärtig etwa 3,4 Millionen Tonnen ^[18].

Derzeit wird Acrylsäure großtechnisch in einem zweistufigen Oxidationsprozess - basierend auf fossilen Rohstoffquellen - ausgehend von der Basischemikalie Propen hergestellt. In der 1. Prozessstufe wird Propen mit Luft an einem Bismut-Molybdänoxid-Katalysator bei Temperaturen zwischen 593 K bis 673 K zu Acrolein umgesetzt (Schema 4-1).^[19,20]



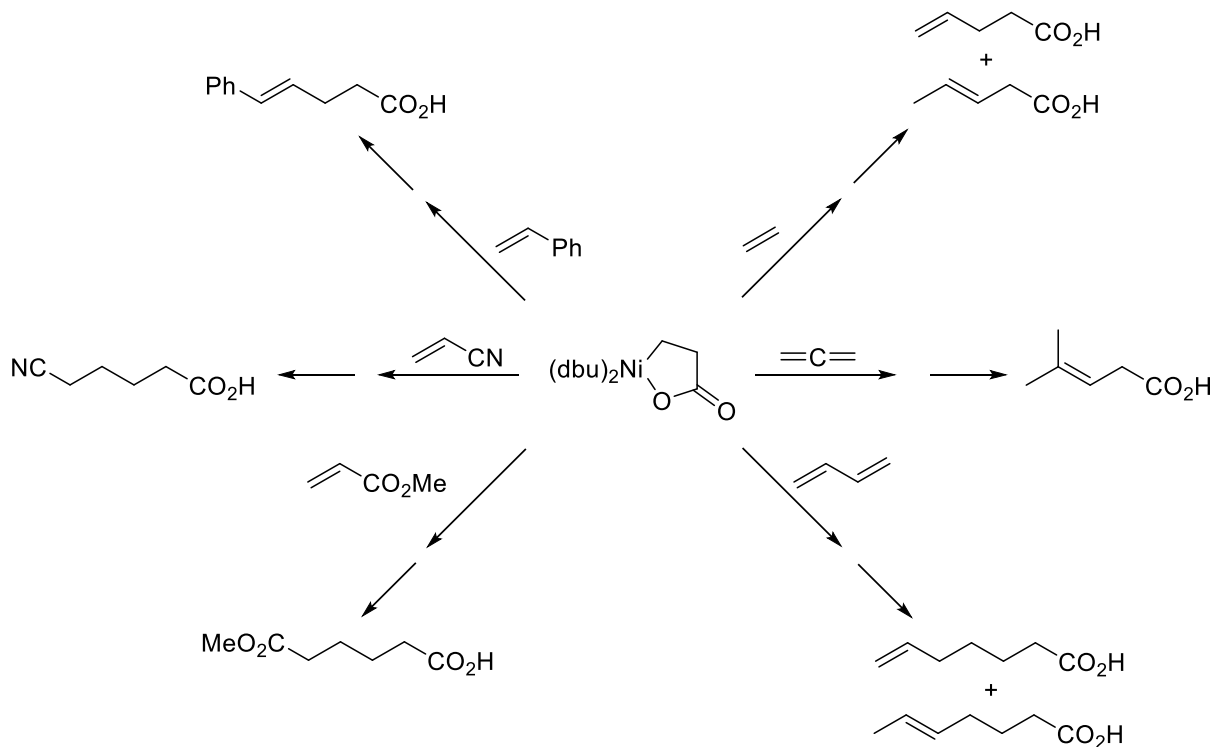
Schema 4-1: Erste Stufe der großtechnischen Acrylsäureherstellung.

Das Zielprodukt Acrylsäure wird in der zweiten Prozessstufe durch Oxidation des Acroleins an einem Molybdän-Vanadium-Katalysator bei Temperaturen zwischen 543 – 593 K gewonnen. Die Gesamtausbeute dieses Verfahrens liegt bei mehr als 95 % (Schema 4-2).^[19]



Schema 4-2: Zweite Stufe der großtechnischen Acrylsäureherstellung.

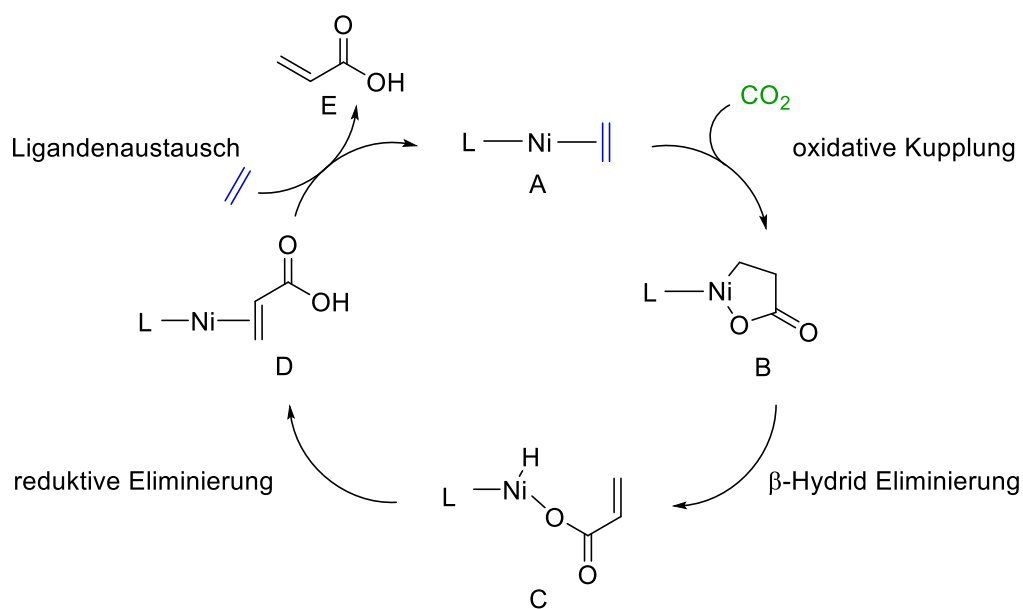
Das angewendete großtechnische Herstellungsverfahren für Acrylsäure ist nicht flexibel auf andere Acrylate anwendbar, sondern lediglich auf Acrylsäure beschränkt. Die Herstellung von Acrylaten durch Umsetzung von CO₂ und Alkenen an einer Übergangsmetallverbindung bietet das Potential, unterschiedliche Carboxylate direkt zugänglich zu machen. Die Bildung von Metallalactonen durch oxidative Kupplung von CO₂ und ungesättigten Kohlenwasserstoffen repräsentiert dabei einen Initialschritt für die Synthese substituierter Acrylate (Schema 4-3) [21].



Schema 4-3: Acrylate, die durch Umsetzung eines γ -Nickelalactons mit ungesättigten Kohlenwasserverbindungen und anschließender saurer Hydrolyse synthetisierbar sind [21].

Eine Reaktion, die sich der stofflichen Nutzung von CO₂ widmet, wird als „dream reaction“ [22] bezeichnet [6]. Die Aktivierung des Kohlenstoffdioxids stellt eine große Herausforderung dar [5]. Oft erfordern derartige Reaktionen mehr Energie, um die thermodynamische Stabilität des CO₂ zu überwinden, als herkömmlichen Prozesse - basierend auf fossilen Rohstoffquellen. [5] Im Hinblick auf einen Energiewandel sind Prozesse mit einem „geringeren CO₂-Fußabdruck“ gefragt – Prozesse, die weniger Energie verbrauchen und somit weniger CO₂ emittieren als die herkömmlichen Produktionsverfahren [23]. Daher ist es entscheidend, für diese neuen chemischen Reaktionen Katalysatoren zu entwickeln, die in der Lage sind, das chemisch inerte CO₂ zu aktivieren. Eine Möglichkeit stellt die oxidative Cycloaddition einer ungesättigten Verbindung (beispielsweise eines Alkens) an einen niedervalenten

Übergangsmetallkomplex (beispielsweise eine Nickel(0)-Verbindung) unter Bildung eines 5-gliedrigen Metallalactons dar.^[24,5,25,26] Zahlreiche solcher Umwandlungen von CO₂ und Alkenen an Nickel(0)-Verbindungen wurden in den Arbeiten von HOBERG et al. vorgestellt ^[21,24,9,8,27]. In einem hypothetischen Katalysezyklus von WALTHER et al. (dargestellt in Schema 4-4) wird verdeutlicht, wie Acrylsäure, ausgehend von CO₂ und Ethen, über ein solches Nickelalactonintermediat synthetisiert werden könnte ^[28].



Schema 4-4: Hypothetischer Katalysezyklus von WALTHER et al. zur Ni(0)-vermittelten Umsetzung von CO₂ und Ethen unter Bildung von Acrylsäure ^[28].

Der hypothetische Katalysezyklus von WALTHER et al. geht von einer π -Ethen-Spezies (A) aus. Durch oxidative Kupplung sollte sich das Nickelalactonintermediat (der sogenannte „Hoberg-Komplex“) (B) bilden, welcher im nächsten Schritt durch eine β -Hydrid-Eliminierung unter Bildung eines π -Acrylat-Komplexes (D) gespalten wird. In Folge einer Ligandenaustauschreaktion sollte schließlich das Acrylat (E) freigesetzt und die aktive Katalysatorspezies zurückgewonnen werden.^[28] GRAHAM et al. führten DFT-Kalkulationen zur Acrylsäurebildung für den von WALTHER et al. vorgestellten hypothetischen Katalysezyklus durch und ermittelte für diesen Gesamtprozess eine freie Gibbsche Energie von $\Delta G = + 42,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[2]. Der endergonische Gesamtprozess steht der Nickel-katalysierten Umsetzung von CO₂ und Ethen unter milden Reaktionsbedingungen entgegen. Die Arbeit von GRAHAM et al. zeigt allerdings auch, dass keiner der drei Reaktionsschritte (Nickelalactonbildung, -spaltung und Freisetzung des Zielprodukts) eine nicht zu überwindende hohe Aktivierungsbarriere aufweist. Durch Optimierung der einzelnen Prozessschritte erscheint eine katalytische Umsetzung daher denkbar. Für eine Realisierung der Nickel-katalysierten Acrylatbildung, ausgehend von CO₂ und Ethen sind die nachstehend aufgeführten Herausforderungen zu lösen (s. I - IV):

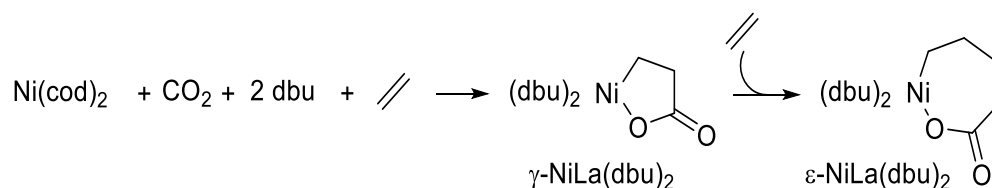
I. Die Stabilität der Nickelalactonverbindung.

Detaillierte Erläuterung findet sich in Kapitel 4.1.1.

II. Die Nebenproduktbildung in Folge der oxidativen Kupplung.

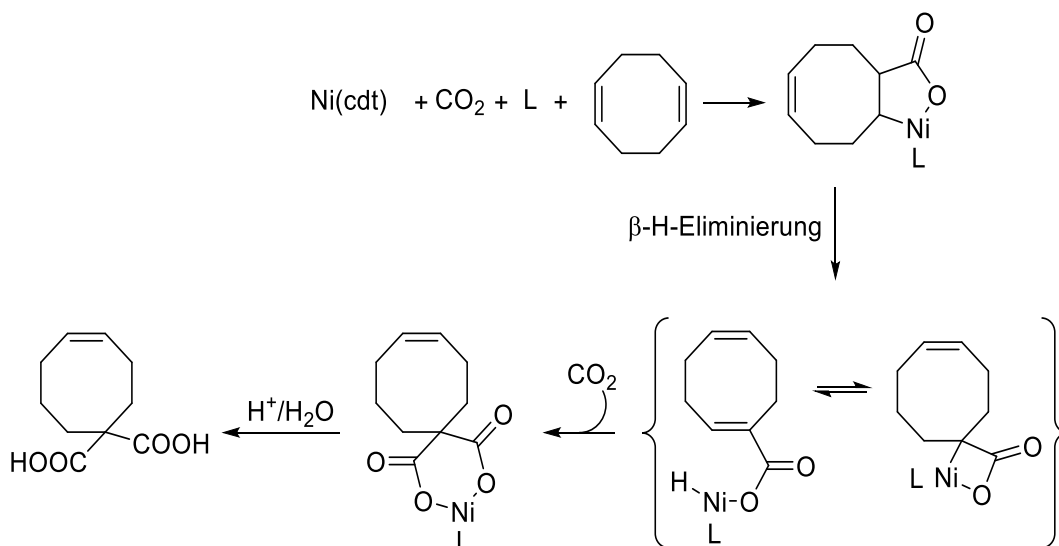
Die oxidative Kupplung von CO₂ und Ethen zu stabilen Nickelalactonverbindungen erfordert die Anwesenheit von Ethen/CO₂-Partialdrücken (von bis zu 3,5 MPa). Die gewählten Reaktionsbedingungen begünstigen allerdings die Bildung von Insertionsnebenprodukten.^[26,29,25,21]

γ-Nickelalactone können in Folge einer Insertion von Ethen an der Ni-C-α-Bindung zum ε-Nickelalacton weiter reagieren, wie in Schema 4-5 dargestellt ^[26].



Schema 4-5: Insertion von Ethen an der Ni-C-α-Bindung ^[26].

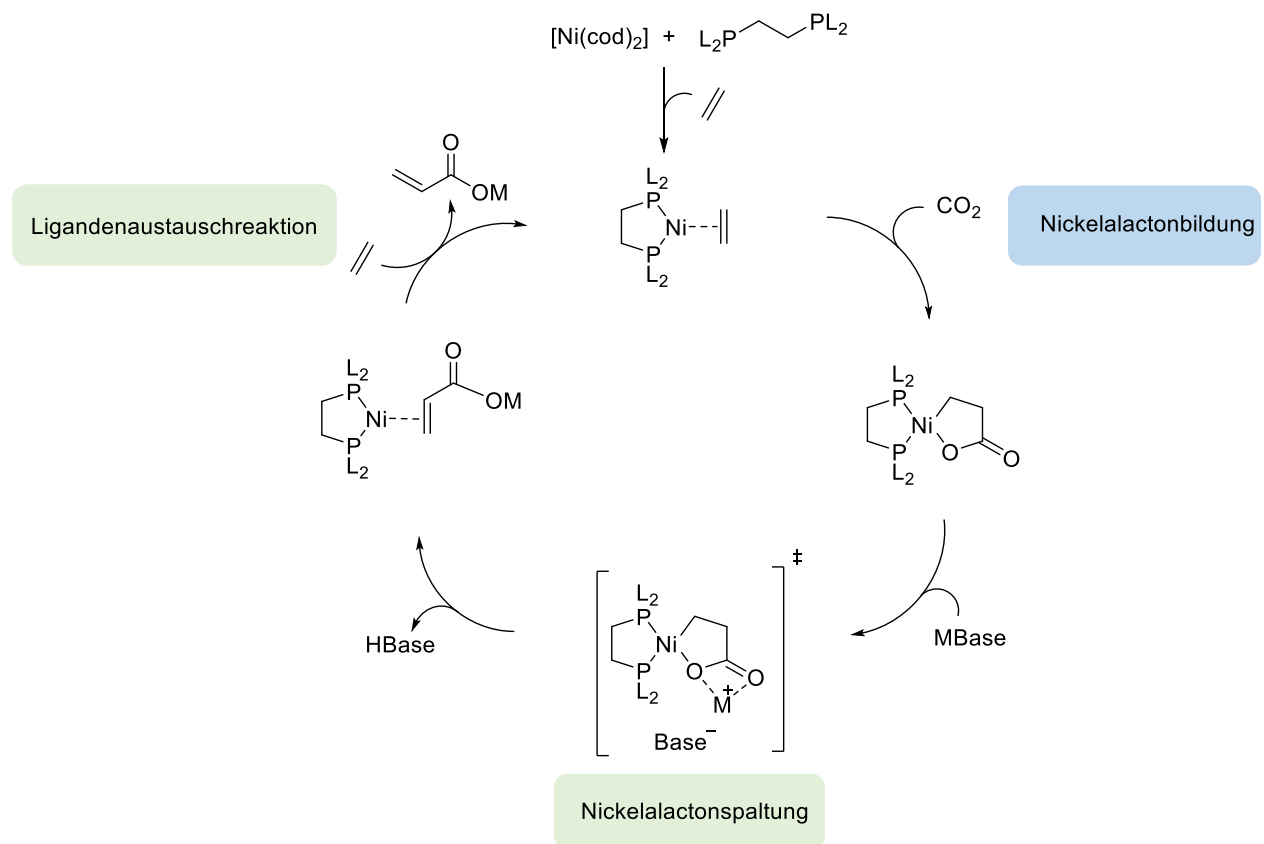
Die Nebenreaktion des γ-Nickelalactons zur (Z)-Cyclooct-4-en-1,1-dicarbonsäure durch CO₂ unter wässrig saurer Aufarbeitung wurde von HOBERG et al. vorgestellt ^[29]. Es wurde postuliert, dass die Umsetzung über eine Ringkontraktion des γ-NiLa(L) zum β-NiLa(L), wie in Schema 4-6 gezeigt, erfolgt.



Schema 4-6: Nebenreaktion des γ-Nickelalactons mit CO₂ ^[29].

III. Herausforderung bezüglich der Nickelalactonspaltung.

Die Überwindung der hohen Energiebarriere der β -H-Eliminierung – einleitender Schritt der Nickelalactonspaltung wurde lange als Schlüsselschritt betrachtet. Aktuelle Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass der Einsatz von Auxiliaren notwendig ist, um die Nickelalactonspaltung zu erlauben. D. h. im Vergleich zur Acrylsäure-bildung nach dem hypothetischen Katalysezyklus von Walther et al. ist die Bildung von Acrylaten ausgehend von CO_2 und Ethen an einer $\text{Ni}(0)$ -Verbindung in Anwesenheit von Auxiliaren wie Methyljodid oder eines Lewis-Säure-Base-Paars unter moderaten Reaktionsbedingungen möglich (Schema 4-7).[1,30,31,28]



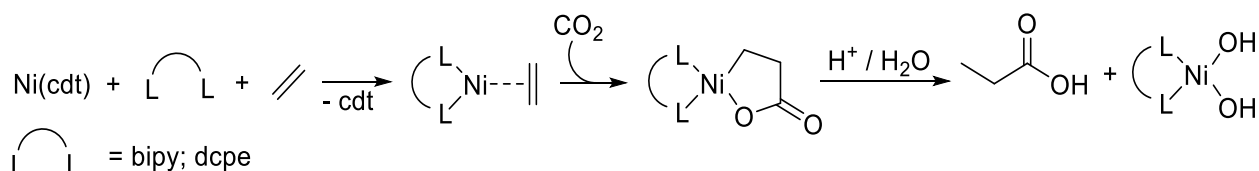
Schema 4-7: Allgemeiner Reaktionszyklus der Ni-vermittelten Umsetzung von Ethen und CO_2 zu M-Acrylat [6].

IV. Herausforderung, die an den Reaktionszyklus in Schema 4-7 gestellt werden, in Bezug auf eine One-Pot Umsetzung.

Wie bereits in Abschnitt III erwähnt, ist für eine M-Acrylatbildung unter moderaten Reaktionsbedingungen ein Auxiliar erforderlich. Als besonders geeignetes Auxiliar erwies sich die Alkoxidverbindungen NaOtBu [6]. Eine Herausforderung bei der One-Pot Umsetzung stellt die Anwesenheit des absorbierten Kohlenstoffdioxids in der Flüssigphase dar. Das gelöste CO₂ ist für die oxidative Kupplungsreaktion essentieller Reaktionspartner; in der Spaltungsreaktion reagiert das Alkoxid unter Bildung von Monoalkylcarbonaten M[O₂COR] [32]. Demzufolge ist eine One-Pot Synthese der Umsetzung von CO₂ und Ethen zu M-Acrylaten nicht ohne weiteres möglich. Um diese unerwünschte Nebenreaktion zu vermeiden, wird in der vorliegenden Arbeit der Reaktionszyklus in zwei getrennten Schritten betrachtet: Die Bildung des Nickelalactons (Schritt I) und die Spaltung mit anschließendem Ligandenaustausch unter Freisetzung des Zielprodukts Acrylat und Rückgewinnung der katalytisch aktiven Spezies (Schritt II). Diese beiden Schritte sind in Schema 4-7 farblich hervorgehoben.

4.1.1 Bildung der Nickelalactonverbindung [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)]

HOBERG et al. publizierten bereits in den 1980-er Jahren Nickel-vermittelte C-C-Kupplungsreaktionen, ausgehend von CO₂ und einem Alken unter Bildung eines 5-gliedrigen Nickelalactons (Schema 4-8). Der entstandene Hoberg-Komplex (das Nickelalacton) ist O₂-sensitiv, aber thermisch stabil und isolierbar. Durch Umsetzung mit Salzsäure lassen sich Nickelalactonverbindungen zu gesättigten Carbonsäuren umsetzen, wie in Schema 4-8 gezeigt. [33a,9,8,21,12,33b,29,33c,10]

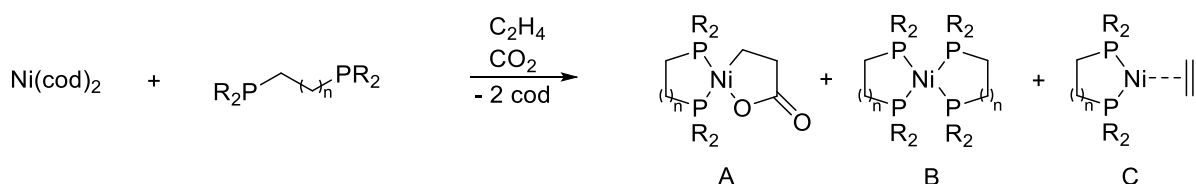


Schema 4-8: Synthese eines γ -Nickelalactons durch oxidative Kupplung von CO₂ und Ethen mit anschließender saurer Hydrolyse.

Bei der sauren Hydrolyse geht die aktive Katalysatorspezies unter Bildung von [Ni{(OH)₂}(L)] verloren. Für eine katalytische Umsetzung ist die Rückgewinnung dieser jedoch entscheidend. In neueren Arbeiten steht die Acrylatsynthese unter Rückgewinnung der aktiven Katalysatorspezies daher im Vordergrund.

Die größten Fortschritte im Bereich der Nickelalactonbildung durch oxidative Kupplung von CO₂ und Ethen wurden in den letzten Jahren mit ausgewählten bidentaten Phosphanliganden des Typs [R₂P-CH₂-(CH₂)_n-PR₂] erreicht. Diese erwiesen sich als besonders geeignete Coliganden bei der Bildung stabiler Nickelalactonverbindungen.^[6,1] Bidentate Phosphanliganden bilden, bewirkt durch den Chelateffekt,^[34] starke Bindungen aus, wobei die bidentate Koordination des Liganden erhalten bleibt.^[1] Im Hinblick auf die Durchführung des gesamten Reaktionszyklus ist neben der Stabilität des Nickelalactons auch dessen Löslichkeit von Bedeutung. Teilweise sind von HOBERG et al. vorgestellte Nickelalactone stabil, jedoch in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, z. B. [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)] mit L = dbu bzw. bipy ^[21,9,35]. In dieser Arbeit werden Bisphosphanliganden verwendet, die in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, wie dcpe und dtbpe ^[6,9]. Die Verwendung von Bisphosphanliganden gewährleistet eine schnelle und unkomplizierte Reaktionskontrolle per ³¹P-NMR-Spektroskopie ^[6].

Der Erfolg der Nickelalactonbildung durch oxidative Kupplung wird durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Bisphosphanliganden maßgeblich beeinflusst. In Schema 4-9 ist das mögliche Produktspektrum dargestellt. Neben dem gewünschten Zielprodukt [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)] (A) können abhängig von den Eigenschaften des Coliganden ein tetrakoordinativ abgesättigter Nickel(0)-Komplex [Ni(L)₂] (B) oder ein π-Ethylen-Nickel(0)-Komplex [(L)Ni(η²-C₂H₄)] (C) als Nebenprodukt auftreten. ^[6,28,30,30,36]



Schema 4-9: Nickel-vermittelte oxidative Kupplung von CO₂ und Ethen unter Bildung des Zielprodukts γ-Nickelalacton (A) und möglicher Nebenprodukte (B und C) ^[6].

Die elektronischen Eigenschaften des Bisphosphanliganden beeinflussen den exothermen Charakter der oxidativen Kupplung gezielt. Die Erklärung findet sich im Charge-Transfer-Mechanismus. Elektronen-Akzeptor-Gruppen reduzieren die σ-Donor-Fähigkeit des Chelatliganden, wodurch sich die Ladungsdichte am Metallzentrum reduziert. Elektronen-Donor-Gruppen erhöhen hingegen die Ladungsdichte am Nickelzentrum und der Elektronentransfer vom Nickelatom zum CO₂- bzw. Ethenmolekül wird verbessert. Das Nickelzentrum wirkt als Nucleophil. Die Stabilität der Nickelalactonbildung verbessert sich somit durch die Anwesenheit elektronenschiebender Chelatliganden.^[35]

FISCHER et al. und LIMBACH et al. untersuchten Bisphosphanliganden mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen, wie beispielsweise dppe, dcpe und dtbpe (Abbildung 4-1) im Hinblick auf die Nickelalactonbildung durch oxidative Kupplung [28,6].

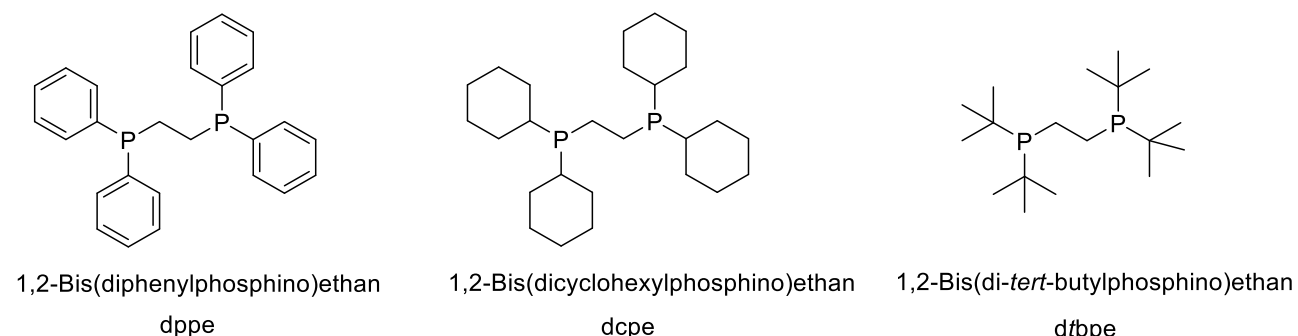


Abbildung 4-1: Bidentate Phosphanliganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch.

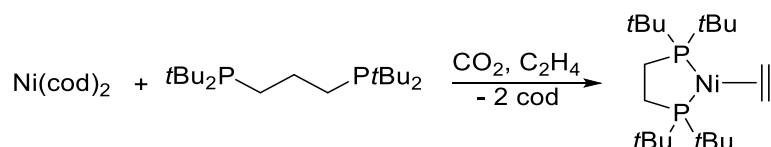
Der dppe-Ligand nimmt bei der gegebenen Auswahl die Rolle des sterisch am wenigsten anspruchsvollen bidentaten Phosphanligand ein. In der Nickel-vermittelten Umsetzung von CO₂ und Ethen wird nicht das γ -Nickelalacton (A) gebildet, sondern der tetrakoordinativ abgesättigte Nickel(0)-Komplex Ni(dppe)₂ (B).^[6,37] Sterisch anspruchsvollere Substituenten R am Phosphoratom erschweren die koordinative Absättigung des Nickelzentrums. So hat die Bildung des Ni(dtbpe)₂-Komplex (B) mit $\Delta G > 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen endergonen Charakter. Bei der oxidativen Kupplung ist daher keine Ni(dtbpe)₂-Bildung (B) zu erwarten und es bilden sich thermisch stabile Nickelalactone (A).^[6,38] Dies gilt auch für den ebenfalls sterisch anspruchsvolleren bidentaten Phosphanliganden dcpe^[9]. Ein Vergleich der Produktbildung ist für die unterschiedlichen bidentaten Phosphanliganden in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Übersicht der Nickelalactonbildung durch oxidative Kupplung von CO₂ und Ethen mit unterschiedlichen Bisphosphanliganden an einer Nickel(0)-Verbindung [28,6,9,39].

L	R	<i>n</i>	A	B	C
1,1-Bis(diphenylphosphino)methan [dppm]	Ph	0			
1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)methan [dcpm]	Cy	0	✓		
1,1-Bis(di-tert-butylphosphino)methan [dtbpm]	<i>t</i> Bu	0	✓		
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan [dppe]	Ph	1		✓	
1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan [dcpe]	Cy	1	✓		
1,2-Bis(di-tert-butylphosphino)ethan [dtbpe]	<i>t</i> Bu	1	✓		✓
1,3-Bis(diphenylphosphino)propan [dppp]	Ph	2		✓	
1,3-Bis(diphenylphosphino)propan [dcpp]	Cy	2			
1,3-Bis(di-tert-butylphosphino)propan [dtbpp]	<i>t</i> Bu	2			✓

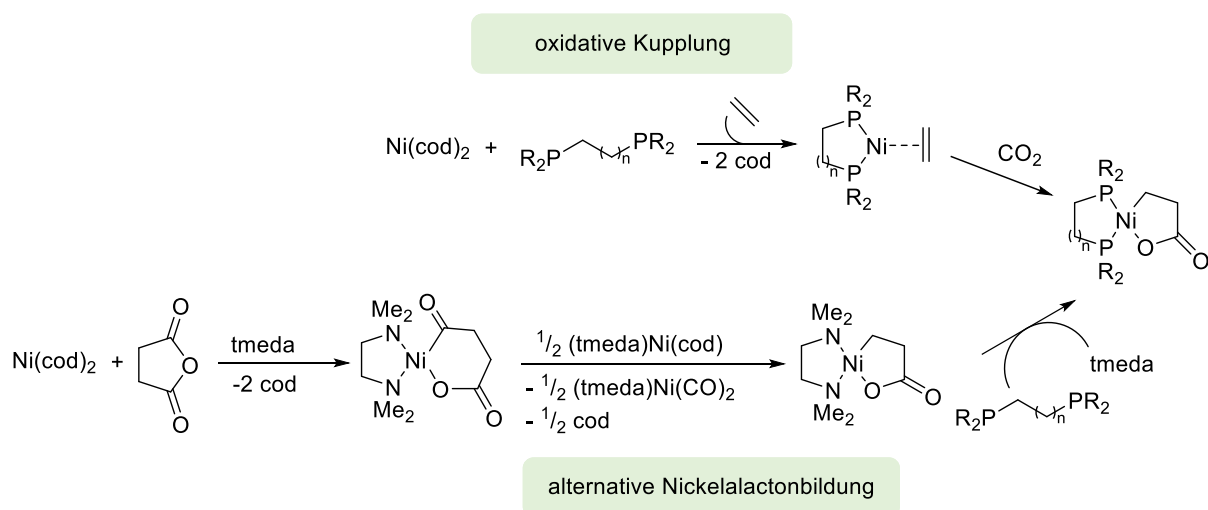
Die Stabilität einer Nickelalactonverbindung wird, neben der Wahl der elektronischen und sterischen Eigenschaften des bidentaten Phosphanliganden $[R_2P-CH_2-(CH_2)_n-PR_2]$, durch dessen CH_2 -Kettenlänge n entscheidend beeinflusst ^[28,6]. Die oxidative Kupplungsreaktion zu isolierbaren Nickelalactonen gelingt mit sterisch anspruchsvollen bidentaten Phosphanliganden, welche eine Elektronen-Donor-Fähigkeit und eine CH_2 -Kettenlängeneinheit von $n = 0 - 1$ besitzen. Dies sind beispielsweise die aufgeführten Nickelalactonverbindungen $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpm)]$, $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$ und $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ in Tabelle 4-1.

Die höheren homologen Vertreter der betrachteten bidentaten Phosphanliganden reagieren nicht unter Bildung der erwarteten 5-Ring-Nickelalactone. Der 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphino)propan-Ligand, dtbpp bleibt beispielsweise auf der Stufe des π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex stehen (Schema 4-10).^[6]



Schema 4-10: Umsetzung des dtbpp-Ligand mit $Ni(cod)_2$, CO_2 und Ethen.

Nickelalactone lassen sich neben der vorgestellten oxidativen Kupplungsreaktion über eine alternative Syntheseroute herstellen, wie in Schema 4-11 aufgeführt. Diese zweistufige Umsetzung geht von Bernsteinsäureanhydrid (BSA), $Ni(cod)_2$ und dem bidentaten Ligand *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (tmeda) aus und kann bei Normaldruck sowie Raumtemperatur durchgeführt werden.^[3]



Schema 4-11: Verschiedene Möglichkeiten der Nickelalactonbildung.

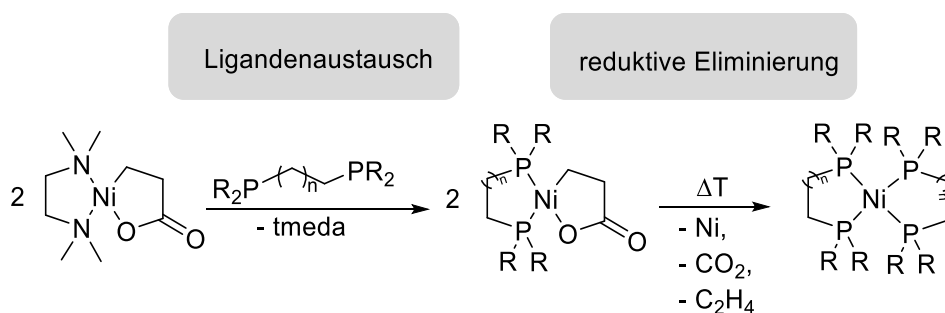
Im 1. Reaktionsschritt wird $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und Bernsteinsäureanhydrid mit dem N,N-Chelatligand tmeda unter Decarboxylierung zum $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{tmeda})]$ umgesetzt. Der Einsatz des starken σ -Donorligand, tmeda führt zu einer Elektronenübertragung vom Nickelatom zum σ -gebundenen Kohlenstoffatom und somit zur Bildung eines stabilen Nickelalactons.^[3] Im 2. Reaktionsschritt wird das Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{tmeda})]$ mittels Ligandenaustauschreaktion durch bidentate Liganden mit anderen elektronischen und sterischen Eigenschaften substituiert^[40,28]. Diese alternative Syntheseroute macht eine größere Bandbreite an Nickelalactonen für Schritt II des in Schema 4-7 dargestellten Katalysezyklus zugänglich. Sie ist besonders für Nickelalactone interessant, welche durch oxidative Kupplung nicht synthetisiert werden können, wie beispielsweise:

CH₂-Kettenlängeneinheit $n = 1$ (Beispiel: dppe)

Durch Ligandenaustauschreaktion wird das Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dppe})]$ zugänglich gemacht.

CH₂-Kettenlängeneinheit $n = 2 - 3$ (Beispiel: dcpp, dppp und dppb)

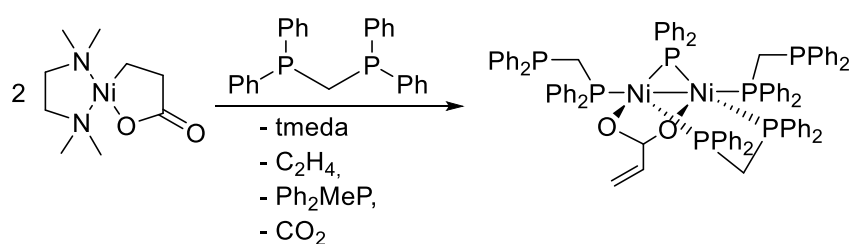
Nickelalactone mit einer CH₂-Kettenlängeneinheit von $n = 2 - 3$ der aufgeführten Bisphosphanliganden bilden in Folge der Ligandenaustauschreaktion thermisch mehr oder weniger stabile Nickelalactone. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Bis(diphenylphosphino)alkane unter reduktiver Eliminierung zu tetrakoordinativ abgesättigten Nickel(0)-Komplexen weiter umgesetzt^[28].



Schema 4-12: $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Synthese nach FISCHER et al.^[41,3]

CH_2 -Kettenlänge $n = 0$ (Beispiel: dppm)

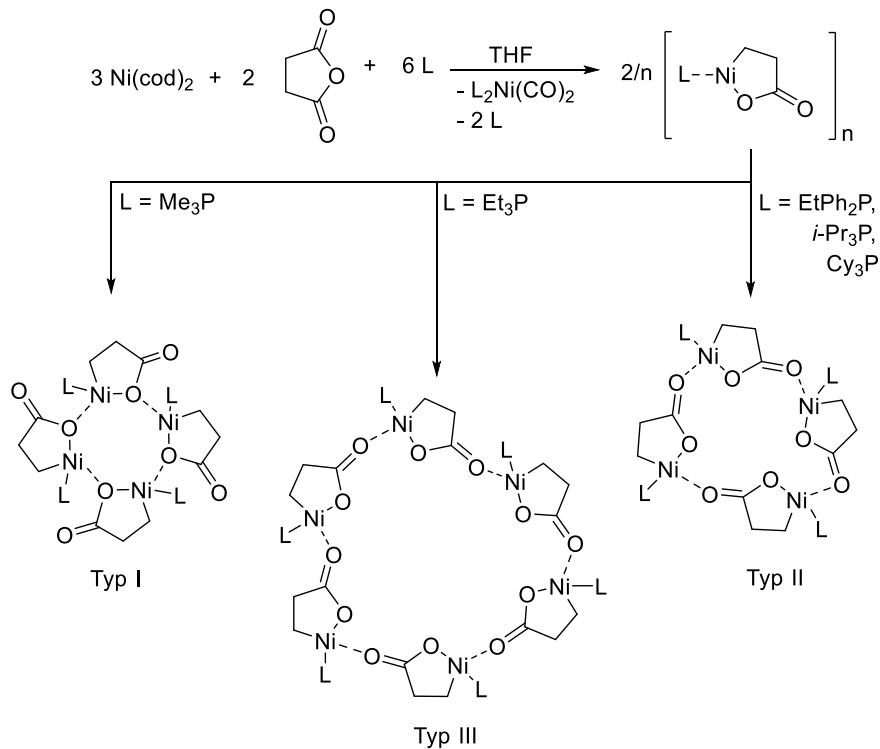
Der dppm-Ligand (Bis(diphenylphosphino)methan) der Kettenlänge $n = 0$ besitzt eine hohe Flexibilität. Diese befähigt den Liganden dppm zur Ausbildung monodentater als auch bidentater Koordinationen. Er reagiert bei der Umsetzung mit $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(tmeda)]$ nicht entsprechend der vorgestellten Ligandenaustauschreaktion in Schema 4-11 unter Bildung des Nickelalactons, sondern bildet eine Nickel(I)-Acrylat-Spezies, wie in Schema 4-13 gezeigt. Diese Verbindung ist jedoch von wissenschaftlichem Interesse, da sie die erste publizierte β -Hydrid-Eliminierung, ausgehend von einem Nickelalacton-5-Ring, zeigt. Sie bildet damit einen wichtigen Meilenstein in der Spaltung von γ -Nickelalactonen zum freien Acrylat.^[28,6]



Schema 4-13: Umsetzung des $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(tmeda)]$ und dppm unter Bildung einer Nickel(1)-Acrylat-Spezies ^[28].

Im Gegensatz zum $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dppm)]$ setzt sich der sterisch anspruchsvollere dcpm-Ligand entsprechend der oxidativen Kupplungsreaktion in Schema 4-11 zum Nickelalacton $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpm)]$ um ^[39].

Eine Arbeit von LANGER et al. zeigt, dass die Nickelalactonbildung, ausgehend von Bernsteinsäureanhydrid und $Ni(cod)_2$, (aus Schema 4-11) unter dem Einsatz monodentater Phosphan-liganden nicht zur gewünschten Produktbildung führt, sondern Nickelalactonmacrocyklen $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]_n$, bildet. Abhängig von der Größe der Substituenten am Phosphoratom konnten unterschiedlich große Macrocyklen synthetisiert werden. Die Untersuchung der elektronischen und sterischen Einflüsse der Substituenten auf die Bildung der Macrocyklen ergab, dass die elektronischen Eigenschaften keinen nennenswerten Einfluss auf diese Bildung besitzen. Der sterische Anspruch der Substituenten beeinflusst die Bildung jedoch entscheidend. Die Arbeit von LANGER et al. kam zu dem Schluss, dass kleinere Substituenten zu kleineren Macrocyklen und voluminösere Substituenten zu größeren Macrocyklen führen (Abbildung 4-12).^[42]



Schema 4-14: Alternative Nickelalactonbildung aus Schema 4-11 bei der Umsetzung mit monodentaten Phosphanliganden [42].

Im Zuge der bereits beschriebenen oxidativen Kupplungsreaktion nach Schema 4-7 (in Kapitel 4.1) kann es zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid- und Oxidnebenprodukten kommen. Für den Bisphosphanliganden dtbpe gibt es hierzu die experimentelle Arbeit von ANDERSON et al. Es wird von der Bildung signifikanter Mengen an dtbpe-Oxiden oberhalb einer Reaktionstemperatur von 328 K berichtet. In Abbildung 4-2 sind zwei, der mögliche Nebenprodukte des dtbpe-Liganden aufgeführt. Die freie Energie der Oxidbildung liegt bei $\sim 36 \text{ kJ mol}^{-1}$, relativ gesehen zum π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex(dtbpe). Die Oxide entstehen in Folge der Zersetzung katalytisch aktiver $[\text{Ni}(\text{dtbpe})]$ -Fragmente durch η^2 -side-on gebundene CO_2 -Moleküle (Abbildung 4-2). Die Bildung wird durch einen Überschuss an CO_2 in der flüssigen Phase oder eintretende Thermolyse verursacht. Der Nickelkomplex wirkt dabei als Sauerstoffakzeptor. [36,6,43]

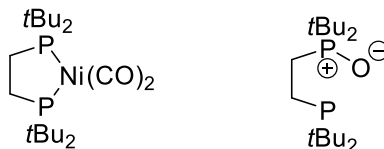
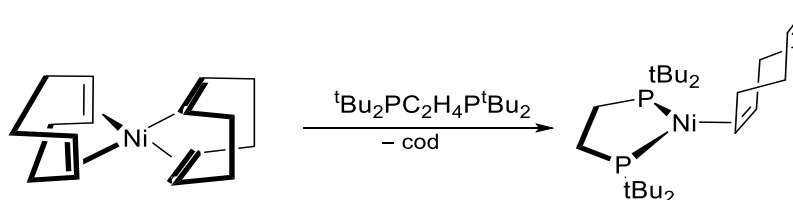


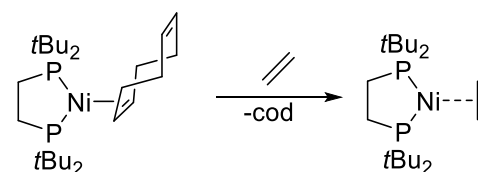
Abbildung 4-2: Mögliche Nebenprodukte des π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex.

Die Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ wurde in den vergangenen Jahren detaillierter erforscht. In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Erkenntnisse erläutert. PÖRSCHKE et al. und DINJUS et al. untersuchten den bidentaten Phosphanliganden, dtbpe und Alkene auf deren Eigenschaft als Coliganden an Nickel(0)-Verbindungen. Eine Suspension von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ bildet mit äquimolarer Menge dtbpe in THF gelbbraune $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ -Nadel (die Molekülstruktur ist in Schema 4-15 gezeigt). Dabei wird ein cod-Ligand verdrängt, der andere in eine η^2 -Koordination überführt. In der Regel bilden cod-Liganden mit Bis(L)nickel(0)-Komplexen eine Chelatisierung aus, wie z. B. bei $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{cod})]$ [44]. Für den $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ -Komplex in Schema 4-15 tritt diese Chelatisierung bedingt durch den sterischen Anspruch der *tert*-butyl-Substituenten nicht auf. Im Allgemeinen werden Ligandenaustauschreaktionen in gemischten Nickel(0)-Komplexen des Typs $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und mäßigen Reaktivität erschwert. Dies wird auf eine kinetische Hemmung der Austauschreaktion zurückgeführt.[2,38,45,46]



Schema 4-15: Umsetzung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und dtbpe in THF [38].

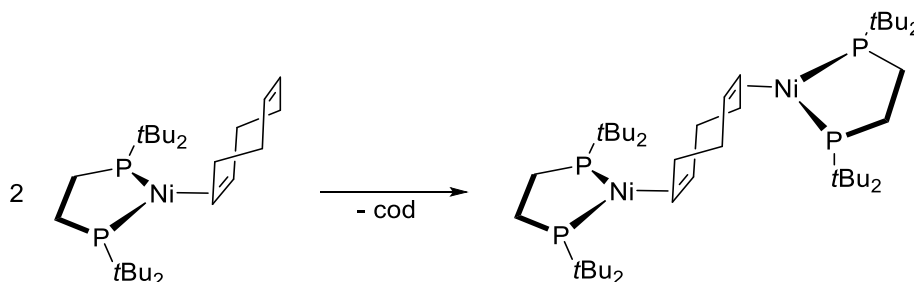
Aus thermodynamischer Sicht werden Komplexe mit einem geringeren Substitutionsgrad an der Doppelbindung gegenüber höher substituierten begünstigt (s. Schema 4-16).[38] Die $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ -Verbindung wandelt sich mit Ethen bei Raumtemperatur langsam in den trigonal-planaren π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex um. Durch die Ausbildung der π -Ethylen-Spezies wird eine geringfügige Stabilisierung erreicht [38].



Schema 4-16: Ligandenaustauschreaktion des $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ mit Ethen [38].

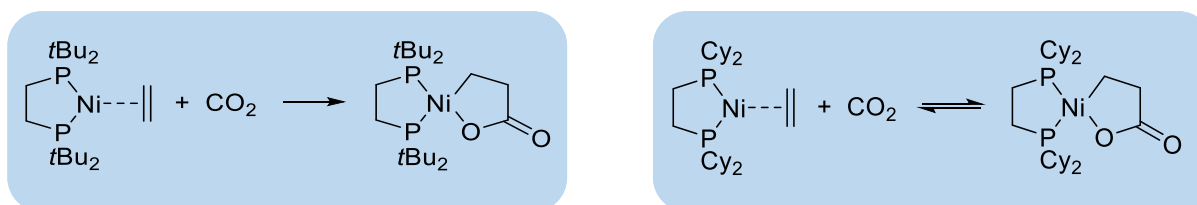
Eine Arbeit von DINJUS et al. über die η^2 -Koordination eines 1,5-Cyclooctadienligand in gemischten Nickel(0)-Komplexen wie $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ zeigt, dass Nickel(0)-Komplexe aus einem *n*-Donorligand und einem π -Akzeptorligand (z. B. cod- oder Ethen) stabile Komplexverbindungen bilden. Komplexe, bestehend aus zwei *n*-Donorliganden führen hingegen zu instabilen Verbindungen.[47]

Das $[(dtbpe)Ni(\eta^2-cod)]$ wandelt sich in THF bei Raumtemperatur, wie Schema 4-17 zeigt, langsam (über mehrere Tage) in einen Zwei-Kern-Komplex um. Dieser $\{(dtbpe)Ni\}_2(\mu-\eta^2, \eta^2-cod)$ reagiert nicht mit Ethen und ist nahezu unlöslich. [38]



Schema 4-17: $[(dtbpe)Ni(\eta^2-cod)]$ -Umsetzung in THF bei Raumtemperatur zum Zwei-Kern-Komplex $\{(dtbpe)Ni\}_2(\mu-\eta^2, \eta^2-cod)$ [38].

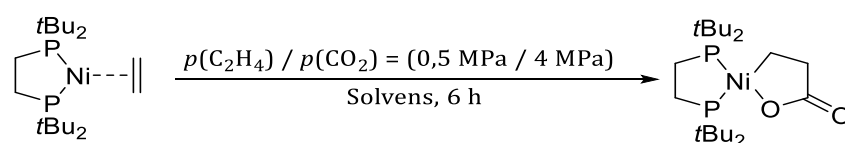
Nickelalactone lassen sich, ausgehend vom jeweiligen π -Ethylenkomplex, unter moderaten Reaktionsbedingungen synthetisieren. Für die Bildung des Nickelalctons $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ wurde eine Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$ publiziert. Die Bildung kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (293 bis 353 K, PhCl, dtbpe) als irreversible Reaktion betrachtet werden (s. Schema 4-18).^[6] Wohingegen die Bildung des Nickelalactons $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$, wie in Schema 4-18 gezeigt, als reversible Reaktion abläuft. PÁPAI et al. führten theoretische Berechnungen durch, welche eine Exothermie von $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergaben [35]. Dies deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen von HOBERG et al., dass die oxidative Kupplung von Ethen und CO_2 mit dcpe reversibel verläuft [8].



Schema 4-18: Oxidative Kupplung unter Bildung stabiler Nickelalactone für dcpe und dtbpe.

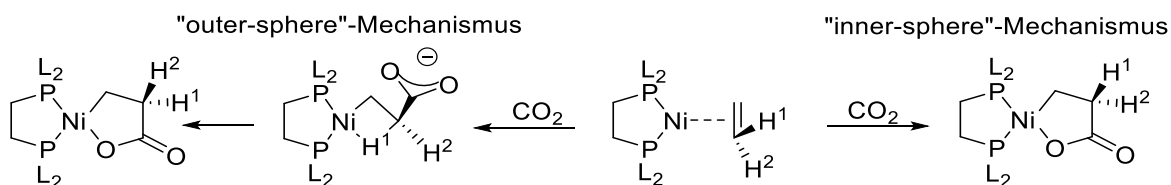
Nickel besitzt eine ausgeprägte Oxophilie. Die Wahl des Solvens besitzt daher entscheidenden Einfluss auf die erzielte Ausbeute der Nickelalactonbildung. Die Gruppe um LIMBACH et al. stellte einen Vergleich der Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ in THF und PhCl, ausgehend vom π -Ethylen-Nickel(dtbppe)-Komplex auf. Das THF wird, bedingt durch die Oxophilie des Nickelatons, stärker koordiniert und erschwert dadurch die Koordination des Kohlenstoffdioxids und somit die oxidative Kupplung. Ein Vergleich der erzielten Ausbeute an $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ in THF und PhCl in Tabelle 4-2 zeigt, dass für die Umsetzung in PhCl eine signifikant höhere Produktbildung.

Tabelle 4-2: Abhängigkeit der Nickelalactonbildung vom eingesetzten Solvens.^[6]



Solvens	Ausbeute an Nickelalacton
THF	54 %
PhCl	91 %

In der Literatur wurde die oxidative Kupplungsreaktion ausgehend von $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, viele Jahre als konzertierte Reaktion beschrieben. Durch Koordination und Insertion eines CO_2 -Moleküls in den $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Komplex entsteht das quadratisch-planare Nickelalacton. Dabei koordiniert das CO_2 -Molekül an das Nickelatom und insertiert in die Ni-C-Bindung. Die kalkulierte freie Aktivierungsenergie liegt bei $\Delta G^\ddagger = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dem konzertiert ablaufenden Reaktionsmechanismus liegt zu Grunde, dass durch die Anwesenheit eines Chelatliganden ein schrittweiser Einbau des CO_2 -Moleküls aufgrund mangelnder Koordinationsstellen am Nickelzentrum nur schwer möglich ist (wie beispielsweise beim Einsatz von Molybdän^[48,49] beobachtet wurde).^[1] Dieser beschriebene Einbau wird als „inner-sphere“-Mechanismus bezeichnet.



