

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Piotr Maciej Makarczyk
aus Warschau/Polen
Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 2004, 10:00 Uhr

**Über den Einfluss der chemischen Struktur von
Phosphanliganden auf die Löslichkeit von Metallkomplexen in
überkritischem Kohlendioxid**

Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Dinjus
Prof. Dr. Peter Hofmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2001 bis August 2004 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus sowie Herrn Dr. S. Pitter im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie angefertigt.

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

.....

Piotr Maciej Makarczyk

Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurden viele chemische Verfahrensvarianten entwickelt, in denen die spezifischen Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids als Reaktionsmedium ausgenutzt werden (Kap. 1.3 und 1.1). In den industriellen Maßstab überführte Verfahrensvarianten existieren bislang allerdings fast nicht.

Die Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids (Kap. 1.2.1), wie z. B. die Mischbarkeit sowohl mit Gasen als auch mit organischen Reaktanden (Kap. 1.2.2), sollte sich besonders für katalysierte Reaktionen zwischen festen/flüssigen und/oder gasförmigen Reaktionspartnern eignen (Kap. 1.3), insbesondere auch wegen der günstigen Stofftransporteigenschaften von überkritischem Kohlendioxid.

Eine Eigenschaft des Kohlendioxids, die sein Potenzial als Reaktionsmedium begrenzen könnte, ist die niedrige Polarität, und die daraus resultierende verminderte Löslichkeit von konventionellen, meistens eher polaren, homogenen Katalysatoren (Kap. 1.4). Eine Änderung der Löslichkeitscharakteristika von Metallkomplexen durch die chemische Modifikation des Liganden im Sinne einer Verstärkung der Kohlendioxid-Philie und die Erarbeitung eines Verständnisses für die hierfür zugrunde liegenden Effekte ist Gegenstand dieser Arbeit (Kap. 1.4).

Ein Grund für die bislang kaum erfolgte industrielle Einführung von überkritischem Kohlendioxid in katalysierte Syntheseverfahren ist der Mangel an quantifizierten Daten zu Löslichkeit und Verteilungsgleichgewichten von Katalysatoren, die eine reaktionstechnische Erfordernis für Reaktions- und Trennkonzepete sind.

Hauptziel der Arbeit (Kap. 1.5) ist die Untersuchung des Einflusses der chemischen Struktur von Liganden auf die Löslichkeit von Komplexen in überkritischem Kohlendioxid, gezeigt an Derivaten des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Alkyl})_n(\text{Aryl})_m]_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $m = 3-n$). Diese Komplexe könnten als Präkatalysatoren für eine Hydroformylierung längererkettiger Olefine in überkritischem Kohlendioxid dienen (Kap. 1.4 - *Anmerkung zur kobaltkatalysierten Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid*).

Es wurden zunächst Phosphanliganden mit fluorierten Substituenten synthetisiert (Kap. 2.1), weil literaturbekannt war, dass die fluorierten Substituenten einen positiven Einfluss auf die

Löslichkeit der Phosphane in überkritischem Kohlendioxid besitzen. Ein Teilaspekt der Synthese fluormodifizierter Phosphanliganden zielte auf den Erhalt der Eigenschaften von Liganden, die essenziell für die Katalyse sind (Abbildungen I und II).

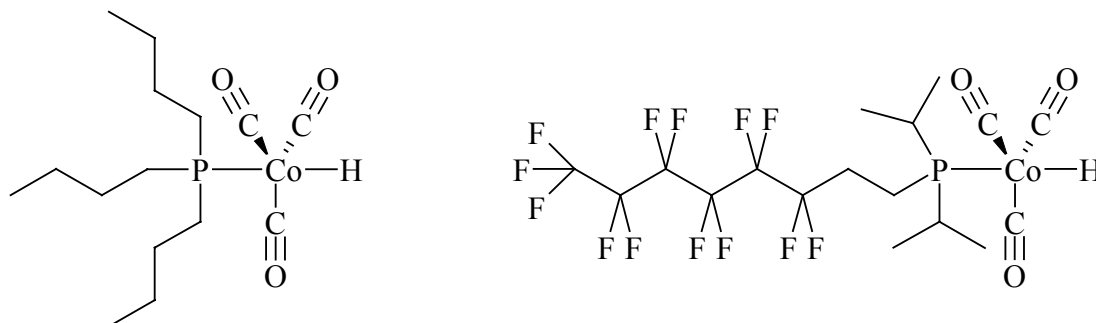


Abbildung I: Postulierte Hydridokobaltkomplexe, die den Katalysezyklus der Hydroformylierung einleiten, links mit dem auch industriell verwendeten Tri(n-butyl)phosphan und rechts mit einem für die einphasige Reaktionsführung angepassten fluormodifizierten Liganden (diese Arbeit).