Schema 4-19: „Inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismus der Bildung des $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ ^[1].

In einer Studie zur Nickelalactonbildung untersuchten PLESSOW et al. bidentate Liganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch. Er ermittelte eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Neutralliganden für den seit langem bekannten „inner-sphere“-Mechanismus.^[1] Eine theoretische Betrachtung der Nickelalactonbildung in Abhängigkeit vom bidentaten Liganden zeigte, dass unter bestimmten Voraussetzungen neben dem „inner-sphere“-Mechanismus ein „outer-sphere“-Mechanismus denkbar ist.^[36,1,50] In diesem bildet sich eine schwache Präkoordination des Kohlenstoffdioxids an den $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Komplex aus. Der „outer-sphere“-Mechanismus ist bei elektronenreichen und gleichzeitig sterisch sehr anspruchsvollen bidentaten Phosphanliganden relevant.

Elektronenreiche Liganden reduzieren die Aktivierungsbarriere für den „inner-sphere“- und den „outer-sphere“-Mechanismus. Der „inner-sphere“-Mechanismus wird durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten energieintensiver, wohingegen der „outer-sphere“-Mechanismus durch sterische Effekte nicht beeinflusst wird. Die Summe aller Einflüsse führt im Fall der Nickelalactonbildung mit elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen bidentaten Liganden zu einer höheren Energiebarriere des „inner-sphere“-Mechanismus. Für diese Systeme ist der „outer-sphere“-Mechanismus in Erwägung zu ziehen.^[1]

4.1.2 Nickelalactonspaltung mit Freisetzung des Zielprodukts Na-Acrylat

FISCHER et al. postulierten für die Nickelalactonspaltung eine β -Hydrid-Eliminierung (C) mit anschließender reduktiver Eliminierung unter Bildung einer π -Acrylatspezies (D), wie in Schema 4-4 in Kapitel 4.1 bereits vorgestellt [28].

Die β -Hydrid-Eliminierung tritt in quadratisch-planaren späten Übergangsmetallkomplexen durch Ausbildung einer β -agostischen Wechselwirkung auf. Für diese ist ein leeres Metallorbital erforderlich, das als Elektronenakzeptor fungieren kann (wie in Abbildung 4-3 anhand der d-Orbitalaufspaltung dargestellt).^[51,52]

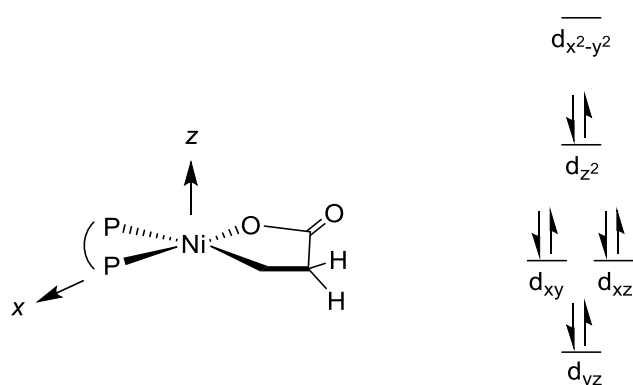


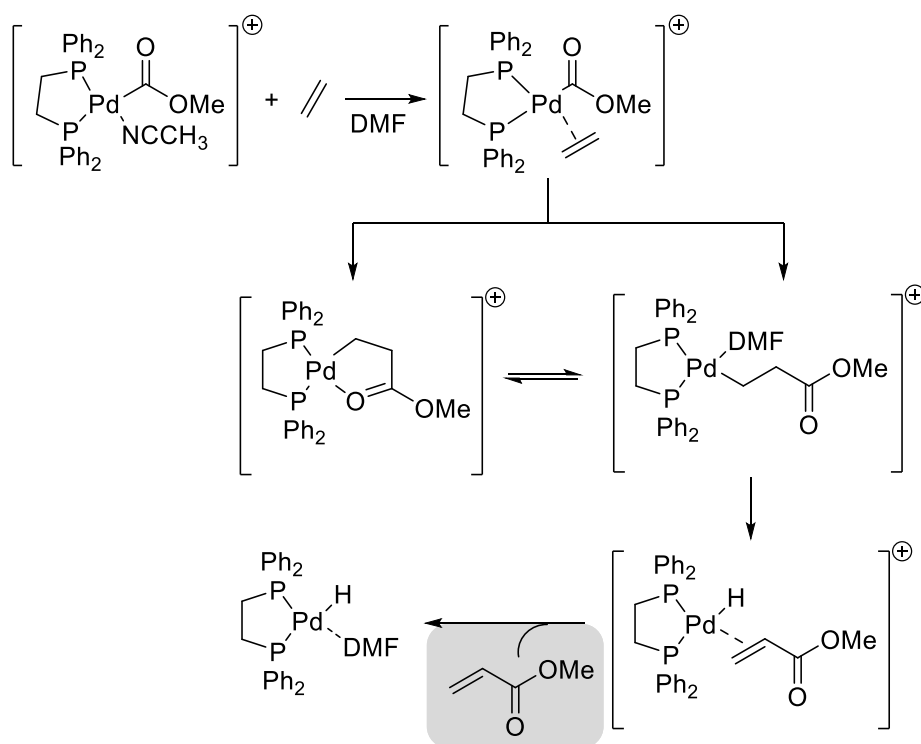
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der d-Orbitalaufspaltung in quadratisch-planaren Nickelalactonverbindungen ^[30].

Die hohe Energiebarriere der β -Hydrid-Eliminierung in quadratisch-planaren Nickelalactonverbindungen gilt als Schlüsselschritt für die Realisierung des Katalysezyklus und wird durch zwei miteinander zusammenhängende Effekte beeinflusst. Zum einen durch die Stabilität der γ -Nickelalactonverbindung und zum anderen durch die Existenz eines energetisch zugänglichen unbesetzten Orbitals am Metallzentrum, welches für eine β -agostische Wechselwirkung zur Verfügung steht. Das Metallorbital fungiert als Elektronenakzeptor für den Hydrid-Transfer.^[30,51,35]

Abbildung 4-3 zeigt schematisch die energetische Orbitalaufspaltung eines quadratisch-planaren d^8 -Komplexes. Es ist ersichtlich, dass das freie $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in Nickel(II)lactonen energetisch schwer zugänglich ist ^[53]. FISCHER et al. erbrachten mit der Bildung einer Nickel(I)-Acrylatspezies (Schema 4-13) den ersten entscheidenden Hinweis eines stattfindenden β -Hydrid-Transfers in Nickelalactonen. Die Bildung der Nickel(I)-Acrylatspezies stellt somit einen entscheidenden Schritt in der Forschung der Acrylsäuresynthese ausgehend von CO_2 und Ethen dar ^[28].

Die β -Hydrid-Eliminierung erfordert mit $\Delta G^\ddagger = 164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine hohe Aktivierungsbarriere, welche für eine katalytische Umsetzung unter moderaten Reaktionsbedingungen unvorteilhaft ist [2,35]. Eine Vergrößerung des Bindungsabstands der starken Ni-O-Bindung würde sich vorteilhaft auf die β -Hydrid-Eliminierung auswirken (Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger < 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [2]. Zur Schwächung der Ni-O-Bindung können Elektrophile wie z. B. Methylkationen eingesetzt werden.

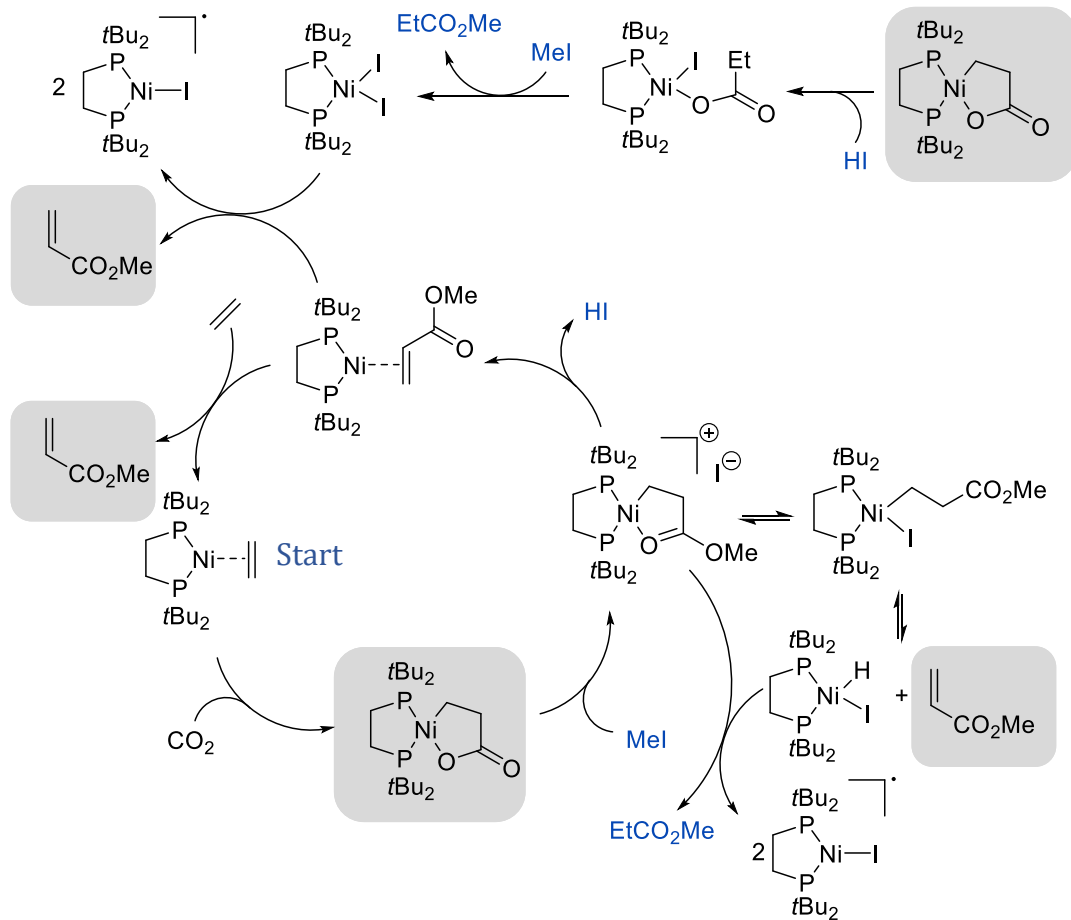
ARESTA et al. führten 2007 die erste Methylacrylatfreisetzung in diesem Kontext mit Hilfe einer Modellverbindung durch (s. Schema 4-20). Die Acrylatfreisetzung bei Raumtemperatur durch Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung stellt einen wichtigen Schritt für weiterführende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet dar.[54]



Schema 4-20: Freisetzung des Methylacrylats von ARESTA et al.[54]

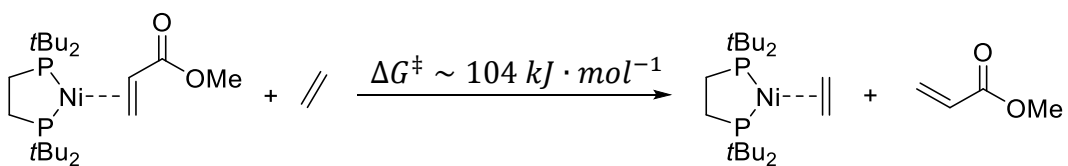
Die Arbeiten von BRUCKMEIER et al. und PLESSOW et al. gehen detailliert auf die stöchiometrische Umsetzung von Ethen und CO_2 an einer Nickel(0)-Verbindung unter Zuhilfenahme eines Auxiliars (hier: Methyljodid), wie in Schema 4-21 dargestellt wurde, ein. Der Einsatz von MeI führt zur Methylierung der Carboxylgruppe, wodurch die Ni-O-Bindung geschwächt und die Bindungsspaltung erleichtert wird. Die anwesenden Iodid-Anionen kompensieren den auftretenden Elektronenmangel am Nickelzentrum. Die Spaltung des Nickelalactons kann auf diese Weise unter moderaten Reaktions-

bedingungen durchgeführt werden. Die Entstehung von Hydrogeniodid und einer Radikalspezies führen zur Bildung von Methylpropionat als Nebenprodukt.^[31,45]



Schema 4-21: Hypothetischer Reaktionszyklus der Bildung von Methylacrylat, ausgehend von CO₂ und Ethen mittels MeI-Auxiliar ^[45].

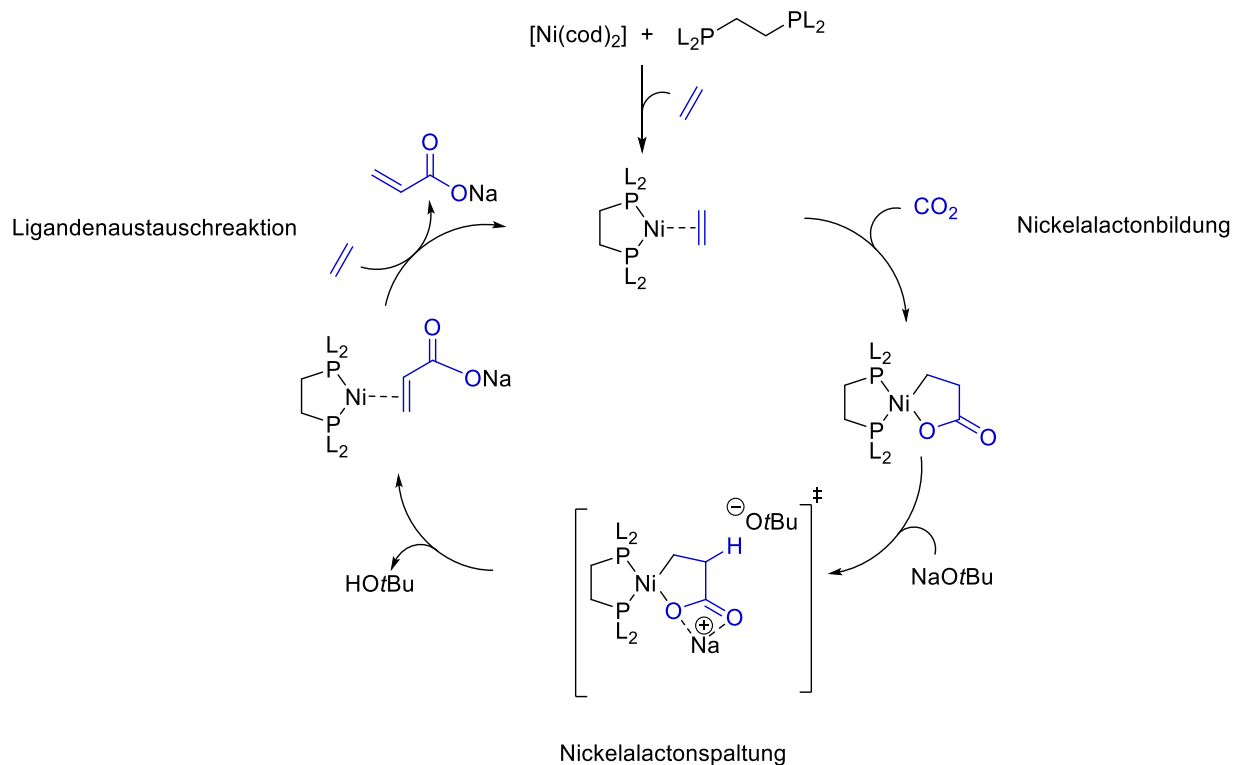
Der Reaktionsmechanismus in Schema 4-21 beinhaltet eine reversible Konkurrenzreaktion zwischen dem katalytisch aktiven $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ und Methyljodid. Diese Konkurrenzreaktion führt zur Reduzierung der Anzahl katalytisch aktiver Zentren.^[55] Des Weiteren erschwert der endergone Ligandenaustausch zwischen dem $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_3COOMe)]$ -Komplex und dem katalytisch aktiven Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ die Umsetzung zusätzlich, wie aus Schema 4-22 hervorgeht. Ursache hierfür liegt in der starken Wechselwirkung zwischen der π -Acrylat-Einheit und dem Nickelatom.^[45]



Schema 4-22: Endergone Ligandenaustauschreaktion zwischen $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_3COOMe)]$ und Ethen ^[45].

Die Aktivierung des Nickelalactons durch Methylkationen ist aufgrund der Konkurrenzreaktion zwischen Zielprodukt- und Nebenproduktbildung unter Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies einerseits und der endergonen Freisetzung des Methylacrylats andererseits unvorteilhaft. Im Gegensatz zur Umsetzung mit MeI verläuft der Ligandenaustausch zwischen $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_3COONa)]$ mit Ethen unter Bildung von $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ als exergone Reaktion schnell und quantitativ [6]. Ursache der unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften liefert das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell für Bindungsverhältnisse in Olefinkomplexen [56]. Na-Acrylat stellt im Vergleich zu Methylacrylat einen schlechteren π -Akzeptor dar [45].

Eine elegante Möglichkeit, die energieintensive β -Hydrid-Eliminierung zu umgehen und die direkte Bildung der freien Acrylatspezies unter moderaten Reaktionsbedingungen zu ermöglichen, wurde von LIMBACH et al. 2012 durch Zugabe einer Lewis-Säure und starken Base publiziert (s. Schema 4-23) [6].

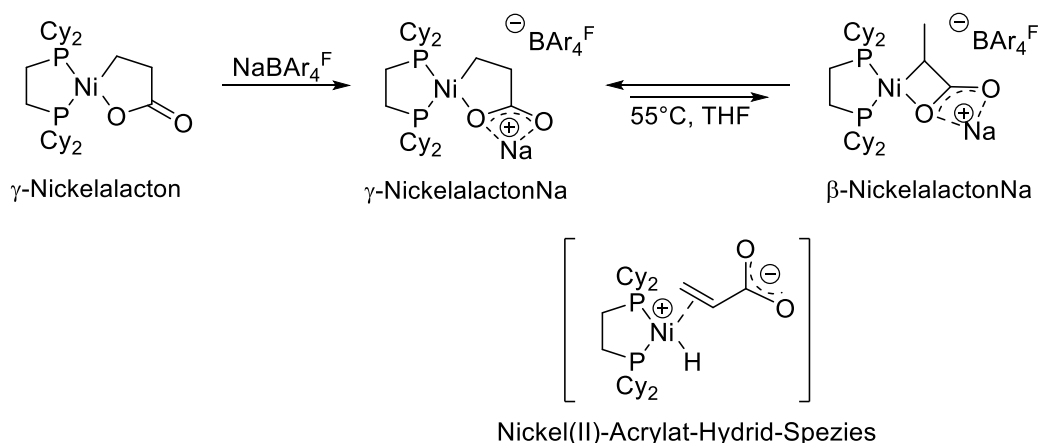


Schema 4-23: Nickel-vermittelte Bildung von Na-Acrylat aus CO_2 , und Ethen mit NaOtBu [6].

Die Arbeitsgruppe stellte Untersuchungen zur Eignung unterschiedlicher Basen bei der Spaltung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ vor, dabei erwies sich Natrium-*tert*-butanolat als besonders geeignete Kombination aus Lewis-Säure und starker Base. Die starke Base führt zur direkten Deprotonierung des Nickelalactons, wohingegen das Natriumkation durch die Koordination an die Carboxylfunktion die Nickel-Sauerstoffbindung schwächt. Die Schwächung der Ni-O-Bindung erleichtert die anschließende Hydrid-Eliminierung.^[6] Entscheidender Faktor dabei ist die reversible Bindung der Lewis-Säure an das Nickelalacton.

Jin et al. stellten eine Untersuchung zur Koordination der Na-Kationen ($\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$) an das Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ vor und fanden heraus, dass das Na-Kation über die Carboxylatfunktion eines γ -Nickelalactons und die exocyclische Carboxylatgruppe eines zweiten γ -Nickelalactons koordiniert und ein Dimer ausbildet. Die Ni-O-Bindungslänge in γ -NickelalactonNa-Dimeren ist mit 1,937 Å im Vergleich zu dem freien γ -Nickelalacton mit 1,880 Å länger, wodurch eine Bindungsschwächung des NickelalactonNa nachgewiesen ist.^[39]

Jin et al. fanden in ihren Untersuchungen über den Einfluss des Na-Kations auf die Spaltung des Nickelalactons heraus, dass die Anwesenheit der Lewis-Säure eine Ringkontraktion des Nickelalactons vom γ - zum β -Nickelalacton bewirkt. Dies ist in Schema 4-24 dargestellt.



Schema 4-24: Natrium-aktivierte Isomerisierungsreaktion zwischen γ - und β -Nickelalacton ^[39].

Die Isomerisierungsreaktion entspricht formal einer β -Hydrid-Eliminierung über eine Nickel(II)-Acrylat-Hydrid-Spezies mit anschließender 2,1-Insertion ^[30].

JIN et al. konnten zeigen, dass bei der freien Nickelalactonverbindung als auch bei der Natrium-aktivierten Nickelalactonverbindung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Isomeren vorliegt. Dabei stellt sich das Isomerisierungsgleichgewicht für NickelalactonNa mit höherem Anteil an β -Nickelalacton innerhalb von Stunden ein. Im Vergleich dazu stellt sich die Isomerisierungsreaktion der freien Nickelalactonverbindung erst innerhalb eines Tages ein. Dies kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass die Lewis-Säure eine Stabilisierung der β -NickelalactonNa-Struktur durch die Verringerung der Ringspannung bewirkt und andererseits die Koordination der Lewis-Säure die Aktivierungsbarriere der Isomerisierung durch die Kompensation der negativen Ladung der Carboxylatgruppe reduziert. Diese Erkenntnisse tragen dazu bei, dass eine β -Hydrid-Eliminierung durch Lewis-Säure-Aktivierung in erreichbare Nähe rückt.^[39]

Eine Arbeit von HENDRIKSEN et al. bestätigt die Aussage von JIN et al. Die Arbeitsgruppe zeigte in einem Vergleich das Energieprofil der β -H-Eliminierung ohne Lewis-Säure und mit zwei harten Lewis-Säuren, Na^+ und Li^+ (Abbildung 4-4).

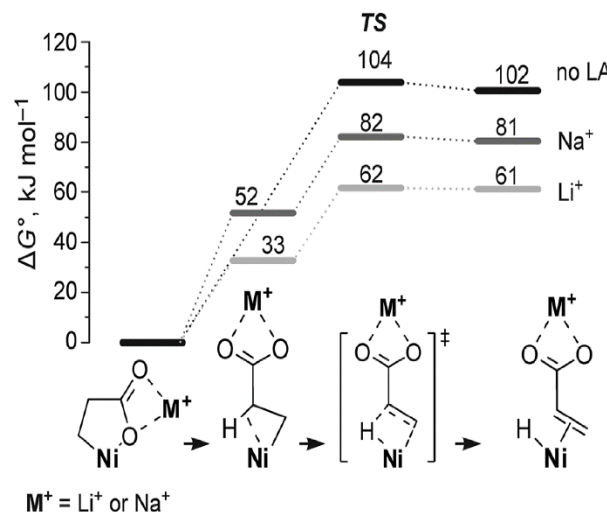
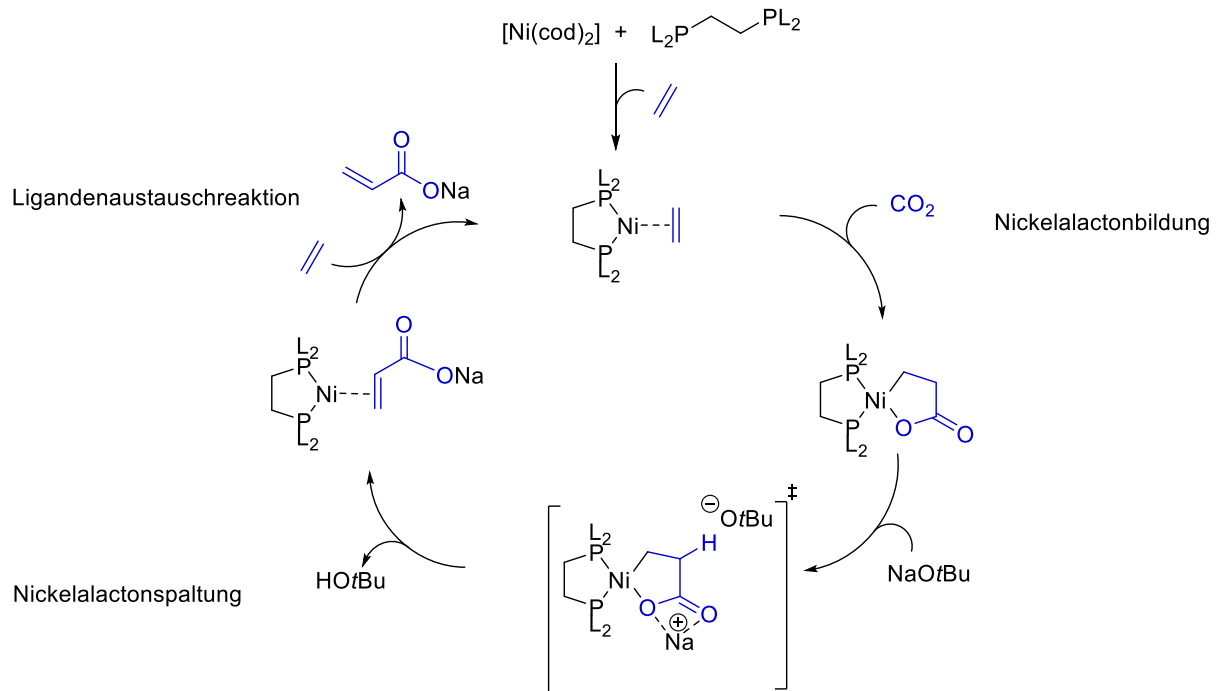


Abbildung 4-4: Der Übergangszustand der β -H-Eliminierung kann durch harte Lewis-Säuren reduziert werden^[57].

Für die Aktivierung der β -H-Eliminierung wurde für das System ohne Auxiliar ein Wert für $\Delta G^\ddagger = 104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Im Vergleich dazu konnte die Aktivierungsbarriere bei Anwesenheit von Na-Kationen auf $\Delta G^\ddagger = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ reduziert werden und für Li-Kationen sogar auf $\Delta G^\ddagger = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[57]

4.2 Reaktionstechnische Betrachtung von Gas-Flüssig-Reaktionen

Dieser Arbeit wird der Katalysezyklus in Schema 4-23 zugrunde gelegt. Die kinetischen Beschreibungen einzelner Elementarschritte dieses Zyklus basieren auf einphasigen oder zweiphasigen Reaktionen.



Schema 4-23: Nickel-Vermittelte Bildung an Na-Acrylat aus CO_2 und Ethen mit NaOtBu [6].

Auf die Unterschiede in der Formulierung der Kinetik wird in Kapitel 4.2.1 eingegangen. Generell wird die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die intrinsische Kinetik (auch als Mikrokinetik bezeichnet) beschrieben. Die Mikrokinetik kann durch Wärme- oder Stofftransportvorgänge überlagert werden, man spricht in diesen Fällen von einer Makrokinetik. In mehrphasigen Reaktionssystemen wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der intrinsischen und mehr oder weniger stark von den stattfindenden Stofftransportvorgängen, der Makrokinetik beeinflusst [58]. Charakteristisch für eine solche Reaktion ist, dass die Edukte der chemischen Reaktion in unterschiedlichen Phasen vorliegen, die chemische Umsetzung jedoch nur in einer der beiden Phasen erfolgen kann.[59] Damit eine chemische Reaktion in einem mehrphasigen Reaktionssystem stattfinden kann, ist der Stofftransport von einer der beiden Komponenten notwendig.[59] Der Stoffübergang von einer fluiden Phase (I) zu einer fluiden Phasengrenzfläche, als auch der Stoffdurchgang von einer fluiden Phase (I) durch die Phasengrenzfläche in eine fluide Phase (II), können die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion beeinflussen[60]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Mischungszustand eines Fluid-Fluid-Systems durch mechanischen Energieeintrag oder permanenten Volumenstrom aufrechterhalten werden muss [61].

In Kapitel 4.2.2 wird die Kinetik von Gas-Flüssig-Reaktionen als Vertreter mehrphasiger Reaktionssysteme näher erläutert.

4.2.1 Mikrokinetik

Die Kinetik als quantitative Beschreibung des zeitlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion liefert den funktionellen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur, Konzentration der Reaktanden und des Katalysators^[59] (Gleichung (4.2-1)).

$$r = f(p, T, c_1, \dots, c_N, \text{Kat.}) \quad (4.2-1)$$

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt mittels experimentell gewonnener Daten. Häufig wird ein formalkinetischer Geschwindigkeitsansatz postuliert, der durch die experimentellen Daten bestätigt oder widerlegt wird. Lassen sich die experimentellen Daten innerhalb einer bestimmten Genauigkeit wiedergeben, wird der Geschwindigkeitsansatz in seiner Gültigkeit akzeptiert. Ein einfacher formalkinetischer Ansatz ist der Potenzansatz in Gleichung (4.2-2).^[62]

$$r = k \cdot \prod_{i=1}^N c_i^{n_i} \quad (4.2-2)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist beim Potenzansatz proportional zur n_i -ten Potenz der Konzentration der chemischen Reaktionen bezüglich der Spezies A_i des Reaktionssystems. Die Geschwindigkeitskonstante k bildet den Proportionalitätsfaktor.

Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit nach IUPAC erfolgt über die Reaktionslaufzahl ξ_j der Reaktion j pro Zeiteinheit und dem Reaktionsvolumen V_{Rkt} beschrieben (Gleichung (4.2-3)).

$$r_j = \frac{1}{V_{\text{Rkt}}} \cdot \frac{d\xi_j}{dt} \quad (4.2-3)$$

mit

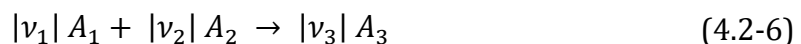
$$\xi_j = \frac{\Delta n_{i,j}}{\nu_{i,j}} \quad (4.2-4)$$

folgt

$$r_j = \frac{1}{V_{\text{Rkt}}} \cdot \frac{1}{\nu_{i,j}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (4.2-5)$$

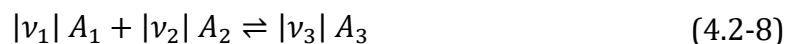
Durch Einsetzen von Gleichung (4.2-4) in Gleichung (4.2-3) wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Stoffmengenänderung dn_i pro Zeiteinheit, Reaktionsvolumen V_{Rkt} und dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,j}$ der Komponente A_i in der Reaktion j dargestellt (Gleichung (4.2-5)).

Für eine bimolekulare homogene Reaktion (Gleichung (4.2-6)) wird die Kinetik unter Zuhilfenahme von Gleichung (4.2-5) für eine irreversible chemische Reaktion formuliert (Gleichung (4.2-7)). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann in diesem Fall als Produkt aus der Konzentration der beiden Edukte A_1 und A_2 und der Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion k beschrieben werden.



$$r_1 = -\frac{1}{V_{\text{Rkt}}} \cdot \frac{1}{|\nu_1|} \cdot \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{V_{\text{Rkt}}} \cdot \frac{1}{|\nu_2|} \cdot \frac{dn_2}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.2-7)$$

Handelt es sich um eine reversible Reaktion ^[59]



ist im Geschwindigkeitsansatz die Hin- und Rückreaktion mit k_{Hin} und $k_{\text{Rück}}$ zu berücksichtigen (Gleichung (4.2-9)). Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit einer reversiblen chemischen Reaktion hängt daher von der Konzentration der Edukte als auch der Produkte ab.

$$r = k_{\text{Hin}} c_1 \cdot c_2 - k_{\text{Rück}} c_3 \quad (4.2-9)$$

Für alle reversiblen Reaktionen ist ein Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_{Hin} und $k_{\text{Rück}}$ sowie der Gleichgewichtskonstante K charakteristisch ^[59].

Aus der Bedingung für chemisches Gleichgewicht

$$r = 0 \quad (4.2-10)$$

folgt für Gleichung (4.2-9) für die betrachtete chemische Reaktion aus Gleichung (4.2-8).

$$k_{\text{Hin}} c_1 \cdot c_2 - k_{\text{Rück}} c_3 = 0 \quad (4.2-11)$$

$$K = \frac{c_3}{c_1 \cdot c_2} = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} \quad (4.2-12)$$

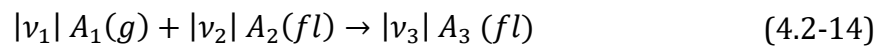
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wird durch die Arrheniusgleichung (4.2-13) beschrieben ^[59].

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.2-13)$$

Für mehrphasige Reaktionssysteme ist im Vergleich zu einphasigen Systemen nicht die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit r , sondern die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} experimentell ermittelbar. r_{eff} berücksichtigt den Einfluss der Stofftransportvorgänge auf die chemische Reaktion. Die Makrokinetik mehrphasiger Reaktionssysteme wird am Beispiel des Gas-Flüssig-Reaktionssystems in Kapitel 4.2.2 erläutert.

4.2.2 Makrokinetik

Im Fokus der makroskopischen Betrachtung steht die Überlagerung von Stofftransport und chemischer Reaktion. Die Makrokinetik wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich für ein bimolekulares Gas-Flüssig-Reaktionssystem diskutiert, in welchem ein Edukt von der Gasphase in die Flüssigphase transportiert werden muss.



Das gasförmige Edukt in Gleichung (4.2-14) A_1 muss aus dem Kern der Gasphase an die Phasengrenze P transportiert werden und von P in die Flüssigphase, um mit dem Reaktionspartner A_2 zum Produkt A_3 reagieren zu können (siehe Abbildung 4-5) [61,60].

Um den Einfluss der Stofftransportvorgänge auf die chemische Reaktion einer Gas-Flüssig-Reaktion genau beschreiben zu können, ist es in der Praxis von Vorteil, im ersten Schritt den physikalischen Absorptionsvorgang der gasförmigen Komponente in die flüssige Phase unabhängig von der chemischen Reaktion zu betrachten. Im zweiten Schritt wird das gesamte System, d.h. die Stoffübergangsprozesse im Zusammenhang mit der ablaufenden chemischen Reaktion betrachtet. Grundsätzlich werden die beiden makroskopischen Grenzfälle in Tabelle 4-3 unterschieden.

Tabelle 4-3: Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Vergleich zum Stofftransport.

Geschwindigkeit der chemischen Reaktion	
Langsam	Chemische Reaktion läuft im Kern der flüssigen Phase ab. (Stofftransport kann als vorgelagerter Schritt (separat) betrachtet werden.)
Schnell	Chemische Reaktion läuft in der Grenzschicht der flüssigen Phase ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wird im Folgenden Zusammenhang nur der Grenzfall „langsam“ betrachtet.

4.2.2.1 Chemische Reaktion im Kern der flüssigen Phase

Für den Grenzfall, dass die chemische Reaktion im Kern der Flüssigphase abläuft wird vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Vergleich zum Stofftransport sehr langsam ist. Es steht somit die gesamte Menge A_2 für eine chemische Reaktion mit A_1 zur Verfügung. Damit die gasförmige Komponente A_1 mit $A_2(fl)$ reagieren kann, muss ein Stofftransport von A_1 durch die Phasengrenze in flüssige Phase erfolgen. Dieser Vorgang wird als Stoffdurchgang bezeichnet. Für die Beschreibung des Stoffdurchgangs existieren unterschiedliche Theorien, die den konvektiven Stoffübergang mathematisch beschreiben. In dieser Arbeit wird nur auf die Zweifilmtheorie von LEWIS und WHITMAN eingegangen ^[63]. Diese setzt die nachstehend formulierten Annahmen voraus ^[61,59,62,60]:

Es wird eine bimolekulare irreversible Reaktion angenommen (Gleichung (4.2-14)), wobei die chemische Reaktion ausschließlich in der Flüssigphase stattfindet. Komponente A_1 wird mit der Gasphase und Komponente A_2 mit der Flüssigphase zugeführt. Des Weiteren wird für Komponente A_2 und A_3 ein niedriger Dampfdruck vorausgesetzt, ihre Konzentrationen in der Gasphase sind daher zu vernachlässigen. Zudem wird angenommen, dass in der Phasengrenze P kein Stofftransportwiderstand vorliegt. Die Phasengrenze wird als unendlich dünne Schicht aufgefasst, die keine Speicherkapazität besitzt. Der Stofftransportwiderstand liegt in den dünnen, gaseitigen und flüssigkeitsseitigen Grenzfilmen δ_g und δ_{fl} (siehe Abbildung 4-5). Der herrschende Konzentrationsgradient in den Grenzfilmen bildet die Triebkraft für den Stoffaustausch und bestimmt die Stoffaustauschgeschwindigkeit. Abbildung 4-5 zeigt schematisch den Stoffdurchgang für eine Gas-Flüssig-Reaktion unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen aus der Zweifilmtheorie.

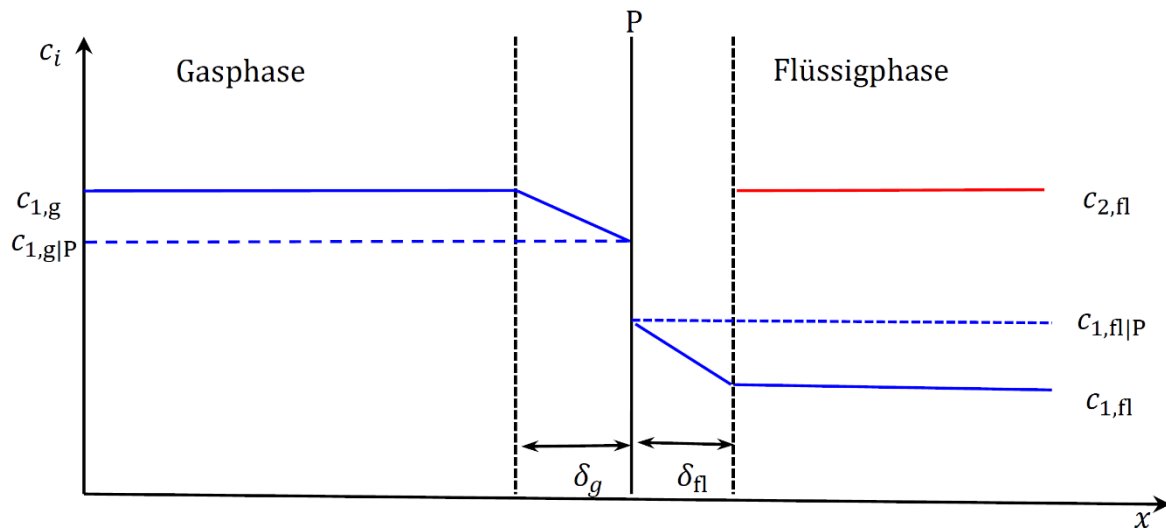


Abbildung 4-5: Konzentrationsverlauf der Komponente A_1 zwischen der Gasphase und Flüssigphase. Unter Berücksichtigung der Annahmen der Zweifilmtheorie (Limitierung nur durch den flüssigseitigen Stoffdurchgang).

Der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{1,g}$ der Komponente A_1 aus der Gasphase an die Phasengrenze ergibt sich entsprechend Gleichung (4.2-15).^[60]

$$\dot{n}_{1,g} = A \cdot \beta_{1,g} (c_{1,g} - c_{1,g|P}) \quad (4.2-15)$$

Dabei ist A die Phasengrenzfläche, $\beta_{1,g}$ der Stoffübergangskoeffizient der Komponente A_1 auf der Gasseite und $c_{1,g}$ bzw. $c_{1,g|P}$ die Konzentration von A_1 im Kern der Gasphase bzw. an der Phasengrenzfläche.^[60]

Der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{1,f}$ der Komponente A_1 wird von der Phasengrenzfläche auf der Flüssigphase $c_{1,f|P}$ in den Kern der Flüssigphase $c_{1,f}$ mit $\beta_{1,f}$ als Stoffübergangskoeffizient der Komponente A_1 transportiert (Gleichung (4.2-16)).^[60]

$$\dot{n}_{1,f} = A \cdot \beta_{1,f} (c_{1,f|P} - c_{1,f}) \quad (4.2-16)$$

Das Absorptiongleichgewicht von A_1 an der Phasengrenze P kann durch das Gesetz von Henry (Gleichung (4.2-17)) beschrieben werden.

$$p_{1|P} = H_1^{c_{1,P}} \cdot c_{1,f|P} \quad (4.2-17)$$

Wobei:

$$c_{1|P} = \frac{p_{1|P}}{R \cdot T}$$

Durch Eliminieren der Konzentrationen an der Phasengrenzfläche und Berücksichtigung von $\dot{n}_{1,g} = \dot{n}_{1,fl}$ erhält man:

$$\dot{n}_1 = A \cdot k_{g,fl} \left(\frac{p_1}{H_1^{c_{1,p}}} - c_{1,fl} \right) \quad (4.2-18)$$

mit $k_{g,fl}$ als Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizient. Der Zusammenhang zwischen $k_{g,fl}$ und $\beta_{1,fl}$ ist in Gleichung (4.2-19) geben.

$$\frac{1}{k_{g,fl}} = \frac{1}{\beta_{1,fl}} + \frac{R \cdot T}{H_1^{c_{1,p}}} \cdot \frac{1}{\beta_{1,g}} \quad (4.2-19)$$

Für den Fall, dass der gaseitige Stoffdurchgang nicht limitiert, gilt:

$$k_{g,fl} = \beta_{1,fl} \quad (4.2-20)$$

Die Stoffmenge an A_1 , die pro Zeiteinheit von der Gasphase in die Flüssigphase transportiert wird, muss gleich der Stoffmenge an A_1 sein, die in der Flüssigphase mit A_2 zum Produkt A_3 reagiert (Bezug wird hier auf Gleichung (4.2-14) genommen):

$$\dot{n}_{1,fl} = A \cdot k_{g,fl} \left(\frac{p_{1,Gl}}{H_1^{c_{1,p}}} - c_1 \right) = V_{fl} \cdot |\nu_1| \cdot k \cdot c_{1,fl} \cdot c_{2,fl} \quad (4.2-21)$$

V_{fl} ist das Volumen der Flüssigphase. Durch Division von Gleichung (4.2-21) durch das Reaktionsvolumen V_{Rkt} erhält man:

$$\frac{\dot{n}_{1,fl}}{V_{Rkt}} = \frac{A}{\underbrace{V_{Rkt}}_{a_V}} \cdot k_{g,fl} \left(\frac{p_1}{H_1^{c_{1,p}}} - c_{1,fl} \right) = \frac{V_{fl}}{V_{Rkt}} \cdot |\nu_1| \cdot k \cdot c_{1,fl} \cdot c_{2,fl} = r_{eff} \quad (4.2-22)$$

Durch Auflösen von Gleichung (4.2-22) nach c_1 erhält man die absorbierte Konzentration an A_1 in der Flüssigphase (siehe Abbildung 4-5).

$$c_1 = \frac{k_{g,fl} \cdot a_V}{k' \cdot c_{2,fl} + k_{g,fl} \cdot a_V} \cdot \frac{p_1}{H_1^{c_{1,p}}} \quad (4.2-23)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Reaktionsvolumen bei Limitierung durch den flüssigseitigen Stoffdurchgang ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (4.2-23) in Gleichung(4.2-22) (für $i = 1$; $j = 1$; $\nu_1 = -1$).

$$r_{eff} = \frac{k' \cdot c_2 \cdot k_{g,fl} \cdot a_V}{k' \cdot c_2 + k_{g,fl} \cdot a_V} \cdot \frac{p_1}{H_1^{c_{1,p}}} \quad (4.2-24)$$

Mit k' als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf das Volumenverhältnis $\frac{V_{\text{fl}}}{V_{\text{Rkt}}}$.

Es gilt

$$k_{\text{g,fl}} \cdot a_V \gg k' \cdot c_2 \quad (4.2-25)$$

Wenn keine Limitierung durch Stofftransportvorgänge vorliegt. Dann wird die Makrokinetik in Gleichung (4.2-24) zu einer Mikrokinetik (Gleichung (4.2-26)).

$$r_{\text{eff}} = k' \cdot c_2 \cdot \frac{p_1}{H_1^{c_{1,P}}} \quad (4.2-26)$$

4.2.3 Absorption von Gasen in Flüssigkeiten

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist abhängig vom entsprechenden Sorptionsgleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase und wird durch die Gleichgewichtsbedingung (Gleichung (4.2-27))^[64]

$$f_i^g = f_i^{fl} \text{ mit } i = 1, \dots, K \quad (4.2-27)$$

ausgedrückt. Sie besagt, dass für jede Komponente i die Fugazität in der Gasphase f_i^g gleich der Fugazität in der Flüssigphase f_i^{fl} ist ^[64].

Für f_i^g gilt

$$f_i^g = y_i \varphi_i^g p \quad (i = 1, \dots, K) \quad (4.2-28)$$

dabei ist φ_i^g der Fugazitätskoeffizient in der Gasphase, y_i der Molenbruch der Komponente i in der Gasphase und p der Systemdruck ^[64].

Für f_i^{fl} gilt

$$f_i^{fl} = x_i \gamma_i^{fl} f_i^+ \quad (i = 1, \dots, K) \quad (4.2-29)$$

mit γ_i^{fl} als Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Flüssigphase und x_i als gelöste Menge an Komponente i in der Flüssigphase. Für die reine Flüssigkeit i wird der Systemdruck und die Systemtemperatur als Standardzustand gewählt, damit gilt dann $f_i^+ = f_i^0$.^[64]

Durch Einsetzen von Gleichung (4.2-28) und Gleichung (4.2-29) in die Gleichgewichtsbedingung Gleichung (4.2-27) folgt Gleichung (4.2-30) ^[64].

$$y_i \varphi_i^g p = x_i \gamma_i^{fl} f_i^0 \quad (i = 1, \dots, K) \quad (4.2-30)$$

Ein Maß für die Löslichkeit des Gases i in der Flüssigkeit j ist der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ in Gleichung (4.2-31) ^[64].

$$H_{i,j} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^{fl}}{x_i} \quad (4.2-31)$$

In der vorliegenden Arbeit wird der Henry-Koeffizient auf Basis der Stoffmengenkonzentration $H_{i,j}^{c,p}$ verwendet ^[65]. Er wird aus dem Quotient der absorbierten Stoffmengenkonzentration c_i und dem Partialdruck der Gaskomponente p_i bestimmt. Gleichung (4.2-32) gilt unter der Voraussetzung, dass das reale Verhalten der Gasphase durch eine geeignete thermische Zustandsgleichung berücksichtigt wird.^[66]

$$H_{i,j}^{c,p} = \frac{c_i}{p_i} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}] \quad (4.2-32)$$

Der $H_{i,j}^{c,p}$ -Wert ist abhängig von der Temperatur und in geringem Maße vom Druck des Systems. Die Druckabhängigkeit des Henry-Koeffizient wird erst bei hohen p -Werten relevant und spielt in dieser Arbeit aufgrund des Betrachtungsbereichs von $p \leq 3,5$ MPa keine Rolle.

Um die Gas-Flüssig-Reaktion der Umsetzung von CO_2 und Ethen zu Na-Acrylat kinetisch gut zu beschreiben, ist das Absorptionsverhalten der beiden realen Gase von Bedeutung (s. Kapitel 8.1).

Die thermische Zustandsgleichung stellt eine mathematische Beschreibung der thermischen Zustandsgrößen p, V, T dar. In ihrem einfachsten Fall Gleichung (4.2-33) als thermische Zustandsgleichung für ideale Gase [67].

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.2-33)$$

Im Gegensatz zum Verhalten idealer Gase weichen reale Gase für zunehmende p -Werte und abnehmende V -Werte von der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase, Gleichung (4.2-33), aufgrund auftretender intermolekularer Wechselwirkungskräfte ab. Die Abweichung ist einerseits stoffspezifisch und andererseits abhängig vom Zustandsbereich, d. h. es gibt keine allgemeingültige Zustandsgleichung, welche für alle Gase und den gesamten Zustandsbereich das p, V, T -Verhalten mit guter Näherung wiedergibt. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Arten an Zustandsgleichungen:

- 1) der Virialgleichung,
- 2) der generalisierten Zustandsgleichung und
- 3) der empirischen Zustandsgleichung [64].

In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften realer Gase durch einen Virialansatz berücksichtigt. Die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase wird, zur Berücksichtigung der Nichtidealität realer Gase, um geeignete Korrekturfaktoren ergänzt (z. B. den Kompressibilitätsfaktor z). Nach Gleichung (4.2-34)[68] ist er definiert als

$$z = z(p, T) = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} \quad (4.2-34)$$

Für den Fall, dass

$$z \rightarrow 1 \text{ für } p \rightarrow 0 \text{ bzw. } V \rightarrow \infty \quad (4.2-35)$$

kann für ein reales Gas näherungsweise ideales Verhalten angenommen werden. In der vorliegenden Arbeit wird das p, V, T -Verhalten über einen Virialgleichungsansatz der „Berlin-Form“ beschrieben^[69]. Die „Berlin-Form“ stellt eine volumenexplizite thermische Zustandsgleichung dar. Durch experimentelle Bestimmung von p und T kann das molare Volumen einfach über Gleichung (4.2-36) berechnet werden.

$$z = z(p, T) = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + \dots \quad (4.2-36)$$

B', C' werden als zweiter und dritter Virialkoeffizient bezeichnet und stellen temperaturabhängige Stoffkonstanten dar. Die Genauigkeit des p, V, T -Verhaltens ist abhängig von der Anzahl anpassbarer Parameter. Die genauen Zusammenhänge sind in Kapitel 11 aufgeführt.

4.3 Allgemeine Vorgehensweise der HPLC-Methodenentwicklung

Die Auftrennung von Analyten in der HPLC (high performance liquid chromatography), beruht auf der unterschiedlich starken Wechselwirkung der Analyten mit der mobilen und der stationären Phase (MP und SP). Die unterschiedliche Wechselwirkung der Analyten mit beiden Phasen resultiert idealerweise in einer unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit, die in der Chromatographie durch die Retentionszeit t_R beschrieben wird. Eine erfolgreiche chromatographische Methode kann alle relevanten Komponenten der Reaktionslösung in möglichst kurzer Zeit auftrennen, dabei ist die Auflösung R_S zweier benachbarter Peaks entscheidend.

In der Flüssigphasenchromatographie sind benachbarte Peaks mit einem $R_S \geq 1,5$ Basislinien getrennt.

Die Auflösung ist der Quotient aus der Differenz der Retentionszeiten benachbarter Peaks $t_{R,1}$ und $t_{R,2}$ und dem arithmetischen Mittel der Peakbreite auf Höhe der Basislinie w_1 und w_2 (Gleichung (4.3-1)^[70] und Abbildung 4-6).

$$R_S = 2 \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{(w_1 + w_2)} \quad (4.3-1)$$

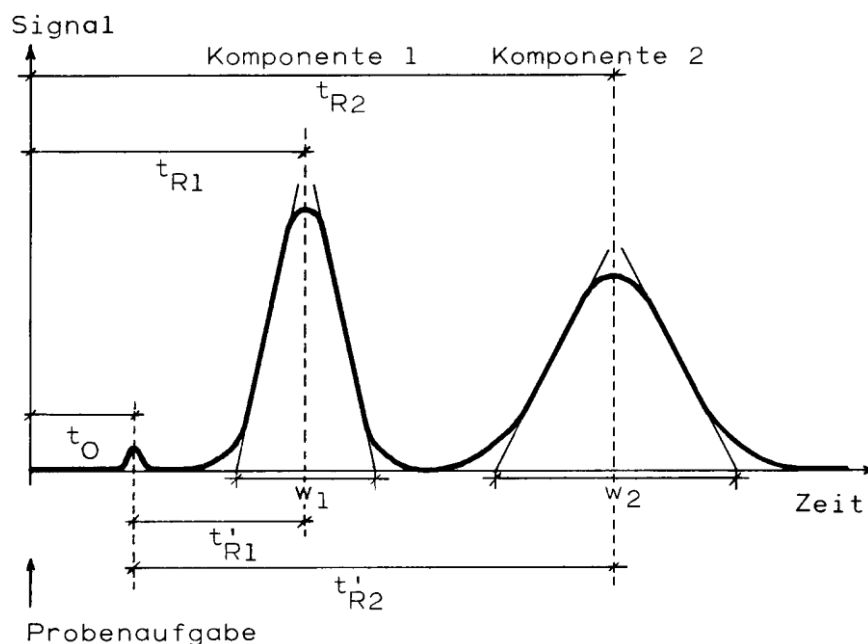


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Auflösung im Chromatogramm^[71].