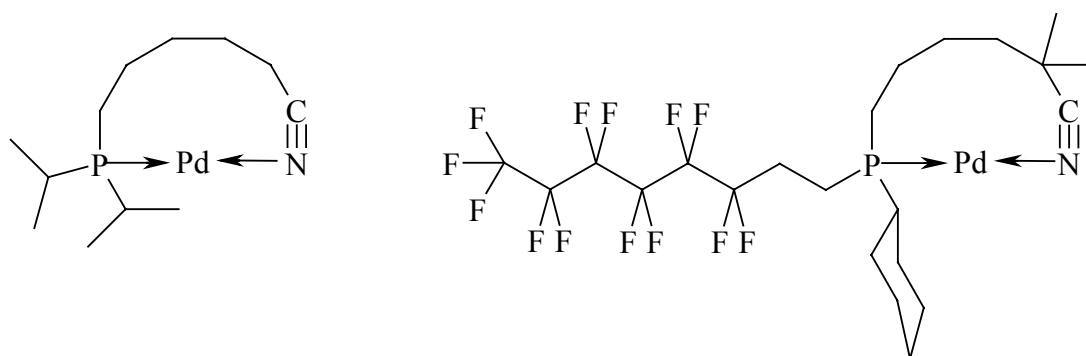


Abbildung II: Postulierte Intermediate in der lösungsmittelfreien Kupplung von 1,3-Butadien und Kohlendioxid; links mit dem literaturbekannten Liganden $(i\text{-Pr})_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{CN}$, rechts mit dem für eine einphasige Reaktionsführung angepassten fluormodifizierten Liganden (diese Arbeit).

Es wurden Kobaltkomplexe des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Alkyl})_n(\text{Aryl})_m]_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $m = 3-n$), sowohl mit den in dieser Arbeit dargestellten als auch mit kommerziell erhältlichen Phosphanliganden synthetisiert und charakterisiert (Kap. 2.2.2). Hierbei wurde gefunden, dass sich manche Komplexe unter erhöhtem Kohlendioxiddruck unterhalb ihres Schmelzpunktes verflüssigen (Kap. 2.2.2.5). Dieser Effekt ist für das Komplexderivat mit Tri(n-butyl)phosphan ($n = 3$) mit einer Differenztemperatur von 85 K zum Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck am ausgeprägtesten, während für Triarylphosphan-Komplexe ($n = 0$) keine Verflüssigung eintritt.

Eine Messapparatur zur Löslichkeitsbestimmung in überkritischem Kohlendioxid wurde konzipiert und aufgebaut (Kap. 2.3.2), die speziell den Anforderungen von Metallkomplexen Rechnung trägt (Kap. 2.2.3) und wahlweise die Messung von festen, flüssigen oder von sich unter Druck verflüssigenden Substanzen gestattet. Die Apparatur erlaubt Messungen bis zu einem Druck von 300 bar, und zu einer Temperatur von 80°C.

Die Löslichkeiten von Kobaltkomplexen in überkritischem Kohlendioxid wurden vermessen (Kap. 2.3.3.1).

Es wurde gefunden, dass für die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in überkritischem Kohlendioxid die chemische Struktur des Phosphanliganden eine wesentliche Rolle spielt und sich durch die chemische Modifikation des Liganden die Löslichkeitscharakteristika der Komplexe einstellen lassen (Kap. 2.3.3.3).

Es wurde gezeigt, dass die Löslichkeit von Metallkomplexen mit Phosphor-ständigen Alkylgruppen höher ist als die Löslichkeit von Komplexen mit Phosphor-ständigen Arylgruppen. Dieser löslichkeitsvermindernde Einfluss in Arylphosphanen lässt sich durch die Verankerung fluorierter Substituenten im Ligandengerüst abschwächen, wobei die Löslichkeit bei den hier untersuchten Komplexen immer noch niedriger ist, als die des nicht fluorierten Komplexes mit Tri-n-butylphosphanliganden. Der Trialkylphosphan-Komplex mit perfluorierter Endgruppe in einer Alkylkette weist die beste Löslichkeit unter allen untersuchten Komplexen auf (Kap. 2.3.3.3, Abbildung 27).

Der Verlauf der Löslichkeitsisothermen der Kobaltkomplexe ist jeweils durch die Kohlendioxidichte bedingt und lässt sich mittels eines thermodynamischen Ansatzes modellieren (Kap. 2.3.3.2). Die experimentell bestimmten Daten stimmen sehr genau mit der theoretischen Voraussage dieses Modells überein und zeigen, dass für die Löslichkeit von Kobaltkomplexen in überkritischem Kohlendioxid nicht die Solvatationszahl sondern enthalpische Effekte die entscheidende Rolle spielen. Zusammen mit der Beobachtung, dass sich die in Kohlendioxid sehr gut löslichen Komplexe unter Kohlendioxid-Atmosphäre deutlich unterhalb ihrer Schmelzpunkte verflüssigen, und dass während der Verflüssigung eine Volumenvergrößerung der entstehenden flüssigen Komplex-Phase einsetzt, lässt sich ebenfalls ableiten, dass für die Löslichkeit der Komplexe in überkritischem Kohlendioxid die

Solvatationsenthalpie ausschlaggebend sein sollte. Es liegt nahe, dass die Entstehung von Kohlendioxid-Komplex-Aggregaten durch die Kohlendioxid-Philie von Alkyl- und/oder fluor-modifizierten Substituenten des Liganden vermittelt wird (Kap. 2.3.3.3 und 2.3.3.2). Die Löslichkeitsisothermen der sich während der Messung verflüssigenden Komplexe im Vergleich mit literaturbekannten Löslichkeiten von anderen Übergangsmetallkomplexen weisen jedoch darauf hin, dass die langen, linearen Kohlendioxid-philien Substituenten in der Peripherie der Liganden, höchstwahrscheinlich aufgrund der Wechselwirkung mit Ketten benachbarter Komplexe, löslichkeitshemmend wirken (Kap. 2.3.3.3).

Damit wurde erstmals auf Basis einer vergleichenden Studie mit quantitativen Löslichkeitsdaten nachgewiesen, dass durch die gezielte chemische Modifikation von Liganden die Löslichkeit von schwerflüchtigen Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid erhöht werden kann, und dass trotz der niedrigen Polarität von Kohlendioxid die Löslichkeit von Übergangsmetallkatalysatoren für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid in genügender Weise anpassbar ist.

Abstract

The Influence of the Chemical Structure of Phosphine Ligands on the Solubility of Metal Complexes in Supercritical Carbon Dioxide.

In the past decade, numerous chemical processes were developed on the laboratory scale, to make use of the specific properties of supercritical carbon dioxide (sc. CO₂). However, process variants have not been transferred on the industrial scale yet.

The properties of sc. CO₂, such as miscibility with both gases and organic substances is supposed to be especially advantageous in catalyzed reactions between solid/liquid and/or gaseous reactants, in particular on account of the beneficial mass transport properties.

One property of carbon dioxide potentially limiting its use, however, is its low polarity, and therefore the low solubility of conventional, generally polar homogeneous catalysts. The change of solubility characteristics of metal complexes through the chemical modification of ligands in the sense of a CO₂-philie and the comprehension of the fundamental effects are the subject of this work.

One reason for the up to now not realized transfer of sc. CO₂ in catalyzed synthesis processes is the lack of quantitative data of solubility and partition coefficients of catalysts which are a requirement of chemical reaction engineering for concepts of reaction and separation.

It is the aim of this dissertation to study the influence of the chemical structure of ligands on the solubility of metal complexes in sc. CO₂ using derivatives of the type Co₂(CO)₆[P(alkyl)_n(aryl)_m]₂ (n = 0, 1, 2, 3; m = 3-n) as an example. These complexes might be used as pre-catalysts in the hydroformylation reaction of long-chain olefins in sc. CO₂.

As it was known from literature that fluorinated phosphines are better soluble in sc. CO₂ than non-modified ones, the work described here started with the synthesis of phosphine ligands with fluorinated substituents. When designing fluorinated phosphines, special efforts were taken to reduce the electron-withdrawing effects of fluorinated substituents, which could influence the catalysis (Abb. I and II, Page 2).

Cobalt complexes of the type Co₂(CO)₆[P(alkyl)_n(aryl)_m]₂ (n = 0, 1, 2, 3; m = 3-n) were synthesized using both newly designed and commercially available phosphine ligands and a subsequent characterization was made. It was found that some of these complexes liquefy under CO₂ pressure below their melting points. This effect is most pronounced for the complex with the tributyl phosphine ligand. Here, the temperature differs by 85 K from the melting point at

atmospheric pressure. Complexes with triphenyl phosphine ligands do not show any induced melting point decrease.

The apparatus used for determining the solubility in sc. CO₂ (up to 300 bar and 80°C) was specially designed for measuring solids, liquids, and substances that liquefy under pressure.

The solubilities of cobalt complexes in sc. CO₂ were determined. It turned out that the chemical structure of the phosphine ligands is very important to the solubility of cobalt complexes. By the chemical modification of the phosphine ligands, solubility of the cobalt complexes can be adjusted. Solubility of complexes with alkyl-substituted phosphine ligands was found to be much higher than the solubility of complexes with aryl-substituted phosphine ligands. This adverse effect of aryl substituents on the solubility can be decreased by fluorinated groups attached to the ligands. However, solubility of the aryl phosphines with fluorinated substituents still was lower than the solubility of the complex with a non-fluorinated phosphine ligand: tributyl phosphine. Of all complexes investigated, the complex with trialkyl phosphine with one fluorinated end-group in the alkyl chain was found to have the best solubility.