Die Auflösung ist des Weiteren proportional zum Selektivitäts-, Kapazitäts- und Effizienzterm, wie in Gleichung (4.3-2) beschrieben.

$$R_S = \frac{1}{4} \cdot \underbrace{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}_{\text{Selektivitätsterm}} \cdot \underbrace{\sqrt{N_2}}_{\text{Effizienzterm}} \cdot \underbrace{\frac{k_2}{1 + k_2}}_{\text{Kapazitätsterm}} \quad (4.3-2)$$

In den Selektivitätsterm fließt der Trennfaktor α ein. Er setzt sich aus dem Quotient der Kapazitätsfaktoren k_i nacheinander eluierender Komponenten zusammen (siehe Gleichung (4.3-3)).

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.3-3)$$

Der Kapazitätsfaktor ist eine normierte Elutionsgröße und unabhängig von der Länge der Säule oder dem Säulendurchmesser. Er ist definiert als:

$$k_i = \frac{t_{R,i} - t_0}{t_0} = \frac{t_{R,i}}{t_0} - 1 \quad (4.3-4)$$

k_i entspricht dem der Differenz aus der Retentionszeit einer betrachteten Komponente ($t_{R,i}$) und der Durchbruchzeit (t_0), dividiert durch die Durchbruchzeit. t_0 ist definiert als die Elutionszeit einer nicht retardierenden Komponente.

Änderungen in der Zusammensetzung der mobilen Phase, der stationären Phase oder der Temperatur führen zur Veränderung der Selektivität des Phasensystems und in Folge dessen zur Änderung der Auflösung R_S .^[72]

Der Effizienzterm in Gleichung (4.3-2) fließt als Wurzel der theoretischen Bodenzahl N_2 der als 2. eluierenden Komponente ein. Die Effizienz eines chromatographischen Systems beschreibt die Peakverbreiterung einer Komponente, d.h. schmale Peaks resultieren aus einer guten Effizienz. Die theoretische Bodenzahl N drückt die Effizienz einer isokratisch, isotherm erzeugten chromatographischen Trennung aus (Gleichung (4.3-5)) und wird über den Quotient der Retentionszeit der 2. eluierenden Komponente $t_{R,2}$ zur Breite des Peaks auf Höhe der Basislinie (w) oder zur Peakbreite auf halber Höhe ($w_{0,5}$) berechnet.

$$N = 16 \left(\frac{t_{R,2}}{w} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_{R,2}}{w_{0,5}} \right)^2 \quad (4.3-5)$$

Die Bodenzahl N ist proportional zur Länge der eingesetzten Säule L und umgekehrt proportional zur Bodenhöhe (H), wie in Gleichung (4.3-6) definiert.

$$N = \frac{L}{H} \quad (4.3-6)$$

Die Bodenhöhe ist über die Zusammenhänge der van-Deemter-Gleichung abhängig von der linearen Strömungsgeschwindigkeit (u) und dem Partikeldurchmesser des Säulenmaterials dp [73]. Der Effizienzterm kann somit durch die Säulenlänge L , den Partikeldurchmesser des Säulenmaterials dp und die lineare Strömungsgeschwindigkeit u optimiert werden. Eine Effizienzsteigerung des Systems durch Erhöhung des N -Wertes ist proportional zur Verlängerung der Analysezeit und des Gegendrucks in der Trennsäule. Eine Erhöhung der Bodenzahl N geht in die Steigerung der Effizienz nur mit \sqrt{N} ein (Gleichung (4.3-2)). Der Nutzen einer Verbesserung der Auflösung durch Erhöhung der theoretischen Bodenzahl ist gegenüber den Nachteilen individuell abzuwägen.[74,72]

Der Kapazitätsterm in Gleichung (4.3-2) enthält den Kapazitätsfaktor des 2. eluierenden Peaks. Dieser besitzt ausschließlich im Bereich $0 < k < 5$ einen nennenswerten Einfluss auf die Auflösung. Für größere k -Wert nähert sich der Kapazitätsterm asymptotisch dem Wert 1 an. Als optimaler Bereich wurden Werte für den Kapazitätsfaktor von $2 < k < 5$ definiert. Liegen die zu trennenden Komponenten in diesem Bereich, wird eine isokratische Arbeitsweise bevorzugt. Liegen die Werte im Bereich $5 < k < 10$ sollte eine Gradientenelution angestrebt werden.[75,76]

Neben den oben genannten Faktoren beeinflusst auch die Abweichung eines Peaks von der Gauß-Form, das sogenannte Tailing (s. Gleichung (4.3-7)), die Auflösung R_S . Der Tailingfaktor wird in 5% Höhe bestimmt (USP – United States Pharmacopeia). Dabei entspricht a in Abbildung 4-7 der Distanz vom gefällten Lot bis zur linken Peakseite und b der Distanz vom gefällten Lot bis zur rechten Peakseite. Ein Tailingfaktor von $T_F = 1$ entspricht einem gaußförmigen Peak, ein Wert von $T_F > 1$ wird als Tailing bezeichnet. Ein ausgeprägtes Tailing verringert die Trennstufenzahl N und damit auch den R_S -Wert.[77]

$$T_F = \frac{a + b}{2a} \quad (4.3-7)$$

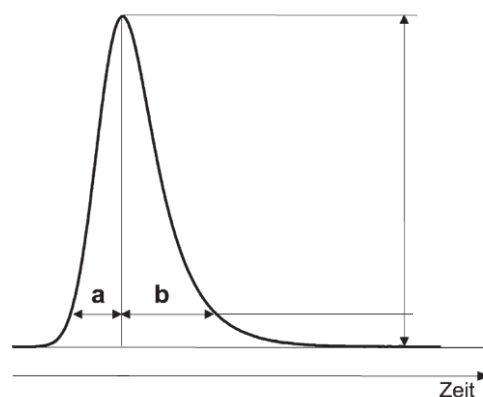


Abbildung 4-7: Berechnung des Tailingfaktors T_F in 5% Höhe[75].

Eine chromatographische Trennung nicht oder teilweise aufgelöster Peaks kann durch Optimierung der Terme in Gleichung (4.3-2), wie beschrieben in unterschiedlichem Maß verbessert werden.^[75] Die wirkungsvollste Methode, eine Änderung der chromatographischen Trennung zu erreichen, liegt in der Änderung des Selektivitätsterms. Dieser kann durch Variation der mobilen und stationären Phase verbessert werden. Diese Änderungen sind generell sehr vielseitig und werden durch die individuellen Bedingungen des Trennproblems limitiert. Im Bereich der stationären Phase besteht Optimierungspotential durch eine große Bandbreite kommerziell erhältlicher Phasen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich stationäre Phasen eingesetzt, die auf chemisch modifiziertem Silikagel basieren ^[78]. An der Oberfläche des Silikagels befinden sich Silanolgruppen, die sich chemisch gezielt verändern lassen. In Abbildung 4-8 sind derartige Säulenmaterialien mit unterschiedlicher Funktionalität abgebildet. Die Säulenhersteller nutzen dieses einfache Verfahren zur Herstellung stationärer Phasen mit spezifischen Eigenschaften. Aus sterischen Gründen können nicht alle Silanolgruppen umgesetzt werden. Die chemische Stabilität und Hydrophobizität des Säulenmaterials kann unter den freien Silanolgruppen leiden. Durch das sog. „endcapping“ wird der Derivatisierungsgrad der freien Silanolgruppen durch Umsetzung mit Trimethylchlorosilan, etc. erhöht. Die Kettelänge *R* der organischen Einheit erhöht die Stabilität der Silikaphase. Chromatographischen Bedingungen von oberhalb pH 8 wirken sich ungünstig auf die Langzeitstabilität des Säulenmaterials aus, sie führen zur Auflösung des Silikagels.^[79] Sehr niedrige pH-Werte begünstigen die Siloxanbildung ^[80].

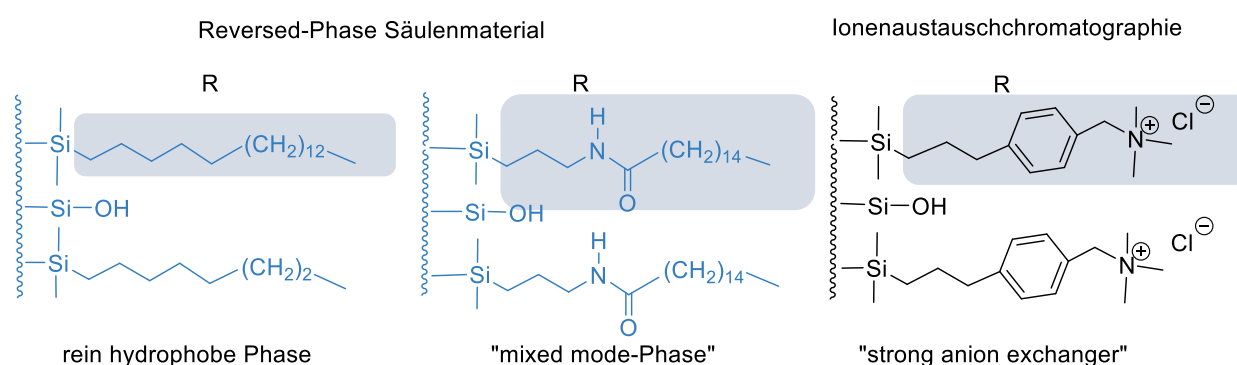


Abbildung 4-8: Säulenmaterial mit unterschiedlicher Funktionalität basierend auf Silikagel.

Die chemisch gebundenen organischen Reste *R* am Silikagel sind quasi „bürstenförmig“ angeordnet, so dass diese Phasen daher als Bürstenphasen bezeichnet werden. Die Molekülketten sind untereinander nicht vernetzt, weisen jedoch dynamisches Verhalten auf. Sie richten sich in Folge der Säulenconditionierung entsprechend Abbildung 4-9, links

aus. Die Bürstenphase kann sich verknäulen und dadurch ihre Trennleistung verlieren. Man bezeichnet diesen Effekt als Kollabieren der stationären Phase (wie in Abbildung 4-9, rechts schematisch dargestellt).^[77]

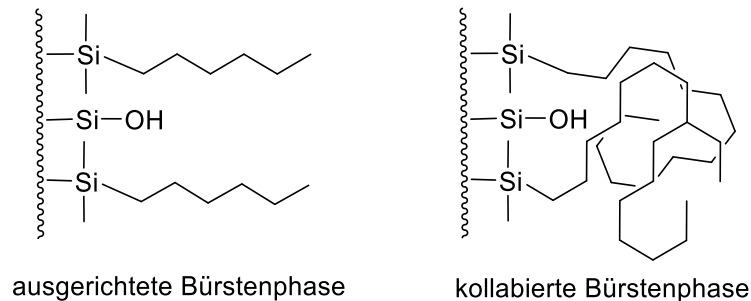


Abbildung 4-9: Strukturelle Ausrichtung der Bürstenphase. Links: konditionierte Säule mit guter Performance. Rechts: kollabierte stationäre Phase, Verlust der Trennleistung.

Grundsätzlich kann sich die Trennleistung der stationären Phase irreversibel in Folge einer stattfindenden chemischen Reaktion oder reversibel durch Kollabieren der Bürstenphase verschlechtern. Im zweiten Fall kann durch Regeneration der stationären Phase die Trennleistung wieder verbessert bzw. zurückgewonnen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde, wie in Abbildung 4-8 gezeigt, Reversed-Phase und Ionen-Chromatographie (im Speziellen IEC) durchgeführt. Die Wirkungsweise der RPC und IEC werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Funktionsprinzip der Reversed-phase Chromatographie (RPC):

In der Reversed-phase Chromatographie wird eine unpolare stationäre Phase, aufgebaut aus hydrophoben Alkylketten auf Silikagelbasis, und eine polare mobile Phase zur Trennung der Analyten eingesetzt. Polare Analyten retardieren schlechter als unpolare und eluieren daher früher. Die Retention beruht primär auf solvophoben und hydrophoben Wechselwirkungen, wobei weitere Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den Analyten auftreten können. Beispielsweise können ionisierte Silanole [-SiO⁻] zu einer verzögerten Retention protonierter basischer Verbindungen führen. Des Weiteren können neutrale Silanolgruppen [-SiOH] Analyten zurückhalten werden. Diese wirken als Protonenakzeptor und können über H-Brückenbindungen mit den [-SiOH]-Einheiten wechselwirken.^[81] Die RP-Chromatographie wird häufig zur Auftrennung organischer Säuren eingesetzt (Abbildung 4-10). Die RPC ist aufgrund der Flexibilität der Phasen für ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten einsetzbar^[82].

Neben rein unpolaren stationären Phasen werden in der RPC auch Phasen eingesetzt, die ergänzend zu der hydrophoben Alkylkette hydrophile funktionelle Gruppen enthalten. Diese „mixed-mode-Phasen“ zeichnen sich durch verändertes Elutionsverhalten aus und können, neben der mobilen Phase, das Retentionsverhalten der Analyten gezielt beeinflussen.^[83]

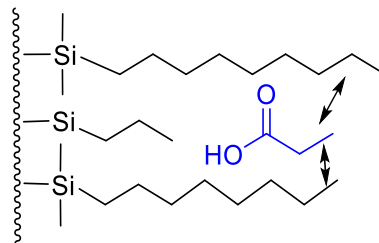


Abbildung 4-10: Trennprinzip der RPC am Beispiel von Propionsäure an einer RC-18 Phase.

Funktionsprinzip der Ionenaustausch-Chromatographie (IC):

Die stationäre Phase trägt kovalent gebundene elektrische Ladungen an der Oberfläche, an denen der Ionenaustausch stattfindet. Diese werden durch adsorbierte Gegenionen neutralisiert. Die mobile Phase enthält ionische Anteile und ionische Probemoleküle, welche mit den gebundenen Ionen an der Oberfläche der stationären Phase unterschiedlich stark in Wechselwirkung treten.^[77,84]

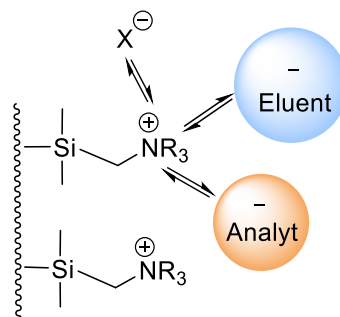


Abbildung 4-11: Wechselwirkungsprinzip der Ionenaustausch-Chromatographie.

In Abbildung 4-11 sind die Wechselwirkungen eines starken Anionenaustauschers (SAX) mit dem Eluent und dem Analyt abgebildet. Wie für die Adsorptions-Chromatographie typisch, wird das Elutionsverhalten des Analyten durch die konkurrierende Wechselwirkung zwischen stationärer und mobiler Phase bestimmt. Definitionsgemäß unterscheidet man zwischen „*weak anion exchanger*“ WAX und „*strong anion exchanger*“ SAX, analog „*weak cation exchanger*“ WCX und „*strong cation exchanger*“ SCX. SAX- und SCX-Phasen sind über den gesamten, für die HPLC nutzbaren pH-Bereich geladen. Das bedeutet, dass deren Kapazität nicht durch Änderung des pH-Werts beeinflusst werden kann.^[77] Die Austauschfunktion gängiger starker Anionenaustauscher (SAX) besteht aus einer quartären Ammoniumbase, in SCX-Phasen aus einer Sulfonatfunktion. Die

Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase ist abhängig von der Höhe der Ladung des Analytens, der Solvenshülle, welche das Analyt umgibt, der Polarisierbarkeit und der konkurrierenden Wechselwirkung zwischen Analyt und mobiler Phase.^[79,85]

Die Optimierungsparameter in der SAX-Chromatographie setzen sich aus dem pH-Wert und der Ionenstärke der mobilen Phase, der Art der eingesetzten Gegenionen und dem Ionenaustauscher selbst zusammen. Variationen im Bereich der stationären Phase sind durch begrenzte Verfügbarkeit an unterschiedlichen Säulen aufgrund der kostenintensiven Anschaffung häufig begrenzt. Eine Optimierung der mobilen Phase ist kostengünstig und effektiv. Das Ziel, die geeignete mobile Phase zu finden, setzt eine gewisse Kenntnis der relativen chromatographischen Eigenschaften der Eluenten voraus. In diesem Zusammenhang sind die Solvensstärke und Solvensselektivität zentrale Begriffe.^[86] Die Solvensstärke ϵ° verschiedener Eluenten wurden empirisch ermittelt und als elutrope Reihe zusammengefasst. In Tabelle 4-4 ist eine überschaubare Auswahl an relevanten Eluenten mit wichtigen Eigenschaften (Solvensstärke ϵ° , Viskosität η , Cut-Off-Bereich, Siedepunkt und solvatochromen Parametern π^* , α und β) aufgelistet.^[87]

Tabelle 4-4: Auflistung der elutropen Reihe und Eigenschaften der Elutionsmittel ^[77].

Elutionsmittel	Solvens- stärke	Viskosität	Brechungs- index	Cut- Off	Siede- punkt	Dipol	Azidität	Basizität
	ϵ°	η [mPa · s]	n_D^{20}	[nm]	[°C]	π^*	α	β
n-Pentan	0,00	0,23	1,3575	195	36			
n-Hexan	0,00	0,33	1,3749	190	69			
Chlorbenzol	0,23	0,80	1,5248	290	132	0,91	0,00	0,09
Tetrahydrofuran	0,48	0,46	1,4072	220	66	0,51	0,00	0,49
Acetonitril	0,50	0,37	1,3441	190	82	0,60	0,15	0,25
Methanol	0,73	0,60	1,3284	205	65	0,28	0,43	0,29
Wasser	> 0,73	1,00	1,3330	<190	100	0,39	0,43	0,18

* „ ϵ° ist ein Parameter, der die Elutionsstärke des Lösungsmittels beschreibt, wenn es als mobile Phase auf Silikagel verwendet wird. Er ist ein Maß für die Adsorptionsenergie eines Lösungsmittelmoleküls pro Flächeneinheit des Adsorbens. Eine Liste von Eluenten nach ihrer Stärke wird als elutrope Reihe bezeichnet.“^[77].

Ein Verfahren zur methodischen Optimierung in der Reversed-Phase Chromatographie anhand der mobilen Phasen stellt das von GERTZ et al. entwickelte Verfahren dar [88]. Unter Anwendung von Gleichung (4.3-8) kann die Zusammensetzung der mobilen Phase durch eine überschaubare Anzahl an Testläufen systematisch optimiert werden. Generell gilt, dass sich die Elutionsmittelstärke an der Hydrophobizität der Analyten orientiert. Je apolarer die mobile Phase, desto schneller eluieren polare Analyten.

Im ersten Schritt des Gertz-Prinzips wird durch das Trial and Error Verfahren ein Fenster für die Retentionszeit gesucht, das den vorgegebenen Optimierungskriterien entspricht. Es wird anschließend durch Kalkulation des elutropen Equivalen EA_g in einem Zahlenwert ausgedrückt. *Im zweiten Schritt* kann die Selektivität der Trennung verbessert werden, indem der Anteil bestimmter Eluenten reduziert wird oder diese durch andere ausgetauscht werden. Entscheidend ist, dass der bestimmte EA_g -Wert aus dem ersten Schritt nicht mehr verändert wird.[88,76]

$$EA_g = EA_1 \cdot \varphi_1 + EA_2 \cdot \varphi_2 \quad (4.3-8)$$

EA_g	elutropes Equivalent des Laufmittelgemisches
EA_1	Eluotropstärke der 1. Komponente
EA_2	Eluotropstärke der 2. Komponente
φ_1	Volumenanteil der 1. Komponente
φ_2	Volumenanteil der 2. Komponente

Bei der Wahl der optimalen Zusammensetzung der mobilen Phase stellt das Selektivitätsdreieck von SNYDER eine gute Visualisierungshilfe dar.

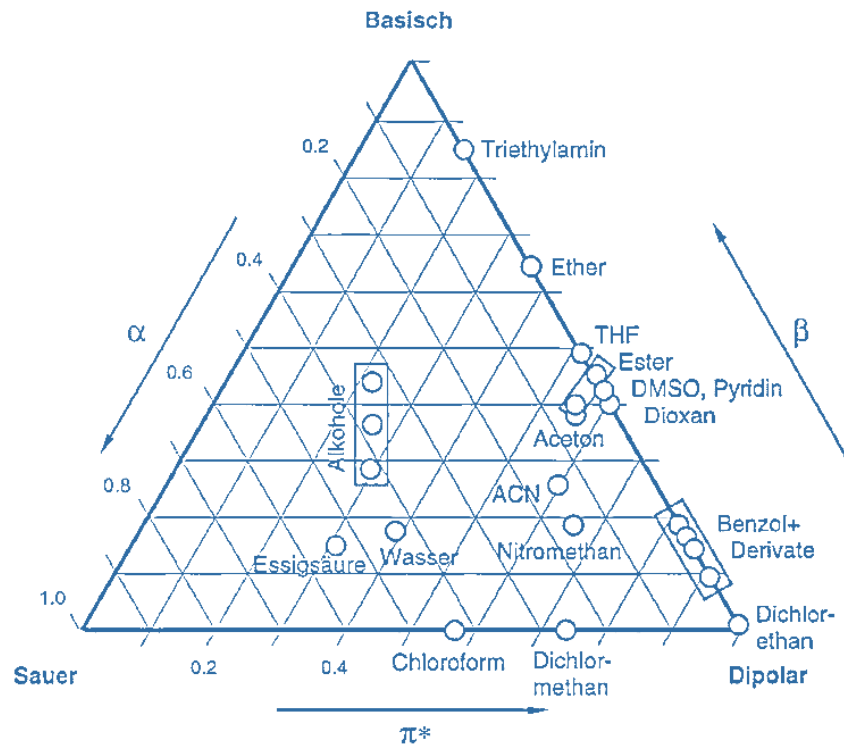


Abbildung 4-12: Selektivitätsdreieck nach dem Vorbild von Snyder [77].

Die Eluenten werden anhand ihrer solvatochromen Parameter (d. h. der sauren α , der basischen β und der dipolaren Eigenschaften π^*) entlang der drei Seitenlängen eines gleichseitigen Dreiecks gruppiert, wie in Abbildung 4-12 dargestellt*. Eine signifikante Änderung der Selektivität eines Phasensystems wird bei der Kombination von Eluenten erreicht, die möglichst große Unterschiede in den solvatochromen Parametern aufweisen. Die Mischbarkeit, Viskosität und der Cut-Off-Bereich von Eluenten ist ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium.[92]

* Das Snyder-Selektivitäts-Dreieck wurde im Laufe der Jahre weiter optimiert, so dass heute unterschiedliche Selektivitätsdreiecke existieren, die sich in der Wahl der Auftragsparameter unterscheiden. Für die Anwendung des Selektivitätsdreiecks in der reversed-phase-HPLC ist das SST-Modell von Snyder zu ungenau. Für die Anwendung im Bereich der RP-HPLC ist es wichtig, ein SST-Modell zu wählen, welches auf den solvatochromen Kamlet-Taft-Polaritätsparametern α , β und π^* basiert.[89][90][91].

5 Motivation und Aufgabenstellung

In Kapitel 4.1 wurde bereits erläutert, dass durch innovative chemische Prozesse langfristig ein Strukturwandel energieintensiver Wirtschaftszweige erreicht werden kann. Dabei bietet sich CO₂ als reichlich bzw. direkt verfügbare C₁-Kohlenstoffquelle an. Es fällt bei Verbrennungsprozessen oder chemischen Herstellungsverfahren an. Dieses CO₂ soll als Edukt für chemische Produkte genutzt werden. Aus ökonomischer Sicht sind solche kurze Wertschöpfungsketten erstrebenswert, da sie Kosten einsparen.

Das etablierte großtechnische Herstellungsverfahren für Acrylsäure basiert auf fossilen Rohstoffquellen und ist mit einer Ausbeute von mehr als 95 % sehr effizient. Dieser Prozess wurde für die Herstellung von Acrylsäure über viele Jahrzehnte optimiert. In der vorliegenden Arbeit wurde in Kapitel 4 ein Reaktionszyklus vorgestellt, der das Potential mit sich bringt, als flexibles chemisches Verfahren zur Herstellung von Acrylaten und strukturverwandten Carboxylaten eingesetzt werden zu können. Das Verfahren basiert auf der Umsetzung von Ethen und CO₂ an einem Ni-Katalysator. Ethen könnte aus Bioethanol hergestellt werden. Der Prozess stellt daher aus ökologischer Sicht ein erstrebenswertes Vorhaben dar. Die Entwicklung neuer chemischer Verfahren, vom Laborexperiment über die Pilotanlage bis hin zu einem industriellen Produktionsverfahren, erfordert viel Zeit und verursacht erhebliche Kosten. Die breite Produktpalette der Acrylat/Carboxylatherstellung, ausgehend von CO₂ und einem Alken, würde als weiterer Vorteil Entwicklungskosten einsparen. Darüber hinaus würde die Bildung von Acrylat aus CO₂ und Ethen ein Produktionsverfahren ermöglichen, das unabhängig von fossilen Rohstoffquellen ist.

Wie im Stand des Wissens bereits aufgezeigt, ist das Anwendungsgebiet für Acrylsäure und Acrylate vielfältig. Der Marktpreis dieser Produkte ist nicht zuletzt aufgrund der steigenden Nachfrage an superabsorbierenden Polymeren in den letzten Jahren gestiegen.

Wie die Zusammenfassung im Stand des Wissens zeigt, stellt die „dream reaction“, Na-Acrylat aus CO₂ und Ethen zu synthetisieren, die Forschung vor einige Herausforderungen. Die beiden größten Herausforderungen umfassen

- ❖ für den ersten Schritt des Katalysezyklus: die Aktivierung des inerten CO₂-Moleküls und
- ❖ für den zweiten Schritt des Katalysezyklus: die Überwindung der hohen Energiebarriere der β -Hydrid-Eliminierung.

Trotz der großen Herausforderungen wird in diesem Forschungsvorhabens angestrebt, einen Prozess zu entwickeln der unter moderaten Reaktionsbedingungen erfolgen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll anhand systematisch durchgeführter reaktionstechnischer Untersuchungen die Makrokinetik der Nickelalactonbildung (Schritt I) und der Nickelalactonspaltung mit anschließender Na-Acrylatfreisetzung (Schritt II) betrachtet werden. In beiden Fällen liegt eine Gas-Flüssig-Reaktion vor. Neben der intrinsischen Kinetik der chemischen Reaktion muss auch der Einfluss der Stofftransportvorgänge auf die chemische Reaktion berücksichtigt werden. Um die jeweiligen Stofftransportvorgänge genau betrachten zu können, sind umfangreiche Absorptionsuntersuchungen erforderlich. Hierzu soll eine Absorptionsapparatur in Form eines Batch-Reaktors aufgebaut und betrieben werden. Des Weiteren ist vorgesehen, die Untersuchungen zur chemischen Reaktion der Nickelalactonspaltung und die Absorptionsuntersuchungen an zwei unterschiedlichen Batch-Reaktorsystemen parallel durchzuführen, um eine möglichst effiziente Arbeitsweise zu ermöglichen.

Die Nickelalactonbildung, ausgehend vom π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex, soll in Form einer Elementarschrittkinetik betrachtet werden. Dabei soll der Reaktionsverlauf *in-situ* durch die charakteristischen Edukt- und Produkt-IR-Banden verfolgt werden. Diese Reaktionskinetik soll an einem *inline-ATR-IR*-Gerät, im Rahmen der Dissertation von Herrn Sebastian Kraus der TU München, unter Inertgasbedingungen bestimmt werden. Des Weiteren soll die Synthese der π -Ethylen-Nickel(0)-Komplexe im Rahmen seiner Arbeit erfolgen. Die Stofftransportvorgänge sollen in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelt werden. Eine Kooperation beider Arbeiten soll schlussendlich eine lückenlose makrokinetische Betrachtung der Nickelalactonbildung ermöglichen. Um den wirtschaftlichen Gesichtspunkt im Blick zu behalten, wird eine Optimierung der Nickelalactonsynthese angestrebt.

Des Weiteren soll in der vorliegenden Arbeit die Kinetik des zweiten Schritts des Katalysezyklus, der Spaltung eines γ -Nickelalactons unter Einfluss von NaOtBu und anschließender Na-Acrylatfreisetzung untersucht werden. Es wird eine diskontinuierliche Reaktionsführung in einem Batch-Reaktor unter Inertgasbedingungen angestrebt. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs soll durch eine IR-Durchflusszelle am Reaktorausgang, ergänzt durch eine *offline*-HPLC-Analytik, erfolgen. Die Konzeption und der Aufbau eines zweiten Batch-Systems als auch entsprechende Methodenentwicklungen, sowie die Synthese von Nickelalacton und π -Acrylatverbindungen sind Gegenstand der Arbeit. Reaktionstechnische Parameter, wie Partialdruck, Temperatur, Konzentration der Reaktanden und der Wahl des bidentaten Ligandensystems sollen systematischen variiert werden.

6 Experimenteller Teil

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Inertgasbedingen (Ar-Atmosphäre) durchgeführt. Abweichende Arbeitstechniken wurden speziell gekennzeichnet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden mit Helium entgast und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.

6.1 Verwendete Chemikalien

In der vorliegenden Arbeit eingesetzte Chemikalien sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Tabelle 6-1: Eingesetzte chemische Verbindungen.

Chemikalienbezeichnung	Hersteller / Reinheit
Acetonitril	Fisher Chemical / HPLC grade
Ammoniumdihydrogenphosphat	Sigma-Aldrich / ACS reagent $\geq 98\%$
Argon	VWR 6.0
Benzol-d ₆	Deutero
1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan	Sigma-Aldrich
1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan	Laborsynthese CaRLa / Laborsynthese TUM AK-Prof. Rieger
Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)	abcr / 98 %
Chlorbenzol	Alfa Aesar / 99 %
Diammoniumhydrogenphosphat	Fluka Ag / puriss. p. a.
Dinatriumhydrogenphosphat, Heptahydrat	Alfa Aesar / ACS 98 %
Ethanol	VWR / ACS 98 %
Ethen	VWR 4.5 und 2.6
Hexan, wasserfrei	Sigma-Aldrich / 95 %
Kaliumdihydrogenphosphat	Alfa Aesar / ACS 99 %
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Sigma-Aldrich
Kohlenstoffdioxid	VWR 5.0
Methanol	Fisher Chemical / HPLC grade
Molekularsieb, 4 Å	Carl Roth GmbH

Natriumacrylat	Sigma Aldrich / 97 %
Natrium- <i>tert</i> -butanolat	Sigma Aldrich
Propan-2-ol	Fisher Chemicals / HPLC grade
Stickstoff	VWR 6.0
Tetrahydrofuran (Inhibitorfrei)	Sigma-Aldrich / $\geq 99,9$ %
Tetrahydrofuran, wasserfrei (+ 250 ppm BHT)	Sigma-Aldrich / $\geq 99,9$ %
Tetrahydrofuran, absolut, über Molekularsieb, (+ 250 ppm BHT)	Sigma-Aldrich / $\geq 99,5$ %, $H_2O \leq 0,005$ %
Tetrahydrofuran- d_8	Deutero / 99,5 %
Wasser	Sigma-Aldrich / HPLC grade

6.2 Durchführung spektroskopischer Untersuchungen

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem AV-250 oder AV-400 Spektrometer der Firma Bruker BioSpin GmbH (1H , ^{13}C , ^{31}P , COSY, HMQC) aufgenommen. Gemessen wurden sie von Frau *M. Benzinger* und Frau *Dr. B. Stadelmann* am Institut für Anorganische Chemie (Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Gudat).

Bruker AV-250:	1H -NMR	(250,133 MHz)
	^{13}C -NMR	(60,000 MHz)
	^{31}P -NMR	(101,000 MHz)
<hr/>		
Bruker AV-400:	1H -NMR	(400,130 MHz)
	^{13}C -NMR	(100,613 MHz)
	^{31}P -NMR	(162,000 MHz)

6.2.2 IR-Spektroskopie

Die Nickelalactonspaltung sollten anhand der charakteristischen Carbonylschwingung des Nickelalactons bei $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ verfolgt werden. Da Nickelalactone O_2 -empfindlich sind wurde die Reaktionslösung direkt vom Reaktor über ein Rohrleitungssystem in eine IR-Durchflusszelle ($V_{\text{Zelle}} = 100 \mu\text{l}$, CaF_2 -Fenster) geleitet (siehe Abbildung 11-2). Das Gesamtvolumen zwischen V-31 über E-9 bis zu V-34 entsprach $V_{\text{IR}} = 3 \text{ ml}$. Eingesetzt wurde ein Nicolet iS 10 FT-IR-Spektrometer der Firma Thermo Scientific.

Die IR-Durchflusszelle wurde vor dem Reaktionsstart mit THF aus dem Batch-Reaktor befüllt. Vor jeder reaktionstechnischen Untersuchung wurde das Hintergrundspektrum (ohne Durchflusszelle) aufgenommen. Die Reaktionslösung fließt aufgrund der herrschenden p -Differenz ($\Delta p = p_{\text{Reaktor}} - p_{\text{Atmosphäre}}$) direkt in die Durchflusszelle, eine zusätzliche Pumpe ist nicht erforderlich. Die Fließgeschwindigkeit v ließ sich über das Nadelventil V-31 am Reaktorboden einstellen (s. Abbildung 11-2).

6.3 HPLC-Analytik

Zur Verfügung stand eine 1260 Infinity LC der Firma Agilent Technologies. Sie enthielt eine vollautomatische, totvolumenarme quaternäre Pumpe (G1311B), des Weiteren einem VWD-UV/Vis-Detektor (G1314B), Säulenofen (G1316A) und einen Autosampler (G1329B).

6.3.1 Systematische Vorgehensweise der HPLC-Methodenentwicklung

Im Fokus stand die Entwicklung einer routinetauglichen LC-Methode. Sie sollte möglichst kurze Analysenzeiten und gleichzeitig robuste chromatographische Bedingungen ermöglichen. In Abbildung 6-1 ist als Leitfaden für die experimentelle Vorgehensweise, eine vereinfachte Darstellung der strategischen LC-Methodenentwicklung abgebildet. Eine genaue Erläuterung folgt in Kapitel 7.3.

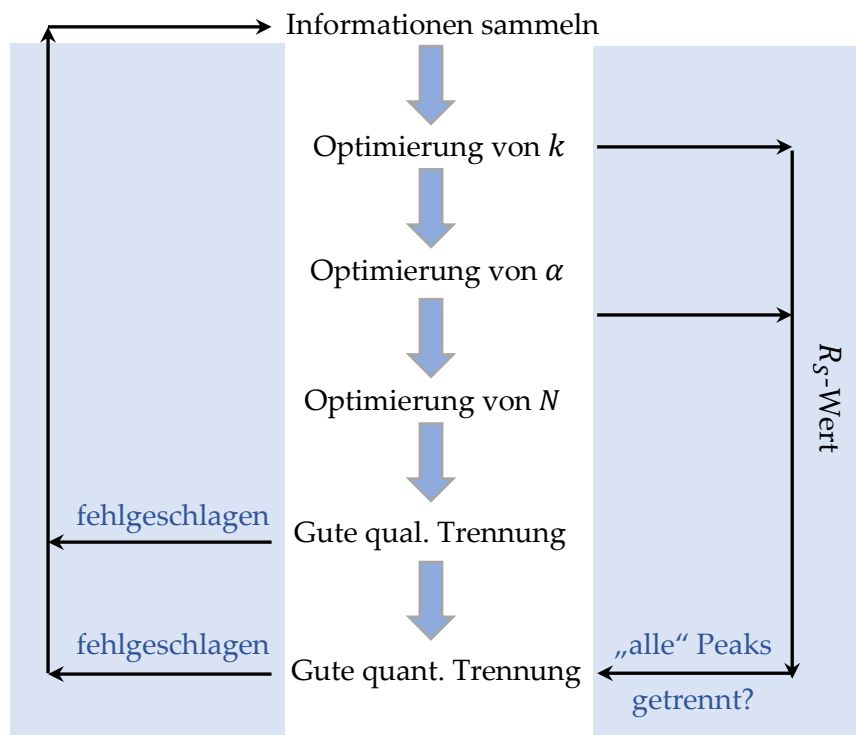


Abbildung 6-1: Vereinfachte Darstellung der strategischen LC-Methodenentwicklung.

6.3.1.1 Experimentelle Umsetzung

In Tabelle 6-2 sind alle Parameter aufgeführt, die zur Verbesserung der chromatographischen Auflösung variiert wurden.

Tabelle 6-2: Parameter der HPLC-Methodenentwicklung ausgehend von Schritt III.

<i>Parameter</i>	
Auswahl an Eluenten	ACN, PhCl, THF, MeOH, H ₂ O jeweils HPLC-Grade
zu trennende Analyten	Acrylat, Propionat, [Ni{(CH ₂) ₂ CO ₂ }(dcpe)]
eingesetzter Puffer	Phosphat-Puffer
Detektor	DAD, RID, VWD
\dot{V}_{MP} [<i>ml Min</i> ⁻¹]	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
L_C [<i>cm</i>]	5 - 300
T_C [°C]	30 - 45
λ [<i>nm</i>] Detektionsbereichs für den DAD	205 - 260

Schritt I: INFORMATIONEN SAMMELN

- Welche chemischen Verbindungen sind bei der Umsetzung von Na-Acrylat, ausgehend vom [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)] mit NaOtBu zu erwarten?
- Informationen über die chemische Beständigkeit und Löslichkeit der Analyten einholen.
- Für die vorliegende Arbeit steht ein VW-Detektor zur Verfügung, diesbezüglich sollte der Cut-off-Bereich der Eluenten bekannt sein (tabellierte Werte).
- Bei ionischen Analyten sind der pH-Wert und die Kenntnis über relative Dissoziationsgleichgewichte von entscheidender Bedeutung.
- Definition eines fiktiven Retentionsfaktors k_{max} .

Schritt II: ORIENTIERUNGSEXPERIMENTE

Die zu trennenden Analyten wurden durch isokratische Elution an einer C₁₈-Phase, einer RP-Amid-Phase und einer SAX-Ionenaustauscher-Phase in THF chromatographiert (s. Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3 Verwendete Säulen in der Orientierungsphase.

Säulentyp	Bezeichnung	Hersteller	Säulenspezifikation
RP	Eclipse Plus C ₁₈	Agilent Technologies	$L_C = 15 \text{ cm}$, $dp = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $ID = 4,6 \text{ mm}$
RP	Ascentis RP-Amide	Sigma Aldrich	$L_C = 10 ; 25 \text{ cm}$, $dp = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $ID = 4,6 \text{ mm}$
SAX	NUCLEOSIL® SB	Macherey Nagel	$L_C = 25 \text{ cm}$, $dp = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $ID = 4,6 \text{ mm}$

Die Ermittlung der optimalen Wellenlängen der Analytlösung erfolgte durch Chromatographieren der einzelnen Analyten an einen Diodenarray-Detektor (DAD) (G1315D), im Wellenlängenbereich von 205 - 260 nm.

Schritt III: OPTIMIERUNGEN

Die Säule aus Tabelle 6-3 mit der stationären Phase, welche die besten chromatographischen Eigenschaften innerhalb von k_{\max} zeigte, wurde für die Optimierung der LC-Methode verwendet. Durch Variation der Eluentzusammensetzung wurde die Elutionsstärke mit Hilfe von Gleichung (4.3-8) über das elutrope Equivalent EA_g bestimmt. Im weiteren Verlauf stand die Verbesserung der chromatographischen Auflösung R_S bei näherungsweise konstanter Elutionsstärke im Zentrum. $R_S \geq 1,5$ wurde als Maßstab für die quantitative Methode definiert. k und primär α wurden durch Variation der Eluentzusammensetzung verändert.

Das Selektivitätsdreieck (s. Abbildung 4-12) diente als Orientierung für eine geeignete Eluent-kombination. Eine Optimierung von R_S durch Erhöhung von N musste gegenüber den Nachteilen einer höheren Elutionszeit abgewogen werden.

Es folgte eine Feinabstimmung durch die Wahl des Analytlösungsmittels, der Säulentemperatur und des Volumenstroms.

Schritt IV: ÜBERPRÜFUNG DER REPRODUZIERBARKEIT UND PEAKHOMOGENITÄT

Alle Analyten wurden einzeln in unterschiedlicher Reihenfolge mehrfach chromatographiert. Dabei durfte sich weder das Retentionsverhalten, noch die Peakform oder -fläche ändern.

Schritt V: ÜBERPRÜFUNG DER STABILITÄT DER STATIONÄREN PHASE

Im Vorfeld wurde abgeschätzt, wie viele chromatographische Einzelmessungen eine reaktionstechnische Untersuchung der Na-Acrylatbildung umfasst.

In der vorliegenden Arbeit besteht eine Messreihe (der reaktionstechnischen Untersuchung, siehe Kapitel 6.6) aus 12 zeitlich aufeinander folgende Messungen an der HPLC. Die Analysendauer einer Messung betrug 12 Minuten. Die stationäre Phase war damit 144 Minuten lang der Reaktionslösung ausgesetzt. Um zu überprüfen, ob die entwickelte Methode auch routinetauglich ist, wurde das Säulenmaterial über eine Verweilzeit von 150 Minuten der Analytlösung ausgesetzt. Die Analyten wurden injiziert. Nachdem die Analyten in die stationäre Phase transportiert wurden, wurde die quaternäre Pumpe für 150 Minuten ausgeschaltet. Nach Ablauf der Zeit wurde das Pumpensystem erneut eingeschaltet. Nach Elution der Analytlösung wurde die Säule mit dem vierfachen Säulenvolumen an Eluent gespült und die Analytlösung erneut chromatographiert. Das Ergebnis wurde durch 4-fache Wiederholung reproduziert. In einer routinetauglichen LC-Methode durften keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Chromatogrammen bzw. den Flächeneinheiten der einzelnen Peaks vor und nach der Stabilitätsprüfung des Säulenmaterials auftreten. Im Fall einer auftretenden Differenz wurde die Methodenentwicklung erneut bei Schritt II weiterentwickelt.

6.3.1.2 Untersuchung zur Löslichkeit und Machbarkeit

Es wurde untersucht, in welchem Maß THF/H₂O + Phosphatpuffer, THF/ACN und THF/H₂O/ACN mischbar sind. Anschließend wurde die Löslichkeit von [Ni{(CH₂CO₂)(dcpe)], [Ni{(CH₂CO₂)(dtbpe)], [Ni(η^2 -CH₂=CH₂CHCO₂R)(dcpe)]-Komplex, Acrylat/Acrylsäure und Propionat/Propionsäure in den reinen Eluenten und den oben angegebenen Elutionsmittelgemischen untersucht. Für die genannten chemischen Verbindungen wurde aus Kostengründen der eingesetzten Nickelalactone eine Höchstkonzentration von 5,59 mmol l⁻¹ vorausgesetzt.

6.4 Allgemeine Angaben zum Aufbau und der Betriebsweise der Rührkesselreaktoren

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Rührkesselreaktoren (Parr Instruments) ausgewählt und betrieben. Sie werden nachfolgend als Batch-25 und Batch-300 bezeichnet. Tabelle 6-4 gibt einen Überblick über die wichtigsten Bauelemente der Reaktorsysteme. Der verfahrenstechnische Aufbau der Anlagen ist für Batch-25 dem Verfahrensfließschema in Abbildung 11-1 und für Batch-300 dem Verfahrensfließschema in Abbildung 11-2 zu entnehmen.

Beide Anlagen wurden nach ihrer Montage einer 24h-Dichtigkeitsprüfung mit Wasserstoff unterzogen. Stoffmengenschwankungen von bis zu $\pm 0,02$ mbar wurden dabei toleriert.

Tabelle 6-4: Vergleich der Reaktorsysteme Batch-25 und Batch-300.

	Batch-25	Batch-300
Reaktorvolumen	25 ml	300 ml
Gasbürette	Ja	Ja
Möglichkeit der Zugabe von Flüssigkeit unter Inertgasbedingungen	Charger	Flüssigkeitsbürette
Rührer	Propellerrührer	Gaseintragsrührer
Betrieb unter Inertgasbeding möglich?	Ja	Ja
Entnahme der Reaktionslösung unter Inertgasbedingung	Nein	Ja
Temperierung des Reaktors	Heizmanschette	Doppelmantelreaktor

Die eingebauten Büretten und Reaktoren wurden jeweils mit einem Manometer und einem Temperatursensor ausgestattet. Die p, T -Daten wurden im Inneren der Apparate gemessen und elektronisch dokumentiert. Zur Aufzeichnung der p, T -Werte wurde ein (von Herrn *Dr. M. Rupp* erstelltes) LabVIEW-Programm eingesetzt. Beide Reaktorsysteme können temperiert werden.

6.4.1 Gasversorgungseinheit

Die Gasversorgungseinheit wurde zwischen V-46 und V-47 mit einem O₂-Adsorber E-6 ausgestattet. Es galt zu berücksichtigen, dass nach dem Einsatz von N₂- bzw. Ar-Gas der Adsorber für eine CO₂-Isotherme speziell vorbereitet werden musste. Durch Entspannen des N₂-/Ar-Drucks auf Atmosphärendruck über V-47, V-48, V-16, V-18 und V-19 bei geschlossenem V-46 (siehe Abbildung 11-1) und nach anschließendem fünfmaligem Spülen mit CO₂ wurde das restliche Schutzgas entfernt. Eine chemische Verträglichkeit zwischen Ethen und dem Adsorbens des O₂-Adsorbers ist nicht gegeben; aufgrund dessen wurde Ethen durch ein getrenntes Leitungssystem geführt, wie Abbildung 11-1 und Abbildung 11-2 zu entnehmen ist.

6.4.2 Spezifischer Aufbau der Absorptionsapparatur Batch-25

Das Batchsystem (Abbildung 11-1) besteht im Wesentlichen aus einem 25 ml ZrO-Rührkessel E-3 mit Propellerrührer inklusive Thermoelement und Heizmantel, einer Gasbürette E-1 (10 ml) und einem Charger E-2 (10 ml Stahlzylinder) mit integriertem Schnellkupplungssystem.

6.4.3 Experimentelle Untersuchungen in der Absorptionsapparatur Batch-25

6.4.3.1 Volumenbestimmung der Absorptionsapparatur

VORBEREITUNG:

Zwischen V-2 und V-3 (Abbildung 11-1) wurde temporär ein Stahlzylinder inkl. Manometer integriert. Der Zylinder fasste ein definiertes Volumen von $V = 71$ ml (für H₂O bei $T = 293$ K). Vor Beginn der Volumenbestimmung wurde das Druckhalteventil V-4 auf maximalen Durchfluss eingestellt. V-2, V-3, V-5, V-6, V-7, V-11, V-12, V-14 und V-48 wurden geschlossen. Zur Bestimmung der unbekanntenen Volumina (V_{GB} und V_R) wurde Stickstoff eingesetzt.

DURCHFÜHRUNG:

Der Stahlzylinder wurde mit N₂ befüllt ($p_1 = 4$ MPa) und der Hahn hinter dem Zylinder geschlossen. Der p, T -Wert wurde notiert und als p_1 und V_1 definiert. Als Berechnungsgrundlage wurde das ideale Gasgesetz, unter der Annahme isothermer Bedingungen, herangezogen. Durch Umwandlung von Gleichung (6.4-1) in Gleichung (6.4-5) konnte das unbekannte Volumen V_i ermittelt werden. Im Anschluss wurde V-3 geöffnet. Die „Gasbürette“ füllte sich zwischen V-3 und V-5 mit N₂. Nach Druckkonstanz wurde der aktuelle p -Wert im Stahlzylinder notiert. Er wurde in Gleichung (6.4-2) als p_2 definiert. V_{GB} , der Bereich zwischen V-3 und V-5 wurde über Gleichung (6.4-5) bestimmt. Nach dieser Vorgehensweise wurde das Volumen des Rohrleitungssystems zwischen V-5, V-6, V-7 und das Volumen der Rührkessel-Einheit V_R

bestimmt. V_R entspricht dem Reaktor + Rohrleitungssystem bis V-6, V-11, V-12 und V-14. Die einzelnen Volumenbestimmungen wurden zweimal reproduziert. Tabelle 11-1 (Anhang) führt alle bestimmten Volumina auf.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (6.4-1)$$

Für $T = \text{konst.}$ und $n = \text{konst.}$ folgt aus Gleichung (6.4-1):

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (6.4-2)$$

mit

$$V_2 = V_1 + V_i \quad (6.4-3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.4-3) in Gleichung (6.4-2) folgt:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2(V_1 + V_i) \quad (6.4-4)$$

Auflösen nach dem unbekanntem Volumen V_i ergibt:

$$V_i = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) \quad (6.4-5)$$

6.4.3.2 Ermittlung der optimalen Werte für n und V_{fl}

Die Rührgeschwindigkeit n wurde zwischen 150 und 700 rpm unter ansonsten konstanten Absorptionsbedingungen variiert. Ein Glaszylinder mit derselben Abmessung wie die des Reaktors wurde mit einer definierten Menge an PhCl befüllt (wie Tabelle 6-5 zu entnehmen). Er wurde mittels eines Laborstativs direkt unter dem Reaktordeckel positioniert. Durch Variation der Rührgeschwindigkeit n und des Flüssigkeitsvolumens V_{fl} wurden die optimalen Werte (blau gekennzeichnet) visuell ermittelt. In Tabelle 6-5 ist die Variation der Rührgeschwindigkeit n und der Menge an Lösungsmittel V_{fl} zusammengefasst.

Tabelle 6-5: Variation der Rührgeschwindigkeit n und der Menge an Lösungsmittel V_{fl} . Bedingungen: $T = RT$, $p_R = \text{Atmosphärendruck}$

n [rpm]	V_{fl} [ml]
150	6, 7, 8, 9, 10, 11
350	6, 7, 8, 9, 10, 11
500	6, 7, 8, 9, 10, 11
700	6, 7, 8, 9, 10, 11

6.4.3.3 Experimentelle Bestimmung von Absorptionsisothermen

In Tabelle 6-6 sind alle binären und ternären Systeme aufgeführt, für die Absorptionsisothermen aufgenommen wurden. Jede Absorptionsisotherme wurde bis zu einem Druck im Reaktionsraum von $p_R \approx 3,7$ MPa erstellt.

Tabelle 6-6: Experimentell ermittelte Absorptionsisothermen für binäre und ternäre Systeme.

Gas/Lösungsmittel	T_R [K]
<i>binäre Systeme</i>	
CO ₂ /EtOH	313
Ethen/PhCl	298, 313, 323, 338
Ethen/THF	298, 313, 323, 338
CO ₂ /PhCl	298, 308, 318, 328, 338
CO ₂ /THF	298, 308, 318, 328, 338

VORBEREITUNG:

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.4.2. aufgeführten Hinweise zur allgemeinen Betriebsweise waren weitere Vorbereitungsschritte erforderlich. Das Druckhalteventil V-4 wurde entspannt und das gesamte Reaktorsystem fünfmal mit der als nächstes zu verwendenden Gaskomponente gespült. Anschließend wurde der Reaktionsraum durch Öffnen von V-14 bis zu V-5 / V-7 / V-11 über Nacht evakuiert. Der Reaktor wurde auf 373 K temperiert.

10 ml des entgasten/getrockneten Lösungsmittels wurden im Charger vorgelegt und mittels N₂-Partialdruck ($p_{N_2} = 0,5$ MPa) in den Reaktor geleitet, wobei der N₂-Partialdruck über den Druckminderer der N₂-Gasflasche eingestellt wurde. V-8 wurde kurz geöffnet. Anschließend wurde bei geschlossenem V-8 das Lösungsmittel durch Öffnen von V-11 in den Reaktor geleitet. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde der N₂-Partialdruck im Reaktionsraum durch Öffnen von V-12 langsam über das Nadelventil V-13 auf 0,01 MPa N₂-Überdruck reduziert.

DURCHFÜHRUNG:

Die Absorptionsisothermen wurden unter isobaren und isothermen Reaktionsbedingungen aufgenommen. Anschließend wurden die elektronisch dokumentierten Messdaten in Stoffmengenkonzentrationen umgerechnet.

Das zu absorbierende Gas wurde

für Ethen über V-1, V-2 und V-3;

für CO₂ über V-84, V-46 – V-48, V-2 und V-3

bei geschlossenem V-5 und entspanntem V-4 in die Gasburette E1 geleitet ($p_i = 4 \text{ MPa}$).

Zur Aufnahme des ersten p, T -Wertepaars auf der Absorptionsisotherme wurde das Druckhalteventil V-4 bei geöffnetem V-3 um (1/4)-Umdrehung gespannt. der Zusammenhang zwischen dem Gaspartialdruck und dem Regelverhalten des Druckhalteventils wird in Kapitel 7.1 erläutert.

Die elektronische Aufzeichnung der p, T -Werte für die Absorptionsisothermen wurde bei geschlossenem V-3 gestartet. V-5 und V-6 wurden geöffnet; sobald sich V_R mit der Gaskomponente gefüllt hatte, wurde der Rührvorgang gestartet. Der Rührerstart wurde als Startpunkt der Absorptionsmessung definiert. Jeder einzelne Absorptionspunkt wurde über einen Zeitraum von $t \geq 60$ Minuten aufgezeichnet.

Zur Aufnahme weiterer Messpunkte auf der Absorptionsisotherme wurde die elektronische Aufzeichnung beendet, V-5/V-6 wurden geschlossen und der Rührvorgang wurde gestoppt. V-3 wurde geöffnet, um den Bürettendruck erneut auf den Startwert von $p_i = 4 \text{ MPa}$ anzuheben. Das Druckhalteventil V-4 wurde etwas weiter gespannt (für $p_R \leq 1 \text{ MPa}$ um (1/4)- bis (1/8)-Umdrehung; für $p_R \geq 1 \text{ MPa}$ um (1/16)-Umdrehung). Im Anschluss wurde V-3 geschlossen und die elektronische Aufzeichnung der p, T -Werte gestartet. V-5 und V-6 wurden geöffnet und wie oben ausführlich beschrieben weiter verfahren.

6.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ und $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R})]$

Die Synthese der Nickelalactone wurde experimentell auf zwei verschiedene Arten durchgeführt.

1. klassisch durch oxidative Kupplung von CO_2 und Ethen über die Synthese im Rührkessel (Kapitel 6.5.1) und
2. drucklos unter Schlenkbedingungen in einer zweistufigen Reaktion, wie in Kapitel 6.5.2 beschrieben.

6.5.1 $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese im Batch-300

VORBEREITUNG:

Schritt 1: Der Reaktionsraum inkl. Flüssigkeitsbürette und Teile des Rohrleitungssystems wurden über Nacht bei 373 K evakuiert. Hierzu wurden V-25, V-28 bis V-30 geöffnet (siehe Abbildung 11-2).

Schritt 2: Der O_2 -Adsorber wurde, wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben, auf Kohlenstoffdioxid vorbereitet. Als nächstes wurde das Druckhalteventil V-23 auf einen C_2H_4 -Partialdruck im Reaktionsraum von $p_R = 1,5 \text{ MPa}$ eingestellt. Hierzu wurde in die Gasbürette E-7 (bei geöffnetem V-1 und V-20 (bei geschlossenem V-21 und V-24)) Ethen geleitet. Das Druckhalteventil wurde bei einem Vordruck von $p_i = 3 \text{ MPa}$ auf $p_R = 1,5 \text{ MPa}$ eingestellt. E-8 wurde auf 323 K temperiert.

DURCHFÜHRUNG:

Schritt 1: Eine Lösung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0,550 g, 2 mmol) in THF (80 ml, enthält BHT) wurde mit einer Lösung von dcpe (0,845 g, 2 mmol) in THF (100 ml, enthält BHT) versetzt. Die Lösung wurde über V-27 und V-28 unter Schlenkbedingung im (C_2H_4)-Gegenstrom (bei geöffnetem V-1 und V-26) in die Flüssigkeitsbürette E-10 überführt. V-27 wurde geschlossen. In die Flüssigkeitsbürette wurden 0,5 MPa C_2H_4 -Partialdruck geleitet. V-26 wurde geschlossen und die Reaktionslösung durch Öffnen von V-29 in den Reaktor überführt.

Schritt 2: In der Gasbürette E-7 wurde ein C_2H_4 -Partialdruck von $p_i = 3,0 \text{ MPa}$ vorgelegt und über V-23 (bei geöffnetem V-1, V-20, V-24 und V-25) 1,5 MPa Ethen-Partialdruck im Reaktionsraum eingestellt. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurden V-1 und V-20 geschlossen. Die Reaktionslösung wurde unter isobar-isothermen Reaktionsbedingungen 30 Minuten bei RT ($n = 1070 \text{ rpm}$) gerührt.

Schritt 3: Nach Ablauf der 30 Minuten wurden V-1 und V-24 geschlossen und der Ethenpartialdruck in der Gasbürette E-7 durch Öffnen von V-21 langsam über V-22 ausgeleitet. E-7 wurde fünfmal über V-48 und V-20 mit CO_2 gespült. Anschließend wurde CO_2 mit einem Partialdruck von 4 MPa in der Gasbürette vorgelegt. Bei geöffnetem V-20

und V-24 wurde das Druckhalteventil V-23 auf einen Gesamtdruck im Reaktionsraum von $p_R = 3$ MPa eingestellt. Nach einer Reaktionszeit von $t = 30$ Minuten bei $T_R = RT$ wurde die Reaktionslösung unter isobarer Reaktionsführung auf 323 K temperiert. Die Reaktionszeit betrug (a) $t \geq 2,5$ h bzw. (b) $t = 1,5$ h.

Schritt 4: Die Temperaturregelung des Doppelmantelreaktors wird über 2 getrennt temperierbare Umwälzthermostate geregelt. Nach Ende der Reaktionszeit konnte die Reaktionslösung durch Wechsel auf einen zweiten Umwälzthermostat rasch auf RT abgekühlt werden. Die Entnahme der Reaktionslösung erfolgte über das Nadelventil V-31 und den Kugelhahn V-32 unter Inertgasbedingungen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange-gelbe Feststoff wurde in THF gelöst. Durch fällen mit n-Hexan und trocknen im Vakuum wurden 0,830 g (75 %) an hell-gelbem, O₂-sensitivem [Ni{(CH₂)₂CO₂(dcpe)}] erhalten.

¹H NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): d=0,89 (m, 2H, (PCy₂)); 1,00 (m, 2H, Ni-a-CH₂); 1,02-1,65 (42 H, PCy₂); 2,02 (m, 2H, PCH₂CH₂P); 2,20 (m, 2H, PCH₂CH₂P); 2,85 (m, 2H, Ni-b-CH₂).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, [D₆]Benzol): d=11,64 (Ni-a-CH₂); 24,70; 26,42; 27,13-27,47; 29,17 (PCy₂-CH₂); 29,45 (PCH₂CH₂P); 29,70 (PCH₂CH₂P); 33,80; 35,30 (PCy₂-CH); 37,76 (Ni-b-CH₂); 188,83 (CO₂).

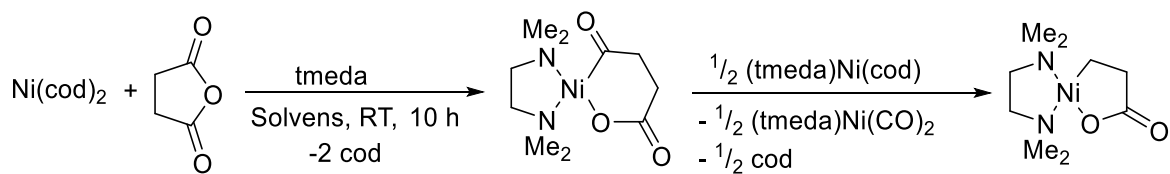
³¹P{¹H} NMR (162 MHz, [D₆]Benzol): d=62,96 (bs s, 1P, PCy₂); 69,18 (br s, 1P, PCy₂).

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR Spektren stimmen mit Literatur bekannten Daten überein [39].

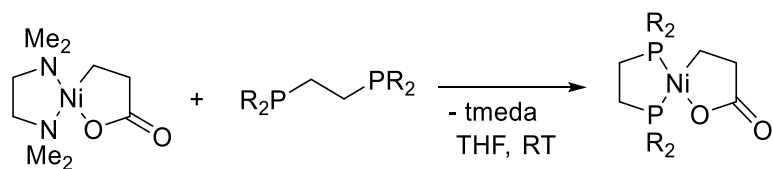
6.5.2 Druckfreie $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese

$[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ wurde über eine zweistufige Syntheseroute hergestellt, wie in Schema 6-1 nach FISCHER et al. dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wurde $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{tmeda})]$, ausgehend von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und Bernsteinsäureanhydrid synthetisiert (Kapitel 6.5.2.1). Im zweiten Reaktionsschritt wurde das gewünschte Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ durch Ligandenaustausch zugänglich gemacht (siehe Kapitel 6.5.2.2 und 6.5.2.3).^[41]

1. Reaktionsschritt



2. Reaktionsschritt



Schema 6-1: $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Synthese nach FISCHER et al. ^[3,28]

6.5.2.1 [Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)]-Synthese

Das Zielprodukt wurde nach einer Literatur bekannter Vorschrift von FISCHER et al. synthetisiert [3]. Der erhaltene Feststoff wurde mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1,20 g (90 %) an lindgrünem, wenig O₂-sensitivem [Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, d⁷-DMF): δ = 0,17 (t, 2H, J = 7:5 Hz, 3-H); 1,58 (t, 2H, J = 7:5 Hz, 2-H); 2,19 (s, 6H, 4-H, 4'-H); 2,23 (s, 4H, 5-H, 5'-H); 2,35 (s, 6H, 6-H, 6'-H) ppm.

Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit Literatur bekannten Daten überein [3].

6.5.2.2 [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)]-Synthese

VARIANTE 1 ([Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] + dcpe vorgelegt):

0,05 g (0,202 mmol) [Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] und 0,086 g (0,203 mmol) dcpe wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und unter Ar-Atmosphäre in 1 ml THF suspendiert. Die Suspension wurde für 18 h bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung (s. u.) wurden 0,063 g (56 %) an hell-gelbem O₂- und H₂O-sensitivem [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)] erhalten.

VARIANTE 2 (dcpe vorgelegt):

0,086 g (0,203 mmol) dcpe wurden unter Ar-Atmosphäre in 1 ml THF gelöst und 0,05 g (0,202 mmol) [Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] hinzugegeben. Die Suspension wurde für 18 h bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung (s. u.) wurden < 56% an hell-gelbem O₂- und H₂O-sensitivem [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)] erhalten.

VARIANTE 3 ([Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] vorgelegt):

0,05 g (0,202 mmol) [Ni{(CH₂)₂CO₂}(tmeda)] wurden unter Ar-Atmosphäre in 1 ml THF suspendiert und 0,086 g (0,203 mmol) dcpe hinzugegeben. Die Suspension wurde für 18 h bei RT gerührt. Nach der Aufreinigung wurden 0,065 g (56 %) an hell-gelbem [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)] erhalten.

AUFARBEITUNG FÜR VARIANTE 1-3:

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Filtrat im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der orange-gelbe Feststoff in wenig THF gelöst und dreimal mit wenig n-Hexan gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuum wurde das hell-gelber $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ =0,89 (m, 2H, (PCy_2)); 1,00 (m, 2H, Ni-a- CH_2); 1,02-1,65 (42 H, PCy_2); 2,02 (m, 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 2,20 (m, 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 2,85 (m, 2H, Ni-b- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ =11,64 (Ni-a- CH_2); 24,70; 26,42; 27,13-27,47; 29,17 (PCy_2 - CH_2); 29,45 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 29,70 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 33,80; 35,30 (PCy_2 -CH); 37,76 (Ni-b- CH_2); 188,83 (CO_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ =62,96 (bs s, 1P, PCy_2); 69,18 (br s, 1P, PCy_2).

Die ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren stimmen mit Literatur bekannten Daten überein ^[39].

6.5.2.3 $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Synthese

740 mg (3 mmol) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{tmeda})]$ und 955 mg (3 mmol) dtbpe wurden unter Ar-Atmosphäre in 16 ml THF suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und dreimal mit 5 ml n-Hexan gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuum wurden 0,613 g (40 %) an O_2 - und H_2O -empfindlichem $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $[\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}]$): δ = 1,19 (m, 2H, (Ni- CH_2)); 1,37 (d, 18H, $(\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $J = 12,5$ Hz); 1,39 (d, 18H, $(\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $J = 12,5$ Hz); 1,50 (m, 2H, (CH_2CH_2)); 1,80 (m, 2H, (CH_2CH_2)); 2,07 ppm (m, 2H; CH_2COO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $[\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}]$): δ = 77,9 (d, $J = 7,9$ Hz); 80,8 ppm (d, $J = 7,9$ Hz).

Die ^1H - und ^{31}P - Spektren stimmt mit Literatur bekannten Daten überein ^[6].

6.5.3 $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H})(\text{dcpe})]$ -Synthese

$[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R})(\text{dcpe})]$ wurde nach einer Literatur bekannten Vorschrift von JIN et al. synthetisiert [39]. Der erhaltene Feststoff wurde mit THF und n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1,155 g (77 %) O_2 -sensitivem $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R})(\text{dcpe})]$ erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $[\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}]$): δ = 1,02-2,02 (48H, $\text{PCy}_2 + \text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,08 (br m, 1H, $\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}$); 2,40 (br m, 1H, $\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}$); 3,31 (br m, 1H, $\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}$); 12,33 ppm (br s, 1H, COOH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $[\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}]$): δ = 61,30 (d, 1P (PCy_2), $J = 48,1$ Hz), 72,50 ppm (d, 1P (PCy_2), $J = 48,1$ Hz).

Die ^1H - und ^{31}P - und HMQC-NMR Spektren stimmen mit Literatur bekannten Daten überein [39].

6.6 Reaktionstechnische Untersuchungen der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$

Die in diesem Kapitel genannten Bauteile und Ventile sind dem Verfahrensfließschema in Abbildung 11-2 (Anhang) zu entnehmen.

VORBEREITUNG:

Schritt 1: siehe Schritt 1 der Vorbereitung aus Kapitel 6.5.1

Schritt 2: V-31 bis V-35 wurden über die Flüssigkeitsbürette E-10 mit THF befüllt. Das überschüssige THF im Reaktionsraum wurde bei geschlossenem V-31 bis V-35 über V-30 im Vakuum entfernt.

Schritt 3: Das Druckhalteventil V-23 wurde bei geöffnetem V-1, V-20 und V-24, bei geschlossenem V-25 und V-26 auf den vorgegebenen Gesamtdruck im Reaktionsraum eingestellt.

Schritt 4: 140 ml THF wurden im C_2H_4 -Gegenstrom über die Rohrleitungen von V-27 bis V-29 im Reaktor vorgelegt und temperiert.

DURCHFÜHRUNG:

Schritt 1: Eine Lösung von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ wurde in 50 ml THF (BHT-frei) gelöst und unter Schlenkbedingungen über V-27 und V-28 im Ethen-Gegenstrom (bei geöffnetem V-1 und V-26) in die Flüssigkeitsbürette E-10 überführt. Bei geschlossenem V-27 wurde die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Lösung mit 0,5 MPa Ethen gesättigt, hierzu wurden V-1, V-20, V-24 und V-25 geöffnet und durch Öffnen von V-29 (bei geschlossenem V-28) in den Reaktor E-8 überführt.

Schritt 2: Eine Lösung von NaOtBu wurde in 20 ml THF (BHT-frei) gelöst und analog zur $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Zugabe (Schritt 1 der Durchführung) in die Flüssigkeitsbürette überführt, mit dem Unterschied, dass die NaOtBu-Lösung mit 0,8 MPa Ethen gesättigt

wurde. Die Reaktionslösung wurde analog zur $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Lösung in Schritt 1 in den Reaktor überführt.

Schritt 3: Der Druck im Reaktionsraum wurde langsam über V-31 und V-32 auf 0,3 MPa reduziert. E-10 inklusive der Rohrleitung von V-29 bis E-8 wurden zweimal mit 0,8 MPa Ethen gespült um Reste der Reaktionslösung in E-8 zu überführen. Der Druck wurde, wie oben beschrieben reduziert.

Schritt 4: Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über einen Umwälzthermostat auf Reaktionstemperatur gebracht.

Schritt 5: Zum Start der Ethenabsorption wurde Ethen über V-1 und V-20 in der Gasbürette E-7 vorgelegt und durch Öffnen von V-24 und V-25 bei voreingestelltem V-23 in den Reaktionsraum geleitet.

Schritt 6: Unter isobar-isothermen Reaktionsbedingungen wurde die reaktionstechnische Untersuchung durchgeführt. Die jeweiligen Reaktionsbedingen sind Tabelle 6-7 zu entnehmen.

Tabelle 6-7: Reaktionsbedingungen der reaktionstechnischen Ni-Lactonspaltung bei $V_{\text{THF}} = 210 \text{ ml}$, $n = 700 \text{ rpm}$.

<i>Kapitel</i>	<i>T</i> [K]	$p_{[\text{Ethen}]}$ [MPa]	$n_{[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{Ligand})]}$ [mmol]	<i>Ligand</i>	<i>Salz der Base</i>	$n_{[\text{Salz der Base}]}$ [mmol]
8.4.2	298, 318, 338, 353, 373	0,5	1	dcpe	NaOtBu	1
8.4.3	338	0,5; 1,05; 1,5; 2,9	1	dcpe	NaOtBu	1
0	338	0,5	0,7; 1,0; 1,25; 1,5	dpce	NaOtBu	1

Nach den unten aufgeführten zeitlichen Intervallen, wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen und die Zusammensetzung analysiert. Das Nickelalacton-Edukt wurde IR-spektroskopisch (Durchflusszelle, E-9) bei $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Das Na-Acrylat wurde mittels offline betriebenen HPLC-System detektiert.

Eine Entnahme der Reaktionslösung aus dem Reaktor erfolgte zwischen

$0 \leq t \leq 15$ Minuten

im zeitlichen Abstand von 2 – 5 Minuten

$15 \leq t \leq 60$ Minuten

im zeitlichen Abstand von 15 Minuten

PROBENAHMEN:

Schritt 1: Durch Öffnen von V-31 bis V-34 wurde die Reaktionslösung über die Druckdifferenz zwischen Reaktor (E-8) und Atmosphäre (hinter V-35) in die IR-Durchflussszelle geleitet. Die Flussgeschwindigkeit wurde über V-35 geregelt. Vor jeder Messung wurden 3 ml Reaktionslösung über V-31 bis V-35 aus dem Reaktor entnommen und verworfen.

Schritt 2: V-31 bis V-34 wurden geschlossen und die IR-Messung wurde durchgeführt.

Schritt 3: HPLC-analytische Charakterisierung des Zielprodukts. Für die chromatographische Analyse wurden 1,2 ml Reaktionslösung über V-34 und V-35 entnommen und im Verhältnis (60/40) THF/H₂O verdünnt.

In der Reaktionslösung enthaltene Schwebstoffe wurden durch Filtration über einen 2 µm Filter entfernt (Rotilabo®-Spritzenfilter Mini-Typ Ø = 15mm, Nylon-Membran der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG). Die Lösung wurde an einer SAX-Ionenaustauscher Phase der Firma Macherey Nagel [EC-LC NUCLEOSIL 100-5 SB (250 mm x 4,6 mm), 5 µm] mit THF/H₂O + Phosphat-Puffer (KH₂PO₄/Na₂HPO₄ * 2 H₂O) als mobile Phase bei $T = 303\text{ K}$, $\dot{V} = 1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $V_{\text{Injekt.}} = 5\text{ µl}$ chromatographiert. Die Detektion erfolgte mittels VWD (G1314B, der Firma Agilent Technologies) bei $\lambda = 210\text{ nm}$.

REINIGUNG DES REAKTORSYSTEMS:

Das Rohrleitungssystem zwischen V-27 und V-32 inklusive E-8 und E-10 wurden dreimal mit *iso*-PrOH und zweimal mit THF gespült. Die IR-Durchflussszelle wurde ausgebaut und mit THF gereinigt.

7 Versuchsapparaturen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Laboranlagen ausgewählt, aufgebaut und betrieben die mit Batch-25 und Batch-300 bezeichnet werden. Anhand der Verfahrensfließschemata in Abbildung 11-1 und Abbildung 11-2 werden in den Kapiteln 7.1 und 7.2 die Spezifikationen der Laboranlagen Batch-25 und Batch-300 erläutert.

Im Stand des Wissens wurde ausführlich auf den Katalysezyklus der Na-Acrylatbildung ausgehend von CO₂ und Ethen eingegangen und die zusätzlich zu berücksichtigenden Einflussfaktoren eines heterogenen Reaktionssystems aufgezeigt. Um die makrokinetischen Teilschritte der Nickelalactonbildung, Nickelalactonspaltung und Na-Acrylats-Freisetzung beschreiben zu können, wurden die Stofftransportvorgänge im heterogenen Reaktionssystem getrennt von der chemischen Reaktion betrachtet. Hierzu wurde ein eigens dafür entwickeltes Batchsystem, Batch-25 genutzt (s. Kapitel 6.4.2). Für die makrokinetische Betrachtung der Na-Acrylatbildung wurde ein weiteres Batchsystem, Batch-300 konzipiert, welches in Kapitel 7.2 erläutert wird. Eine wichtige Eigenschaft beider Systeme war die Betriebsweise unter Ausschluss von Sauerstoff.

7.1 Auslegung und Messprinzip der Absorptionsapparatur, Batch-25

Die Apparatur Batch-25 wurde so konzipiert, dass in ihr die Absorption einer Gaskomponente in die flüssige Phase untersucht werden konnte. Die Druckänderung Δp_i in der Gasbürette wurde als physikalische Messgröße für die Absorptionsbestimmung herangezogen. Ein schematischer p, t -Verlauf ist in Abbildung 7-1 (links) dargestellt.

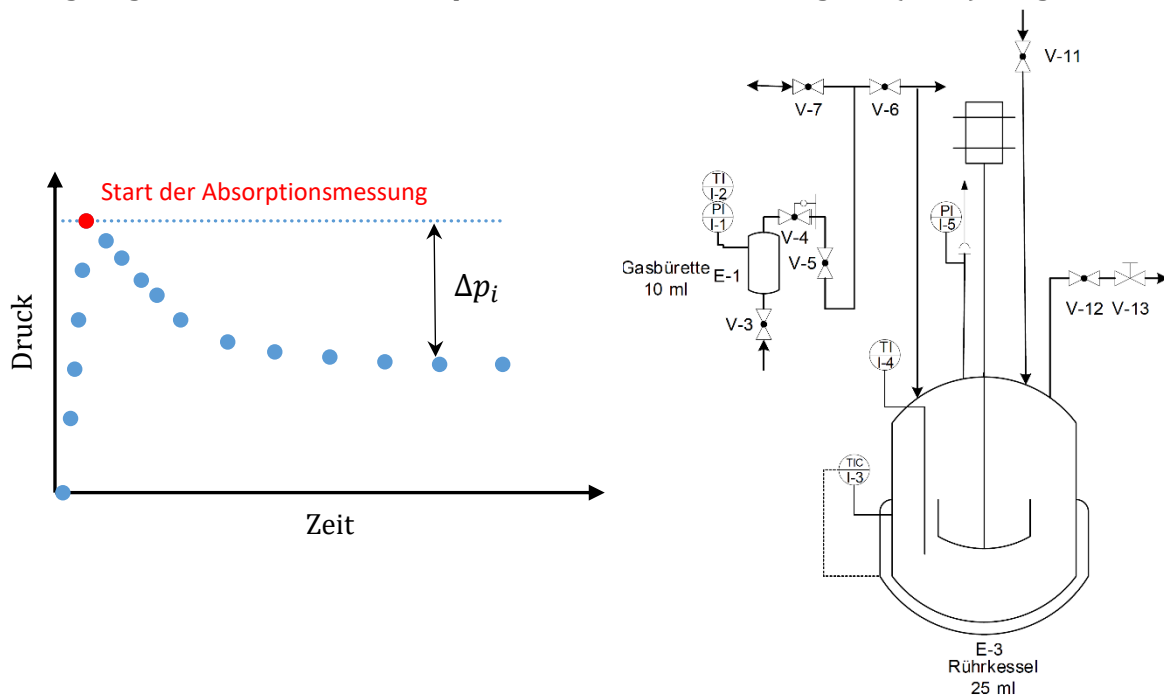


Abbildung 7-1: Allgemeiner Verlauf des p_i, t -Verhaltens (links), Ausschnitt aus dem Verfahrensfließschema des Batch-25 (rechts).

Die Gasbürette E-1 nahm die Funktion eines Gasreservoirs ein, welches über ein integriertes Druckhalteventil (V-4 zwischen E-1 und E-3) im Reaktionsraum eine isobare Reaktionsführung ermöglichte. Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge wurde in Abbildung 7-1 (rechts) der relevante Ausschnitt aus dem Verfahrensfließschema (Abbildung 11-1) abgebildet.

Die optimale Auslegung der Gasbürette E-1 war maßgeblich für eine hohe Genauigkeit der Absorptionsuntersuchungen. Entsprechend der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase (Gleichung (7.1-1)) ist der Druck der Gaskomponente i in der Gasbürette p_i umgekehrt proportional zum Volumen der Gasbürette V_{GB} . Je größer V_{GB} gewählt wird, desto kleiner wird die Druckänderung Δp_i in der Gasbürette und desto ungenauer wird die Messung ($\Delta c_i/c_i = \pm 11\%$ siehe Kapitel 8.1.2).

$$p_i = p_{GB} = \frac{n_i \cdot R \cdot T_{GB}}{V_{GB}} \quad (7.1-1)$$

V_{GB} wurde möglichst klein gewählt, um eine präzise Verfolgung der Druckänderung in der Gasbürette zu gewährleisten. Gleichzeitig wurde V_{GB} groß genug gewählt, um eine lückenlose Dokumentation der Absorptionsexperimente bis zum Absorptionsgleichgewicht gewährleisten zu können. Bei zu klein ausgelegter Gasbürette würde bei stark absorbierenden Gasen das Reservoir bis zum Druckausgleich $p_{GB} = p_R$ geleert und eine fehlerhafte Absorption suggerieren. Zu den wichtigsten Spezifikationen von Batch-25 zählte daher, $p_{GB} \gg p_R$.

Das Verhältnis zwischen p_{GB} und p_R und damit die Auslegung von V_{GB} wirkt sich zudem auf das Regelverhalten des Druckhalteventils V-4 aus und folglich auf die Präzision der Messergebnisse. Das Druckhalteventil hält den Druck im Reaktionsraum konstant, während der Druck in der Gasbürette bei einem Absorptionsexperiment abnimmt. Der Durchflusskoeffizient K_V ist ein Maß für den erzielbaren Durchsatz des Gases durch das Ventil und gilt ausschließlich für den zugehörigen Öffnungsgrad des Ventils. Beim Vergleich von Ventilen ist daher immer der K_{VS} -Wert der Durchsatz bei 100% Öffnungsgrad maßgeblich. Der K_V -Wert ist grundsätzlich von der Differenz zwischen Vor- und Hinterdruck (p_{GB} und p_R) und der Dichte des Gases ρ abhängig. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Dichte wird in Gleichung (7.1-3) bzw. Gleichung (7.1-5) die Temperatur berücksichtigt. Durch manuelles Spannen einer Feder im Ventilkörper wird der Hinterdruck vor der Absorptionsuntersuchung auf den gewünschten Druckbereich im Reaktionsraum eingestellt (siehe auch Kapitel 6.4.3). Über eine Membran öffnet und schließt das Ventil V-4 während der Absorptionsuntersuchung und gewährleistet isobare Reaktionsbedingungen im Reaktionsraum. Der Massenstrom, der durch das Ventil transportiert werden kann ist in unterschiedlichem Maß abhängig vom Vor- und

Hinterdruck. Es wird zwischen einem unterkritischen und überkritischen Strömungszustand unterschieden. Im unterkritischen Strömungszustand ist der Massenstrom gemäß Gleichung (7.1-4) abhängig von der Druckdifferenz zwischen Vor- und Hinterdruck (p_{GB} und p_R). Im überkritischen Strömungszustand ist der Massenstrom dagegen unabhängig von der Druckdifferenz, er ist nur abhängig vom Vordruck p_{GB} (Gleichung (7.1-2)). In dieser Arbeit wird das Druckhalteventil im überkritischen Strömungszustand betrieben, um die Abhängigkeit des Durchsatzes auf den Vordruck p_{GB} zu beschränken.

Überkritischer Strömungszustand^[93]

$$p_R < \frac{p_{GB}}{2}; \Delta p > \frac{p_{GB}}{2} \quad (7.1-2)$$

Der Druck im Reaktor p_R ist kleiner als die Hälfte des Drucks in der Gasbürette p_{GB} , damit ist die Druckdifferenz Δp größer als die Hälfte des Drucks in der Gasbürette.

$$K_V = \frac{\dot{V}_N}{257 \cdot p_{GB}} \sqrt{\rho_N \cdot T_{GB}} \quad (7.1-3)$$

Unterkritischer Strömungszustand^[93]

$$p_R > \frac{p_{GB}}{2}; \Delta p < \frac{p_{GB}}{2} \quad (7.1-4)$$

Der Druck im Reaktor p_R ist größer als die Hälfte des Drucks in der Gasbürette p_{GB} , damit ist die Druckdifferenz Δp kleiner als die Hälfte des Drucks in der Gasbürette.

$$K_V = \frac{\dot{V}_N}{514} \sqrt{\frac{\rho_N \cdot T_{GB}}{\Delta p \cdot p_R}} \quad (7.1-5)$$

Dabei ist:

Symbol	Dimension	Bedeutung
K_V	$[m^3 \cdot h^{-1}]$	Durchflusskoeffizient
\dot{V}_N	$[m^3 \cdot h^{-1}]$	Volumenstrom bezogen auf 273 K und 1,013 bar
p_{GB}	$[bar]$	Druck in der Gasbürette (Vordruck)
p_R	$[bar]$	Druck im Reaktor (Hinterdruck)
ρ_N	$[kg \cdot m^{-3}]$	Dichte des Gases bezogen auf 273 K und 1,013 bar
T_{GB}	$[K]$	Temperatur in der Gasbürette
Δp	$[bar]$	Differenz zwischen Vor- und Hinterdruck

Um möglichst präzise Ergebnisse zu erhalten, war die Einhaltung weiterer Spezifikationen erforderlich. Diese sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Tabelle 7-1: Spezifikationen des Batch-25.

<i>Parameter</i>	<i>Spezifikation</i>
	O ₂ -freie Zugabe und Betrieb
V_{GB}	relativ klein
p_{GB}, p_R	$p_{GB} \gg p_R$
V_1	konstant
T_R	konstant
p_R	konstant
C_{VS}	$0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; mit $C_V = 1,17 \cdot K_V$. ^[94] C_{VS} bzw. K_{VS} bezeichnet den Durchfluss bei 100% Öffnungsgrad des Ventils.
Druckhalteventil	KBP der Firma Swagelok
$p_{GB}; T_{GB}; p_R; T_R$	elektronische Dokumentation

Wie bereits im Stand des Wissens (Kapitel 4) vorgestellt, kamen in der vorliegenden Arbeit reale Gase zum Einsatz. Für die Auswertung des p, V, T -Verhaltens wurde daher eine thermische Zustandsgleichung für reale Gase (der Virialform) herangezogen (die Grundlagen wurden in Kapitel 4.2.3 erläutert und werden in Kapitel 7.1.1 bis 7.1.3 durch detailliertere Betrachtungen ergänzt).

7.1.1 Zustandsgleichung realer Gase

Wie in Abbildung 7-1 bereits dargestellt, basieren die Untersuchungen zur CO₂- und Ethen-Absorption in PhCl bzw. THF auf der Druckänderung in der Gasbürette E1. Dieses Messprinzip setzt voraus, dass zur Auswertung der experimentell gewonnenen Daten eine thermische Zustandsgleichung eingesetzt wird, welche den Zusammenhang zwischen den thermischen Zustandsgrößen p, V und T mit ausreichender Genauigkeit wiedergibt. In der vorliegenden Arbeit wird eine thermische Zustandsgleichung der Virialform verwendet, genauer die Virialgleichung der Berlin-Form (Gleichung (7.1-6)). Sie entwickelt die thermische Zustandsgleichung nach dem Partialdruck und besitzt somit bereits die richtige Form, um die Druckänderung in der Gasbürette zu verfolgen.

$$z = z(p, T) = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + \dots \quad (7.1-6)$$

Die Präzision der Ergebnisse wird durch die additiven Korrekturfaktoren B' und C' bestimmt, welche die intermolekularen Wechselwirkungskräfte berücksichtigen. Der Einfluss der Wechselwirkungskräfte, als Ursache für die Abweichung realer Fluide vom idealen Verhalten, nimmt mit der Anzahl an wechselwirkenden Moleküle ab. In der vorliegenden Arbeit wurde der Potenzreihenansatz nach dem 3. Glied abgebrochen. Das p, V, T -Verhalten konnte damit für Ethen und CO₂ im relevanten Zustandsbereich mit guter Genauigkeit beschrieben werden.

Bei den Absorptionsuntersuchungen stellt die absorbierte Stoffmengenkonzentration $c_{i,abs}$ die interessierende Größe dar. Gleichung (7.1-6) wurde daher nach der Stoffmenge n_i der Gaskomponente i entwickelt (Gleichung (7.1-7)).

$$n_i = \frac{1}{z} \cdot \frac{p_i \cdot V_{GB}}{R \cdot T_{GB}} = 1 + B' \cdot p_i + C' \cdot p_i^2 \quad (7.1-7)$$

Die Kompressibilitätsfaktoren B' und C' in Gleichung (7.1-7) lassen sich über Gleichung (11.2-1) - Gleichung (11.2-9) in Abhängigkeit von der Temperatur ausdrücken (siehe Anhang).

7.1.2 Volumeneinfluss

Die Genauigkeit, Nachweisgrenze und Präzision des, in Kapitel 7.1 vorgestellten Messprinzips steht in direktem Zusammenhang zur Genauigkeit des bestimmten Volumens der Gasbürette V_{GB} und zum Flüssigkeitsvolumen im Reaktionsraum V_j . Einerseits ist die experimentell ermittelte Druckänderung Δp_i gemäß Gleichung (7.1-8) umgekehrt proportional zum Volumen der Gasbürette V_{GB} .

$$\Delta p_i = \frac{\Delta n_i \cdot R \cdot T_{GB}}{V_{GB}} \quad (7.1-8)$$

Andererseits ist die Druckabnahme in der Gasbürette als direkte Messgröße über die absorbierte Stoffmenge gemäß Gleichung (7.1-8) umgekehrt proportional zum absorbierten Flüssigkeitsvolumen V_j im Reaktionsraum (Gleichung (7.1-9)).

$$\Delta p_i \sim \Delta n_i \sim \frac{1}{V_j} \quad (7.1-9)$$

Das Volumen der Flüssigkeit j im Reaktor ergibt sich aus der Volumendifferenz $V_{j, \text{Einwage}}$ zu $V_{j, \text{Verlust}}$ aus Gleichung (7.1-10). $V_{j, \text{Verlust}}$ stellt die Verlustmenge an Lösungsmittel dar, welche auf Grund der Probennahme nicht vermieden werden kann. $V_{j, \text{Verlust}}$ wurde experimentell bestimmt (siehe Kapitel 7.1.4).

$$V_j = V_{j, \text{Einwage}} - V_{j, \text{Verlust}} \quad (7.1-10)$$

Die reine Flüssigkeit j wurde in der vorliegenden Arbeit als ideale Flüssigkeit betrachtet.

7.1.3 Einfluss des Sättigungsdampfdrucks und der Fremdgasen auf die Genauigkeit der Absorptionsisothermen

Die Absorptionsgleichgewichte wurden, wie in Kapitel 6.4.3.3 beschrieben, experimentell durch die elektronische Dokumentation der Druckabnahme in der Gasbürette bestimmt. Die experimentelle Bestimmung der Absorptionsisothermen ist für reaktionstechnische Untersuchungen der Nickelalactonbildung sowie der Nickelalactonspaltung mit anschließendem Ligandenaustausch entscheidend. Die Absorptionsisothermen werden als absorbierte Stoffmengenkonzentration c_i gegen den Partialdruck der absorbierten Gaskomponente i , p_i im Reaktionsraum aufgetragen (s. Kapitel 8.1). Allerdings dokumentiert der Drucksensor der Absorptionsanlage den Gesamtdruck p im Reaktionsraum. Dieser setzt sich entsprechend Gleichung (7.1-11) additiv aus dem Partialdruck der absorbierten Gaskomponente p_i , dem Dampfdruck der reinen Flüssigphase $p_j = p_j^0$ und dem Partialdruck der Inertgaskomponente p_{N_2} zusammen.

z.B.
$$p = \sum_{k=1}^3 p_k = p_i + p_j + p_{N_2} \quad (7.1-11)$$

mit $x_i \rightarrow 0$ gilt $p_j = p_j^0$

Für eine möglichst genaue Bestimmung der Absorptionsgleichgewichte wurde der Partialdruck der Inertgaskomponente p_{N_2} und der Sättigungsdampfdruck der reinen Flüssigkeit p_j^0 berücksichtigt. Aus apparativ bedingten Gründen sind geringe Mengen eines Inertgases für die Versuchsdurchführung erforderlich und in der Flüssigkeit gelöst.

Durch Auflösen von Gleichung (7.1-11) nach p_i ergibt sich Gleichung (7.1-12).

$$p_i = p - p_j^0 - p_{N_2} \quad (7.1-12)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks wurde für die eingesetzten Lösungsmittel (Ethanol, Tetrahydrofuran und Chlorbenzol) durch Anwendung der ANTOINE-Beziehung nach Gleichung (7.1-13) ermittelt.

$$\log p_j^0 = A - \frac{B}{C + T} [\text{mbar}] \quad (7.1-13)$$

A , B und C stellen stoffspezifische Parameter dar, welche für bestimmte Temperaturbereiche Gültigkeit besitzen. Sie sind in Tabelle 11-2 für PhCl, EtOH und THF angegeben. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sättigungspartialdruck wurde für EtOH, PhCl oder THF graphisch durch Auftragung von p_j^0 gegen T in Abbildung 7-2 dargestellt.

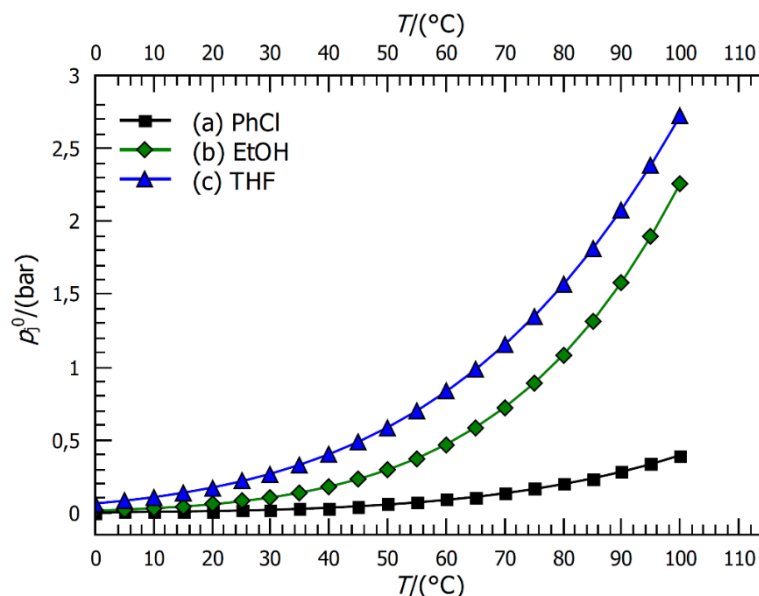


Abbildung 7-2: Nach der ANTOINE-Gleichung berechnete Sättigungsdampfdruckkurven im Temperaturbereich $T = 0 - 100$ °C für a) PhCl, b) EtOH und c) THF.

7.1.4 Betrieb unter Inertgasbedingungen

Der Rührkessel (E-3), der Charger (E-2) und deren Rohrleitungen werden beim Öffnen von E-2 oder E-3 der Atmosphäre ausgesetzt. Die Anwesenheit unerwünschter Gaskomponenten führt zu einer Verfälschung der Absorptionsisothermen. Um eine definierte Atmosphäre im Reaktorsystem gewährleisten zu können wurde Batch-25 unter Inertgasbedingungen betrieben. Bevor die Absorptionsisothermen aufgenommen wurden, wurde die im Verfahrensfliessschema (Abbildung 7-3) rot dargestellten Einheiten über Nacht evakuiert. Der Anteil der Inertgaskomponente (N₂ oder Ar) wurde, wie in Kapitel 7.1.3 beschrieben, bei der Auswertung der Absorptionsexperimente berücksichtigt.

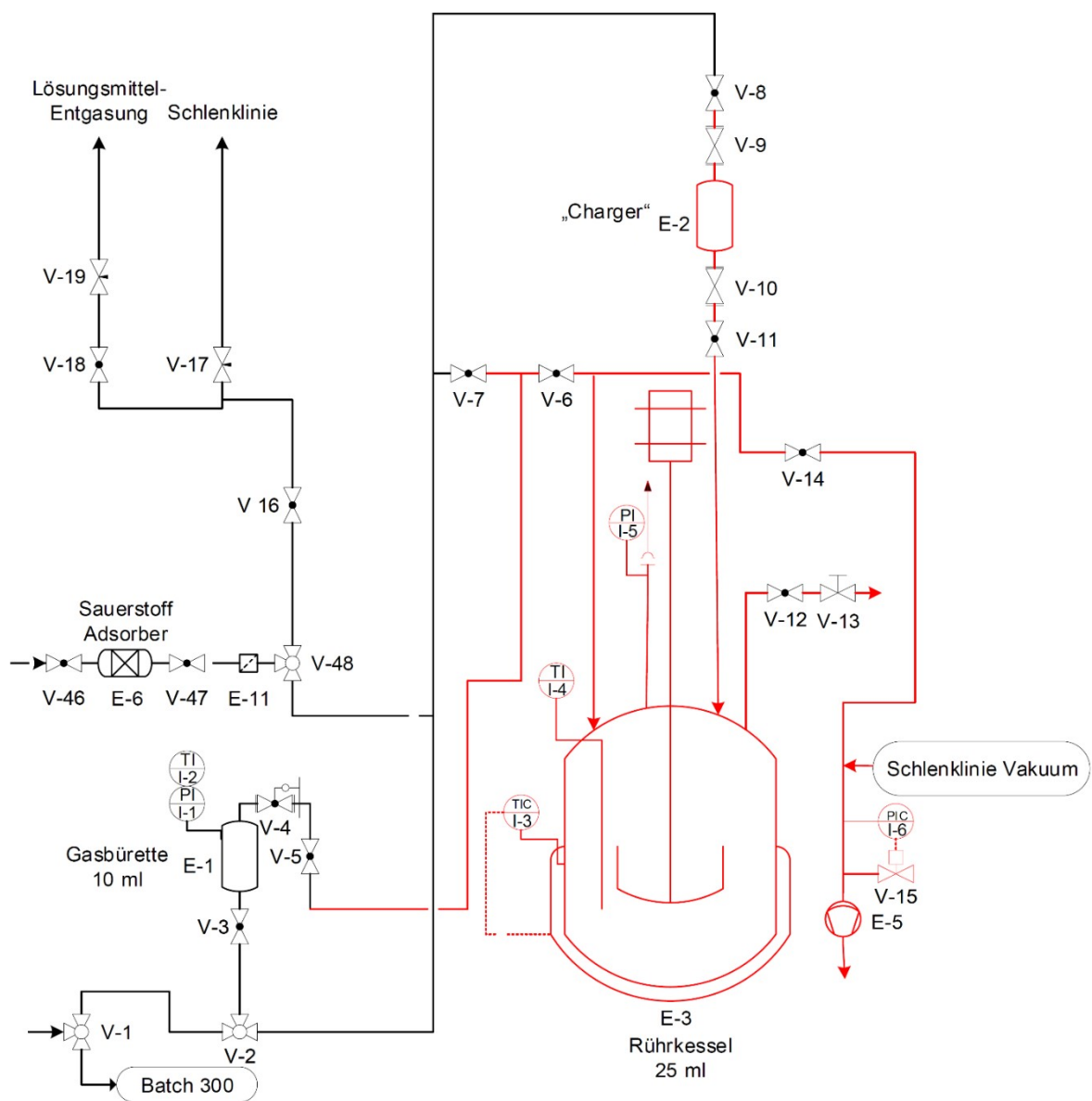


Abbildung 7-3: Ausschnitt aus vollständigem R&I-Fließschema gemäß Abbildung 11-1. Die relevanten Bereiche sind rot markiert.

Die Flüssigphase wurde vor der Absorptionsmessung unter Ausschluss von Sauerstoff über ein Charger-Schnellkupplungssystem, welches zwischen V-8 und V-11 integriert werden konnte, im Charger vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde mittels 0,5 MPa N₂-Druck in den Reaktor geleitet. Zur Reduzierung des N₂-Überdrucks wurde ein Kugelhahn, V-12, und ein anschließendes Nadelventil, V-13, am Reaktordeckel integriert. Der Reaktordruck konnte auf diese Weise auch bei niedrig siedenden Lösungsmitteln ohne zusätzlichen Lösungsmittelverlust reduziert werden. Dieser spielt gerade bei tief siedenden Lösungsmitteln aufgrund des niedrigen Dampfdrucks eine entscheidende Rolle. Um den Lösungsmittelverlust möglichst gering zu halten, wurde bei der Planung der Absorptionsapparatur auf totvolumenarme Bauteile zwischen V-8 und E-3 geachtet. Die Überführung des Lösungsmittels inklusive Reduktion des Reaktordrucks hat einen Gesamtlösungsmittelverlust von $V_{\text{Verlust}} = 0,5 \text{ ml}$ zur Folge. Dieser bezieht den Verlust an den Rohrleitungen, Ventilen und durch Verdampfung verursachte Lösungsmittelmengen ein. V_{Verlust} wurde bei den Auswertungen in Gleichung (7.1-10) berücksichtigt.

7.1.5 Ermittlung der optimalen Rührgeschwindigkeit n

Die Absorptionskinetik einer Gaskomponente in die flüssige Phase hängt neben der Systemtemperatur und dem herrschenden Systemdruck auch von der Rührgeschwindigkeit n und der Menge an flüssiger Phase im Reaktionsraum V_R ab. Die optimale Lösungsmittelmenge und Rührgeschwindigkeit wurden ermittelt und in Kapitel 6.4.3.2 bereits erläutert.

7.2 Rührkessel für O₂-sensitive Synthese, Batch-300

Das Reaktorsystem Batch-300 wurde so konzipiert, dass es für die reaktionstechnische Betrachtung O₂-sensitiver Reaktionen geeignet war. Analog zu Batch-25 (Abbildung 11-1, Anhang), wurde es mit einer Gasbürette und einem Druckhalteventil ausgestattet. Die Flüssigkeitszugabe erfolgte jedoch nicht über das bewährte Schnellkupplungssystem, welches in Kapitel 7.1.4 (Batch-25) eingesetzt wurde. Die Reaktionslösung enthielt chemische Verbindungen, die größere Schwierigkeiten bezüglich der Reinigung des filigranen Kupplungssystems verursachten und zudem das Dichtungsmaterial angriffen. Das System mit Schnellkupplungseinheit besaß eine hohe Fehleranfälligkeit und war für routinetaugliche Untersuchungen der Na-Acrylatbildung ausgehend von Nickelalacton nicht geeignet. Die Zugabe von flüssigen Komponenten unter Ausschluss von O₂ orientierte sich aufgrund dessen am System der Schlenktechnik. Diese chemische Arbeitstechnik für O₂- und H₂O-sensitive Verbindungen mit Glasgeräten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf ein Batchsystem aus Edelstahl adaptiert (s. Abbildung 7-4). Anstelle eines Schlenkkolben aus Glas wurde ein Stahlzylinder (E-10)

mit einem T-Stück von 1/4 Zoll inklusive Absperrhähnen V-26 bis V-28 eingesetzt. Über V-26 wurde Inertgas zugeführt. Bei geöffnetem V-27 und V-28 wurde über eine eigens gebaute Edelstahlkanüle die O₂-sensitive Reaktionslösung im Inertgas-Gegenstrom in E-10 überführt.

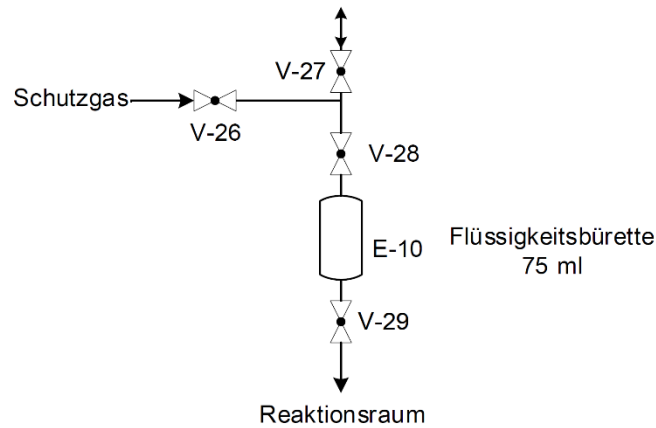


Abbildung 7-4: Zugabe flüssiger Komponenten im System Batch-300.