The solubility isotherms determined for the cobalt complexes were described by a simple equation derived from the association and thermodynamic laws (Chrastil 1982). The theoretical assumption were found to be in good agreement with the experimental results over a wide range of pressures. They also demonstrated that the solubility of cobalt complexes is influenced by the heat of solution rather than by the association number. This and the observations that the best soluble complexes in sc. CO₂ liquefy far below their melting points under CO₂ pressure and that the volume of the liquid complex phase increases during melting of these complexes under CO₂ pressure allow the conclusion to be drawn, that solubility of these complexes in sc. CO₂ is determined by the heat of solvation. The alkyl and/or fluorinated substituents are responsible for these solvation effects and, hence, alter the solubility of these complexes in sc. CO₂. Comparison of the solubility isotherms of under CO₂ pressure liquidifying cobalt complexes with their chemical structure and analysis of the solubilities of other metal complexes known from literature in sc. CO₂ revealed that the very long-chain CO₂-philic substituents in the periphery of the complex, although alter the CO₂-philicity, can also decrease the solubility in sc. CO₂. This is probably due to the interaction with chains of neighbouring complexes in the complex-liquid phase.

It is shown by the experimental qualitative data that solubility of non-volatile metal complexes in sc CO₂ can be increased by the specific chemical modification of the ligands. Despite the low polarity of sc. CO₂, solubility of transition-metal catalysts for homogeneous catalysis can be tuned to a sufficient degree.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
Abstract.....	5
Inhaltsverzeichnis.....	7
Liste der verwendeten Abkürzungen.....	10
1 Einleitung.....	11
1.1 Hintergrund.....	11
1.2 Das Kohlendioxid.....	12
1.2.1 Physikalische Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids.....	13
1.2.2 Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel.....	15
1.3 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium katalysierter Reaktionen.....	17
1.4 Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid.....	21
1.5 Aufgabenstellung.....	27
2 Allgemeiner Teil.....	28
2.1 Synthese von Phosphanen mit fluorierten Substituenten.....	28
2.1.1 Generelle Methoden zur Synthese von Phosphanen mit fluorierten Substituenten.....	28
2.1.2 Erläuterung zu den Kurzbezeichnungen der in dieser Arbeit verwendeten Phosphanen.....	32
2.1.3 Umsetzung von Chlorphosphanen mit Grignard Reagenzien.....	33
2.1.4 Hydrophosphanierung.....	34
2.1.5 Reaktionen mit Lithiumorganylen.....	36
2.1.6 Hydrierung von Arylphosphanen.....	37
2.1.7 Eigenschaften und NMR Spektroskopie der untersuchten Phosphate.....	39

2.2	Synthese von Kobaltkomplexen der allgemeinen Struktur trans- CO ₂ (CO) ₆ (Phosphan) ₂	41
2.2.1	Synthetisierte Kobaltkomplexe.....	44
2.2.2	Synthese und Eigenschaften der synthetisierten Komplexe.....	44
2.2.2.1	NMR-Spektroskopie.....	46
2.2.2.2	UV/VIS Spektroskopie.....	46
2.2.2.3	IR Spektroskopie.....	47
2.2.2.4	Molekülstruktur.....	49
2.2.2.5	Aggregatzustand unter Kohlendioxiddruck.....	52
2.2.3	Schlussfolgerungen.....	53
2.3	Löslichkeitsmessungen.....	55
2.3.1	Übersicht der Methoden zur Löslichkeitsbestimmungen von Flüssigkeiten und Feststoffen in überkritischem Kohlendioxid.....	55
2.3.2	Auswahl der Methode und Aufbau der Anlage zur Löslichkeitsmessung.....	56
2.3.2.1	Messung von Feststoffen und Flüssigkeiten.....	58
2.3.2.2	In situ UV/VIS Spektroskopie.....	59
2.3.2.3	Quantitative Off-line-Analytik.....	59
2.3.2.4	Referenzmessung.....	59
2.3.2.5	Fehlerbetrachtung.....	60
2.3.3	Ergebnisse und Interpretation der Löslichkeitsmessungen in überkritischem Kohlendioxid.....	61
2.3.3.1	Löslichkeit der untersuchten Komplexe.....	62
2.3.3.2	Modellierung der Löslichkeitsdaten.....	65
2.3.3.3	Einflüsse der chemischen Struktur auf die Löslichkeit der Metallkomplexe in überkritischem Kohlendioxid – Diskussion.....	68