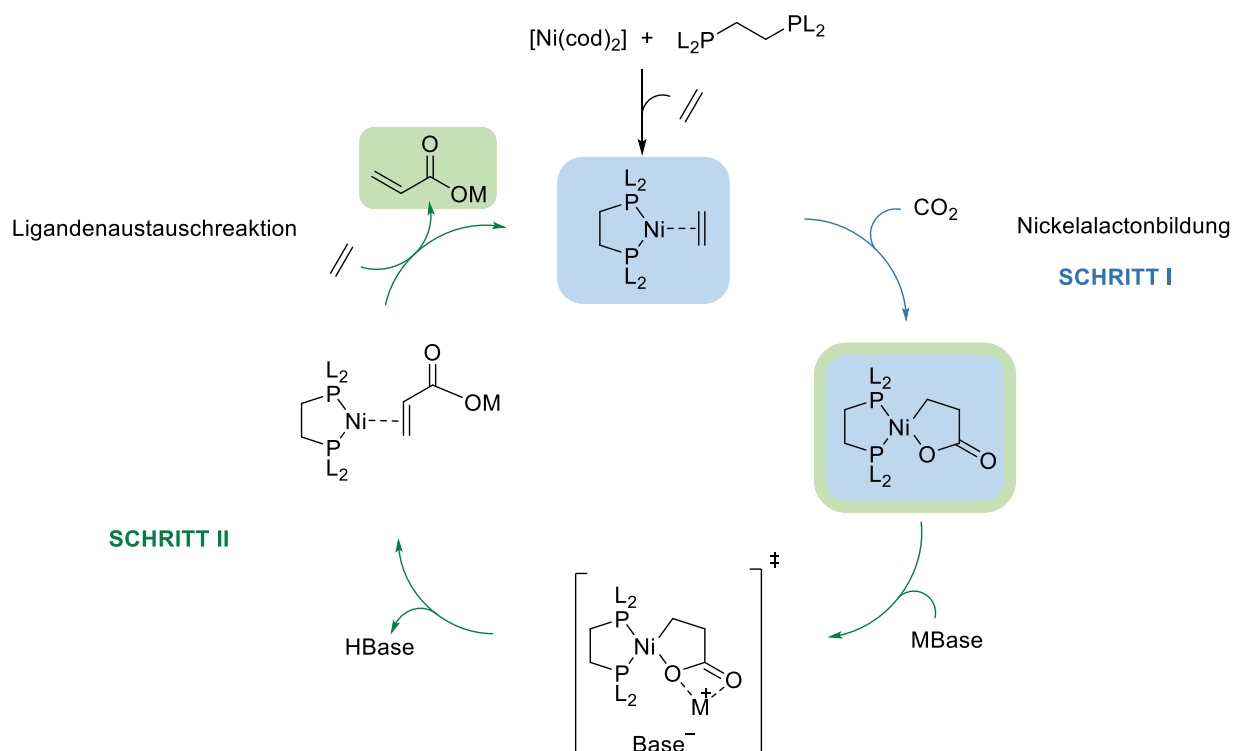
Bei der Konzipierung des Reaktorsystems Batch-300 wurde berücksichtigt, dass die Kinetik des Absorptionsprozesses in Batch-300 mit der erhaltenen Absorptionskinetik in Batch-25 vergleichbare Werte annehmen musste. Die Untersuchungen zum Absorptionsverhalten von CO₂ bzw. Ethen in PhCl oder THF wurden in der Absorptionsapparatur (Batch-25) experimentell durchgeführt. Um diese Ergebnisse für die reaktionstechnischen Betrachtungen der Nickelalactonspaltung mit anschließendem Ligandenaustausch in Batch-300 zu nutzen, war es entscheidend, für die Kinetik der Absorption der Gaskomponente in die flüssige Phase vergleichbare Werte für Batch-25 und Batch-300 zu erhalten.

Kapitel 6.4.2 ist zu entnehmen, dass in der Absorptionsapparatur (Batch-25) ein Propellerrührer und ein Autoklav mit 25 ml Volumen eingesetzt wurden. Der Gaseintrag in Batch-25 erfolgte durch Oberflächenbegasung. Im Gegensatz dazu, wurde im Batch-300 ein Autoklav mit 300 ml Volumen und Gaseintragsrührer genutzt. In beiden Reaktoren wurde ein Propellerrührer eingesetzt. Durch die axiale Rührwirkung entsteht eine Bodenanstromung, welche ausfallende Produktpartikel leicht vom Boden aufwirbelt und gleichmäßig im Rührkesselreaktor verteilt. Der Gaseintrag mittels Propellerrührer über die Gastrombe ist prinzipiell deutlich langsamer im Vergleich zum Gaseintragsrührer. Trotz der Unterschiede in den Dimensionen des Autoklaven und der Rührerart sowie der Rührergeometrie resultieren vergleichbare Werten für die Absorptionskinetik von $r_{\text{abs}} = 569 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (siehe Abbildung 11-4).^[95]

Für reaktionstechnische Untersuchungen ist es entscheidend, dass die chemische Reaktion außerhalb des Reaktionsraums, d. h. hinter V-31 in Abbildung 11-2, nicht weiter abläuft, um Verfälschungen zu vermeiden. Die Reaktionslösung wurde durch Abgabe der Reaktionswärme an die nicht isolierte Edelstahlrohrleitung zwischen V-31 und V-33 und durch Zugabe von H₂O hinter V-35 gequenchet. Der Reaktionsraum selbst wurde mit 2 Umwälzthermostaten des Typs F12-MC der Firma JULABO bzw. des Typs CS 6-D der Firma Lauda versehen, die direkt mit dem Doppelmantelrührkessel verbunden sind. Auf diese Weise konnte der Reaktionsraum rasch auf eine bestimmte Reaktionstemperatur eingestellt werden.

7.3 Detektionsverfahren

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die reaktionstechnische Betrachtung einzelner, farblich hervorgehobener Schritte des in Schema 4-7 dargestellten Katalysezyklus. Ein zuverlässiges quantitatives Detektionsverfahren, das die Proben in möglichst kurzer Zeit detektieren kann, ist die Zielvorgabe. Es wurden unterschiedliche analytische Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung der relevanten chemischen Verbindungen eingesetzt.



Schema 4-7: Allgemeiner Reaktionszyklus der Ni-vermittelten Umsetzung von Ethen und CO₂ zu M-Acrylat [6].

Die Quantifizierung der Nickelalactonverbindung (Schritt I in Schema 4-7) erfolgt mittels IR-Spektroskopie anhand der charakteristischen C=O-Valenzschwingung bei $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$. Die reaktionstechnische Betrachtung der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Bildung wurde in einem Autoklav mit integriertem *inline*-IR-Spektrometer an der TU München durchgeführt. Dieses apparative System kann unter erhöhtem Druck betrieben werden. In Kapitel 8.2 wird detailliert auf die mechanistische und reaktionstechnische Untersuchung der Nickelalactonbildung eingegangen.

Für die Charakterisierung des II. Schritts in Schema 4-7 wurde aufgrund der Löslichkeitsdifferenz zwischen Nickelalacton und Metall-Acrylat in THF ein zusätzliches analytisches Verfahren eingesetzt. In Abbildung 7-5 ist eine schematische Darstellung der Reihenfolge der einzelnen Analysenschritte für den II. Schritt aufgeführt.

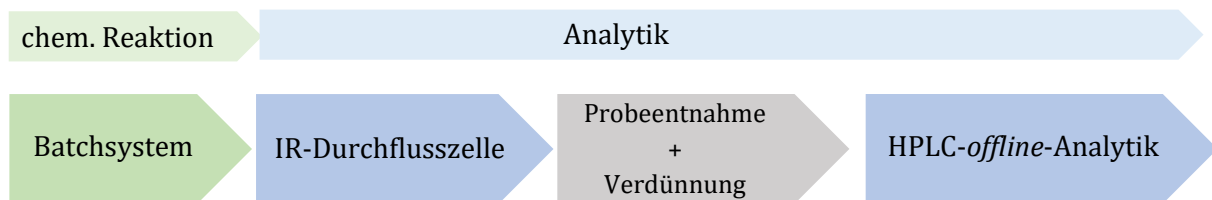


Abbildung 7-5: Reihenfolge der einzelnen Charakterisierungsschritte.

Die IR-spektroskopische Analyse der sauerstoffsensitiven Nickelalacton-Verbindung orientiert sich am Detektionsverfahren der Nickelalactonbildung über ein *inline*-IR-Spektrometer. Unter Ausschluss von Sauerstoff wurde die Reaktionslösung zur Analyse über ein kurzes Rohrleitungssystem vom Reaktor aus in die IR-Zelle geleitet. Auf diese Betriebsweise wirkte sich vorteilhaft aus, dass die chemische Umsetzung unter erhöhtem Systemdruck durchgeführt wurde. Das Druckgefälle zwischen Reaktionsraum und Atmosphäre ermöglichte einen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom ohne zusätzlichen Einsatz einer Pumpe und stellt somit eine totvolumenarme Verbindungstechnik dar. Das Zielprodukt Acrylat wurde wegen seiner schlechteren Löslichkeit in THF via *offline*-HPLC-Analytik anhand seiner $\pi\pi^*$ -Übergänge mittels UV-Spektroskopie bei $\lambda = 210 \text{ nm}$ detektiert. Die Proben wurden vor der *offline*-HPLC-Detektion im Verhältnis 60:40 mit Wasser verdünnt. Um die Integrität des HPLC-Systems zu bewahren und die Lebensdauer der Bauteile sowie der Säule zu erhöhen, wurden die Proben vor dem Chromatographieren durch einen $2 \mu\text{m}$ Filter gefiltert. Um die Lebensdauer der Säule zu erhöhen wurde das System mit einer Vorsäule betrieben.

In Folge der angesprochenen Verdünnung bildet sich entsprechend der Hydrolysereaktion der Nickelalactonverbindung Propionsäure (siehe Abbildung 7-6).

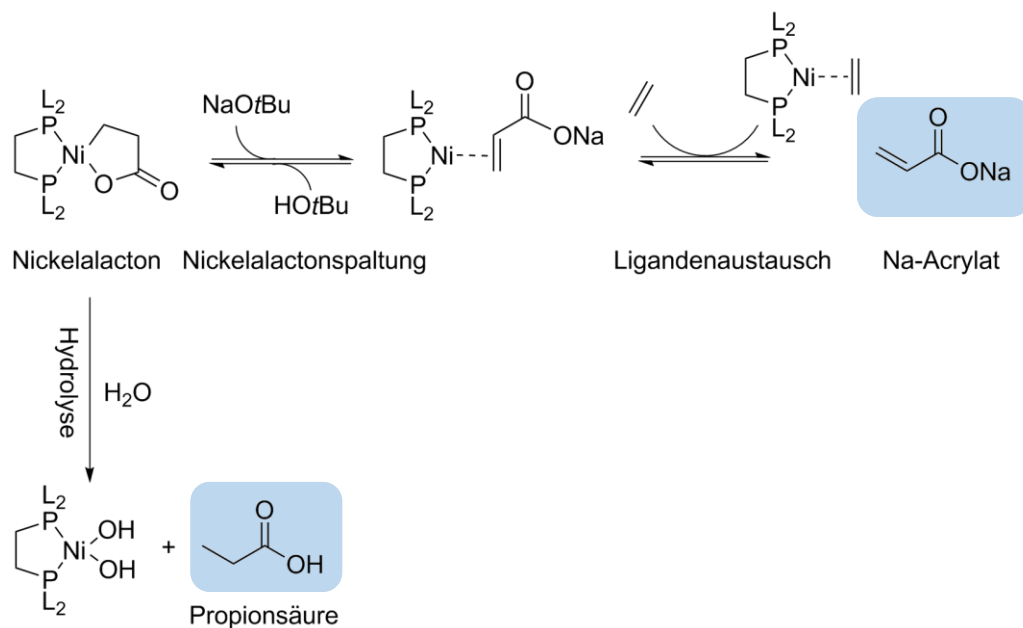


Abbildung 7-6: Hydrolysereaktion der Nickelalactonverbindung.

Der Konzentrations-Zeit-Verlauf in Abbildung 7-7 zeigt, dass nach einem Tag 11 % Hydrolyseprodukt nachgewiesen werden konnte. Aufgrund dessen sollte die chromatographische Trennmethode das Zielprodukt (Na-Acrylat) einerseits von unerwünschten Begleitverbindungen in der Reaktionslösung trennen und andererseits eventuell durch Hydrolyse entstehende Propionsäure ^[96] vom Zielprodukt basisliniengetrennt detektieren.

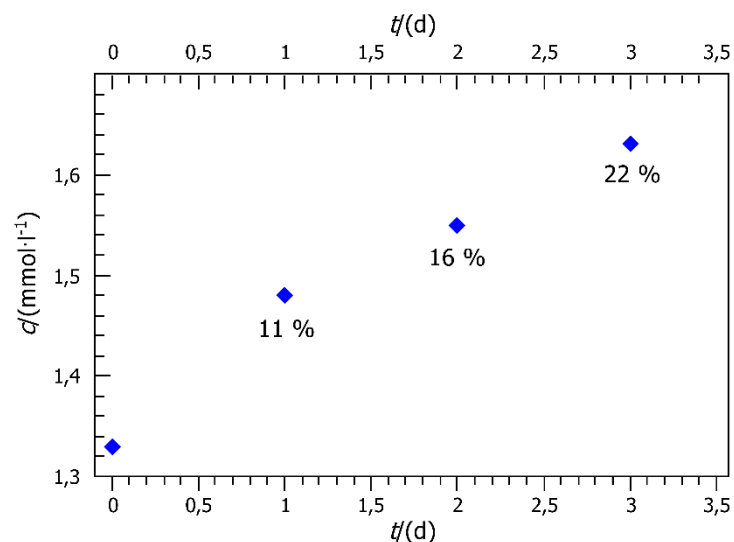


Abbildung 7-7: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Propionsäurebildung ^[97].

Die HPLC-Methodenentwicklung innerhalb dieser Arbeit orientiert sich an unterschiedlichen literaturbekannten Konzepten, welche in Kapitel 4.3 vorgestellt wurden [98,81,88,87].

In Tabelle 7-2 sind die Optimierungskriterien definiert, auf welchen das Detektionsverfahren basiert.

Tabelle 7-2: Berücksichtigung definierter Optimierungskriterien.

Zu den entscheidenden Optimierungsparametern der angestrebten Trennung zählen:

- ❖ gute Verträglichkeit der gewählten Eluenten mit Reaktanden und Produkten
- ❖ kurze Elutionszeit, $t_R = \text{klein}$
- ❖ basisliniengetrennte Peaks, $R_S \geq 1,5$
- ❖ geringe Abweichung von der Gaußform, $T_F \approx 1$
- ❖ hohes Maß an Robustheit der stationären Phase

Um die geforderten Optimierungskriterien zu realisieren, wurde die Entwicklung der optimalen HPLC-Methode in vier aufeinander abgestimmte Schritte gegliedert.

Schritt I: Wahl des chromatographischen Systems

Schritt II: Überprüfung der Methodenrobustheit

Schritt III: Feinoptimierung und

Schritt IV: Peakhomogenität

Schritt I beinhaltet das Auffinden einer geeigneten mobilen Phase (MP) sowie stationären Phase (SP) und stellt den umfangreichsten Arbeitsschritt dar. In Abbildung 7-8 wurden die entscheidenden Unterpunkte in einem Fließschema aufgeführt. Vorgehensweise sowie Ergebnisse der Methodenentwicklung schließen sich in den folgenden Abschnitten an.

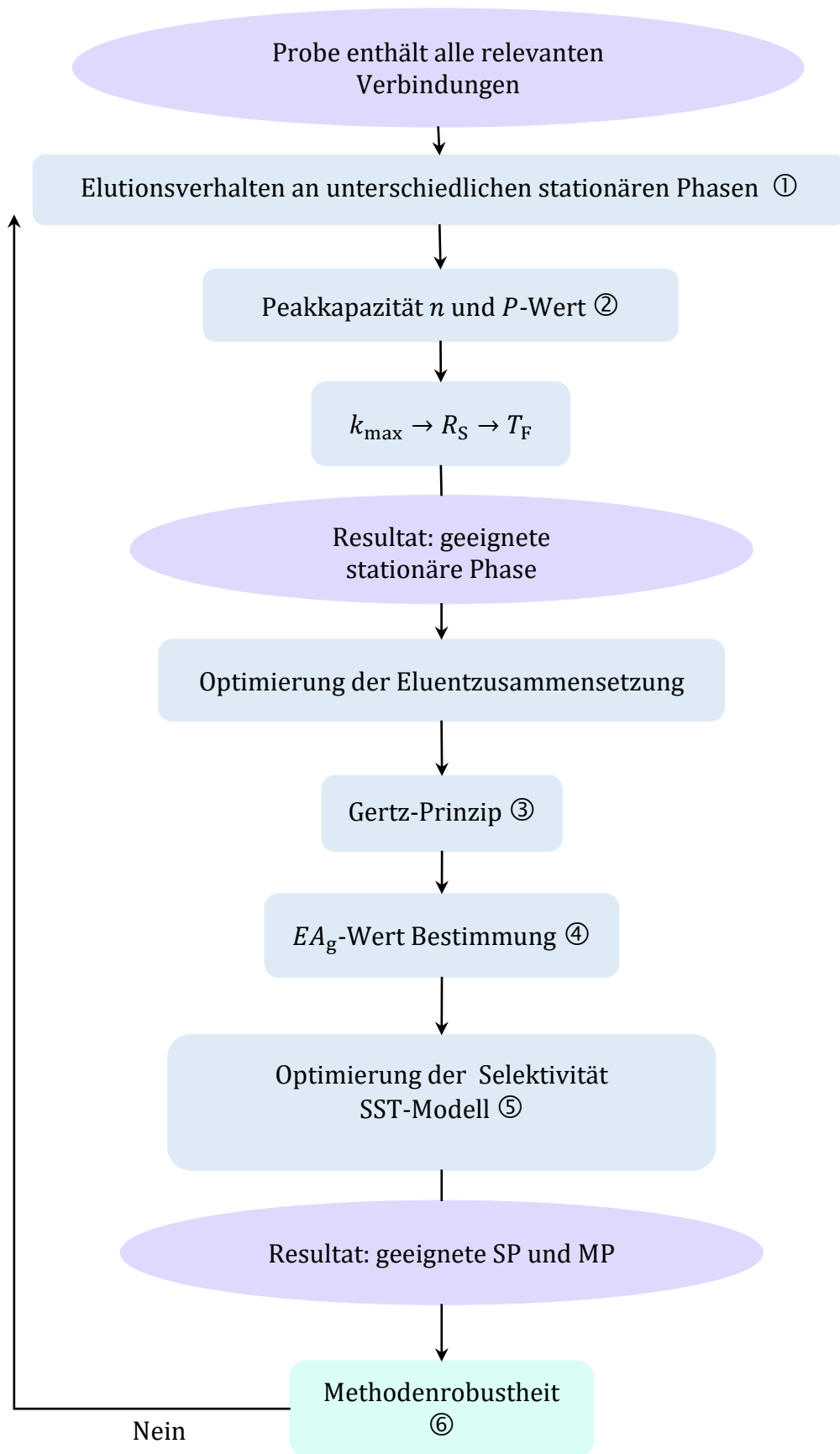


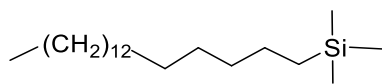
Abbildung 7-8: Fließdiagramm der Wahl des chromatographischen Systems.

Schritt I: Wahl des chromatographischen Systems

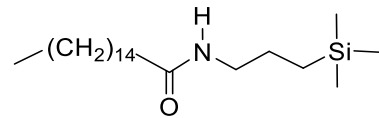
Die zu trennenden Analyten wurden durch isokratische Elution an unterschiedlichen stationären Phasen in einem sog. Orientierungsexperiment chromatographiert ①. Dieses Experiment wurde an einer C₁₈-Standardphase, einer RP-Amid-Phase, und einer SAX-Ionenaustauschersäule durchgeführt. Die Elution der Analyten an den vorgestellten stationären Phasen basiert auf unterschiedlichen Wechselwirkungseigenschaften. Durch das Orientierungsexperiment konnten wichtige Erkenntnisse über den Zusammenhang der Retention der einzelnen Analyten und den unterschiedlichen Wechselwirkungseigenschaften der stationären Phase gewonnen werden. Die detaillierten chromatographischen Bedingungen sind Kapitel 6 zu entnehmen.

Die Chromatogramme des Orientierungsexperiments wurden entsprechend der chromatographischen Parameter k_i , R_S und T_F bewertet. Diese Bewertungskriterien wurden für die Eignung der Säule als stationäre Phase herangezogen. Die Auswahl der Bewertungskriterien und ihre Priorisierung orientieren sich an der Zielvorgabe, experimentelle Daten mittels HPLC-Trennung für reaktionstechnische Betrachtung verwenden zu können. Die Elutionsdauer k_i erhält aufgrund dessen die höchste Priorität, da ein kurzes Elutionsverhalten für die hier durchgeführten Untersuchungen entscheidend ist. Als Zielvorgabe sollte das chromatographische Verfahren die relevanten Verbindungen detektieren, bevor sich deren Zusammensetzung verändern kann. Durch eine kurze Elutionsdauer wird eine größere Anzahl durchführbarer Analysen ermöglicht.

Die Acrylat-/Propionat-Trennung wurde in Abbildung 7-9 an einer „Ascentis RP-Amid-Phase“ (Sigma Aldrich) und einer „ZORBAX Eclipse Plus C₁₈-Standardphase“ (Agilent Technologies) verglichen.



ZORBAX Eclipse Plus C₁₈



Ascentis RP-Amid-Phase

"mixed-mode"-Phase

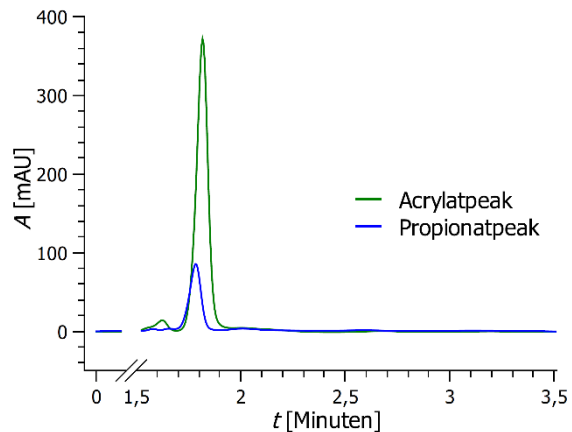
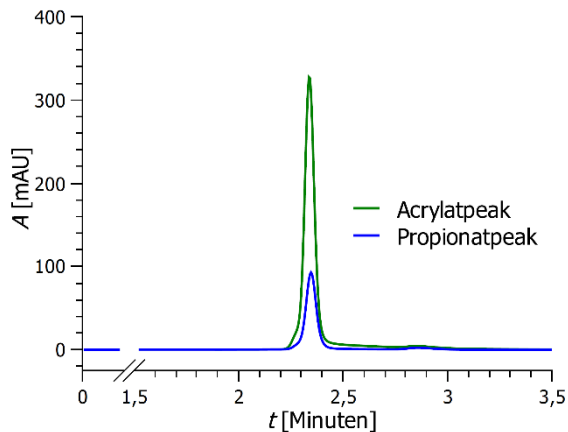


Abbildung 7-9: Vergleich des Elutionsverhaltens von Acrylat und Propionat an einer ZORBAX Eclipse plus C₁₈-Phase [15 cm x 4,6mm; 5 μm]; $p_C = 4,4$ MPa (Acrylat: $t_R = 2,34$ min.; Propionat: $t_R = 2,35$ min.) und an einer Ascentis RP-Amid-Phase [25 cm x 4,6 mm; 5 μm] (Acrylat: $t_R = 1,75$ min.; Propionat: $t_R = 1,73$ min.); $T_C = 303$ K; $\lambda = 230$ nm; MP: $\dot{V} = 1$ ml · min⁻¹; THF (100/0).

Beide SP eluieren die Verbindungen Acrylat und Propionat mit $t_R \leq 2,3$ Minute zeitnah. Das oberste Kriterium - kurze Elutionsdauer - ist somit für beide Phasen erfüllt und zeigt, dass das C₁₈-Bürstenphasengerüst grundsätzlich für die vorliegende Trennung gut geeignet ist. Leichte Unterschiede zeigen sich im Elutionsverhalten der beiden Phasen. Auf der C₁₈-Phase retardieren beide Carboxylate identisch, wohingegen das Propionat auf der RP-Amid-Phase geringfügig schlechter retardiert als das Acrylat und somit etwas schneller eluiert. Der minimale Elutionsunterschied der „mixed-mode“-Phase ist auf die Anwesenheit der N-Amid-Funktion zurückzuführen. Neben der identischen hydrophoben Alkylkette beider Phasen enthält die „reversed Phase“ Säule eine N-Amid-Gruppe, welche Wasserstoff-brückenbindungen mit Analytverbindungen oder Eluentmolekülen ausbilden kann. Die RP-Amid-Phase ist aufgrund der zusätzlichen Adsorptionsstellen für die Selektivitäts-optimierung besser zur Auftrennung der polaren Carboxylatverbindungen geeignet.

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten RP-Amid-Phase wurde zur Orientierung anhand der Peakkapazität* n durch Anwenden von Gleichung (7.3-1) bestimmen [99] [100].

$$n = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4} \ln(1 + k_{\max}) \quad (7.3-1)$$

* Für Gl. (7.3-1) wird ein isokratisches Trennverfahren und ein $T_F \approx 1$ vorausgesetzt.

Der Kapazitätsfaktor k_i bzw. k_{\max} wurde entsprechend Gleichung (7.3-2) und (7.3-3) ermittelt.

$$k_i = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (7.3-2)$$

$$(k_{\max} \cdot t_0) + t_0 = t_{\max} \quad (7.3-3)$$

Für k_{\max} wurde ein Wert von 5 vorgegeben, dies entspricht einem $t_{\max} = 7,38$ Minuten. Die Durchflusszeit t_0 der RP-Amid-Säule in Gleichung (7.3-3) wurde unter Verwendung der equidistanziellen Homologen Ethylbenzol, Hexylbenzol und Phenyldecan in Gleichung (7.3-4) ^[101] bestimmt zu $t_0 = 1,23$ Minuten. Das Chromatogramm ist in Abbildung 11-3 (Anhang) dargestellt.

$$t_0 = \frac{t_1 \cdot t_3 - (t_2)^2}{t_1 - 2 \cdot t_2 + t_3} \quad (7.3-4)$$

Mit t_1, t_2 und t_3 als Retentionszeit des 1., 2. und 3. eluierenden equidistanziellen Homologen. Für Gleichung (7.3-1) gilt die Bedingung $R_S > 1,5$.^[76] Für die gewählte RP-Amid-Phase [15 cm x 4,6 mm; 5 μ m] ergibt sich, durch Einsetzen der chromatographischen Parameter $N = 29465$ und $k_{\max} = 5$ in Gleichung (7.3-1), eine theoretische Auftrennung von $n = 77$ unterschiedlichen Komponenten (mit $R_S = 1$).

Ob eine bestimmte stationäre Phase geeignet ist, um ein bestimmtes chromatographisches Trennproblem zu lösen, lässt sich mit Gleichung (7.3-5) abschätzen. P bestimmt die Wahrscheinlichkeit, eine definierte chemische Verbindung - das Acrylat - an der gewählten RP-Amid-Säule [15 cm x 4,6 mm; 5 μ m] mit $R_S = 1$ aus einer Analytlösung zu eluieren. n stellt dabei die Peakkapazität dar und m die Anzahl der enthaltenen Verbindungen in der Analytlösung. Für das gewählte chromatographische Verfahren ist die Basislinientrennung für die Quantifizierung des Acrylats, von Bedeutung. Bei der Annahme, dass neben dem Zielprodukt noch folgende chemische Verbindungen (dcpe, HOtBu und π -Ethylen-Nickel(0)) in der Reaktionslösung enthalten sind, ergibt sich für den Acrylatpeak eine 90 %-Wahrscheinlichkeit (mit $m = 4$ und $n = 77$), diesen in der geforderten Zeit und Auflösung detektieren zu können.

$$P \approx e^{-2m/n} \quad (7.3-5)$$

Nachdem die grundsätzliche Auswahl der stationären Phase erfolgt ist, stellt die Erhöhung der Selektivität des Trennsystems den nächsten Schritt dar. Eine vielseitige und

effektive Methode, die Selektivität des Trennsystems zu verbessern, liegt in der Optimierung der Eluentzusammensetzung (s. Fließdiagramm in Abbildung 7-8).

Im Sinn einer ökonomischen Methodenentwicklung kommen das Prinzip von GERTZ ③ und das Solventselektivitätsdreieck (SST) ⑤ zum Einsatz. Beide Konzepte wurden bereits in Kapitel 4.3 erläutert. Die Elutionsstärke der chromatographischen Trennungen in Abbildung 7-9 wurden durch Bestimmung des elutropen Equivalents EA_g ④, entsprechend Gleichung (7.3-6) berechnet.

$$EA_g = EA_1 \cdot \varphi_1 + EA_2 \cdot \varphi_2 \quad (7.3-6)$$

Für die chromatographierten Verbindungen, das Acrylat und Propionat (rechtes Chromatogramm in Abbildung 7-9), ergibt sich für EA_g ein Wert von 8,4. Die elutropen Equivalente der eingesetzten Eluenten – in der vorliegenden Arbeit – sind Tabelle 11-3 (Anhang) zu entnehmen. Der Zahlenwert ist als Abschätzung zu verstehen, die geeignete Eluentzusammensetzung durch systematische Vorgehensweise zu ermitteln. Eine genaue Vorhersage ist schwierig, da die Selektivität der chromatographischen Trennung entsprechend Gleichung (7.3-7) ebenfalls von der zu analysierenden Probe und der stationären Phase abhängig ist.

$$R_s = \frac{1}{4} \cdot \underbrace{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}_{\text{Selektivitätsterm}} \cdot \underbrace{\sqrt{N_2}}_{\text{Effizienzterm}} \cdot \underbrace{\frac{k_2}{1 + k_2}}_{\text{Kapazitätsterm}} \quad (7.3-7)$$

Die Änderung der Eluentzusammensetzung zur Steigerung der Selektivität des Trennsystems wurde unter Beibehaltung der Elutionsmittelstärke von $EA_g = 8,4$ durchgeführt. Abbildung 7-9 ist zu entnehmen, dass der Elutionszeitraum bereits in einem guten Bereich liegt. Das SST in Abbildung 4-12 stellt eine gute Visualisierungshilfe dar, geeignete Eluenten zur Verbesserung des Selektivitätsterms in Gleichung (7.3-7) zu ermitteln. Dieser lässt sich gezielt durch Kombination von Eluenten mit möglichst unterschiedlichen solvatochromen Parametern verändern. Diese wurden in Tabelle 4-4 und im Solventselektivitätsdreieck (Abbildung 4-12) für relevante Eluenten aufgeführt. Für die RP-Chromatographie ist die Selektivität der Eluenten direkt vom Selektivitätsdreieck abhängig [77]. Weitere Eigenschaften der Eluenten, wie Viskosität, Cut-Off-Bereich, Mischbarkeit und chemische Verträglichkeit beeinflussen die Auswahl geeigneter Eluenten.

Für die chromatographische Acrylat/Propionat-Trennung in Gegenwart zahlreicher problematischer Begleitsubstanzen (Ni-Verbindungen, Ligandenfragmenten) stellen die Eluenten THF, ACN und MeOH geeignete Vertreter dar. Die chromatographische Trennung aus Abbildung 7-3 konnte durch Verschiebung der Lösungsmittel-

eigenschaften bei gleichbleibender Elutionsmittelstärke ($EA_g = 8,4$) deutlich verbessert werden, wie Abbildung 7-10 zu entnehmen ist.

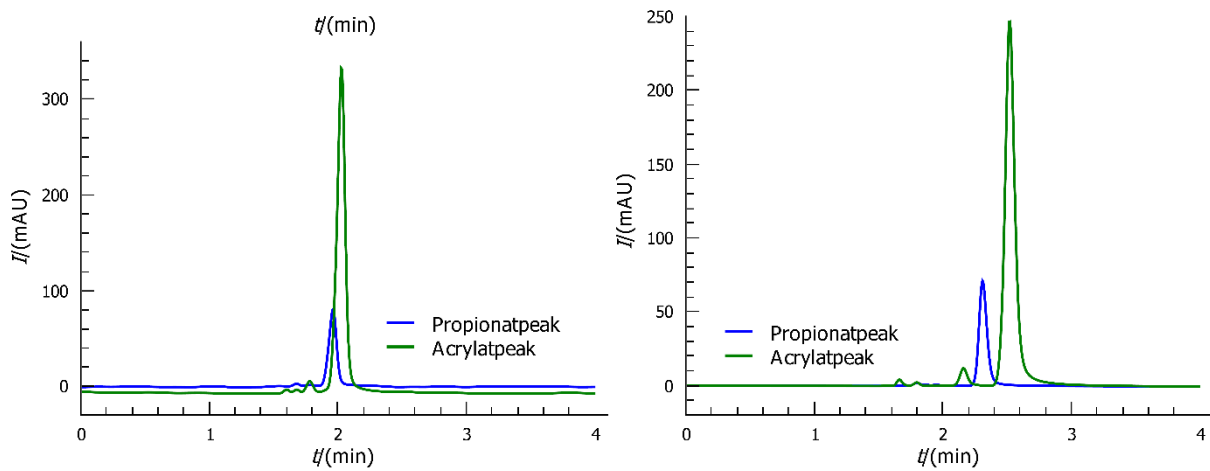


Abbildung 7-10: Acrylat-/Propionat-Trennung an der RP-Amid-Phase [15 cm x 4,6 mm; 5 μ m]; $\dot{V} = 1$ ml, $p_C = 4,3$ MPa, $T_C = 303$ K, VWD: $\lambda = 230$ nm. Die Selektivität der chromatographischen Trennung zwischen Acrylat (AA) und Propionat (PA) wurde durch einen höheren ACN-Anteil gesteigert.

Linkes Chromatogramm: $t_R = 1,97$ min. (PA); $t_R = 2,04$ min. (AA); $R_S = 0,4$ und

Rechtes Chromatogramm: $t_R = 2,31$ min. (PA); $t_R = 2,53$ min. (AA). $R_S = 1,0$.

Die chromatographische Auflösung verschlechtert sich durch die konkurrierende Wechselwirkung der Analyten mit der SP und MP etwas. Durch Erhöhung der Effizienz der chromatographischen Trennung konnte eine Verbesserung der Trennleistung an der SP erreicht werden und Auflösung auf einen R_S -Wert von $> 1,5$ (quantitative Trennung) gesteigert werden. Die Verbesserung der Auflösung wurde auf Kosten der Elutionszeit durchgeführt (s. Abbildung 7-11). Diese bewegt sich mit $t_{R,max} = 2,2$ Minuten und einer resultierenden Gesamtanalysezeit von 6 Minuten jedoch im vertretbaren Rahmen.

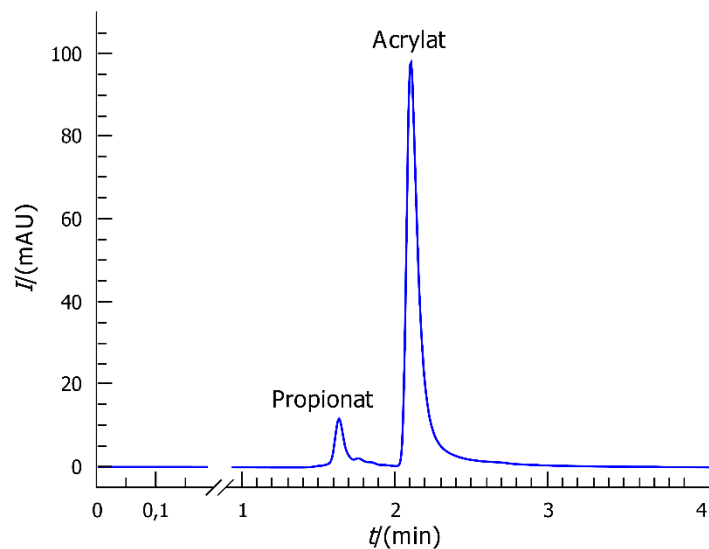


Abbildung 7-11: Chromatogramm der Acrylat/Propionat-Trennung an der RP-Amid-Phase 2 x [15 cm x 4,6 mm; 5 μ m]; MP: ACN (100/0); \dot{V} = 1 ml \cdot min⁻¹; VWD: λ = 230 nm.

Der Acrylatpeak in Abbildung 7-11 weist ein chemisches Tailing auf. Dieses kann durch freie Silanolgruppen, welche durch mangelndes Endcapping oder Hydrolyse entstanden sind, ausgelöst worden sein. „Freie Silanolgruppen verhalten sich gegenüber basischen Molekülen ähnlich wie Ionenaustauscher“ [76]. Der Tailingfaktor T_F ist neben der Retentionszeit t_R und der Auflösung R_S eine entscheidende Größe bei der Methodenentwicklung. Generell gilt, dass eine große Abweichung der Peakform von der Gaußfunktion zur Reduzierung der Trennleistung N führt und damit auch die chromatographische Auflösung (den R_S -Wert) negativ beeinflusst. Das Tailing in Abbildung 7-11 liegt auf dem zuletzt eluierenden Peak und besitzt im aktuellen Fall nur einen negativen Einfluss auf die Elutionszeit. Die chromatographische Methode erfüllt trotzdem die definierten Optimierungskriterien in Punkto t_R - und R_S -Wert aus Tabelle 7-2. Die Methodenentwicklung ging in Schritt II der Optimierungskriterien über. Für Routinemethoden ist eine Überprüfung der HPLC-Methode auf ihre Praxistauglichkeit im Entwicklungsstadium von entscheidender Bedeutung, um einen vertretbaren zeitlichen Rahmen der Methodenentwicklung gewährleisten zu können.

Schritt II: Überprüfung der Methodenrobustheit

Die HPLC-Methode wurde unter experimentellen Bedingungen geprüft. Die Methode wird als robust definiert (s. Fließdiagramm, Abbildung 7-8), wenn diese innerhalb einer reaktionstechnischen Messreihe keine nennenswerte Veränderung der chromatographischen Auflösung erkennen lässt. Eine reaktionstechnische Messreihe umfasst etwa 12 Messpunkte im Abstand von 12 Minuten. Die chromatographische Methode muss daher mindestens 150 Minuten gleichbleibend gute Chromatogramme liefern. Die Durchführung der „Überprüfung der Methodenrobustheit“ wurde bereits in Kapitel 6.3.1.1 detailliert erläutert.

Mit der Acrylat/Propionat-Trennung an der RP-Amid-Phase wurde eine selektive, aber nicht robuste HPLC-Methode entwickelt. In Folge der Überprüfung der Routinetauglichkeit ging die Trennleistung verloren. Sie konnte durch Regeneration der stationären Phase wieder hergestellt werden. Der Verlust der Trennleistung geht auf einen reversiblen Effekt zurück, somit konnte eine chemische Veränderung der stationären Phase ausgeschlossen werden. Ein „Kollabieren der Bürstenphase“ wurde angenommen. Durch das „Zusammenfallen“ der Bürstenphase tritt eine starke Verminderung der Trennleistung auf. Dieser Effekt wurde in Kapitel 7.3 bereits genauer beschrieben.

Die RP-Amid-Phase war aus ökonomischen Gründen (zeitaufwendige und kostenintensive Regeneration durch hohen Lösungsmiteileinsatz) und aufgrund mangelnder Zuverlässigkeit für die reaktionstechnischen Untersuchungen ungeeignet. Durch die enthaltenen Begleitsubstanzen (Nickelverbindungen, Ligandenfragmente) in der Analytlösung wurde die chromatographische Trennmethode deutlich komplexer. Unter dem Fokus der Methodenrobustheit wurde die Entwicklung eines geeigneten chromatographischen Verfahrens bei der „Wahl des chromatographischen Systems“ (Schritt I) erneut aufgegriffen.

Als neue stationäre Phase wurde eine Ionenaustauscher-Säule des SAX-Typs (strong anion exchanger) mit quartären Ammoniumgruppen an einer modifizierten Kieselgelphase der Firma Macherey-Nagel (NUCLEOSIL® 100-5 SB) eingesetzt. Diese SP wirkt selektiv auf das ionische Zielprodukt. Die chemische Struktur der Phase ist in Abbildung 7-12 dargestellt.

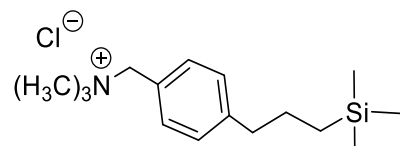


Abbildung 7-12: Strukturformel der NUCLEOSIL® 100-5 SB.

Starke Anionenaustauscher treten über einen weiten pH-Bereich als geladene stationäre Phase auf.^[102] Das Retentionsverhalten derartiger chromatographischer Verfahren wird über den Dissoziationsgrad der zu trennenden Analyten gesteuert. Dieser wird wiederum über den pH-Wert der mobilen Phase bestimmt. Um in der Probe enthaltene ionische Analyten zu detektieren, wurde der pH-Wert der mobilen Phase 1,5 Einheiten höher als der pK_s -Wert der zu trennenden Analyten gewählt (pK_s -Wert Acrylsäure 4,26; pK_s -Wert Propionsäure 4,83). Durch Einstellung des pH-Werts auf 6,5 – 7,8 lag das Acrylat und Propionat in der dissoziierten Form vor. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass bei komplexen chromatographischen Trennungen eine robuste Trennmethode erreicht werden kann, wenn das chromatographische System hohe Selektivität bzgl. einer Trenneigenschaft besitzt. Die NUCLEOSIL® 100-5 SB stellt für den Acrylat-Nachweis eine

solche Phase dar. Bei der SP aus Abbildung 7-12 treten anionische Analyten mit den quartären Ammoniumgruppen der SP in Wechselwirkung und retardieren mehr oder weniger stark. Die Elutionsbedingungen wurden so gewählt, dass die Carboxylate am Kopf der Trennsäule retardieren, während die restlichen Komponenten in der Nähe der Durchflusszeit t_0 eluieren. Mit der SAX-Chromatographie wurde ein robustes Analysenverfahren entwickelt. Unter den gewählten chromatographischen Bedingungen (SP: NUCLEOSIL® 100-5 SB; (25 cm x 4,6 mm; 5 μm); MP: THF/H₂O (60/40) + Phosphatpuffer; $\dot{V} = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; VWD: $\lambda = 210 \text{ nm}$) eluieren die Carboxylationen innerhalb von 12 Minuten. Die SAX-Phase weist relativ kurze Kettensegmente auf, wodurch sie einerseits an Robustheit gewinnt, andererseits ihre Wechselwirkungseigenschaften aber fast ausschließlich auf die Ionenaustauschfunktion beschränkt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Acrylats und Propionats konnten diese an der SAX-Phase nicht getrennt werden. Eine Optimierung der klassischen chromatographischen Trennparameter, wie in Kapitel 4.4 erläutert, war in diesem Fall nicht zielführend. Die Methode trennte das Ziel- und Nebenprodukt präzise von den Begleitverbindungen. Eventuell vorhandene Propionatanteile verfälschen jedoch die Acrylatausbeute. Sie wurden anhand der experimentellen Beobachtung gemäß Abbildung 7-7 bei den reaktionstechnischen Betrachtungen in Kapitel 8.4 in der Fehlerrechnung mit einbezogen. Die Routinetauglichkeit stand bei der Wahl des Detektionsverfahrens im Vordergrund.

8 Versuchsergebnisse und Diskussion

8.1 Ergebnisse zum Absorptionsverhalten binärer Phasensysteme

Die Ergebnisse zur thermodynamischen Untersuchung der unterschiedlichen Absorptionsgleichgewichte (Kapitel 8.1.2) fließen in die reaktionstechnische Betrachtung der Nickelalactonbildung (Kapitel 8.2) und der Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats (Kapitel 8.4) ein. Um fehlerhafte Ergebnisse durch Absorption von Fremdgasen zu vermeiden, wurden die eingesetzten Lösungsmittel wie in Kapitel 6 erwähnt zuvor entgast und getrocknet. Die in Kapitel 6.4.3 beschriebene Vorgehensweise zur Durchführung der Absorptionsexperimente war ausschlaggebend, um vergleichbare Bedingungen zwischen den physikalischen Absorptionsvorgängen und den reaktionstechnischen Untersuchungen zu gewährleisten. Das Messprinzip zur Ermittlung der Absorptionsgleichgewichte basiert auf dem in Abbildung 7-1 dargestellten p, T -Verlauf in der Gasbürette E1. Bei der Auswertung wurden die thermische Zustandsgleichung und die in den Kapiteln 7.1.1 – 7.1.5 beschriebenen Einflussfaktoren (Volumeneinflüsse und Berücksichtigung des Sättigungsdampfdrucks des Lösungsmittels) berücksichtigt. Die Löslichkeit der gasförmigen Komponente (CO_2 , Ethen) in der flüssigen Phase (PhCl, THF) wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Henry-Gesetzes in Gleichung (8.1-1) ausgedrückt.

$$H_{i,j}^{c,p} = \frac{c_i}{p_i} \text{ [(mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}\text{)]} \quad (8.1-1)$$

Bei der Betrachtung der Absorptionsprozesse wird mit c_i die absorbierte Stoffmengenkonzentration an Komponente A_i in der Flüssigphase j betrachtet. Es gilt, dass $c_i = c_{i,j}$ aus Kapitel 4.2.2 entspricht.

8.1.1 Validierung der Absorptionsapparatur

Die Absorptionsexperimente wurden in einer eigens dafür entwickelten Versuchsanlage (Batch-25) durchgeführt. Zur Überprüfung der Messgenauigkeit wurde die Versuchsanlage durch das literaturbekannte Gas-Flüssig-System CO₂/EtOH validiert. Dazu wurde die Löslichkeit von CO₂ in Ethanol bei 313 K ermittelt. In Abbildung 8-1 ist der funktionelle Zusammenhang der experimentell gewonnenen Daten zusammen mit den aus der Literatur bekannten Daten graphisch dargestellt. Die experimentellen Daten sind im Anhang Tabelle 11-4 zusammengefasst.

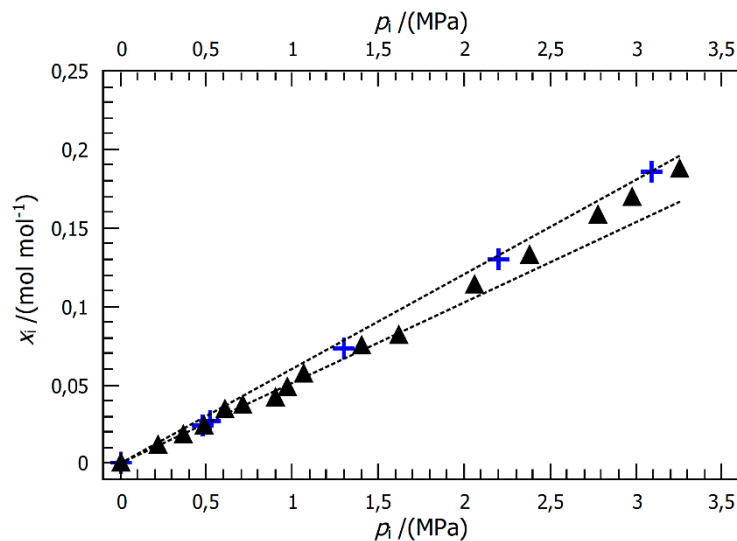


Abbildung 8-1: CO₂-Absorptionsisotherme in Ethanol bei T = 313 K angegeben als Stoffmengenanteil x_1 ▲ eigene experimentelle Daten; + Daten von GALICIA-LUNA et al.^[103]

Die experimentellen Daten in Abbildung 8-1 zeigen mit einer maximalen Abweichung von 8 % eine gute Übereinstimmung mit den Daten von GALICIA-LUNA et al.^[103] Die beschriebene Methodik aus experimenteller Durchführung und Auswertung konnte somit für die thermodynamischen Untersuchungen der Absorptionsprozesse in den Kapiteln 8.1.2 herangezogen werden.

8.1.2 Vergleich der CO₂- / C₂H₄-Absorption in THF bzw. PhCl

Die Löslichkeit von CO₂ und Ethen in THF respektive PhCl wurde innerhalb des Temperaturbereichs von T = 298 K - 338 K für Partialdrücke bis 3,4 MPa experimentell ermittelt. Die Obergrenze des betrachteten Temperaturbereichs von 338 K orientierte sich an der Zersetzungstemperatur der Nickelalactone [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dcpe)] und [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]. Die Ergebnisse wurden graphisch durch die Auftragung von c_i gegen p_i in Form von Absorptionsisothermen mit der relativen Abweichung $\Delta c_i/c_i = \pm 11\%$ in Abbildung 8-2 und Abbildung 8-3 dargestellt. Die experimentellen Daten sind Tabelle 11-5 bis Tabelle 11-8 (Anhang) zu entnehmen.

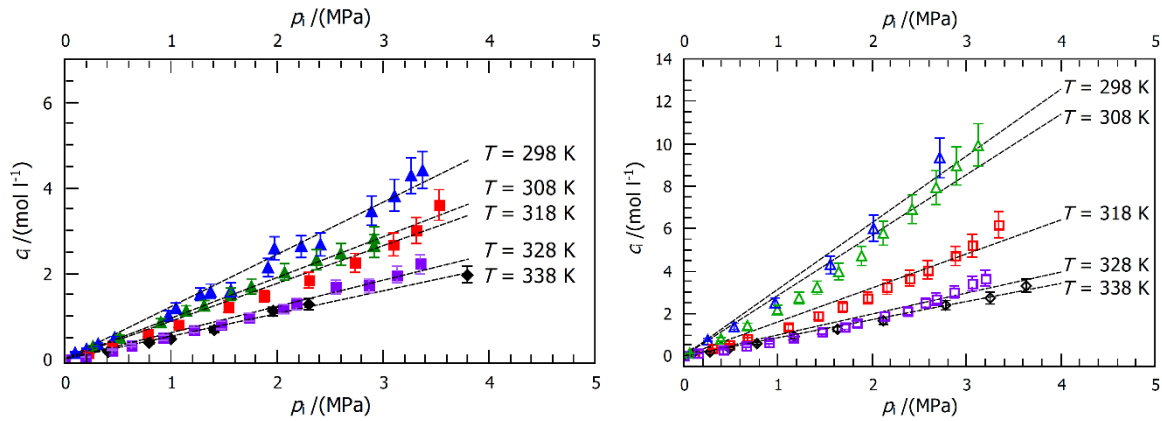


Abbildung 8-2: Absorptionsisothermen

(links) CO_2/PhCl für $T = \blacktriangle 298 \text{ K}; \blacktriangle 308 \text{ K}; \blacksquare 318 \text{ K}; \blacksquare 328 \text{ K}; \blacklozenge 338 \text{ K};$
(rechts) CO_2/THF für $T = \triangle 298 \text{ K}; \triangle 308 \text{ K}; \square 318 \text{ K}; \square 328 \text{ K}; \lozenge 338 \text{ K}.$

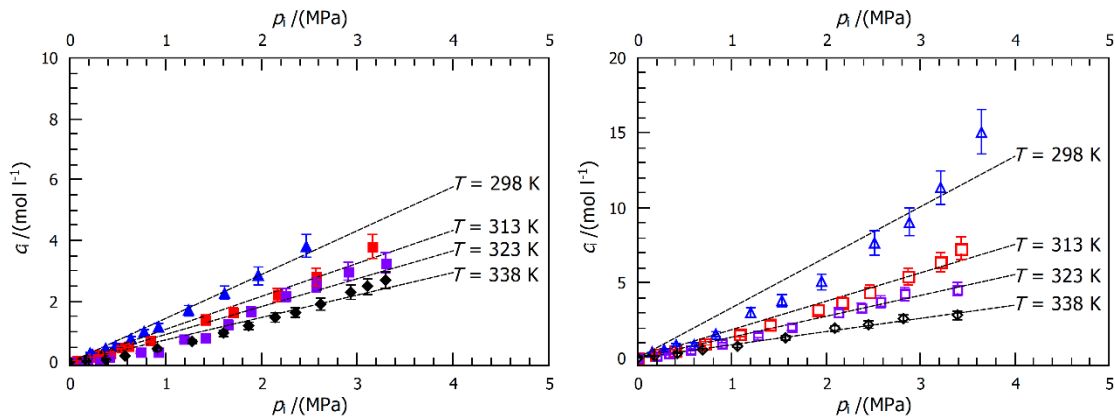


Abbildung 8-3: Absorptionsisothermen

(links) $\text{C}_2\text{H}_4/\text{PhCl}$ für $T = \blacktriangle 298 \text{ K}; \blacksquare 313 \text{ K}; \blacksquare 323 \text{ K}; \blacklozenge 338 \text{ K};$
(rechts) $\text{C}_2\text{H}_4/\text{THF}$ für $T = \triangle 298 \text{ K}; \square 313 \text{ K}; \square 323 \text{ K}; \lozenge 338 \text{ K}.$

In Abbildung 8-2 und Abbildung 8-3 ist das Absorptionsverhalten von CO_2 bzw. C_2H_4 in PhCl und THF für unterschiedliche Temperaturen gegenübergestellt. Alle betrachteten Absorptionsprozesse zeigten näherungsweise einen linearen Zusammenhang zwischen c_i und p_i . Die Voraussetzung, die Löslichkeit eines Gases über das Henrysche Gesetz in Gleichung (4.2-32) ausdrücken zu können, wurde damit erfüllt. Diese Zusammenhänge von c_i und p_i wurden im Kapitel zum Stand des Wissens bereits erläutert. Für die unterschiedlichen Systeme (Gas/Flüssigkeit) werden in Tabelle 8-1 die Henry-Konstanten als Maß für die Löslichkeit der Gaskomponente in der jeweiligen Flüssigphase angegeben.