2.3.3.4 Vergleichende Betrachtung zur Löslichkeit von Metallkomplexen und nicht koordinierenden Phosphanen.....	74
2.3.3.5 In-situ-UV/VIS-Spektroskopie der Kobaltkomplexe in überkritischem Kohlendioxid.....	75
3 Ausblick.....	78
4 Experimenteller Teil.....	80
4.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Ausgangsverbindungen.....	80
4.2 Analytik.....	82
4.3 Autoklaventechnik.....	84
4.4 Synthese von Phosphanen.....	85
4.5 Synthese von Kobaltkomplexen.....	93
4.6 Abschätzung der Schmelzpunkterniedrigung der Kobaltkomplexe.....	100
4.7 Sättigungslöslichkeit von Komplexen in n-Hexan.....	101
4.8 Messung der Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid.....	102
4.8.1 Löslichkeitsdaten.....	105
5 Anhang: Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten.....	109
Literaturverzeichnis.....	116
Dank.....	119

Liste der verwendeten Abkürzungen

Chemische Abkürzungen

AIBN	N,N'-Azobisisobutyronitril
Bu	butyl
Cy	cyclohexyl
Et	ethyl
i-Pr	isopropyl
Me	methyl
Ph	phenyl
THF	Tetrahydrofuran
VAZO	N,N'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril)

Spektroskopische Abkürzungen

Abs.	Absorption
IR	Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie
%T	% Transmission
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar

Physikalische Begriffe

sc. CO ₂	Supercritical (überkritisches) Kohlendioxid
ρ	Dichte

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Kohlendioxid war für industrielle chemische Verfahren in der Vergangenheit von eher untergeordneter Bedeutung. Es gilt in der Öffentlichkeit vorwiegend als unreaktives, umweltbelastendes Verbrennungsprodukt¹ fossiler Brennstoffe.

Eine chemische Nutzung von Kohlendioxid könnte trotz seiner thermodynamischen Stabilität^{2,3} jedoch von Relevanz sein, weil es in großen Mengen vorhanden und damit ein billiger und leicht verfügbarer Rohstoff ist.^{4,5}

In den letzten Jahrzehnten wurden neue, viel versprechende Anwendungsmöglichkeiten des Kohlendioxids erforscht.⁶ Ein wichtiger Durchbruch gelang in den siebziger Jahren in der Nahrungsmittelindustrie, als überkritisches Kohlendioxid für die Extraktion von Koffein aus Kaffeebohnen sowie von Nikotin aus Tabak^{7,8} in die industrielle Technik eingeführt wurde. Im Bereich der industriellen stofflichen Nutzung gibt es bisher noch wenige Prozesse, in denen Kohlendioxid großtechnisch eingesetzt wird. Die Harnstoffsynthese, die Methanolsynthese und die Synthese von organischen Carbonaten zählen z. B. hierzu.⁹

Außer diesen Prozessen ist Kohlendioxid auch als Alternative zu den konventionellen Kohlenstoffquellen in der Synthesechemie denkbar. In Prozessen, die von Phosgen oder Kohlenmonoxid ausgehen, könnte Kohlendioxid aus Sicherheits- und Umweltschutzgründen eine sinnvolle Alternative sein.^{10,11} Insbesondere seit den siebziger Jahren sind auch eine Reihe metallvermittelter Reaktionen mit Kohlendioxid als Substrat entwickelt worden.^{3,6,12}

Weiterhin könnte Kohlendioxid als Reaktionsmedium oder Co-solvent¹³ in chemischen Prozessen dienen.^{14,15} Von besonderem Interesse wären vor allem Reaktionen zwischen gasförmigen und flüssigen oder festen Reaktionspartnern. Für Hydrierungs-, Oxidations- und Hydroformylierungsreaktionen oder Synthesen mit Kohlendioxid als Substrat könnte überkritisches Kohlendioxid Vorteile in der Prozessführung bieten, z. B. durch einen verbesserten Stofftransport.¹⁶

Der in den letzten Dekaden wachsende Anteil des Kohlendioxids in der Atmosphäre regt im Hinblick auf die kontrovers diskutierte globale Erwärmung^{1,17} Anstoß an. Die großtechnische Anwendung des Kohlendioxids in chemischen Synthesen spielt jedoch bezüglich der Minimierung des atmosphärischen Kohlendioxid-Gehalts nur eine untergeordnete Rolle.¹⁸

1.2 Das Kohlendioxid

In Abbildung 1 ist das Phasendiagramm von Kohlendioxid dargestellt.¹⁹ Die Kurven zeigen die Lage der drei Phasengrenzlinien, d. h. der Sublimations-, der Schmelz- und der Dampfdruckkurve. Die Linien treffen sich im Tripelpunkt bei 216,58 K und 518 kPa. Bei Drücken und Temperaturen, die der Sublimations-, Dampf-, oder Schmelzkurve entsprechen, existieren Phasengleichgewichte zwischen festem und gasförmigem, flüssigem und gasförmigem sowie festem und flüssigem Kohlendioxid. Der Endpunkt der Dampfdruckkurve ist der kritische Punkt bei 304,2 K und 7,39 MPa.²⁰

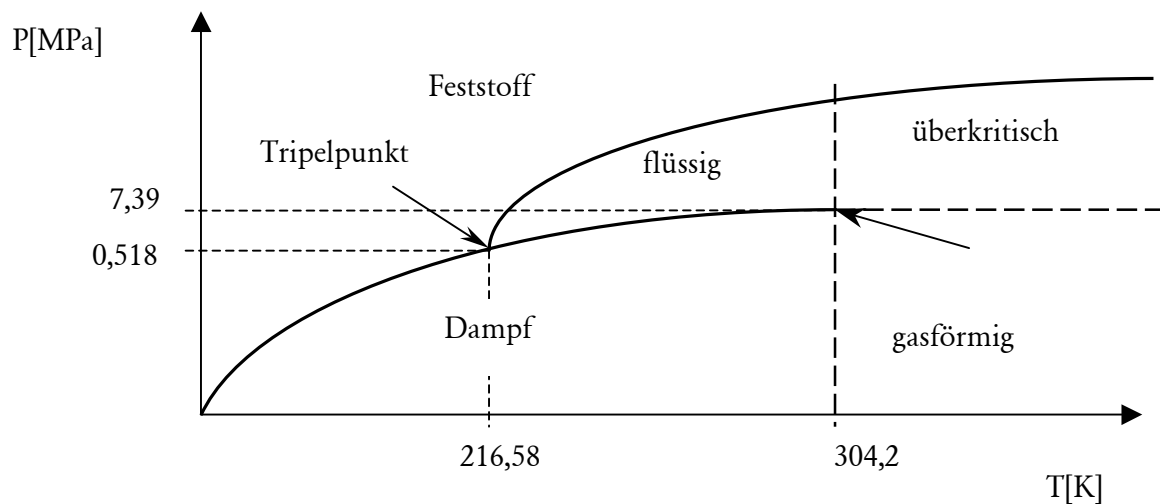


Abbildung 1: Schematisches Phasendiagramm des Kohlendioxidsⁱ.

Jenseits des kritischen Punkts existiert keine Phasengrenze. Die vorliegende homogene Phase wird als überkritischer Zustand bezeichnet.

ⁱ Der Begriff Dampf bezieht sich auf Gleichgewicht zwischen festem/flüssigem und gasförmigem Kohlendioxid.

1.2.1 Physikalische Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids

Der überkritische Zustand zeichnet sich durch eine besondere Kombination von Stoffeigenschaften aus, welche teils flüssigkeitsähnlich und teils gasähnlich sind. In Abbildung 2 sind die Druck-Dichte Isothermen bei Temperaturen von 280, 300, 320, 340, 360 und 720 K dargestellt. Die Isothermen bei 280 und 300 K stellen einen Gas-Flüssigkeit Phasenübergang bei 40-60 bar dar, mit welchem eine starke Dichteänderung (50 bar $\rho < 0,2$ g/ml, 60 bar $\rho > 0,7$ g/ml) einhergeht. Im Gegensatz dazu zeigen die 320, 340 und 360 K Isothermen keine sprunghafte Dichteänderung, bedingt durch das Vorliegen einer homogenen Phase. Demzufolge lässt sich die Dichte durch Druck- und Temperaturänderungen kontinuierlich variieren.²¹ Charakteristisch ist, dass die Dichte des überkritischen Kohlendioxids im für eine technische Nutzung interessanten Bereich von 50 bis 300 bar Werte annimmt, die zwischen den Werten von gasförmigem und flüssigem Kohlendioxid liegen.