Tabelle 8-1: Henry-Konstanten für die Phasensysteme CO₂/PhCl; CO₂/THF; Ethen/PhCl bzw. Ethen/THF und unterschiedliche Temperaturen.

T /(K)	Phasensystem			
	CO ₂ /PhCl	CO ₂ /THF	C ₂ H ₄ /PhCl	C ₂ H ₄ /THF
	$H_{i,j}^{c,p}$ /(mol l ⁻¹ MPa ⁻¹)	$H_{i,j}^{c,p}$ /(mol l ⁻¹ MPa ⁻¹)	$H_{i,j}^{c,p}$ /(mol l ⁻¹ MPa ⁻¹)	$H_{i,j}^{c,p}$ /(mol l ⁻¹ MPa ⁻¹)
298	1,221	3,140	1,442	3,358
308	0,951	2,846	-	-
313	0,915	1,732	1,084	1,890
318	0,882	1,601	-	-
323	0,664	1,145	0,916	1,389
328	0,613	0,987	-	-
338	0,530	0,854	0,737	0,879

Durch die Auftragung von $H_{i,j}^{c,p}$ als Funktion von T sind die Zusammenhänge aus Tabelle 8-1 in Abbildung 8-4 anschaulich dargestellt.

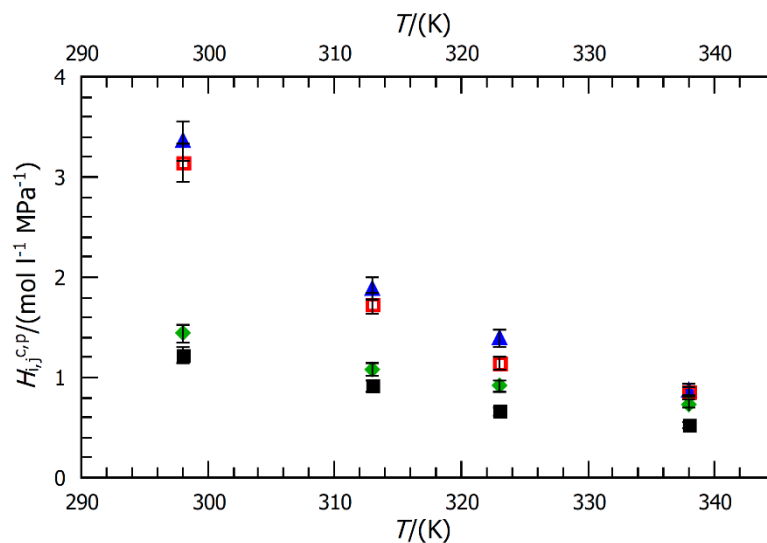


Abbildung 8-4: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante für ▲ C₂H₄/THF; ■ CO₂/THF; ◆ C₂H₄/PhCl und ■ CO₂/PhCl.

Abbildung 8-4 lässt erkennen, dass das Absorptionsverhalten für alle Gas-Flüssig-Systeme mit steigender Temperatur abnimmt. Die stärkere Wechselwirkung beider Gase mit THF resultiert in einer deutlich höheren Absorptionskapazität im Vergleich zur Absorptionskapazität mit PhCl. Des Weiteren wird Ethen in beiden Lösungsmittel geringfügig besser absorbiert als CO₂.

8.1.2.1 Absorptionsenthalpie und -entropie

Die Absorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{abs},i,j}$ und die Absorptionsentropie $\Delta S_{\text{abs},i,j}$ wurden für die betrachteten Gas-Flüssig-Systeme bestimmt. Die Absorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{abs},i,j}$ wurde graphisch über die van't Hoffsche-Reaktionsisobare (Gleichung (8.1-2)) ermittelt. Die van't Hoff-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Lage des Gleichgewichts einer chemischen Reaktion (K) und der Temperatur (T) bei konstantem Druck (p). R ist die universelle Gaskonstante und $\Delta_R H_m^0(T)$ die molare Standardreaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R H_m^0(T)}{R \cdot T^2} \quad (8.1-2)$$

Zur Ermittlung der Absorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{abs},i,j}$ wird die Gleichgewichtskonstante (K) durch die Henry-Konstante ersetzt und $\Delta_R H_m^0(T)$ durch $\Delta H_{\text{abs},i,j}$ (Gleichung 8.1-3).

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,j}^{c,p}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_{\text{abs},i,j}}{R \cdot T^2} \quad (8.1-3)$$

Nach Integration von Gleichung (8.1-3) folgt:

$$\ln H_{i,j}^{c,p} = -\frac{\Delta H_{\text{abs},i,j}}{2 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.1-4)$$

Die Absorptionsenthalpie kann durch Auftragung $H_{i,j}^{c,p}$ gegen $\frac{1}{T}$, wie in Abbildung 8-5 für die Systeme CO_2/PhCl , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{PhCl}$, CO_2/THF und $\text{C}_2\text{H}_4/\text{THF}$ dargestellt, aus der Steigung ermittelt werden. Die zugrunde liegenden experimentellen Daten sind in Tabelle 11-13 (Anhang) aufgeführt.

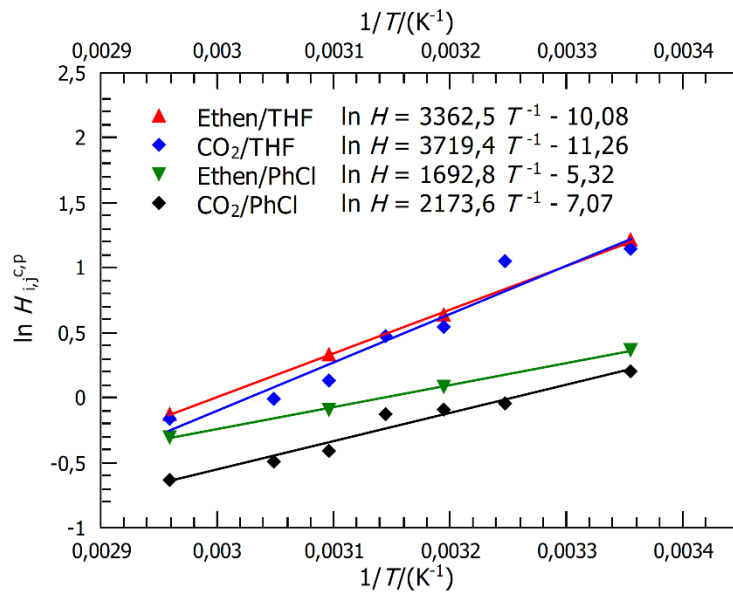


Abbildung 8-5: Auftragung der logarithmischen Henry-Konstanten aus Tabelle 8-1 gegen die reziproke Temperatur.

Die Absorptionsentropie $\Delta S_{\text{abs},i,j}$ wurde für die isotherme-isobare Zustandsänderung durch Gleichung (8.1-5) ermittelt.

$$\Delta S_{\text{abs},i,j} = \frac{\Delta H_{\text{abs},i,j}}{T} \quad (8.1-5)$$

Die freiwerdende Absorptionsenthalpie und -entropie ist für die Absorption von CO_2 bzw. Ethen in PhCl und THF in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-2: Absorptionsenthalpie und -entropie der Phasensysteme CO_2/PhCl ; $\text{C}_2\text{H}_4/\text{PhCl}$; CO_2/THF und $\text{C}_2\text{H}_4/\text{THF}$.

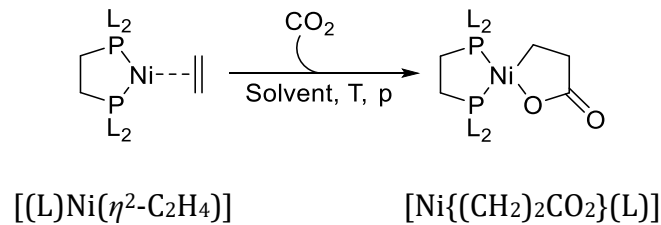
	CO_2/PhCl	CO_2/THF	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{PhCl}$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{THF}$
$\Delta H_{\text{abs},i,j} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-9,04	-15,46	-7,04	-13,98
$\Delta S_{\text{abs},i,j}^* / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-26,73	-45,75	-20,82	-41,36

*für $T = 338 \text{ K}$

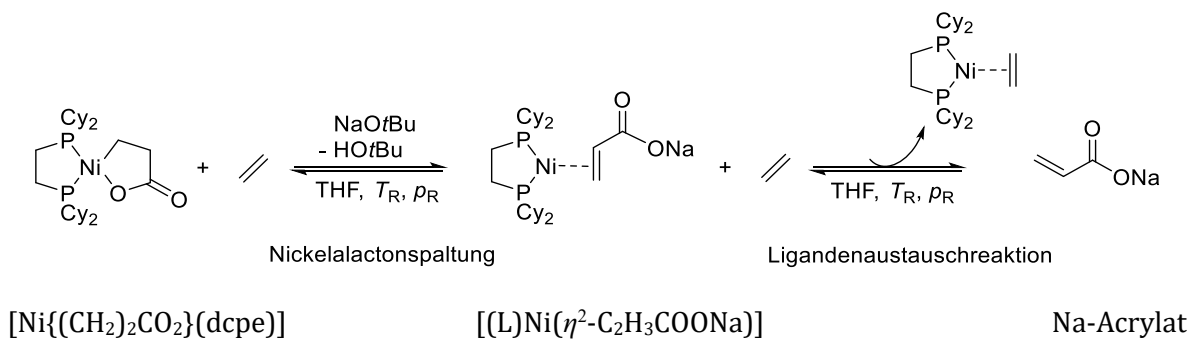
Ein Absorptionsprozess wird neben dem Druck und der Temperatur auch durch die Stärke der intermolekularen Wechselwirkung beeinflusst. Die freiwerdende Absorptionsenthalpie liegt für die betrachteten Phasensysteme in der Größenordnung von 7 bis $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Absorptionsvorgang bewirkt eine Abnahme der Entropie bei $T = 338 \text{ K}$ von 20 bis $45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

8.1.3 Absorptionskinetik und Makrokinetik der betrachteten Teilschritte

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Nickelalactonkomplexes in Schema 8-1 und der Spaltung des Nickelalactons mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats in Schema 8-2 betrachtet.



Schema 8-1: Nickelalactonbildung ausgehend vom π -Ethylen-Nickel-Komplex und CO_2 .



Schema 8-2: Nickelalactonspaltung mit anschließendem Ligandenaustausch unter Freisetzung von Na-Acrylat.

In beiden Teilschritten liegen Gas-Flüssig-Reaktionen vor. Zunächst wurde die Makrokinetik einer bimolekularen Reaktion wie in Gleichung (8.1-6) beschrieben vorausgesetzt. Die Grundlagen wurden in Kapitel 4.2.2.1 behandelt.

$$r_{\text{eff}} = \frac{k' \cdot c_2 \cdot k_{g,fl} \cdot a_V}{k' \cdot c_2 + k_{g,fl} \cdot a_V} \cdot \frac{p_{1,G1}}{H_1^{c_{1,P}}} \quad | \quad (8.1-6)$$

Es wurde experimentell geprüft, ob in den vorliegenden Fällen eine Überlagerung von Stofftransport und chemischer Reaktion vorliegt. Ein repräsentativer Absorptionsverlauf ist im Anhang (Abbildung 11-4) aufgeführt. Für den Absorptionsvorgang konnte eine Zeitkonstante von 30 Sekunden und eine Geschwindigkeit von $r_{\text{abs}} \approx 569 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bestimmt werden. Der Absorptionsvorgang verläuft damit um eine bis zwei Größenordnungen schneller als die betrachteten chemischen Reaktionen in den Kapiteln 8.2 und 8.4. Der Absorptionsvorgang ist im Vergleich zur chemischen Reaktion damit deutlich schneller, und es liegt keine Limitierung durch den Stofftransport vor.

Gleichung 8.1-6 vereinfacht sich von einem makrokinetischen Ansatz auf eine intrinsische Reaktionskinetik mit vorgelagerter CO₂- bzw. Ethen-Absorption. Wie Gleichung (8.1-7a) beziehungsweise (8.1-7b) zu entnehmen ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit damit von der gelösten Gas-Konzentration nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichts und der Konzentration des zweiten Reaktionspartners (des π -Ethylen-Nickel(0)-Komplexes oder des Nickelalactons) ab.

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_{i,j} \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]} \quad (8.1-7a)$$

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_{i,j} \cdot c_{[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]} \quad (8.1-7b)$$

Mit:
$$c_{i,j} = H_{i,j}^{c,p} \cdot p_i \quad (8.1-8)$$

Es gilt $i = \text{Ethen bzw. CO}_2$

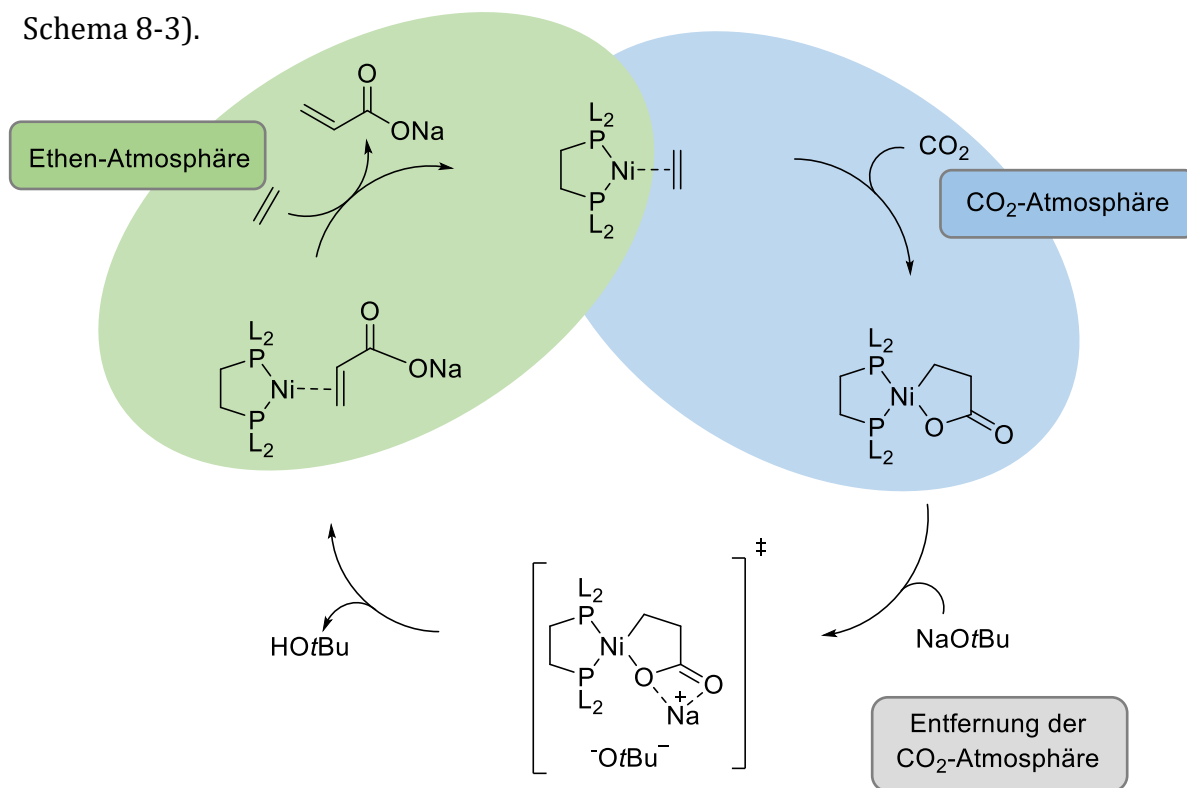
8.2 Mechanistische und reaktionstechnische Untersuchungen der [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)]-Bildung

In Kapitel 8.1.3 wurde erläutert, dass sich die Makrokinetik zu einer Mikrokinetik mit vorgelagertem Absorptionsgleichgewicht vereinfachen lässt. Die mechanistischen und reaktionstechnischen Untersuchungen zur Bildung des Nickelalactons entstanden als Kooperationsarbeit mit Herrn Sebastian Kraus in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Rieger an der TU München. Untersuchungen zur Löslichkeit und Absorptionskinetik wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt (siehe Kapitel 8.1). Die reaktionstechnischen Untersuchungen erfolgten an der TUM mittels *inline-ATR-IR*-Gerät (von Herrn Kraus), ebenso die Synthese der nicht kommerziell erhältlichen π -Ethylen-Nickel-Komplexe ($[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$). Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgte im Rahmen der Kooperation. In Kapitel 11.3.1 (Anhang) sind die relevanten Details der experimentellen Durchführung der Nickelalactonbildung an der TUM zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter aufgeführt.

Für die kinetische und mechanistische Betrachtung der Nickelalactonbildung erwiesen sich zwei bidentate Phosphoranliganden, das 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan (dtbpe) und das 1,2-Bis(di-cyclohexylphosphino)ethan (dcpe), als besonders geeignet. Entscheidende Auswahlkriterien für die Wahl der Liganden waren:

- ❖ Die selektive Nickelalactonbildung unter moderaten Reaktionsbedingungen.
- ❖ Die Ausbildung isolierbarer $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Komplexe.
- ❖ Der Erhalt der Nickelalactonstabilität nach Entfernung der CO_2 -Atmosphäre.

Der zuletzt aufgeführte Punkt der Auswahlkriterien ist im Hinblick auf einen später geplanten Durchlauf des gesamten Katalysezyklus wichtig. Im Laufe des Katalysezyklus werden unterschiedliche Gas-Flüssig-Reaktionen durchlaufen, um aus CO_2 und einem π -Ethylen-Nickel-Komplex das Zielprodukt Na-Acrylat zu synthetisieren (siehe Schema 8-3).



Schema 8-3: Katalysezyklus der Na-Acrylatbildung ausgehend vom π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex. Die CO_2 - (Blau) bzw. Ethen-Atmosphären (grün) sind in dieser Darstellung farbig hervorgehoben.

Die Nickelalactonbildung erfolgt unter CO₂-Atmosphäre (in Schema 8-3, blau dargestellt). Bevor die Spaltung des Nickelalactons durch Zugabe von NaOtBu erfolgen kann, muss die CO₂-Atmosphäre entfernt werden. Die Freisetzung des Zielprodukts und die Rückgewinnung der aktiven Katalysatorspezies erfolgt im letzten Schritt unter Ethen-Atmosphäre (in Schema 8-3, grün dargestellt). Einige Nickelalactone sind nur in CO₂-Atmosphäre stabil und würden daher für einen Durchlauf des Katalysezyklus nicht in Frage kommen.

Zur Stabilisierung des eingesetzten π -Ethylen-Nickel-Komplexes wurden alle Experimente in den Kapiteln 8.2.1 bis 8.4.4 unter 0,5 MPa Ethenpartialdruck ausgeführt (siehe Kapitel 11.3.1, Anhang). Die Dissoziation der aktiven Katalysatorspezies $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ unter Bildung von Ni(0)-Verbindungen konnte so vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Geschwindigkeit der Nickelalactonbildung untersucht werden. Hierzu wurde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter bestimmt. Die Reaktionen wurden jeweils nach 60 Minuten abgebrochen.

8.2.1 Einfluss der $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Konzentration

Die Nickelalactonbildung wurde für Anfangskonzentrationen an π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ zwischen $0,05$ und $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Chlorbenzol als Lösungsmittel reaktionstechnisch untersucht. Die Reaktion wurde isotherm bei 318 K durchgeführt. Um einen Einfluss des Kohlenstoffdioxids bei der Nickelalactonbildung zu berücksichtigen, wurden Konzentrations-Zeit-Verläufe bei $0,5 \text{ MPa}$ (Abbildung 8-6 oben) und 2 MPa CO_2 -Druck (Abbildung 8-6 unten) aufgenommen.

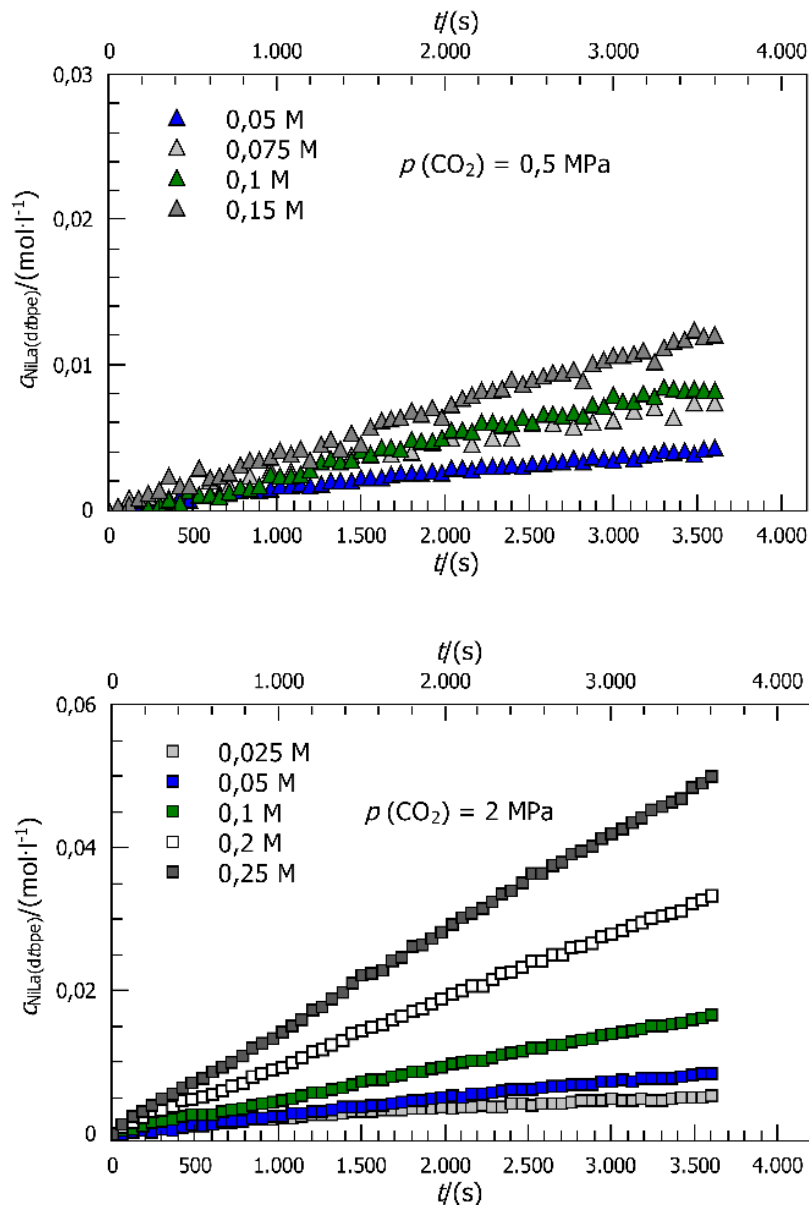


Abbildung 8-6: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Nickelalactonbildung $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ bei $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ MPa}$ (oben) und $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$ (unten) für unterschiedliche Anfangskonzentration an $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ in PhCl, $\bar{\nu}_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ bei 318 K .^[104]

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe in Abbildung 8-6 zeigen einen Anstieg der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Konzentration von $r = 1,277 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für 0,025 M π -Ethylen-Nickel-Komplex auf $r = 14,110 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für 0,25 M π -Ethylen-Nickel-Komplex bei jeweils 2 MPa CO_2 -Druck. Tabelle 8-3 führt alle Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten mit den dazugehörigen Konzentration an π -Ethylen-Nickel-Komplex und dem eingestellten CO_2 -Druck auf. Ein Zusammenhang zwischen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und dem eingestellten CO_2 -Druck im Reaktionsraum ist erkennbar. Bei 2 MPa CO_2 -Druck werden unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Beispielsweise wurde bei 0,5 MPa CO_2 -Druck (0,1 M π -Ethylen-Nickel-Komplex, 318 K in PhCl) eine Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von $r = 2,691 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt, wohingegen bei 2 MPa CO_2 -Druck ein um den Faktor 1,75 höherer Wert erreicht wurde ($r = 4,687 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Tabelle 8-3: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute in Abhängigkeit von der $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Konzentration für 0,5 MPa und 2 MPa CO_2 -Partialdruck ^[104].

0,5 MPa CO_2 -Partialdruck	
$c_{(\pi-Et)Ni(dtbppe)}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$r/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0,05	$1,051 \cdot 10^{-6}$
0,075	$1,701 \cdot 10^{-6}$
0,1	$2,691 \cdot 10^{-6}$
0,15	$3,452 \cdot 10^{-6}$
2 MPa CO_2 -Partialdruck	
$c_{(\pi-Et)Ni(dtbppe)}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$r/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0,025	$1,277 \cdot 10^{-6}$
0,05	$2,455 \cdot 10^{-6}$
0,1	$4,687 \cdot 10^{-6}$
0,2	$9,394 \cdot 10^{-6}$
0,25	$14,110 \cdot 10^{-6}$

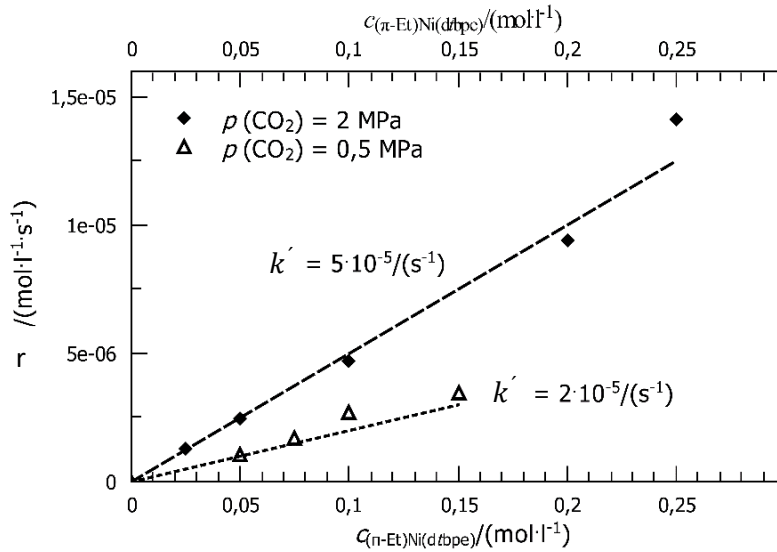


Abbildung 8-7: Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit von der $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Konzentration für unterschiedliche CO_2 -Drücke bei $T = 318 \text{ K}$ aufgetragen^[104].

Die Geschwindigkeitskonstanten (k') wurden für die Konzentrationsbereiche an $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ zwischen 0 und $0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ für $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ MPa}$ und zwischen 0 und $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ für $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$ durch Auftragung von r gegen $c_{[(L)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]}$ aus der Steigung bestimmt (siehe Abbildung 8-7). Es gilt Gleichung (8.2-2).

$$r = k' \cdot c_{[(L)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]} \quad (8.2-1)$$

Mit: $k' = k \cdot c_{\text{CO}_2,j} \quad (8.2-2)$

Es wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k' = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für die Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ bei $0,5 \text{ MPa}$ CO_2 -Druck ermittelt. Für die Umsetzung bei 2 MPa CO_2 -Druck konnte eine Erhöhung von k' auf $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ erzielt werden. Die vorgestellten Ergebnisse zur Kinetik zeigen eine auffällige Abhängigkeit der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Bildung vom CO_2 -Druck. Es lässt sich daraus schließen, dass bei der Nickelalactonbildung die Koordination des CO_2 -Moleküls an den $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Komplex entscheidend ist. In weiterführenden Arbeiten auf diesem Gebiet könnte das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex und CO_2 näher betrachtet werden.

Die Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration an $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ wurde graphisch durch doppellogarithmische Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]}$ ermittelt (siehe Anhang, Abbildung 11-5). Die Nickelalactonbildung verläuft 1. Ordnung bezüglich der $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Konzentration.

Der Fokus der experimentellen Untersuchungen liegt auf der Kinetik. Die kinetischen Informationen wurden aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit entnommen, weshalb die Reaktion nach 60 Minuten abgebrochen wurde. Eine Umsetzung bis zur Gleichgewichtseinstellung ist erst nach 2,5 h erreicht ^[100]. Eine Aussage über die Gesamtausbeute konnte daher nicht getroffen werden.

8.2.2 Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf die [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]-Bildung

Abbildung 8-8 zeigt den Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf die [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]-Bildung in Chlorbenzol bei einer Reaktionstemperatur von 318 K.

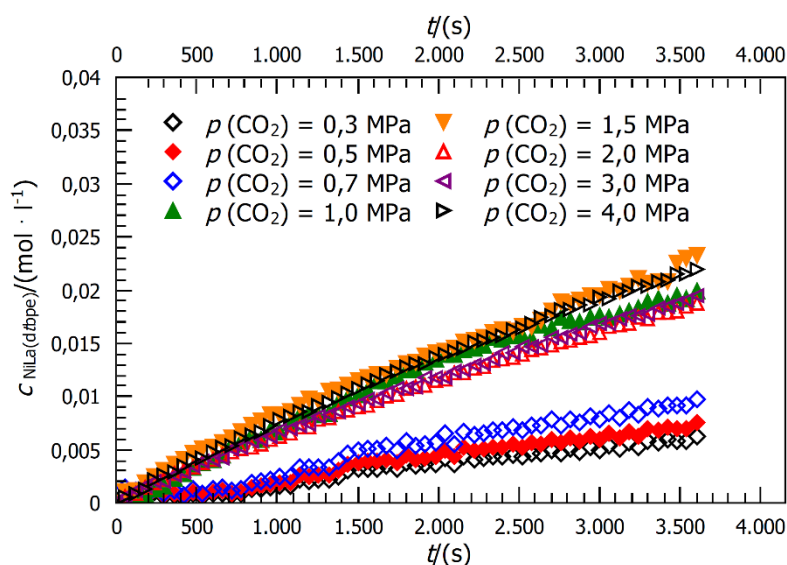


Abbildung 8-8: Konzentrations-Zeit-Verlauf der [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]-Bildung für unterschiedliche CO₂-Partialdrücke, ausgehend von [(dtbpe)Ni(η²-C₂H₄)] in PhCl bei $\bar{v}_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[104].

Aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf in Abbildung 8-8 wird die Abhängigkeit der [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]-Bildung vom CO₂-Partialdruck deutlich. Für CO₂-Drücke unterhalb 1 MPa ist ein linearer Zusammenhang zwischen der [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)]-Bildung und dem CO₂-Partialdruck zu verzeichnen. Für CO₂-Partialdrücke oberhalb von 1 MPa tritt einerseits ein deutlicher Sprung in der gebildeten Konzentration an Nickelalacton auf, andererseits konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Bildung des Nickelalactons [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)] und dem herrschenden CO₂-Partialdruck festgestellt werden. Interessant bei dieser Untersuchungsreihe ist, dass bereits ein CO₂-Druck von 0,11 MPa ausreichen würde, um eine (1:1)-Stöchiometrie an absorbiertes CO₂-Stoffmengenkonzentration und Startkonzentration an π-Ethylen-Nickel(0)-Komplex [(dtbpe)Ni(η²-C₂H₄)] zu erhalten. Die Steigerung der Ausbeute an [Ni{(CH₂)₂CO₂}(dtbpe)] mit zunehmendem CO₂-Partialdruck für $p_{CO_2} \geq 1 \text{ MPa}$ ist daher

unerwartet und wird in Kapitel 8.2.4 nochmals detailliert betrachtet. Die Reaktionsordnung bezüglich des CO_2 -Partialdrucks wurde durch graphische Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{\text{CO}_2}$ in Abbildung 8-9 bestimmt. Der eingesetzte CO_2 -Druck wurde über die Henry-Konstante für 318 K aus Tabelle 8-1 ($H_{\text{CO}_2, \text{PhCl}}^{c,p} = 0,882 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$) in die gelöste CO_2 -Konzentration umgerechnet.

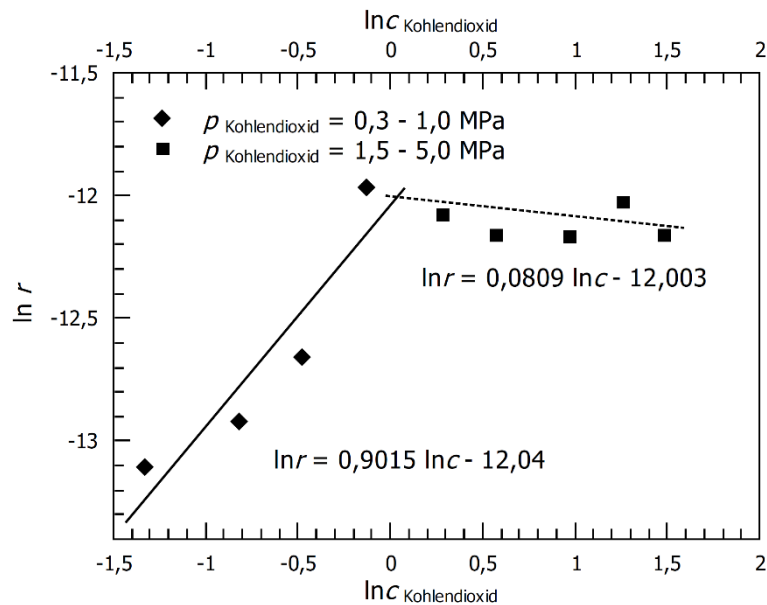


Abbildung 8-9: Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich der CO_2 -Konzentration in der Flüssigphase ^[104].

Die Auswertung in Abbildung 8-9 ergab eine unerwartete Abhängigkeit der Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ vom CO_2 -Druck, beziehungsweise der absorbierten Menge an CO_2 in der Flüssigphase. Für Partialdrücke $p_{\text{CO}_2} \leq 1 \text{ MPa}$ konnte eine Reaktionsordnung bezüglich des CO_2 -Reaktanden von $n = 0,9$ ermittelt werden, wohingegen für Partialdrücke $p_{\text{CO}_2} \geq 1 \text{ MPa}$ ein Wechsel in der Reaktionsordnung von 1 auf 0 ermittelt wurde.

Aus den betrachteten reaktionstechnischen Parametern können folgende Geschwindigkeitsansätze formuliert werden:

$$p_{\text{CO}_2} \leq 1 \text{ MPa} \quad r = k \cdot c_{[(L)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]}^1 \cdot c_{\text{CO}_2, \text{PhCl}}^1$$

$$p_{\text{CO}_2} \geq 1 \text{ MPa} \quad r = k \cdot c_{[(L)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]}^1 \cdot c_{\text{CO}_2, \text{PhCl}}^0$$

8.2.3 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung des Nickelalactons wurde für den π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ in Chlorbenzol für eine Anfangsreaktionsgeschwindigkeit an $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ -Komplex von $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ untersucht. Analog zu den vorgestellten Untersuchungen in Kapitel 8.2.1 wurden vergleichende Untersuchungen bei 0,5 und 2 MPa CO_2 -Druck durchgeführt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden bei Reaktionstemperaturen zwischen 298 K und 338 K aus Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11 bestimmt.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die Geschwindigkeit und Produktbildungsrate mit steigender Temperatur zunehmen. Für Reaktionsbedingungen bei 2 MPa CO_2 -Druck konnte ein stetiger Anstieg der Nickelalactonbildung mit der Temperatur verzeichnet werden (Abbildung 8-11). Bei 0,5 MPa CO_2 -Druck zeigt die Bildungsgeschwindigkeit des Nickelalactons hingegen einen deutlichen Sprung zwischen 298 K und 338 K (Abbildung 8-10).

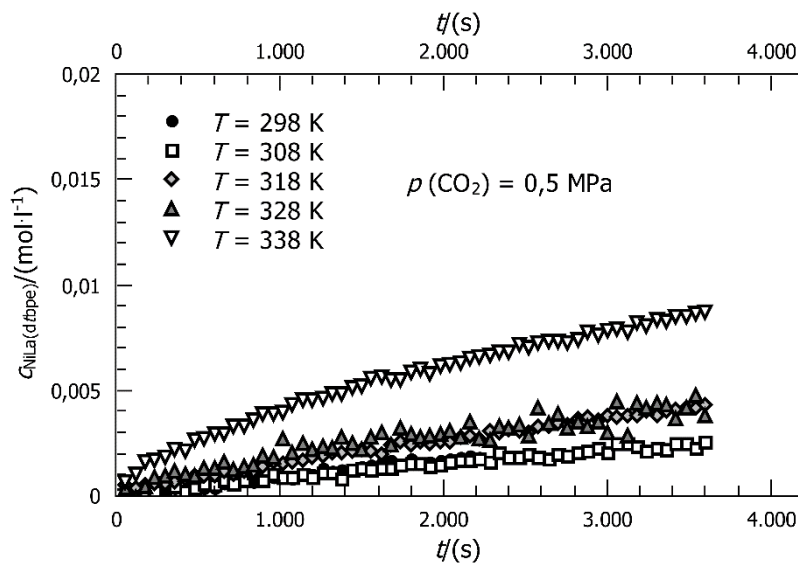


Abbildung 8-10: Konzentrations-Zeit-Verlauf der $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ -Bildung für verschiedene Reaktionstemperaturen, ausgehend von $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ in PhCl bei $\bar{\nu}_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ mit $c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $p_{CO_2} = 0,5 \text{ MPa}$ ^[104].

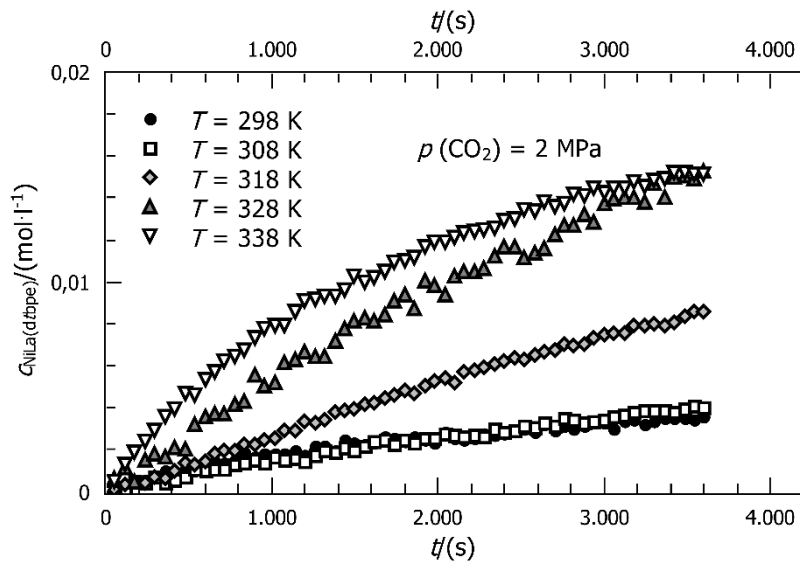


Abbildung 8-11: Konzentrations-Zeit-Verlauf der $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ -Bildung für verschiedene Reaktionstemperaturen, ausgehend von $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ in PhCl bei $\bar{\nu}_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ mit $c_{[L]Ni(\eta^2-C_2H_4)} = 0,05 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ und $p_{CO_2} = 2 \text{ MPa}$ ^[104].

Entsprechend der Ergebnisse aus Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11 verläuft die Bildung des $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dtbpe)]$ bei höherem CO_2 -Partialdruck und im Temperaturbereich zwischen 328 K und 338 K am produktivsten. Für den betrachteten Temperaturbereich wurde eine Reaktionstemperatur von 338 K bei einem CO_2 -Druck von 2 MPa als geeignete Reaktionsbedingungen definiert.

8.2.4 Mechanistische Erkenntnisse der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Bildung

Um neben reaktionstechnischen, auch mechanistische Aspekte der Nickelalactonbildung näher zu beleuchten, wurden die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger unter Anwendung der Eyring-Theorie nach Gleichung (8.2-3) ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante (k) wurde aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r), ausgehend von Abbildung 8-11 bestimmt.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (8.2-3)$$

Mit k_B : Boltzmann-Konstante; R : universelle Gaskonstante; h : Planck-Konstante; k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, T : Temperatur.

Durch Auftragen von $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ wurde ΔH^\ddagger aus der Steigung des Eyring-Plots ermittelt. ΔS^\ddagger wurde durch Auflösung des Ordinatenabschnitts nach ΔS^\ddagger erhalten.

In Abbildung 8-12 ist der Eyring-Plot für die Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ bei CO_2 -Drücken von 0,5 MPa und 2 MPa dargestellt. Die lineare Regression der aufgetragenen Daten ergibt nahezu parallele Geraden und damit auch vergleichbare Werte für die Aktivierungsenthalpie und -entropie, wie Tabelle 8-4 zu entnehmen ist. Für die Aktivierungsenthalpie wurde ein Wert von $41,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $43,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus experimentellen Daten ermittelt und für die Aktivierungsentropie ein Wert von etwa $-185 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 8-13 die Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ für $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$ dargestellt. Für ΔH^\ddagger wurde ein Wert von $22,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus experimentellen Daten ermittelt und für ΔS^\ddagger mit $-196 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ein vergleichbarer Wert zur Nickelalactonbildung mit dtbpe als Ligand. Die aufgeführten Werte zur Aktivierungsentropie in Tabelle 8-4 zeigen, dass die Bildung des entsprechenden $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ durch oxidative Kupplung zu einem Verlust von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden des Moleküls führt.

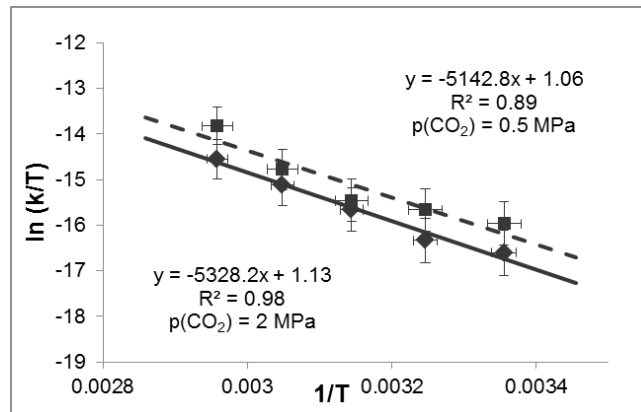


Abbildung 8-12: Eyring-Plot für die $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Bildung in PhCl bei $T = 298 - 338 \text{ K}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,5$ und 2 MPa ; $c_{[\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[104].

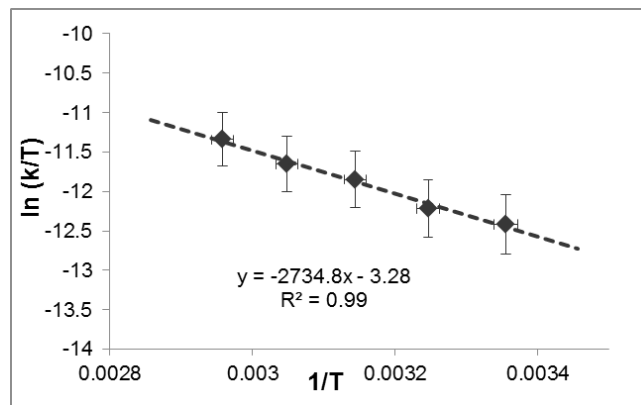


Abbildung 8-13: Eyring-Plot für die $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Bildung in PhCl, $T = 298 - 338 \text{ K}$; $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$; $c_{[\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[104].

Tabelle 8-4: Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie der Bildung des Nickelalactons von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ und $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ in Chlorbenzol im Vergleich ^[104].

L	p_{CO_2} [MPa]	$\Delta H_{\text{gemessen}}^\ddagger$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta H_{\text{korrigiert}}^\ddagger$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{gemessen}}^\ddagger$ [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ · mol ⁻¹]*
dtbpe	0,5	43,3	52,3	-184	107,2
	2,0	41,8	50,8	-185	105,9
dcpe	2,0	22,2	31,2	-196	89,6

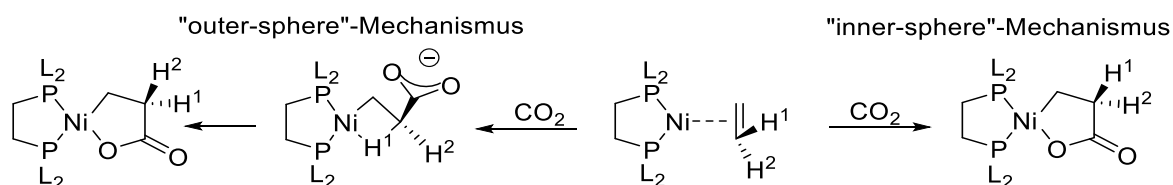
* bezogen auf $T = 298 \text{ K}$

Tabelle 8-4 ist zu entnehmen, dass ein Wechsel im bidentaten Ligandensystem von dtbpe zu dcpe zu einer ausgeprägten Änderung der Aktivierungsenthalpie führt. Bei der Angabe der ΔH^\ddagger -Werte muss die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante aus Tabelle 8-2 berücksichtigt werden (siehe Gleichung (8.2-4)).

$$\Delta H_{\text{korrigiert}}^\ddagger = \Delta H_{\text{gemessen}}^\ddagger - \Delta H_{\text{abs}} \quad (8.2-4)$$

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer höheren Geschwindigkeitskonstante (k), aber gleichzeitig zu einer geringeren CO_2 -Löslichkeit in der flüssigen Phase (z.B. Chlorbenzol). In Tabelle 8-4 sind zur Vollständigkeit einerseits die durch experimentelle Untersuchungen gewonnenen ΔH^\ddagger -Werte angegeben und andererseits die um die CO_2 -Absorption nach Gleichung (8.2-4) korrigierten Werte.

Der starke Abfall der Aktivierungsenthalpie beim Übergang des dtbpe-Liganden mit etwa $\Delta H^\ddagger \approx 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zum dcpe-Liganden mit $\Delta H^\ddagger \approx 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist auf dessen geringeren sterischen Anspruch zurück zu führen. Die aufgezeigte ΔH^\ddagger -Differenz deutet auf eine Änderung der Reaktionsordnung und damit eine Änderung im Reaktionsmechanismus zwischen „inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismus hin (Schema 8-4).



Schema 8-4: „Inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismus der Bildung des $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ [1].

Durchgeführte DFT-Rechnungen des Projektpartners CaRLa stützen die Annahme, dass zwei konkurrierende konzertierte Reaktionsmechanismen für die Bildung des $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ mit dem sterisch anspruchsvollen dtbpe-Ligand stattfinden können. Die DFT-Kalkulationen zeigen, dass eine leichte Präkoordination des CO_2 -Moleküls zu einer Erhöhung der freien Energie im Vergleich zum $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Komplex führt (Abbildung 11-6).^[1,2]

Die Grundlagen zum Ablauf des „inner-sphere“- bzw. „outer-sphere“-Mechanismus wurden bereits in Kapitel 4.1.1 behandelt. Für den Vergleich der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Bildung mit dcpe bzw. dtbpe zeigen die DFT-Kalkulationen (in Abbildung 11-6), dass durch den dcpe-Ligand der „inner-sphere“-Mechanismus um ungefähr $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch abgesenkt wird, im Vergleich dazu wird der „outer-sphere“-Mechanismus lediglich mit $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilisiert^[49].

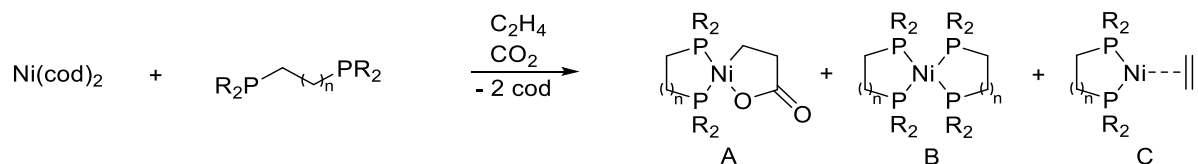
Für die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Bildung des sterisch anspruchsvolleren dtbpe-Ligand resultierte aus der DFT-Kalkulation eine Stabilisierung von $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den „inner-sphere“- als auch für den „outer-sphere“-Mechanismus. Für elektronenreiche bidentate Liganden reduzieren sich die Aktivierungsbarrieren des „inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismus. Für sterisch anspruchsvolle bidentate Liganden wird der

„inner-sphere“-Mechanismus energieintensiver. Diese elektronischen und sterischen Effekte kommen bei der Bildung des Nickelalactons mit dem dcpe- und dtbpe-Liganden zum Tragen.

Als Schlussfolgerung der mechanistischen Betrachtung der Nickelalactonbildung kann festgehalten werden, dass für die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Bildung der „inner-sphere“-Mechanismus bevorzugt stattfindet. Für die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Bildung mit dem elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen bidentaten Phosphanliganden dtbpe deutet der Wechsel in der Reaktionsordnung von 1 für CO_2 -Drücke unterhalb von 1 MPa zu einer Reaktionsordnung von 0 für CO_2 -Drücke über 1 MPa in Abbildung 8-9 auf eine unterschiedliche C-C-Bindungsbildung hin und damit auf einen Wechsel vom „inner-sphere“- zum „outer-sphere“-Mechanismus. Es wird eine schwache Präkoordination des CO_2 -Moleküls bei hohem CO_2 -Partialdruck angenommen. Die DFT-Kalkulationen des Projektpartners CaRLa bestätigen dies (Tabelle 11-12).

8.3 Effiziente $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Synthese

Für die reaktionstechnische Untersuchung der Nickelalactonspaltung mit anschließendem Ligandenaustausch wurde der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Reaktand im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Für die reaktionstechnischen Untersuchungen in Kapitel 8.4 wurden nur Nickelalactone eingesetzt, die bidentate Phosphane des Typs $[\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2]$ enthalten. Wie im Stand des Wissens (Kapitel 4.1.1) beschrieben, bilden diese Liganden bevorzugt thermisch stabile Nickelalactone. Sie lassen sich über die beiden in Schema 8-5 und 8-6 vorgestellten Verfahren herstellen.



Schema 8-5: Nickel-vermittelte oxidative Kupplung von CO_2 und Ethen unter Bildung des Zielprodukt Nickelalacton (A) und möglicher Nebenprodukte (B und C) [5].

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Nickelalactonsynthesen durchgeführt und die Synthesen mit dem Ziel verglichen, eine möglichst selektive, zeit- und materialkosteneinsparende Synthese zu ermöglichen. Die Reduzierung an manuellen Arbeitsschritten stand dabei im Vordergrund. Auf die Unterschiede beider Synthesen wird im Folgenden genauer eingegangen.

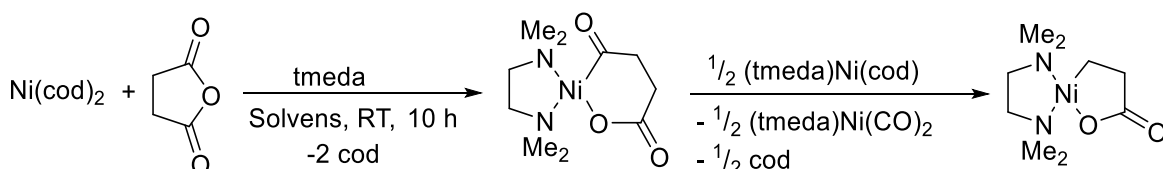
Die Synthese des Nickelalactons in Folge der oxidativen Kupplung von CO_2 und Ethen an einer $\text{Ni}(0)$ -Verbindung wurde unter Berücksichtigung der reaktionstechnischen Erkenntnisse aus Kapitel 8.2 durchgeführt. Details zur Durchführung sind Kapitel 6.5.1 zu entnehmen. Im Stand des Wissens wurde bereits eingehend auf die mögliche Bildung von Nebenprodukten eingegangen (wie beispielsweise B und C in Schema 8-5).