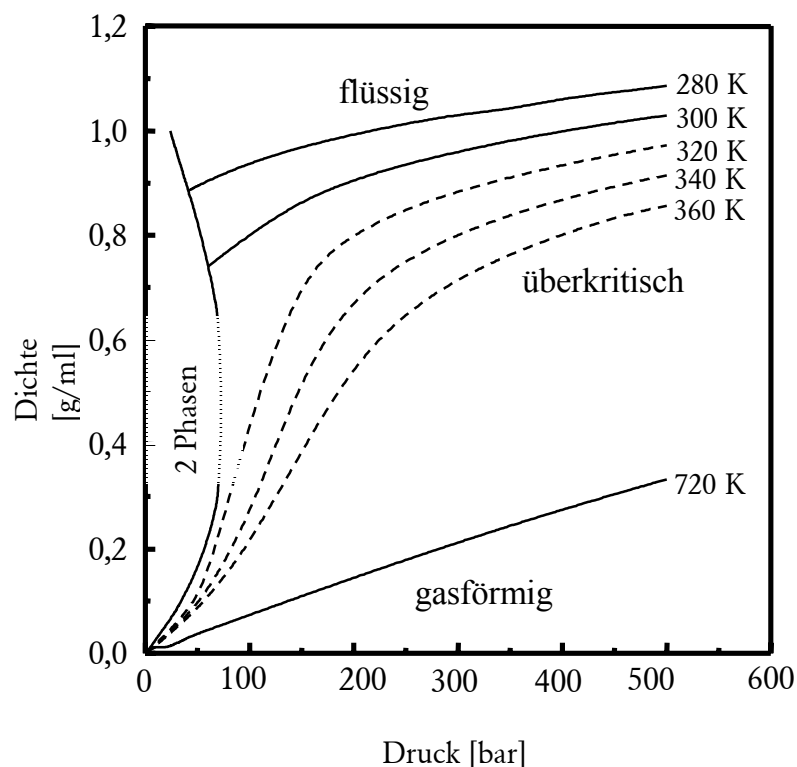


Abbildung 2: Druck-Dichte-Isothermen von Kohlendioxid.

In Abbildung 3 sind die Diffusivität, die Wärmekapazität und die Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck, in der Nähe des kritischen Punktes abgebildet. Die Verläufe der

Kurven bei niedrigen und hohen Drücken spiegeln die typischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten wieder. Z. B. ist eine hohe Diffusivität ein charakteristischer Parameter des gasförmigen Zustands. Im Gegensatz dazu ist die Diffusivität in Flüssigkeiten generell erheblich kleiner. Die molare Wärmekapazität von Gasen ist normalerweise höher als die von Flüssigkeiten, und die Viskosität ist demzufolge aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der Gasphase kleiner als in Flüssigkeiten, wo stärkere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen.

Im Bereich des Druckes zwischen 60 und 100 bar ändern sich Diffusivität und Viskosität kontinuierlich, wobei diese Größen in diesem Bereich Werte annehmen, die zwischen denen des Gases und der Flüssigkeit liegen.^{15,20} Wie bei jedem Phasenübergang sollte die Wärmekapazität des Stoffes auch in kritischem Punkt unendlich groß sein, was sich im Fall von Kohlendioxid experimentell bestätigen lässt.²²

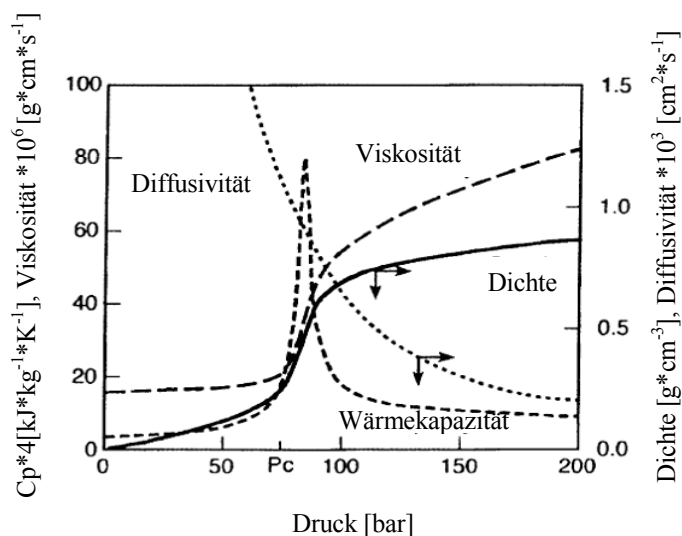


Abbildung 3: Physikalische Eigenschaften des Kohlendioxids in der Nähe des kritischen Punktes (Wärmekapazität, Dichte und Viskosität 310 K, Diffusivität 323 K).

Die Dielektrizitätskonstanten von gasförmigem, flüssigem und überkritischem Kohlendioxid liegen zwischen 1,7 (Gas) und 2,2 (flüssig).²² Diese Werte deuten darauf hin, dass Kohlendioxid ähnliche Lösungsmiteileigenschaften haben sollte wie gesättigte Kohlenwasserstoffe. Kohlendioxid zeigt bedingt durch die Polarität der C,O-Doppelbindungen aber auch mit polaren Stoffen wie Wasser²³ oder sogar mit ionischen Stoffen wie ionischen Flüssigkeiten²⁴ Wechselwirkungen, die zu beachtlichen Löslichkeiten bzw. Mischbarkeiten führen. Generell ist überkritisches Kohlendioxid mit den meisten Gasen in jedem Verhältnis mischbar.