Die Nebenproduktbildung lässt sich durch den Einsatz eines elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen bidentaten Liganden zurückdrängen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die oxidative Kupplungsreaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Cyclohexylsubstituenten durchgeführt. Aufgrund der O_2 -Sensitivität der Reaktanden und des Produkts war eine Handhabung unter Inertgasbedingungen in Batch-300 erforderlich. Bei einer Reaktionszeit von $> 2,5$ h konnte das Nebenprodukt B spektroskopisch im ^{31}P -NMR bei 46,81 ppm (s) nachgewiesen werden. Eine Reduzierung der Reaktionszeit auf 1,5 h konnte die Bildung von $[\text{Ni}(\text{dcpe})_2]$ deutlich zurückdrängen, so dass nach der Aufarbeitung Ausbeuten von bis zu 75 % an hell-gelbem $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ erhalten werden konnten.

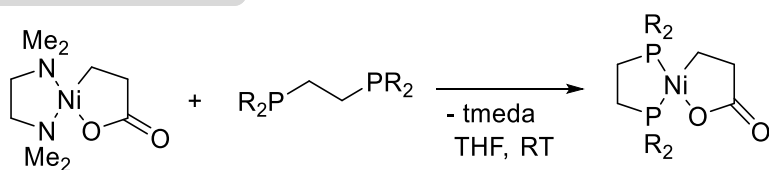
Unter Berücksichtigung der Zielvorgabe, die manuellen Arbeitsschritte zu reduzieren, stellt die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Synthese via oxidativer Kupplung unter Berücksichtigung der reinen Syntheszeit, Aufarbeitung und Rüstzeit im Batch-300 ein zeitintensives Verfahren dar. Bei der Bewerbung fließt mit ein, dass dieses Verfahren auf einen Syntheseansatz von 2 mmol begrenzt ist. Dies ergibt sich aus apparativ bedingten Gründen und aufgrund der beschränkten $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Löslichkeit in THF.

Eine vielversprechende Alternative stellt die zweistufige Synthese ausgehend von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ nach Schema 8-6 dar. Das Verfahren wurde im Kapitel über den Stand des Wissens (Kapitel 4.1.1) bereits vorgestellt. Diese Syntheseroute findet bei RT und Atmosphärendruck statt. Die Wahl der Reaktionsbedingungen bietet den Vorteil, die Synthese unter Inertgasbedingungen mittels „Glaskolbenchemie“ ausführen zu können. Eine Vergrößerung des Syntheseansatzes auf 36 mmol war ohne weiteres möglich. Der Syntheseweg in Schema 8-6 sparte deutlich an Lösungsmittelkosten und Zeiten. Zudem stellt dieses Verfahren eine sehr einfach und zeitsparende Möglichkeit dar, unterschiedliche Nickelalactone wie beispielsweise $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ mit den Liganden (dcpe oder dtbpe) durch Ligandenaustausch (2. Reaktionsschritt in Schema 8-6) parallel zu synthetisieren.

1. Reaktionsschritt



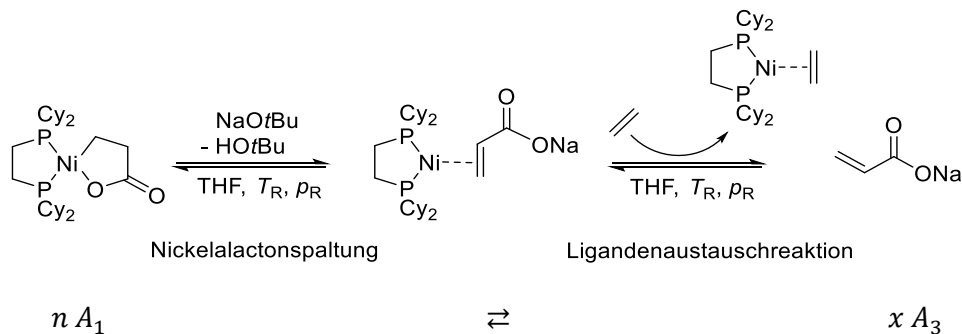
2. Reaktionsschritt



Schema 8-6: $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Synthese nach FISCHER et al. [3,29]

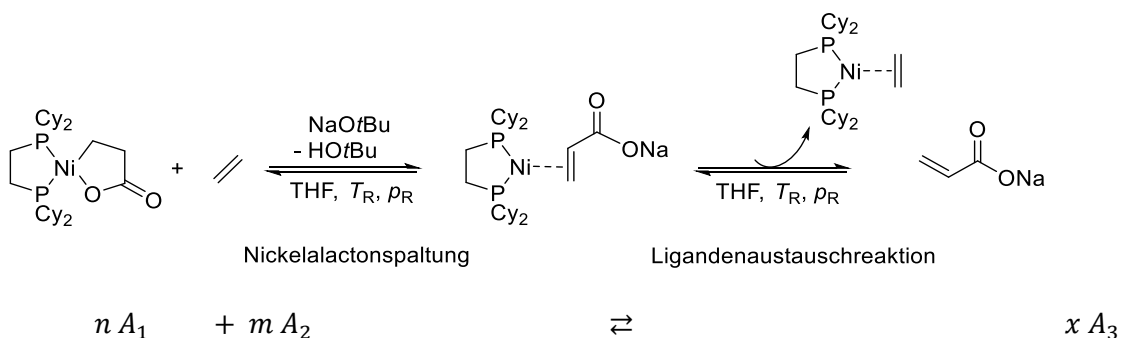
8.4 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Na-Acrylatbildung

In diesem Kapitel wird die reaktionstechnische Untersuchung der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ in Schema 8-7 vorgestellt. Hierfür wurde der isotherm-isobar betriebene Rührkesselreaktor (Batch-300) genutzt. Eine ideale Vermischung im Rührkesselreaktor wird vorausgesetzt. Die Spaltung wurde unter Zuhilfenahme des Auxiliars Natrium-*tert*-butanolat durchgeführt. Die Zugabe der Base wurde als Startpunkt der Reaktion definiert. Bei der Spaltung entstand als Zwischenprodukt der π -Acrylatkomplex $[(\text{dpce})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{COONa})]$, welcher durch einen Ligandenaustausch mit Ethen direkt zum Na-Acrylat umgesetzt wurde.



Schema 8-7: $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Spaltung und Ligandenaustausch mit Ethen unter Freisetzung des Zielprodukts Na-Acrylat.

Der π -Acrylatkomplex wurde im Rahmen der reaktionstechnischen Untersuchungen nicht charakterisiert. Eine Aussage über dessen Bildung und Verbrauch ist daher nicht möglich. Er wurde quasi als Zwischenprodukt angesehen und das Reaktionsschema durch Zusammenfassung der beiden Teilschritte, wie in Schema 8-8 dargestellt, vereinfacht. Aus apparativ bedingten Gründen (s. Kapitel 7.2) wurde bereits von Beginn an Ethen zugeführt. Die Umsetzung vom Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ zum π -Acrylatkomplex $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{COONa})(\text{dcpe})]$ wurde unter Ethenpartialdruck durchgeführt.



Schema 8-8: Zusammengefasste $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Spaltung und Ligandenaustausch mit Ethen unter Freisetzung des Zielprodukts Na-Acrylat.

Die frühe Anwesenheit des gelösten Ethens in der Flüssigphase brachte für den reversiblen Reaktionsansatz aus Schema 8-8 den Vorteil mit sich, dass das gebildete $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{COONa})]$ direkt über den Ligandenaustausch zum Zielprodukt umgesetzt

werden konnte. Für Schema 8-8 wurde zunächst ein allgemeiner Geschwindigkeitsansatz formuliert (Gleichung (8.4-1)).

$$r = k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{A}_1}^n \cdot c_{\text{A}_2}^m - k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{A}_3}^x \quad (8.4-1)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt aufgrund der Reversibilität der chemischen Reaktionen die Konzentrationen der beiden betrachteten Eduktkomponenten (Nickelalacton und Ethen) sowie die Konzentration an gebildetem Na-Acrylat.

Für die Umsetzung erwies sich THF als geeignetes Lösungsmittel. Die Reaktanden $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$, NaOtBu und Ethen sind in THF löslich. Des Weiteren eignet sich THF aufgrund des Cut-Off-Bereichs von $\lambda < 210 \text{ nm}$ als Eluent für die HPLC-Detektion mittels variablem Wellenlängendetektor. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die Löslichkeiten mit *dcpe* als bidentatem Liganden, wie in Abbildung 8-14 gezeigt, abnehmen. Na-Acrylat fällt dabei aus und wurde dem Gleichgewicht in Schema 8-8 dadurch entzogen.

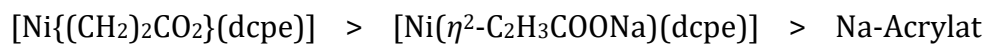
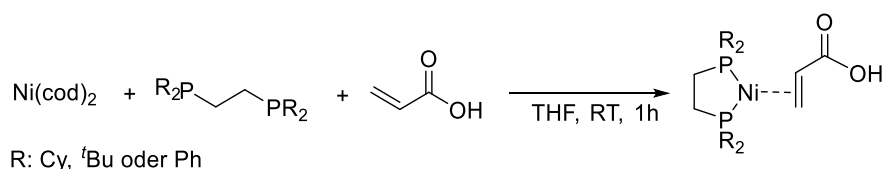


Abbildung 8-14: Löslichkeiten der chemischen Verbindungen aus Schema 8-7 in THF.

Die $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{L})]$ -Spaltung sollte für folgende bidentate Phosphanliganden ($\text{L} = \text{dppe}$, *dcpe* und *dtbpe*) untersucht werden. Voraussetzung hierfür war, dass isolierbare $[(\text{L})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{COONa})]$ -Komplexe gebildet wurden. Wie in Kapitel 8.4.1 erläutert wird, hängt die thermodynamische Stabilität vom Ligandendesign ab.

8.4.1 Untersuchung zur Stabilität des $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Komplex

Das Zielprodukt Na-Acrylat wird durch die Spaltung des Nickelalactons mit anschließendem Ligandenaustausch, wie in Schema 8-2 (Kapitel 8.4) dargestellt, gewonnen. Voraussetzung für den Ligandenaustausch und damit die Freisetzung des Na-Acrylats ist die thermodynamische Stabilität des $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COO^-)]$ -Komplexes in THF. Über ein einfaches Experiment wurde die thermodynamische Stabilität ausgewählter π -Acrylatkomplexe untersucht. Das Experiment wurde für bidentate Phosphanliganden mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Resten (Phenyl-, Cyclohexyl- und *tert*-Butylgruppen) durchgeführt. Hierzu wurde $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ entsprechend der Literatur bekannten Synthese von JIN et al. in Schema 8-9 mit den bidentaten Liganden *dcpe*, *dtbpe* und *dppe* synthetisiert^[39]. Die genaue Durchführung ist Kapitel 6.5.3 zu entnehmen.



Schema 8-9: $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Synthese ausgehend von $Ni(cod)_2$, dem bidentaten Phosphanliganden und Acrylsäure.

Das Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. In Tabelle 8-5 sind die Ergebnisse aufgeführt. Für die sterisch anspruchsvolleren bidentaten Phosphanliganden *dcpe* und *dtbpe* konnten isolierbare $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Verbindungen synthetisiert werden. Die Umsetzung mit dem sterisch weniger anspruchsvollen 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (*dppe*) führte nicht zur Bildung des π -Acrylat-Komplexes, sondern zur Bildung des tetrakoordinativ abgesättigten Di[1,2-Bis(diphosphino)ethan]nickel(0)-Komplex $[Ni(dppe)_2]$.

Tabelle 8-5: Isolierbare $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Komplexe.

$[Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)(L)]$	Isolierbare $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)]$ -Komplexe
$[Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)(dcpe)]$	Ja
$[Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)(dtbpe)]$	Ja
$[Ni(\eta^2-C_2H_3COOH)(dppe)]$	Nein

Reaktionstechnische Untersuchungen der Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats durch Ligandenaustausch mit Ethen ist daher nur für die Nickelalactone $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ und $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ zielführend. In den Kapiteln 8.4.2 bis 8.4.4 wurden kinetische Untersuchungen für das Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ vorgestellt. Das Nickelalacton enthält den kommerziell erhältlichen dcpe-Ligand. Vergleichende Untersuchungen mit dem Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ konnten aufgrund zu geringer Menge an verfügbarem Nickelalacton im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Der dtbpe-Ligand ist aufwendig zu synthetisieren und wurde von den Kooperationspartnern CaRLa und der TUM zur Verfügung gestellt. Mit den zur Verfügung stehenden Mengen wurden wichtige Vorversuche wie in Kapitel 8.4.1 beschrieben durchgeführt.

8.4.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Nickelalactonspaltung mit anschließendem Ligandenaustausch unter Freisetzung von Na-Acrylat wurde für den kommerziell erhältlichen bidentaten Phosphanliganden dcpe im Temperaturbereich von 298 bis 373 K untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst und graphisch in Form der Arrheniusdarstellung in Abbildung 8-15 visualisiert. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r wurden aus der Anfangssteigung der Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Na-Acrylatbildung ermittelt. Diese sind im Anhang in Abbildung 11-7 bis Abbildung 11-12 aufgeführt.

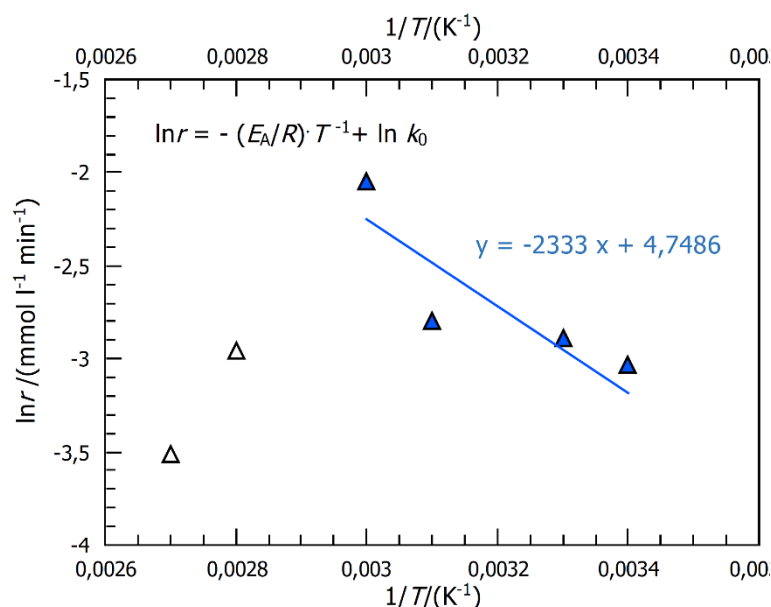


Abbildung 8-15: Arrheniusgraph der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Umsetzung mit NaOtBu zum Na-Acrylat in THF bei $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$ [105].

Tabelle 8-6: Aus experimentellen Daten ermittelte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ^[105].

$T/[K]$	$r/[mmol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}]$
298	0,048
303	0,055
318	0,061
338	0,129
353	0,052
373	0,032

Aus Abbildung 8-15 geht hervor, dass für Temperaturen zwischen 298 K und 338 K die Werte für r mit steigender Temperatur zunehmen. Für Temperaturen ab 353 K ist hingegen eine Abnahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen.

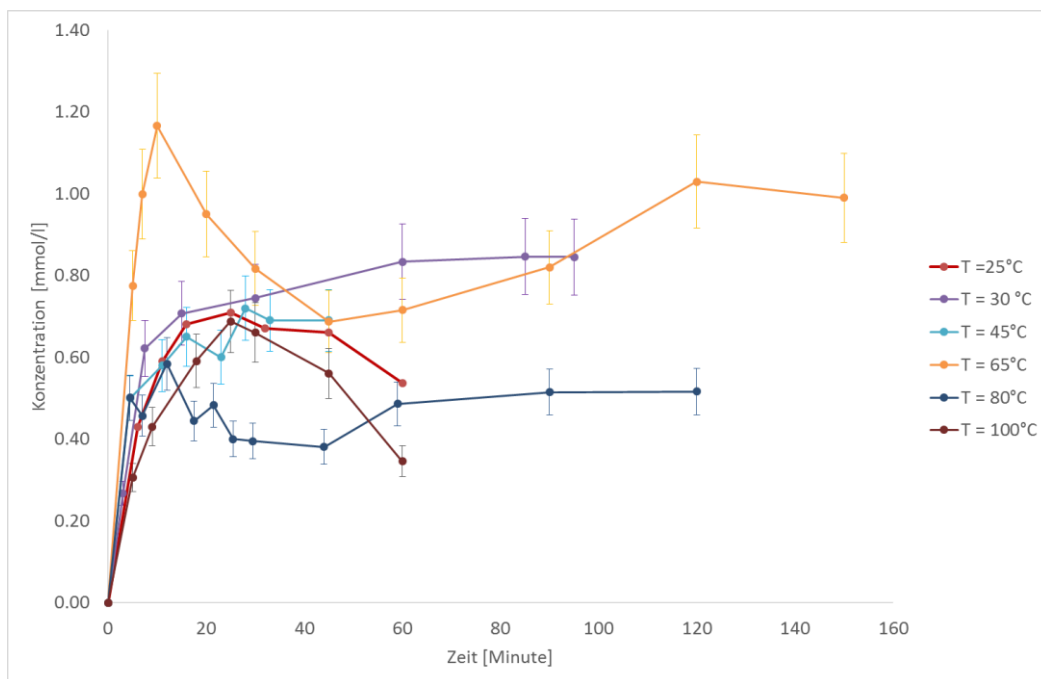


Abbildung 8-16: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Na-Acrylatbildung bei $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$ ausgehend von $[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(dcpe)]$ für 298 K bis 338 K.

Abbildung 8-16 führt die Konzentrations-Zeit-Verläufe für $T = 298 \text{ K}$ bis 373 K auf. Es sind einige Konzentrationseinbrüche ersichtlich. Diese können einerseits auf den ermittelten prozentualen Fehler von 11% durch das Aufarbeitungsverfahren zurückgeführt werden, andererseits erwies sich das Reaktorsystem mit Produktentnahme aus dem Reaktorboden mit anschließender Führung der Reaktionslösung durch die IR-Durchflussapparatur als fehleranfällig und nur bedingt geeignet. Das Zielprodukt ist in Tetrahydrofuran nur bedingt löslich und fiel teilweise aus. Die Reaktionsführung durch das dünne Leitungssystem führte zu teilweise erheblichen Schwierigkeiten.

Verstopfungen im Leitungssystem und nicht auswertbare IR-Spektren waren die Folge. Reaktionstechnische Untersuchungen, welche in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, dienen daher als ersten Orientierungsansatz für die Kinetik der Natriumacrylatbildung ausgehend vom Nickelalactonkomplex.

Für die Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats wurde bei 338 K mit 21% die höchste Ausbeute an Na-Acrylat erzielt. Für weiterführende reaktionstechnische Untersuchungen wurde 338 K als optimale Reaktionstemperatur gewählt. Aus der Arrhenius-Gleichung konnte eine Aktivierungsenergie von $E_A = 19,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Umsetzung bestimmt werden.

8.4.3 Einfluss des Ethenpartialdrucks

Im vorliegenden Kapitel wurde ein möglicher Einfluss der absorbierten Menge an Ethen in THF auf die Bildung des Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ bei 338 K untersucht. Der Ethendruck wurde zwischen 0,5 und 2,9 MPa variiert, dies entspricht $450 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $2600 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ethen in THF. Für die Berechnung der gelösten Menge an Ethen in THF wurde der ermittelte Henry-Koeffizient $H_{\text{Ethen,THF}}^{c,p} = 0,879 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ aus Tabelle 8-1 verwendet. Bei der Umsetzung wurde eine Konzentration von $4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickelalacton eingesetzt. Die absorbierte Konzentration an Ethen, $c_{\text{Ethen,THF}}$ ist daher im Vergleich zur eingesetzten $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Konzentration deutlich größer und liegt im Überschuss vor.

In Abbildung 8-17 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Na-Acrylatbildung in Abhängigkeit vom eingesetzten Ethendruck aufgeführt. Eine Abhängigkeit der Bildungsreaktion vom Ethenpartialdruck ist ersichtlich, obwohl Ethen in deutlichem Überschuss vorliegt. Die höchste Ausbeute an Acrylat wurde mit 29% bis 38% für 2,9 MPa Ethen im Reaktionsraum erhalten. Zwischen 0,5 und 1,05 MPa Ethen ist ein deutlicher Konzentrationsprung des gebildeten Na-Acrylats zu erkennen. Der Konzentrationsprung ist dadurch zu erklären, dass bei niedrigem Ethendruck weniger Ethen von der Gas- in die Flüssigphase (Reaktionsphase) übergeht, zudem fällt der Sättigungsdampfdruck von THF bei einem Ethendruck von 0,5 MPa stärker ins Gewicht als bei einem Ethendruck von 1,05 MPa, was wie folgt erläutert wird. In Kapitel 7.1.4 wurde der Sättigungsdampfdruck von THF in Abhängigkeit von der Temperatur über die Antoine-Gleichung bestimmt. Bei 338 K liegt der Sättigungsdampfdruck bei 0,08 MPa. Bei 0,5 MPa Ethendruck entspricht das einem Gesamtdruck von 0,58 MPa und damit einem Anteil an THF in der Gasphase von ungefähr 13%. Bei einem Ethendruck von 1,05 MPa reduziert sich der Anteil um etwa 50% auf 7% THF in der Gasphase. Innerhalb der Konzentrations-Zeit-Verläufe sind starke Schwankungen von bis zu $0,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu erkennen. Die Ursachen wurden im vorherigen Kapitel bereits erläutert.

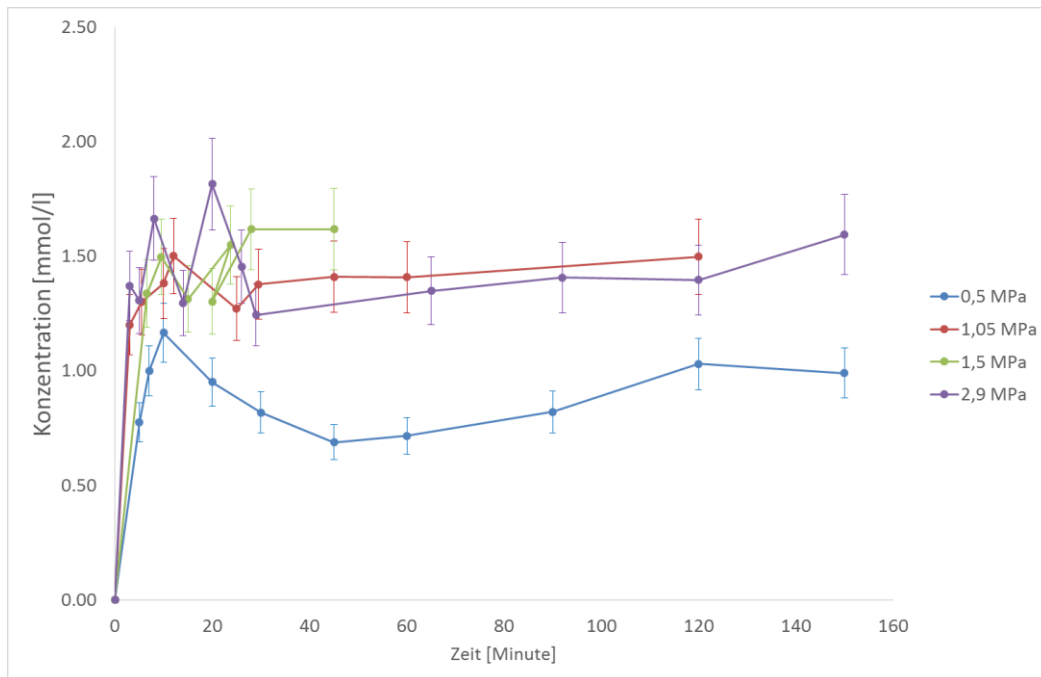


Abbildung 8-17: Konzentrations Zeit Verläufe der Na Acrylatbildung in Abhängigkeit von dem eingesetzten Ethenpartialdruck ($p_{\text{Ethen}} = 0,5; 1,05; 1,5$ und $2,9$ MPa) bei $T = 338$ K für $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

In Tabelle 8-7 ist ein Überblick über die gelöste Ethenstoffmengenkonzentration für die betrachteten Drücke und ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r aufgeführt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden aus der Anfangssteigung der Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Na-Acrylatbildung ermittelt. Diese sind im Anhang in Abbildung 11-10 und Abbildung 11-13 bis Abbildung 11-15 aufgeführt.

Tabelle 8-7: Übersicht der Umsetzung von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ mit NaOtBu zu Na-Acrylat in Abhängigkeit vom Ethenpartialdruck für 338 K und $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = c_{\text{NaOtBu}} = 4,762 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ [105].

$p_{\text{Ethen,THF}}$ [MPa]	$c_{\text{Ethen,THF}}$ [mmol · l ⁻¹]	r [mmol · l ⁻¹ · min ⁻¹]
0,5	450	0,129
1,05	950	0.150
1,5	1300	0.173
2,9	2600	0,245

Durch die Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{\text{Ethen}}$ wurde in Abbildung 8-18 eine Reaktionsordnung von 0,4 bezüglich der absorbierten Menge an Ethen in THF ermittelt.

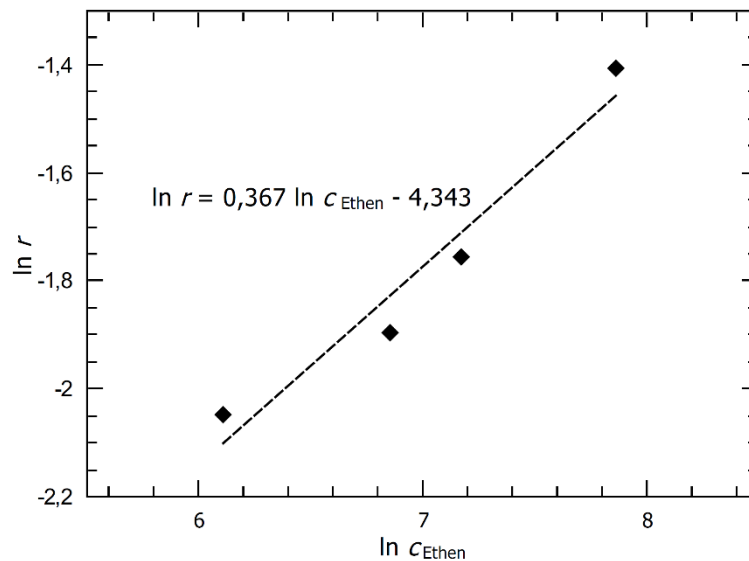


Abbildung 8-18: Ermittlung der Reaktionsordnung bzgl. der gelösten Konzentration an Ethen in THF durch graphische Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{\text{Ethen}}$ [105].

Es konnte eine Abhängigkeit zwischen der Bildung von Na-Acrylat und dem eingesetzten Ethenpartialdruck nachgewiesen werden. In Abbildung 8-15 wurde gezeigt, dass für Reaktionstemperaturen zwischen 353 und 373 K eine Abnahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r für die Nickelalactonspaltung mit anschließender Na Acrylatfreisetzung auftritt. Durch die in Kapitel 8.1.2 vorgestellten Ergebnisse zum Absorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ist bekannt, dass die Löslichkeit von Ethen mit steigender Temperatur stark abnimmt. Die ermittelte Abnahme der r -Werte lässt auf einen gegenläufigen Effekt zwischen der Spaltung des Nickelalactons, für die eine erhöhte Temperatur erforderlich ist, und dem Ligandenaustausch, für den eine erhöhte Löslichkeit von Ethen in der Flüssigphase vorteilhaft ist, schließen. Ein Beleg für diese Vermutung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden; hierzu wäre eine kinetische Betrachtung der Elementarschritte Nickelalactonspaltung und Ligandenaustausch erforderlich.

8.4.4 Einfluss der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ -Konzentration

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des eingesetzten Nickelalactons $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ wurde diese zwischen $3,33 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $7,14 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ variiert. Für das Verhältnis von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ zu NaOtBu wurde jeweils von einer (1:1)-Stöchiometrie ausgegangen. Eine Übersicht der Resultate findet sich in Tabelle 8-8. Wie aufgrund der gewählten (1:1)-Stöchiometrie in Schema 8-7 zu erwarten, ist in Abbildung 8-19 näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen der eingesetzten Konzentration an Nickelalacton und der erhaltenen Na-Acrylatkonzentration zu beobachten.

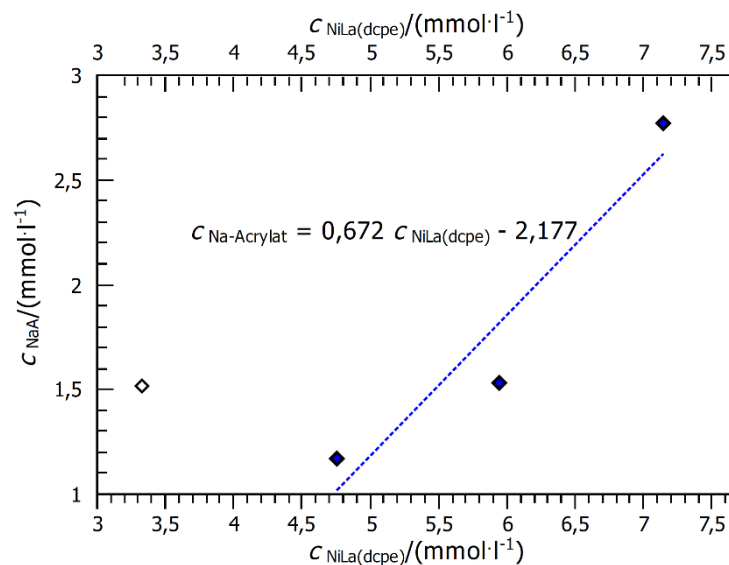


Abbildung 8-19: Na-Acrylatbildung in Abhängigkeit von der Nickelalactonkonzentration.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r wurden aus der Anfangssteigung der Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Na-Acrylatbildung ermittelt. Diese sind im Anhang in Abbildung 11-10 und Abbildung 11-16 bis Abbildung 11-18 aufgeführt.

Tabelle 8-8: Übersicht reaktionstechnischer Parameter der NaA-Bildung ausgehend von $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ in Abhängigkeit von der Nickelalactonkonzentration für 338 K, $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$ und $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = c_{\text{NaOtBu}}$.

$n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$ /[mmol]	$c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$ /[mmol · l ⁻¹]	r /[mmol · l ⁻¹ · min ⁻¹]	c_{NaA} /[mmol · l ⁻¹]
0,7	3,33	0,089	1,52
1,0	4,76	0,129	1,17
1,25	5,95	0,146	1,53
1,5	7,14	0,317	2,77

Durch Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$ wurde eine Reaktion 1,5. Ordnung ($n = 1,48$) bzgl. der eingesetzten Konzentration an $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ bestimmt (siehe Abbildung 8-20).

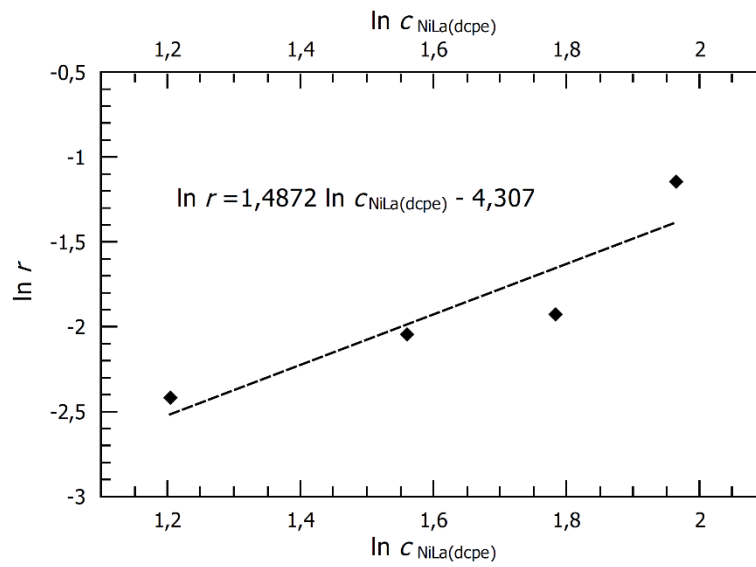
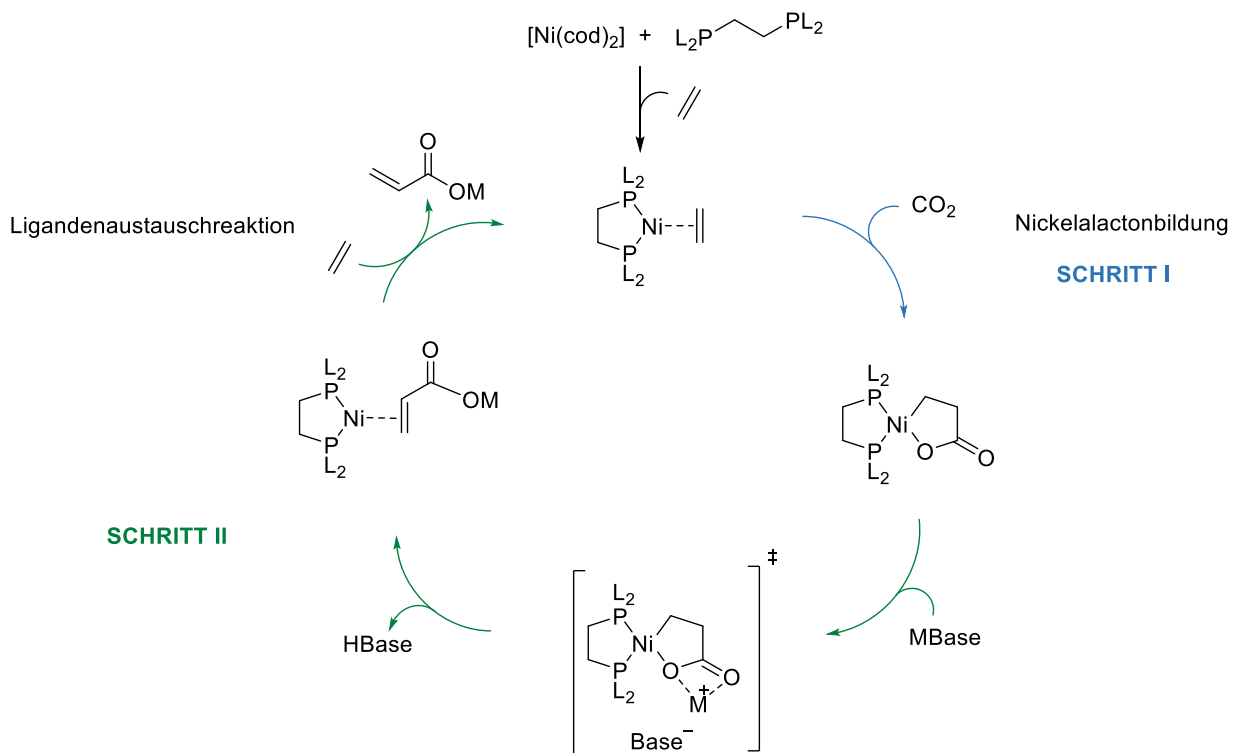


Abbildung 8-20: Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der eingesetzten Konzentration an Nickelalacton mit dcpe-Ligand aus den Daten in Tabelle 8-8.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Nickel-vermittelte Umsetzung von CO₂ und Ethen zu Na-Acrylat gemäß Schema 9-1 reaktionstechnisch in einem halbkontinuierlich betriebenen Batchsystem untersucht. Der Katalysezyklus basiert auf unterschiedlichen Elementarschritten, zu denen auch Gas-Flüssig-Reaktionen gehören. Eine makrokinetische Betrachtung der Nickelalactonbildung (Schritt I) als auch der Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats (Schritt II) ist ein Ziel dieser Arbeit. Voraussetzung dafür ist, dass stabile Edukte und Produkte vorliegen. Die bidentaten Phosphanliganden 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan [dtbpe] und 1,2-Bis(di-cyclohexylphosphino)ethan [dcpe] erwiesen sich einerseits aufgrund der Ausbildung isolierbarer Nickelalactone [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)], auch nach Entfernung der CO₂-Atmosphäre, und andererseits aufgrund der Ausbildung isolierbarer π -Acrylat-Komplexe [(L)Ni(η^2 -C₂H₃COO⁻)] als geeignete Liganden für die Umsetzungen.



Schema 9-1: Allgemeiner Reaktionszyklus der Ni-vermittelten Umsetzung von Ethen und CO₂ zu M-Acrylat^[6].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Batchsysteme ausgewählt und umgebaut, die beide unter Inertgasbedingungen betrieben werden können. Ein Batchsystem wird für die Untersuchung der Absorptionsvorgänge genutzt, das andere für die Ermittlung der intrinsischen Kinetik. Bei der Konzeptionierung der Versuchsanordnungen ist ausschlaggebend, dass die ermittelten Absorptionskinetiken für alle genutzten Reaktorsysteme (das bedeutet an der Universität Stuttgart und beim Projektpartner der TU München) übereinstimmen. Im Rahmen der Arbeit wird geprüft, ob für Schritt I oder Schritt II in Schema 9-1 eine Überlagerung von Stofftransport und chemischer Reaktion vorliegt. Für den Absorptionsvorgang kann eine Zeitkonstante von 30 Sekunden bestimmt werden. Der Absorptionsvorgang verläuft um eine bis zwei Größenordnungen schneller als die betrachteten chemischen Reaktionen in den Kapiteln 8.2 und 8.4. Eine Limitierung durch den Stofftransport kann somit sowohl für die Nickelalactonbildung als auch für die Nickelalactonspaltung mit anschließender Freisetzung des Na-Acrylats ausgeschlossen werden. Die nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichts in die Flüssigphase vorliegende absorbierte Menge an Komponente i , c_i , fließt entsprechend Gleichung (9.1-1) als auch Gleichung (9.1-2) in die Kinetik ein.

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^{n_k} \quad | \quad (9.1-1)$$

$$r_{\text{eff}} = r = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_{[Ni\{(CH_2)_2CO_2\}(L)]}^{n_k} \quad | \quad (9.1-2)$$

Mit:

$$c_i = H_{i,j}^{c,p} \cdot p_i \quad |$$

Es gilt $i = \text{Ethen bzw. CO}_2$ |

Ein wichtiges Fundament der Arbeit bildet daher die detaillierte Betrachtung der Absorptionsvorgänge für die folgenden Fluid-Fluid-Systeme Ethen/PhCl, Ethen/THF, CO₂/PhCl und CO₂/THF. Bei der Auswertung der experimentellen Daten wird eine thermische Zustandsgleichung der Virialform eingesetzt, um das reale Verhalten der Gase zu berücksichtigen. Die Stoff- und Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks wird über die Antoine-Gleichung ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Als Maß für die Absorptionsfähigkeit wird der Henry-Koeffizient $H_{i,j}^{c,p}$ verwendet. Die experimentell ermittelten Absorptionsisothermen weisen eine deutliche Abnahme der absorbierten Stoffmengenkonzentration mit steigender Temperatur auf. Die Untersuchungen zeigen des Weiteren, dass THF ein besseres Absorbens für Ethen als auch CO₂ darstellt als PhCl (beispielsweise $H_{CO_2,PhCl}^{c,p} = 0,882 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ und $H_{CO_2,THF}^{c,p} = 1,601 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ bei 318 K). Für Ethen kann im Vergleich zu CO₂ bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen eine etwas höhere Absorptionsfähigkeit bestimmt werden (zum Beispiel bei 298 K, $H_{CO_2,PhCl}^{c,p} = 1,221 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ und $H_{Ethen,THF}^{c,p} = 1,442 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$).

Die Kinetik der Nickelalactonbildung wird durch systematische Variation unterschiedlicher reaktionstechnischer Parameter (T , $c_{[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}$, p_{CO_2} , L) untersucht. Sie wird, ausgehend von CO_2 und einem π -Ethylen-Nickel-Komplex $[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$, als Elementarschrittkinetik bestimmt. Im Rahmen eines Kooperationsprojekts zwischen der TU München, dem Catalysis Research Laboratory der BASF (CaRLa) und dem Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart kann für die Elementarreaktion eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden. Des Weiteren wird eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die ermittelte Temperaturabhängigkeit des Absorptionsgleichgewichtes vorgenommen. Anhand der gewonnenen kinetischen Daten werden neben reaktionstechnischen auch mechanistische Aspekte der Bildungsreaktion genauer untersucht. Ein Wechsel der Reaktionsordnung bezüglich der CO_2 -Konzentration von 1 auf 0 deutet auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus hin. Diese wird durch ermittelte ΔH^\ddagger -Werte und DFT-Kalkulationen gestützt.

Ein Vergleich der Aktivierungsenthalpie zeigt einen starken ΔH^\ddagger -Abfall, welcher bei der Nickelalactonbildung mit dtbpe ($\Delta H^\ddagger \approx 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) gegenüber der Bildung mit dcpe ($\Delta H^\ddagger \approx 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) auftritt. Die Aktivierungsenthalpie wurde um die Absorptionenthalpie von CO_2 in Chlorbenzol korrigiert. Durchgeführte DFT-Kalkulationen des Projektpartners CaRLa stützen die Annahme, dass zwei konkurrierende konzertierte Reaktionsmechanismen der Nickelalactonbildung für den elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Ligand dtbpe stattfinden können. Die Kalkulationen zeigen, dass eine leichte Präkoordination des Kohlenstoffdioxids zu einer Erhöhung der freien Energie im Vergleich zum π -Ethylen-Nickel-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ führt^[1,2]. Eine Änderung des Reaktionsmechanismus vom „inner-sphere“ zum „outer-sphere“-Mechanismus für elektronenreiche und sterisch sehr anspruchsvolle bidentate Phosphanliganden wird daraufhin postuliert.

Aus den reaktionstechnischen Parametern können zwei Geschwindigkeitsansätze für die Nickelalactonbildung ausgehend vom π -Ethylen-Nickel-Komplex $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ formuliert werden:

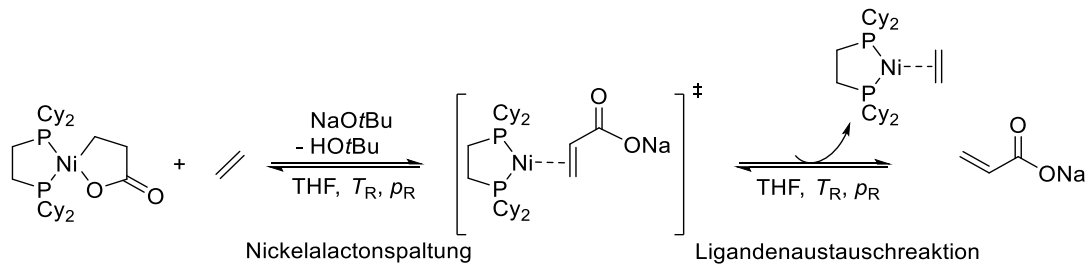
$$\begin{array}{ll}
 p_{CO_2} \leq 1 \text{ MPa} & r = k \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^1 \cdot c_{CO_2,PhCl}^1 \\
 p_{CO_2} \geq 1 \text{ MPa} & r = k \cdot c_{[(L)Ni(\eta^2-C_2H_4)]}^1 \cdot c_{CO_2,PhCl}^0
 \end{array}$$

Neben der Nickelalactonbildung wird die Na-Acrylatfreisetzung, ausgehend vom Nickelalacton unter Zuhilfenahme eines Auxiliars (NaOtBu), im Rahmen dieser Arbeit reaktionstechnisch untersucht. Die Kinetik wird in einem eigens dafür umgebauten Batchsystem durchgeführt. Die Na-Acrylatbildung wird durch ein offline HPLC-System mittels variablem Wellenlängendetektor bei $\lambda = 210 \text{ nm}$ verfolgt. Bei der Nickelalactonspaltung kann neben dem Zielprodukt Acrylat in wässriger Lösung als Nebenprodukt Propionat entstehen. Eine entwickelte HPLC-Methode zur Quantifizierung von Acrylat und Propionat an einer RP-Amid-Phase erwies sich in der Routineanalytik aufgrund der anwesenden Ni-Verbindungen als nicht ausreichend robust. Stichprobenartig wurde die Propionatbildung während der Kinetikmessung von Zeit zu Zeit überprüft. Für die reaktionstechnischen Untersuchungen erwies sich eine Ionenaustauscher-Phase (SAW: strong anion exchanger) als robust im Einsatz mit den Ni-Verbindungen. Allerdings war mit der SAW-Phase keine Trennung zwischen Acrylat und Propionat möglich. Die zeitliche Propionatbildung wurde experimentell ermittelt und bei der Auswertung der reaktionstechnischen Untersuchungen zur Na-Acrylatbildung in Form von Fehlerbalken berücksichtigt. Die Abnahme des Nickelalactons sollte IR-spektroskopisch bei $\bar{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ für die C=O-Valenzschwingung nachgewiesen werden. Bei der Betriebsweise kommt es zeitweise zu Verstopfungen in der IR-Durchflusszelle, wodurch die IR-spektroskopische Untersuchungen lückenhaft ausfällt und als Sekundäranalytik genutzt wird.

Die Kinetik wird unter systematischer Variation der klassischen Reaktionsparameter (T , $c_{\text{NiLa}(dcpe)}$, p_{Ethen}) für die Umsetzung vom Nickelalacton $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(dcpe)]$ zum Na-Acrylat bestimmt. Die höchste Ausbeute an Na-Acrylat mit 21 % wird bei einer Temperatur von 338 K erreicht. Eine Reaktionstemperatur von 338 K wird daraufhin für die Umsetzung angestrebt. Für die Umsetzung wird eine Reaktionsordnung von 1,5 bezüglich der Nickelalactonkonzentration ermittelt. Für den Reaktanden Ethen wird eine Reaktionsordnung von 0,4 bestimmt.

Für die Hinreaktion wird anhand der reaktionstechnischen Untersuchungen folgender Geschwindigkeitsansatz erhalten:

$$r = 0,013 \cdot c_{[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(dcpe)]}^{1,5} \cdot c_{\text{Ethen,THF}}^{0,4}$$



Schema 9-2: [Ni{(CH₂)₂CO₂}(L)]-Spaltung und Ligandenaustausch mit Ethen unter Freisetzung des Zielprodukts Na-Acrylat.

Es werden kinetische Untersuchungen auf diesem Gebiet mit einem Schwerpunkt auf der Gas-Flüssig-Reaktion durchgeführt. Eine Abhängigkeit vom Ethendruck und der eingesetzten Nickelalactonkonzentration kann nachgewiesen werden. Es stellt sich heraus, dass das Reaktorkonzept noch optimierungsfähig ist. Die durchgeführten reaktionstechnischen Untersuchungen zu Schritt II in Schema 1-1 dienen als erste Orientierung, die Betrachtung der Elementarschrittkinetik der Nickelalactonspaltung und der Ligandenaustauschreaktion steht noch aus.

10 Literaturverzeichnis

- [1] P. N. Plessow, A. Schäfer, M. Limbach, P. Hofmann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3657.
- [2] D. C. Graham, C. Mitchell, M. I. Bruce, G. F. Metha, J. H. Bowie, M. A. Buntine, *Organometallics* **2007**, *26*, 6784.
- [3] R. Fischer, B. Nestler, H. Schütz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 111.
- [4] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), *Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂*.
- [5] K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 2435.
- [6] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017.
- [7] a) A. Behr, G. Henze, *Green Chem* **2011**, *13*, 25; b) A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* **1983**, *1983*, 574; c) A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661; d) A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 991; e) A. Behr, K.-D. Juszak, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *255*, 263.
- [8] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M. J. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *266*, 203.
- [9] H. Hoberg, D. Schaefer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *251*, c51-c53.
- [10] H. Hoberg, D. Schaefer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *236*, C28-C30.
- [11] a) H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 810; b) H. Hoberg, K. Jenni, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *322*, 193; c) H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jegat, A. Milchereit, *Synthesis* **1991**, *1991*, 395; d) H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *266*, 313.
- [12] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 153.
- [13] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 8510.
- [14] T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7448.
- [15] a) D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus, J. Sieler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *334*, 377; b) D. Walther, G. Bräunlich, R. Kempe, J. Sieler, *Journal of*

- Organometallic Chemistry* **1992**, 436, 109; c) D. Walther, *Coordination Chemistry Reviews* **1987**, 79, 135; d) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golič, E. Dinjus, D. Walther, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, 224, 81; e) E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 483, 63.
- [16] a) D. Darensbourg, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 153, 155; b) D. J. Darensbourg, *Inorganic chemistry* **2010**, 49, 10765; c) J. Glauser, M. Blagoev, K. Fujita, *Chemical Industries Newsletter—July 2007*.
- [17] Evonik, "Einsatzgebiete - Superabsorber von Evonik", zu finden unter <http://www.superabsorber.de/product/superabsorber/de/produkte-services/acrylsaure/einsatzgebiete/pages/default.aspx>.
- [18] H.-J. Arpe, K. Weissermel, *Industrial organic chemistry*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**.
- [19] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die technische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **2010**.
- [20] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [21] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 771.
- [22] M. Beller, W. Leitner, J. O. Metzger, P. Saling, *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 480.
- [23] E. Haunhorst, C. Willers (Hrsg.) *Nachhaltiges Management. Sustainability, Supply Chain, Stakeholder*, Books on Demand, Norderstedt, **2011**.
- [24] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 681.
- [25] H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jégat, D. Bärhausen, A. Milchereit, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 407, C23-C29.
- [26] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 307, C41-C43.
- [27] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 307, C38-C40.
- [28] R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Görls, G. Vaughan, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2006**, 2510.
- [29] H. Hoberg, A. Ballesteros, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 411, C11-C18.
- [30] D. Jin, T. J. Schmeier, P. G. Williard, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Organometallics* **2013**, 32, 2152.

- [31] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2199.
- [32] W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* **1973**, *397*, 237.
- [33] a) M. Aresta, E. Quaranta, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *463*, 215; b) G. Burkhart, H. Hoberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 76; c) H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigán, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *403*, C19-C22.
- [34] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2016**.
- [35] I. Pápai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyei, M. Aresta, *Organometallics* **2004**, *23*, 5252.
- [36] J. S. Anderson, V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 10203.
- [37] H. Hartung, U. Baumeister, B. Walther, M. Maschmeier, 177.
- [38] K.-R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1993**, *48*.
- [39] D. Jin, P. G. Williard, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3205.
- [40] J. Langer, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 2952.
- [41] R. Fischer, D. Walther, G. Braunlich, B. Undeutsch, W. Ludwig, H. Bandmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *427*, 395.
- [42] J. Langer, H. Görls, R. Fischer, D. Walther, *Organometallics* **2005**, *24*, 272.
- [43] A. Dedieu, F. Ingold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1711.
- [44] M. Abla, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1255.
- [45] P. N. Plessow, L. Weigel, R. Lindner, A. Schäfer, F. Rominger, M. Limbach, P. Hofmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 3327.
- [46] I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopsike, C. Krüger, A. Ruffinowska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959.
- [47] E. Dinjus, I. Gorski, E. Uhlig, H. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* **1976**, *422*, 75.
- [48] G. Schubert, I. Pápai, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14847.
- [49] W. H. Bernskoetter, B. T. Tyler, *Organometallics* **2011**, *30*, 520.

- [50] L. M. Torres, A. F. Gil, L. Galicia, I. González, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 808.
- [51] M. Brookhart, M. L. Green, G. Parkin, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104*, 6908.
- [52] M. Brookhart, M. L.H. Green, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *250*, 395.
- [53] T. Kruck, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 387.
- [54] M. Aresta, C. Pastore, P. Giannoccaro, G. Kovács, A. Dibenedetto, I. Pápai, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9028.
- [55] I. Bach, R. Goddard, C. Kopsike, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1999**, *18*, 10.
- [56] a) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456.
- [57] C. Hendriksen, E. A. Pidko, G. Yang, B. Schäffner, D. Vogt, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 12037.
- [58] Manfred Baerns, Arno Behr, Axel Brehm, Jürgen Gmehling, Kai-Olaf Hinrichsen, Hanns Hofmann, Ulfert Onken, Regina Palkovits, Albert Renken, *Technische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr, **2013**.
- [59] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [60] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, 6. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [61] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Grundlagen und apparative Umsetzungen*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [62] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], **2005**.
- [63] W. K. Lewis, W. G. Whitman, *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215.
- [64] D. Lüdecke, C. Lüdecke, *Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer, Berlin, **2000**.
- [65] R. Sander, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 4399.
- [66] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5. Aufl., McGraw-Hill, New York, **2007**.

- [67] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [68] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, [Place of publication not identified], **2014**.
- [69] A. Pfennig, *Thermodynamik der Gemische*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [70] S. Kromidas, *Der HPLC-Experte. Möglichkeiten und Grenzen der modernen HPLC*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [71] V. R. Meyer, *Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern. [mit 13 neuen Themen]*, 3. Aufl., WILEY-VCH-Verl., Weinheim, **2006**.
- [72] S. Kromidas (Hrsg.) *Der HPLC-Experte II. so nutze ich meine HPLC/UHPLC optimal!*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [73] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chemical Engineering Science* **1956**, 5, 271.
- [74] S. Kromidas, *Handbuch Validierung in der Analytik*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [75] S. Kromidas, H.-J. Kuss, *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten. Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC ; [mit CD]*, WILEY-VCH-Verl., Weinheim, **2008**.
- [76] Gottwald, *RP-HPLC für Anwender*, **1993**.
- [77] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 10. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr, **2008**.
- [78] Roy J. Gritter, James M. Bobbitt, Arthur E. Schwarting, *Einführung in die Chromatographie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [79] G. J. Eppert, *Flüssigchromatographie*, Springer, [Place of publication not identified], **2000**.
- [80] H. A. Claessens, M. A. van Straten, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1060, 23.
- [81] S. Kromidas (Hrsg.) *HPLC richtig optimiert. Ein Handbuch für Praktiker*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [82] K. Kaltenböck, *Chromatographie für Einsteiger*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [83] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan, *Introduction to modern liquid chromatography*, 3. Aufl., Wiley, Hoboken, N.J., **2010**.
- [84] H. Henke, *Flüssig-Chromatographie. Analytische und präparative Trennungen*, 1. Aufl., Vogel, Würzburg, **1999**.

- [85] J. Weiß, *Handbook of ion chromatography*, Weinheim; Wiley-VCH, **2016**.
- [86] a) L. R. Snyder, J. L. Glajch, J. J. Kirkland, *Practical HPLC method development*, 2. Aufl., Wiley, New York, NY [u.a.], **1997**; b) P. J. Schoenmakers, *Optimization of chromatographic selectivity. A guide to method development*, Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam, New York, New York, NY, **1986**.
- [87] L. R. Snyder, M. A. Quarry, J. L. Glajch, *Chromatographia* **1987**, 24, 33.
- [88] C. Gertz, W. Fellmann, *Z. Anal. Chem.* **1986**, 323, 343.
- [89] Mortimer, J., Kamlet, Jose´-Luis, M., Abboud, Michael, H., Abraham, R.W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, 2877.
- [90] A. R. Johnson, M. F. Vitha, *Journal of chromatography. A* **2011**, 1218, 556.
- [91] L. R. Snyder, P. W. Carr, S. C. Rutan, *Journal of Chromatography A* **1993**, 656, 537.
- [92] L. R. Snyder, P. W. Carr, S. C. Rutan, *Journal of Chromatography A* **1993**, 656, 537.
- [93] H. Zoebl, J. Kruschik, *Strömung durch Rohre und Ventile. Tabellen und Berechnungsverfahren zur Dimensionierung von Rohrleitungssystemen*, Springer Vienna, Vienna, **1982**.
- [94] K. H. Weber, *Engineering verfahrenstechnischer Anlagen. Praxishandbuch mit Checklisten und Beispielen*, Springer Vieweg, Berlin [u.a.], **2014**.
- [95] a) W. Müller, *Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmässigkeiten*, Oldenbourg, München, **2008**; b) H. Chmiel, *Bioprozesstechnik*, 3. Aufl., Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **2011**.
- [96] E. Prasetyo, *Development of heterogenized catalyst systems for the synthesis of acrylic acid derivatives from carbon dioxide and ethylene*, Universität Stuttgart, **2015**.
- [97] Christian Bart, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Universität Stuttgart.
- [98] S. Kromidas, *More practical problem solving in HPLC*, Wiley-VCH, Weinheim, [Great Britain], **2005**.
- [99] E. Grushka, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 1142.
- [100] Y. Shen, M. L. Lee, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3853.
- [101] P.J.M. Trudler, J. P. Franke, R. A. de Zeeuw, *Journal HRC+CC* **1970**.
- [102] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, *Ion chromatography*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2009**.

- [103]L. A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodriguez, D. Richon, *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 265.
- [104]Sebastian Kraus, *Experimentell ermittelte Daten von H. Kraus an der TU-München, Arbeitskreis von H. Prof. Rieger, Lichtenbergstraße 4 D-85748 Garching*, **2011-2015**.
- [105]Sandra Weber, *BMBF-Abschlussbericht zum Projekt - Stoffliche Nutzung von CO₂ -, TIB*, **2015**.
- [106]W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 93. Aufl., CRC, Boca Raton, Fla., London, **2012**.
- [107]H. Orbey, J. H. Vera, *AIChE J.* **1983**, 29, 107.
- [108]J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. d. Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3. Aufl., Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J., **1999**.
- [109]Robert Hoffmann, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2013**.
- [110]*Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**.

11 Anhang

11.1 R&I-Fließschema

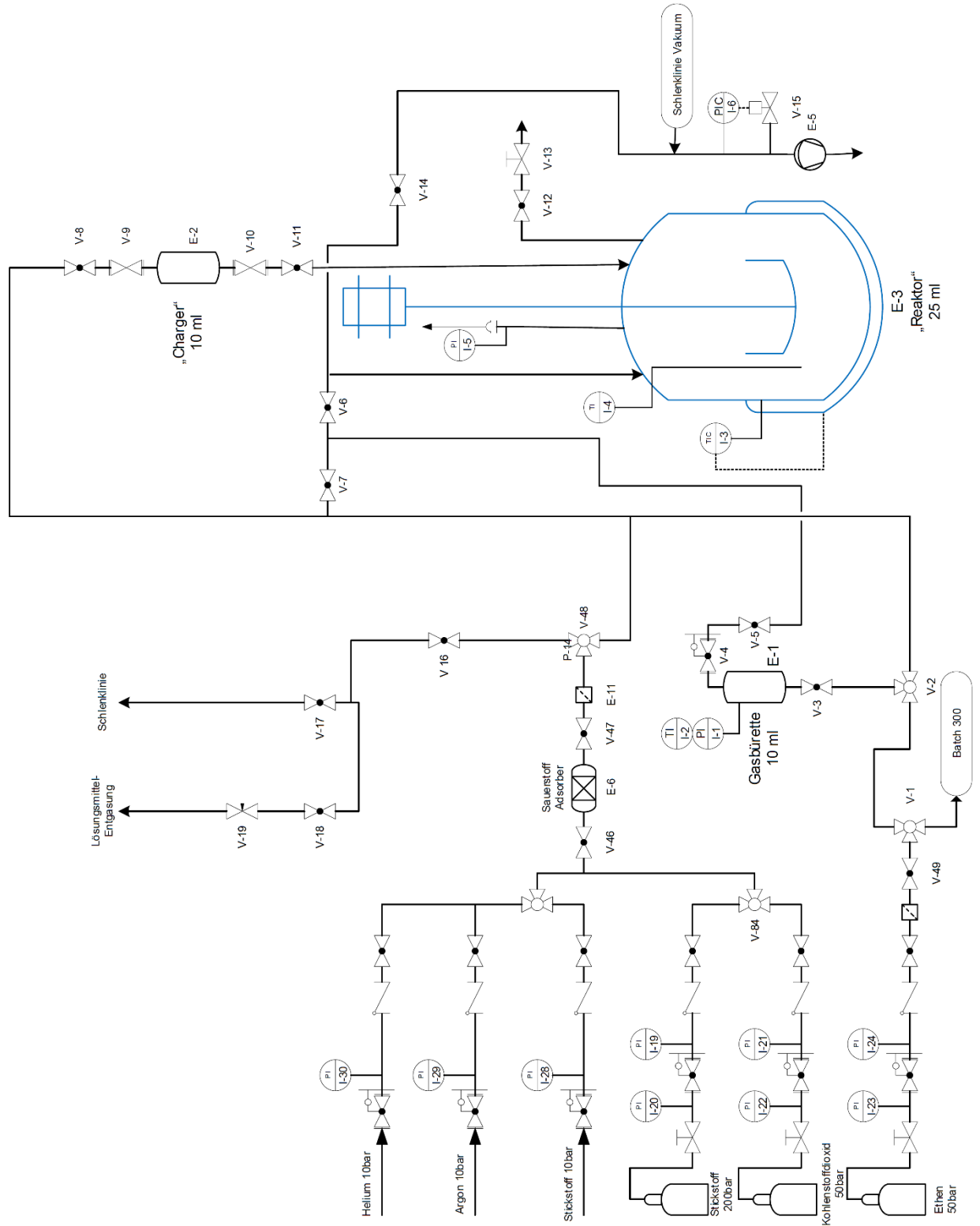


Abbildung 11-1: R&I-Fließschema der Batch-25-Anlage.

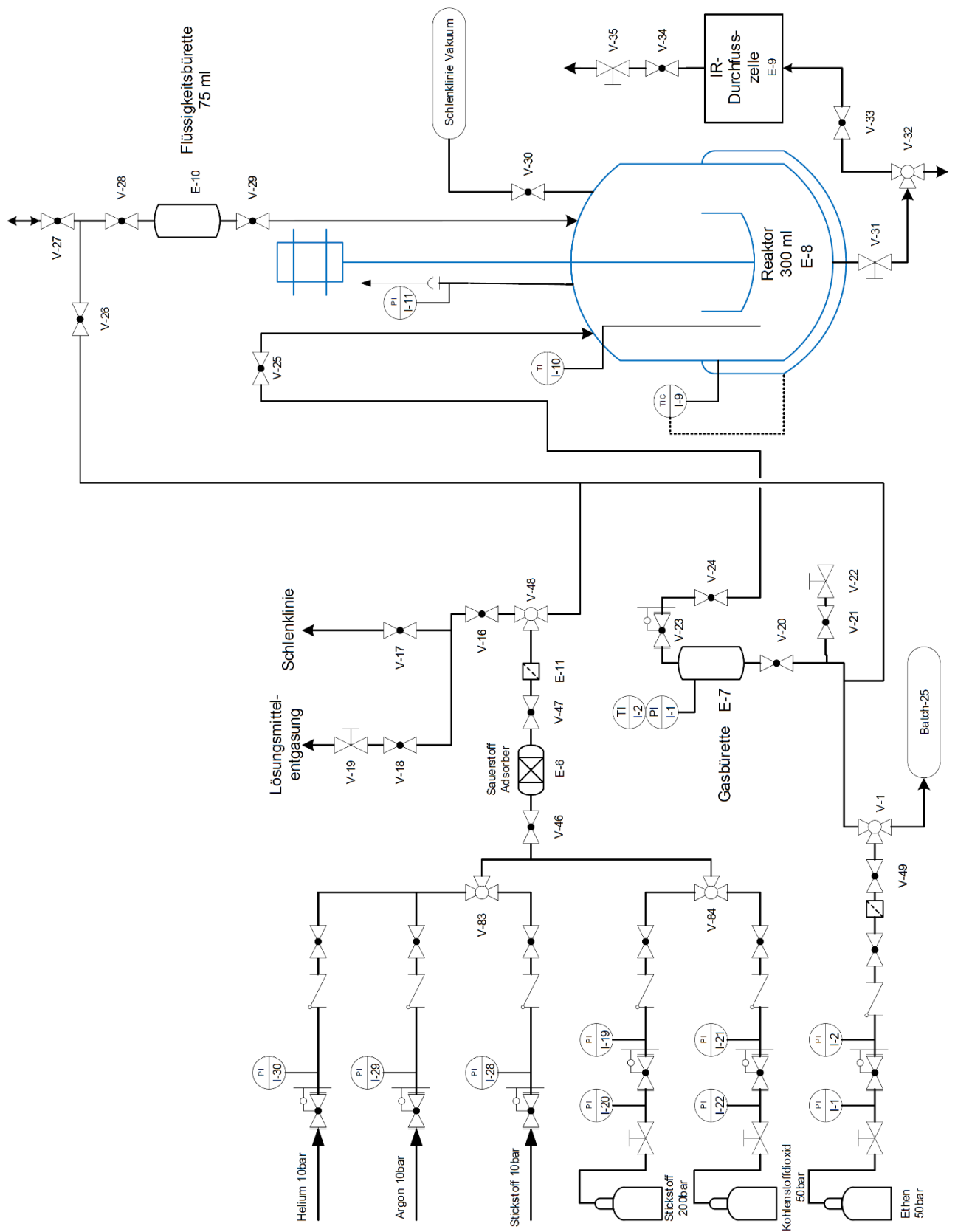


Abbildung 11-2: R&I-Fließschema der Batch-300-Anlage.

11.2 Zu den Virialkoeffizienten

Der 2. und 3. Kompressibilitätsfaktoren B' und C' setzt sich wie folgendermaßen zusammen [64]:

$$B' = \frac{B}{R \cdot T} \quad (11.2-1)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(R \cdot T)^2} \quad (11.2-2)$$

Der 2. Virialkoeffizient B wurde durch das Interpolationsverfahren

$$B = \sum_{i=1}^n a(i) \left[\left(\frac{T_0}{T} \right) - 1 \right]^{i-1} \quad (11.2-3)$$

bestimmt. Die Werte für a_i sind in „handbooks of chemistry and physics“ tabelliert [106].

Der 3. Virialkoeffizient wird über die Orbey-Vera-Methode bestimmt [107]:

$$C' = \frac{C - B^2}{(R \cdot T)^2} \quad (11.2-4)$$

$$\frac{C \cdot P_C^2}{(R \cdot T_C)^2} = fC_{(Tr)}^{(0)} + \omega \cdot fC_{(Tr)}^{(1)} \quad (11.2-5)$$

$$C = \frac{(R \cdot T_C)^2}{P_C^2} \cdot \left(fC_{(Tr)}^{(0)} + \omega \cdot fC_{(Tr)}^{(1)} \right) \quad (11.2-6)$$

Für $fC_{(Tr)}^{(0)}$ und $fC_{(Tr)}^{(1)}$ gilt [107]:

$$fC_{(Tr)}^{(0)} = 0,01407 + \frac{0,02432}{T_r^{2,8}} - \frac{0,00313}{T_r^{10,5}} \quad (11.2-7)$$

$$fC_{(Tr)}^{(1)} = -0,02676 + \frac{0,0177}{T_r^{2,8}} + \frac{0,04}{T_r^{3,0}} - \frac{0,003}{T_r^{6,0}} - \frac{0,0028}{T_r^{10,5}} \quad (11.2-8)$$

$$T_r = \frac{T}{T_C} \quad (11.2-9)$$

Der acentrische Faktor ω und die kritische Temperatur sind in [Literatur] tabelliert [108].

11.3 Tabellen, Messwerte, Diagramme

Tabelle 11-1: Experimentell bestimmte Volumina V_i in Batch-25 nach Gl. (6.4-5) [109].

Bestimmtes Volumen	$V_i/(ml)$
GB 1	42,2
GB 2	33,0
Zwischenraum	8,6
Reaktor	60,6

Tabelle 11-2: Tabellierung der stoffspezifischen Antoine-Parameter A, B und C unter Angabe des Gültigkeitsbereichs der ANTOINE-Gleichung für PhCl, EtOH und THF [110].

Chemische Verbindung	Antoine-Konstanten			gültiger Temperaturbereich	
	A	B	C	T_{min}/K	T_{min}/K
Chlorbenzol	7,1030	1431,052	217,550	320	420
Ethanol	8,2371	1592,864	226,184	293	366
Tetrahydrofuran	7,12005	1202,290	226,254	296	373

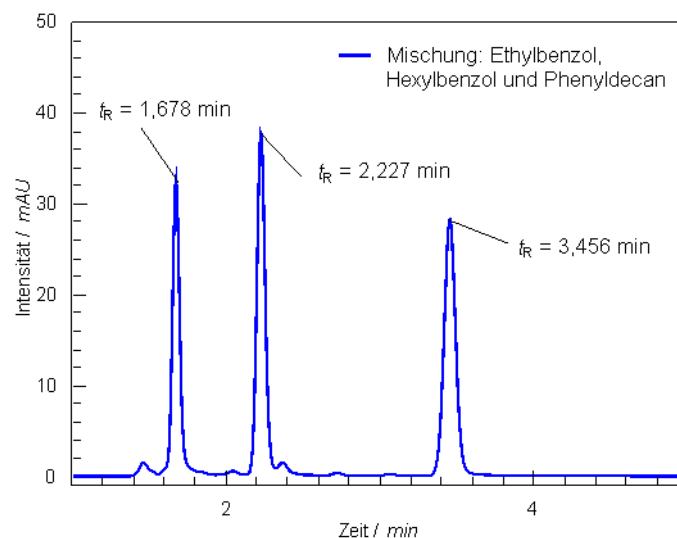


Abbildung 11-3: Ethyl-, Hexylbenzol- und Phenyldecan-Chromatogramm in der Ascentis RP-Amid (SP); [15 cm x 4,6 mm; 5 μm]; MP: ACN (100/0), $\dot{V} = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; $p_C = 13,6 \text{ MPa}$; $T_C = 303 \text{ K}$; VWD-Detektor: $\lambda = 230 \text{ nm}$.

Tabelle 11-3: Eluotrope Equivalente der eingesetzten Eluenten.

Eluent	eluotropes Equivalent
H ₂ O	0,0
MeOH	5,5
ACN	7,3
THF	8,4

Tabelle 11-4: Experimentelle VLE-Daten für CO₂ (1)/EtOH (2) bei T = 313 ± 0,7 K.

p_1 /MPa	x_1 /mol · mol ⁻¹	p_1 /MPa	x_1 /mol · mol ⁻¹	p_1 /MPa	x_1 /mol · mol ⁻¹
0,22	0,011	0,90	0,042	2,06	0,102
0,37	0,016	0,97	0,049	2,38	0,119
0,49	0,024	1,07	0,050	2,78	0,142
0,61	0,034	1,40	0,067	2,98	0,153
0,71	0,037	1,62	0,073	3,25	0,169

Tabelle 11-5: Experimentelle VLE-Daten für CO₂ (1)/PhCl (2).

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für T = 298 ± 0,7 K					
0,00	0,000	1,05	1,193	2,23	2,633
0,10	0,144	1,28	1,505	2,41	2,668
0,21	0,242	1,37	1,580	2,89	3,462
0,31	0,333	1,57	1,613	3,11	3,818
0,47	0,485	1,92	2,146	3,27	4,286
0,98	1,016	1,97	2,585	3,37	4,416
für T = 313 ± 0,7 K					
0,00	0,000	0,62	0,688	1,46	1,246
0,12	0,102	0,85	0,573	1,94	1,458
0,22	0,170	0,98	0,816	2,26	2,157
0,34	0,247	1,21	0,829	2,63	2,585
0,51	0,318	1,27	0,973	3,16	3,180
für T = 318 ± 0,7 K					
0,00	0,000	1,07	0,803	2,74	2,246
0,22	0,138	1,55	1,227	3,10	2,679
0,45	0,311	1,87	1,468	3,32	2,989
0,78	0,578	2,31	1,834	3,53	3,592

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 323 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,16	0,803	2,40	1,680
0,21	0,115	1,38	0,901	2,79	1,692
0,40	0,155	1,58	1,011	3,01	2,036
0,60	0,301	1,75	1,216		
0,86	0,568	1,99	1,413		
für $T = 338 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,96	0,469	2,30	1,287
0,41	0,174	1,42	0,683	3,76	1,966
0,80	0,387	1,97	1,112		

Tabelle 11-6: Experimentelle VLE-Daten für CO₂ (1)/THF (2).

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 298 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,97	2,497	2,71	9,33
0,26	0,740	1,55	4,288		
0,54	1,385	2,01	6,013		
für $T = 313 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,94	1,603	2,30	3,924
0,25	0,451	1,26	2,190	2,82	5,062
0,46	0,817	1,47	2,406		
0,69	1,171	1,83	3,090		
für $T = 318 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,11	1,362	2,39	3,664
0,12	0,123	1,43	1,873	2,59	4,055
0,31	0,334	1,69	2,307	2,88	4,717
0,48	0,546	1,95	2,729	3,06	5,201
0,67	0,789	2,16	3,229	3,34	6,176
für $T = 323 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,80	0,846	2,11	2,230
0,17	0,171	1,09	1,002	2,70	3,219
0,35	0,355	1,29	1,492	3,20	3,771
0,44	0,430	1,59	1,515	3,50	4,159

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 338 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,78	0,575	2,78	2,400
0,10	0,104	1,17	0,922	3,25	2,744
0,28	0,198	1,63	1,244	3,63	3,322
0,49	0,346	2,12	1,643		

Tabelle 11-7: Experimentelle VLE-Daten für Ethen (1)/PhCl (2).

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 298 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,64	0,784	1,61	2,279
0,22	0,283	0,78	1,000	1,97	2,842
0,37	0,456	0,92	1,150	2,47	3,815
0,47	0,543	1,24	1,703		
für $T = 313 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,53	0,488	2,17	2,221
0,08	0,050	0,62	0,534	2,57	2,800
0,21	0,177	0,85	0,734	3,16	3,802
0,30	0,244	1,42	1,410		
0,43	0,304	1,71	1,640		
für $T = 323 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,74	0,324	1,90	1,675
0,13	0,013	0,92	0,332	2,26	2,195
0,19	0,037	1,19	0,757	2,56	2,545
0,30	0,097	1,42	0,790	2,90	2,992
0,41	0,163	1,65	1,257	3,30	3,266
für $T = 338 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,28	0,672	2,62	1,924
0,18	0,041	1,60	0,947	2,93	2,297
0,38	0,108	1,87	1,185	3,11	2,495
0,58	0,210	2,14	1,480	3,29	2,709
0,92	0,435	2,36	1,647		

Tabelle 11-8: Experimentelle VLE-Daten für Ethen (1)/THF (2).

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 298 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,83	1,605	2,88	9,054
0,16	0,341	1,20	3,018	3,22	11,328
0,28	0,551	1,54	3,812	3,65	15,072
0,41	0,834	1,95	5,086		
0,60	0,894	2,52	7,673		
für $T = 313 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,08	1,622	2,46	4,396
0,19	0,244	1,40	2,223	2,87	5,444
0,40	0,461	1,91	3,156	3,22	6,393
0,72	0,979	2,17	3,690	3,43	7,303
für $T = 323 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	0,90	0,952	2,37	3,355
0,21	0,151	1,27	1,518	2,57	3,751
0,34	0,276	1,63	2,027	2,84	4,286
0,56	0,555	2,13	3,008	3,39	4,562
für $T = 338 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,06	0,809	2,82	2,620
0,18	0,135	1,57	1,343	3,39	2,828
0,42	0,310	2,10	1,944		
0,69	0,531	2,45	2,235		

Tabelle 11-9: Experimentelle VLE-Daten für CO₂ (1)/PhCl (2) bei $p_{\text{Ethen}} = 0,5$ MPa.

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 313 \pm 0,7$ K					
0,00	0,000	1,11	0,760	2,09	1,367
0,21	0,166	1,43	0,926	2,31	1,519
0,53	0,440	1,78	1,195	2,89	1,754
0,68	0,496				

Tabelle 11-10: Experimentelle VLE-Daten für CO₂ (1)/PhCl (2) bei $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$.

p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹	p_1 /MPa	c_1 /mol · l ⁻¹
für $T = 313 \pm 0,7 \text{ K}$					
0,00	0,000	1,21	0,750	1,99	1,736
0,22	0,145	1,40	0,961	2,20	2,014
0,37	0,200	1,61	1,197	2,38	2,111
0,60	0,348	1,77	1,481	2,52	2,540
1,02	0,594				

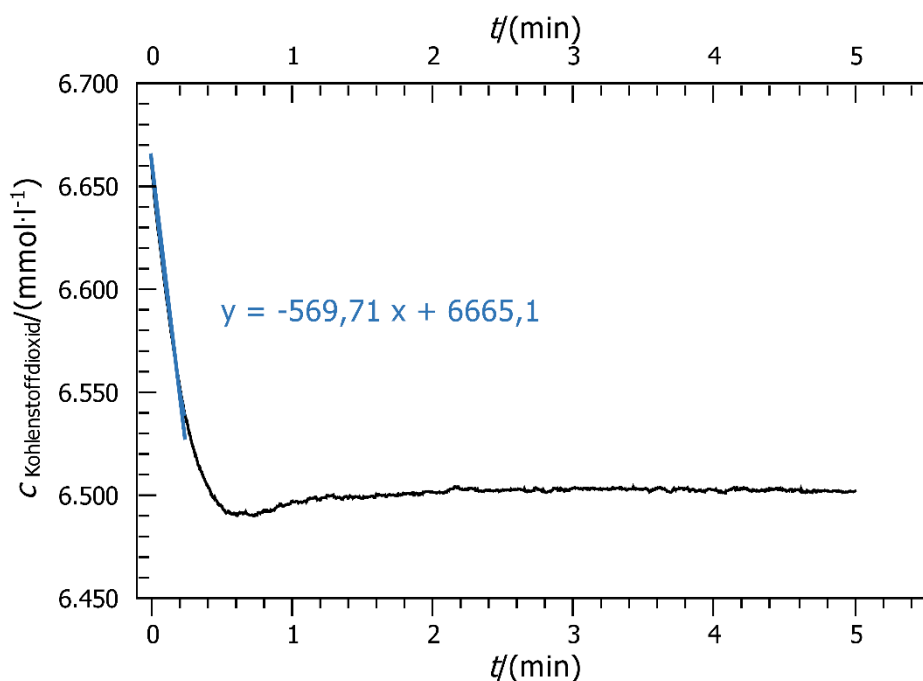


Abbildung 11-4: Konzentrations-Zeit-Verlauf der CO₂-Absorption in THF bei 308 K, 700 rpm und $p_R = 0,2 \text{ MPa}$, repräsentativ für die Bestimmung der Zeitkonstante. Für die beiden Teilschritte (Nickelalacton- bzw. Na-Acrylatbildung) werden unterschiedliche Gase als Reaktionspartner eingesetzt (CO₂ in Teilschritt 1 und Ethen in Teilschritt 2). Da die Größenordnung der Absorptionskinetik im Vergleich zur Reaktionskinetik unabhängig vom eingesetzten Gas ist, wurde in Abbildung 11-4 exemplarisch eine typische Messung aufgeführt.

Tabelle 11-11: Variiert wurde die Anfangskonzentration an π -Ethylenkomplex und für zwei unterschiedliche Drücke an CO_2 verglichen. Werte für r_{eff} und $c_{\text{NiEth(dtbpe)}}$ der $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dtbpe})]$ -Bildung bei 0,5 und 2,0 MPa CO_2 -Partialdruck in PhCl bei $T = 318 \text{ K}$; $\bar{v}_{\text{C=O}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$.

$c_{\text{NiEth(dtbpe)}}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$p_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	$r_{\text{eff}}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0,05	0,5	$1,051 \cdot 10^{-6}$
0,075	0,5	$1,701 \cdot 10^{-6}$
0,1	0,5	$2,691 \cdot 10^{-6}$
0,15	0,5	$3,452 \cdot 10^{-6}$
0,05	0,5	$1,051 \cdot 10^{-6}$
0,025	2	$1,277 \cdot 10^{-6}$
0,05	2	$2,455 \cdot 10^{-6}$
0,1	2	$4,687 \cdot 10^{-6}$
0,2	2	$9,394 \cdot 10^{-6}$
0,25	2	$1,411 \cdot 10^{-6}$

Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Konzentration für einen CO_2 -Partialdruck von 0,5 MPa und 2 MPa. $\ln(v)$ entspricht $\ln r$.

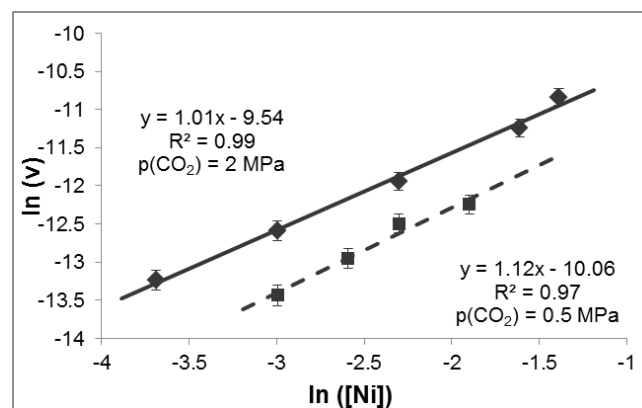


Abbildung 11-5: Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration an $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ -Komplex. Mit $v = r$ und $[\text{Ni}] =$ Konzentration an eingesetztem Nickelalacton.^[104]

In Abbildung 11-6 ist der Vergleich der berechneten freien Energie der Nickelalactonbildung $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ für den „inner-sphere“- und „outer-sphere“-Mechanismus graphisch anhand des Energieprofils dargestellt.

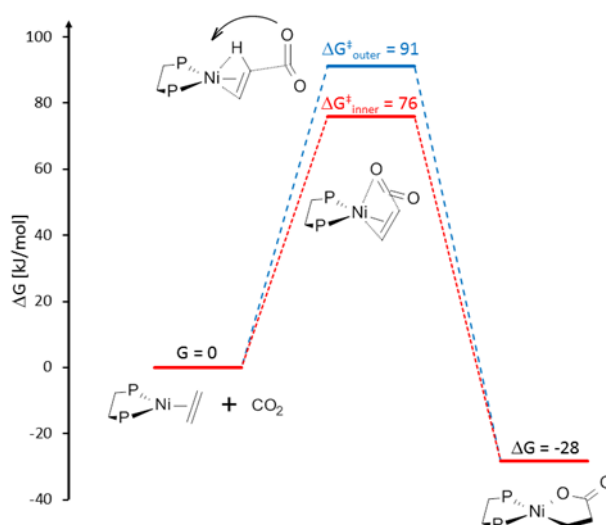


Abbildung 11-6: Vergleich der freien Energie der Nickelalactonbildung $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})]$ in PhCl; rot ("inner-sphere"-Mechanismus), blau ("outer-sphere"-Mechanismus). [Arbeit des Projektpartners CaRLa BASF]

Tabelle 11-12: Quantum chemical Investigation. Computed reaction and activation free enthalpies, enthalpies and entropies for the nickelalactone formation in THF and PhCl for the ligands dtbpe and dcpe, in kJ/mol and J/(K·mol), respectively. The reference state is given by $T = 298.15 \text{ K}$, $c(\text{CO}_2) = 1.0 \text{ mol/l}$ and $\chi = 0.1$ for all Ni complexes. Two concerted mechanisms are considered, denoted as inner-sphere and outer-sphere mechanisms. [Arbeit des Projektpartners CaRLa BASF]

	dtbpe		dcpe	
	THF	PhCl	THF	PhCl
Lactone formation				
ΔG	-9	-13	-27	-31
ΔH	-40	-48	-55	-66
ΔS	-102	-119	-96	-116
Concerted mechanism through inner sphere				
ΔG^\ddagger	98	95	77	74
ΔH^\ddagger	69	61	44	36
ΔS^\ddagger	-96	-113	-109	-127
Concerted mechanism through outer sphere				
ΔG^\ddagger	95	93	91	89
ΔH^\ddagger	70	64	59	54
ΔS^\ddagger	-83	-97	-105	-118

Tabelle 11-13: Temperatur, Henry-Konstante für die Systeme C₂H₄ /THF, CO₂/THF, C₂H₄/PhCl, CO₂/PhCl.

	$T/(K)$	$\frac{1}{T}/(K^{-1})$	$H_{1,2}^{c,p}/(mol \cdot l^{-1} \cdot MPa^{-1})$	$\ln H_{1,2}^{c,p}$
C ₂ H ₄ /THF	298	0,0033	3,358	1,211
	313	0,0032	1,890	0,637
	323	0,0031	1,389	0,329
	338	0,0030	0,879	0,129
C ₂ H ₄ /PhCl	298	0,0034	1,442	0,366
	313	0,0032	1,084	0,081
	323	0,0031	0,916	- 0,088
	338	0,003	0,737	- 0,305
CO ₂ /PhCl	298	0,0034	1,221	0,200
	313	0,0032	0,915	- 0,089
	318	0,0031	0,882	- 0,126
	323	0,0031	0,664	- 0,409
	338	0,0030	0,53	- 0,635
CO ₂ /THF	298	0,0034	3,14	1,144
	313	0,0032	1,732	0,549
	318	0,0031	1,601	0,471
	323	0,0031	1,145	0,135
	338	0,0030	0,854	-0,158

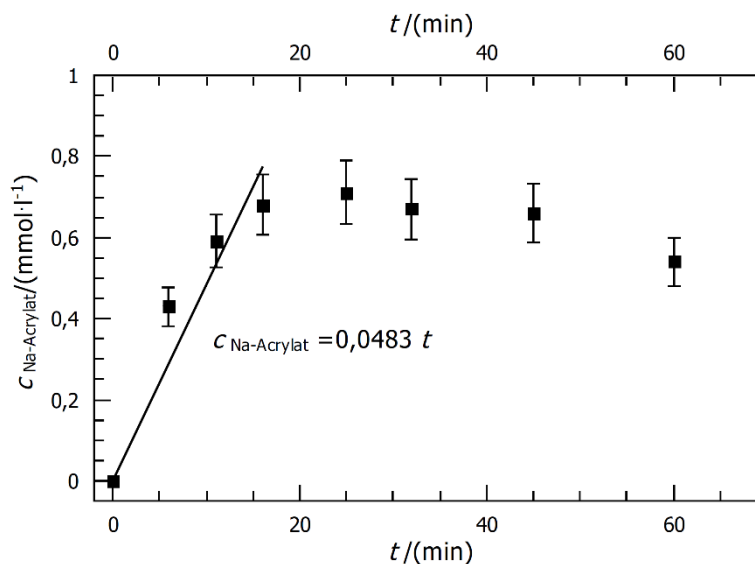


Abbildung 11-7: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von [Ni]{[(CH₂)₂CO₂](dcpe)]-Komplex mit NaOtBu in THF bei T = 298 K; p_{Ethen} = 0,5 MPa; c_{NiLa(dcpe)} = 4,76 mmol · l⁻¹ und n_{NaOtBu} = n_{NiLa(dcpe)}.

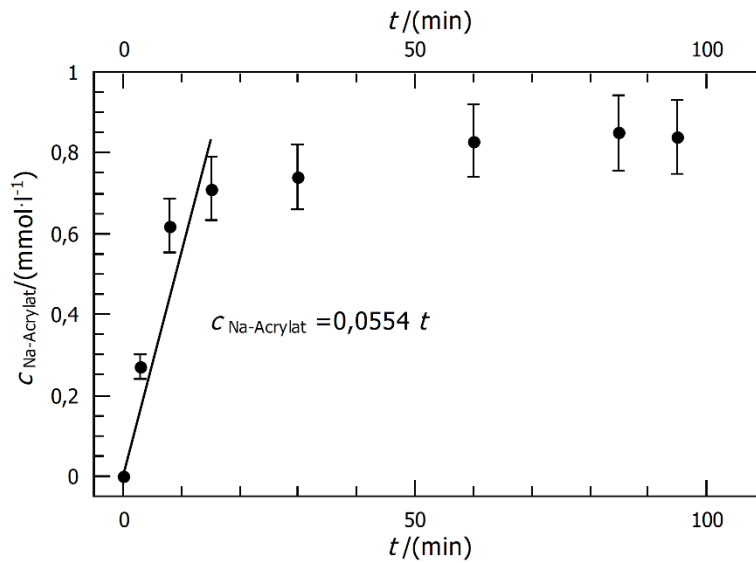


Abbildung 11-8: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 303 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

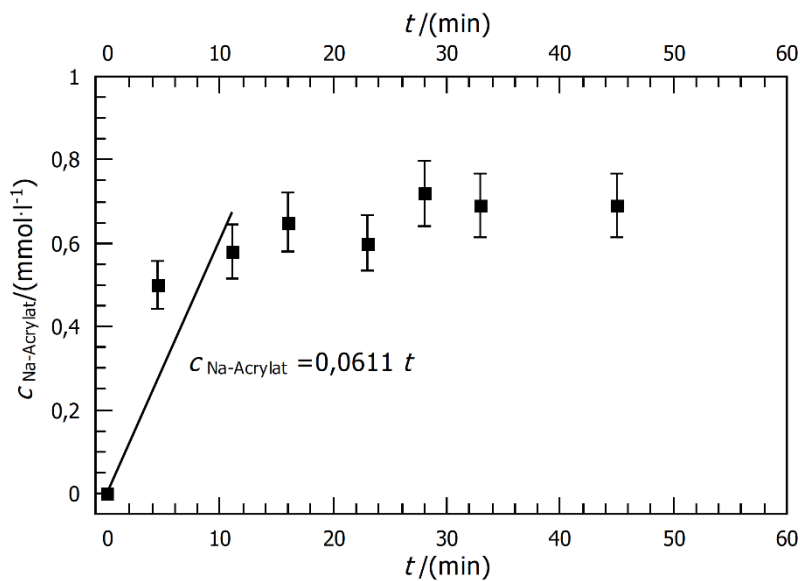


Abbildung 11-9: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{\{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 318 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

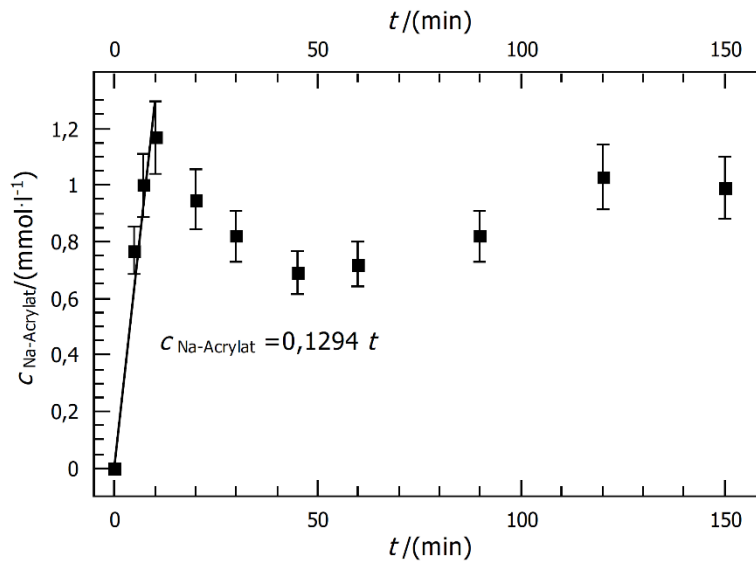


Abbildung 11-10: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

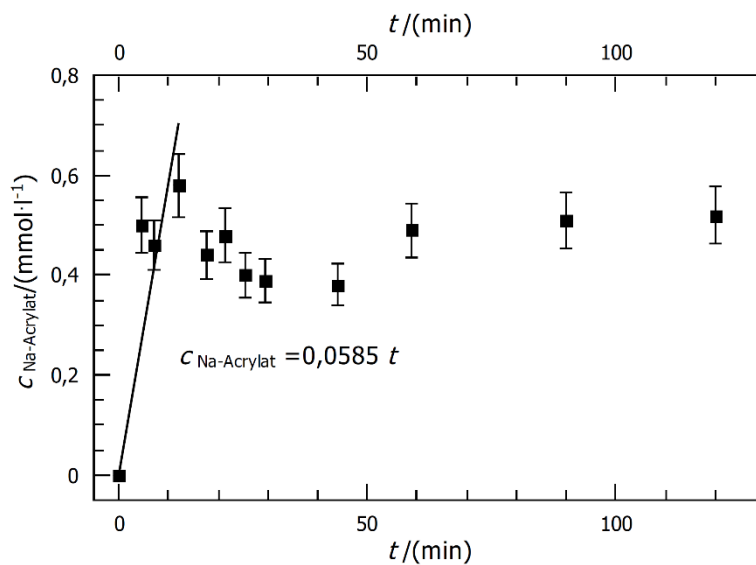


Abbildung 11-11: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 353 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

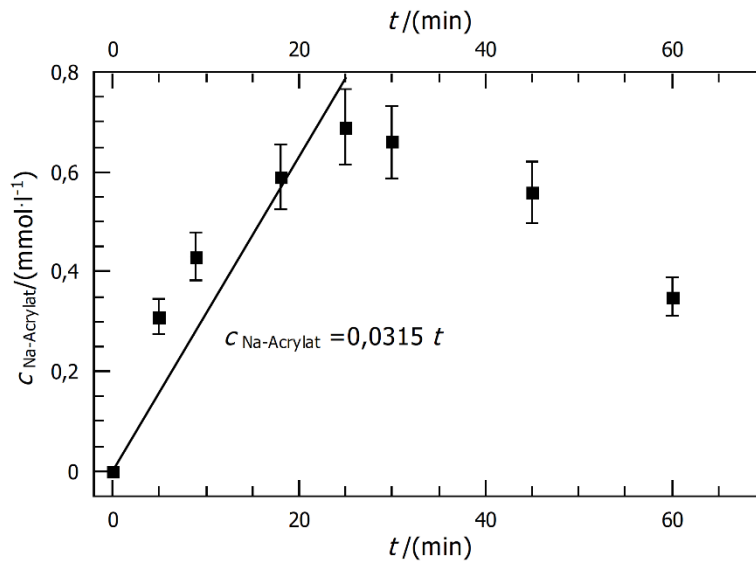


Abbildung 11-12: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 373 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

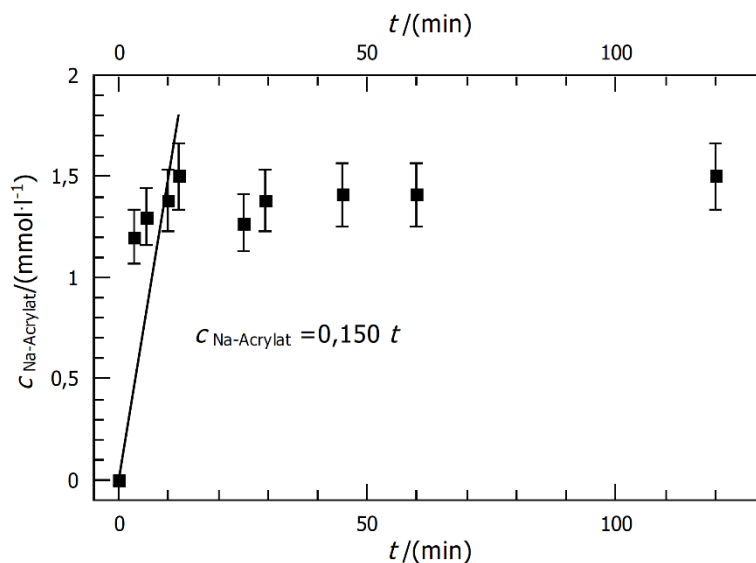


Abbildung 11-13: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 1,05 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

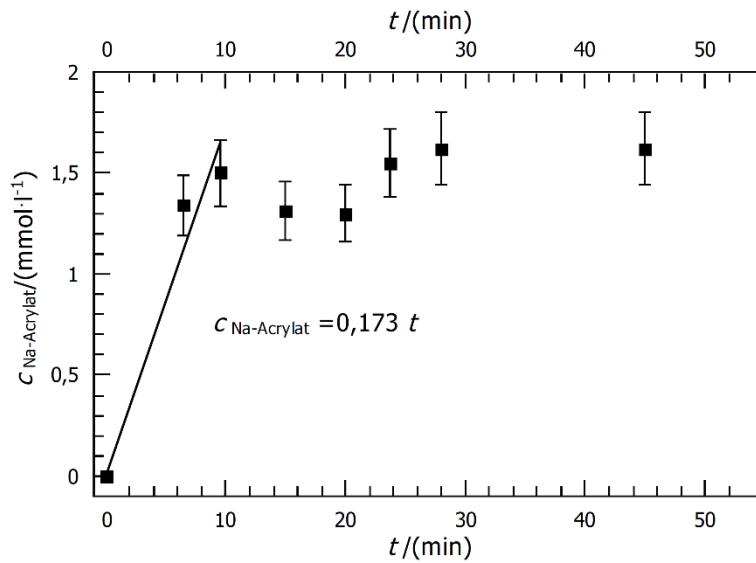


Abbildung 11-14: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 1,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

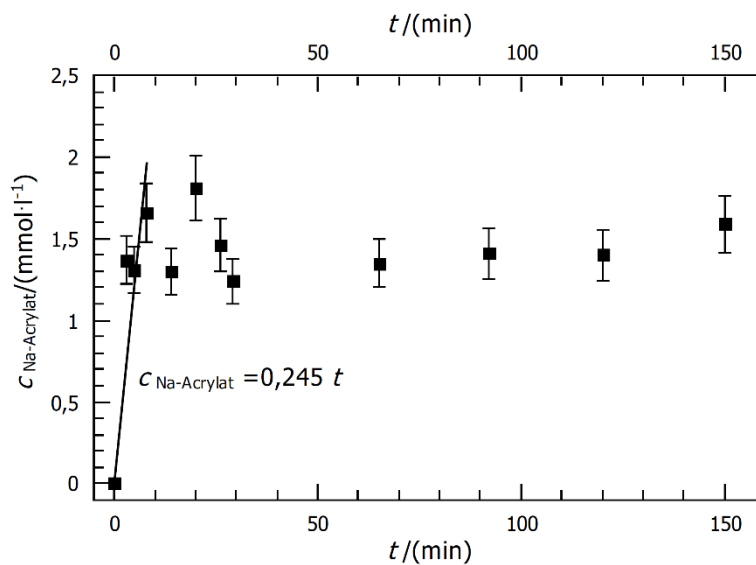


Abbildung 11-15: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 2,9 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 4,76 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

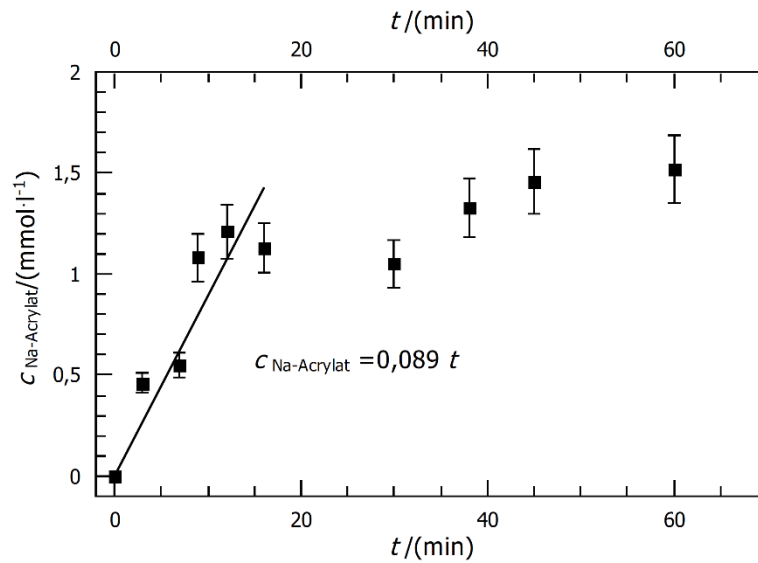


Abbildung 11-16: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 0,7 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

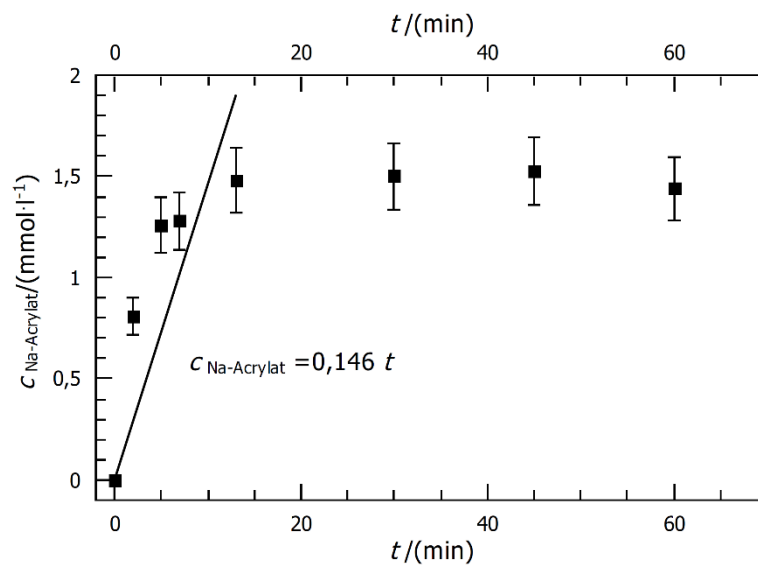


Abbildung 11-17: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 1,25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

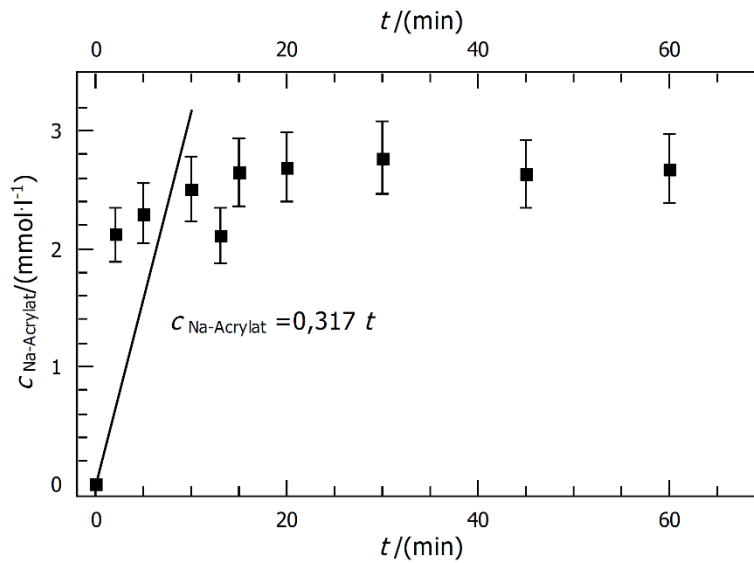


Abbildung 11-18: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Na-Acrylatbildung ausgehend von $[\text{Ni}\{[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2](\text{dcpe})\}]$ -Komplex mit NaOtBu in THF bei $T = 338 \text{ K}$; $p_{\text{Ethen}} = 0,5 \text{ MPa}$; $c_{\text{NiLa}(\text{dcpe})} = 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $n_{\text{NaOtBu}} = n_{\text{NiLa}(\text{dcpe})}$.

11.3.1 Details zur Experimentelle Durchführung der Nickelalacton-Untersuchung an der TUM

Durchführung der Nickelalactonbildung an der TUM

Der π -Ethylen-Nickel(0)-Komplex wurde 15 Minuten in Tetrahydrofuran bzw. Chlorbenzol unter Schlenkbedingungen gelöst und in einen Stahlautoklav überführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Reaktionstemperatur gebracht und mit 0,5 MPa Ethen-Partialdruck für 15 Minuten unter Rühren bei 600 rpm equilibriert. Das Gas-Flüssig-System wurde mit dem gewünschten CO_2 -Partialdruck ($p_{\text{Rkt}} = 0,3 \text{ MPa} - 5,0 \text{ MPa}$) für weitere 15 Minuten equilibriert, bevor die reaktionstechnischen Untersuchungen zur Nickelalactonbildung mittels *inline*-IR-Spektroskopie gestartet wurden.