1.2.2 Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel

Dadurch, dass überkritisches Kohlendioxid auch Flüssigkeitseigenschaften aufweist, ist es in der Lage, nicht nur flüssige Stoffe²⁵ aufzulösen, sondern zum Teil auch schwer flüchtige Feststoffe wie z.B. Metallkomplexe.²⁶

In den fünfziger Jahren führte Hildebrand²⁷ den sogenannten Hildebrandparameter ein, der das Löslichkeitsvermögen überkritischer Fluide beschreibt, und stellte fest, dass das Löslichkeitsvermögen direkt proportional zu der Dichte des überkritischen Mediums ist (Abbildung 4).

So beträgt z.B. die Löslichkeit von Naphthalin²⁸ (55°C) bei 91 bar ($\rho = 261,6 \text{ kg/m}^3$) 0,01 mol/l Lösung und bei 284 bar ($\rho = 838 \text{ kg/m}^3$) 1 mol/l Lösung.

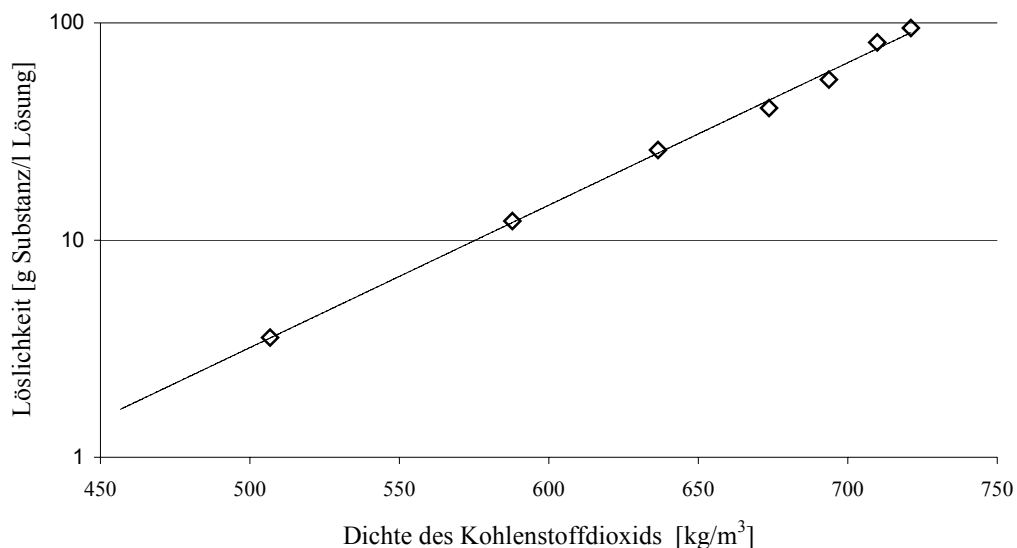


Abbildung 4: Logarithmische Darstellung der Löslichkeit von Öleinsäureethylester in überkritischem Kohlendioxid (323,15 K)²⁹ als Beispiel der Zunahme des Löslichkeitsvermögens von Kohlendioxid mit steigender Dichte.

Die Löslichkeit von organischen Stoffen in überkritischem Kohlendioxid wurde intensiv untersucht.³⁰ Dange et al.³¹ untersuchten die Einflüsse der Struktur von unterschiedlichen organischen Stoffen auf ihre Löslichkeit. Durch den Vergleich der Löslichkeiten unter den gleichen Bedingungen: 32°C, 170 bar ($\rho = 0,895 \text{ g/cm}^3$) wurden unter anderem folgende Schlussfolgerungen formuliert:

1. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind vollständig mischbar mit überkritischem Kohlendioxid, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome kleiner als 13 ist. Interessanterweise sind die langkettigen Olefine besser löslich als ihre gesättigten Analoga.
2. Aromatische Verbindungen sind deutlich schlechter löslich als Alkane. So beträgt z. B. die Löslichkeit von Cyclohexylbenzol 8 m-% und die von Biphenyl nur 1 m-%.
3. Die Löslichkeit von Alkoholen variiert auch je nach Kettenlänge: n-Hexanol und kürzerkettige Alkohole sind vollständig mischbar, aber die Löslichkeit von n-Decanol und n-Heptanol beträgt nur 6 bzw. 2 m-%.
4. Einfache aliphatische Aldehyde wie Ethanal oder n-Heptanal sind mischbar mit überkritischem Kohlendioxid, Benzaldehyd hingegen ist unlöslich.
5. Stickstoffverbindungen weisen unterschiedliche Löslichkeiten auf. Z. B. sind Pyridin und Picolin mischbar, während Anilin in überkritischem Kohlendioxid nur zu 3 m-% löslich ist. Im Gegensatz dazu bildet Pyrolidin mit Kohlendioxid bei höheren Drücken ein unlösliches festes Aggregat.

1.3 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium katalysierter Reaktionen

Obwohl katalysierte Reaktionen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, werden durch das Studium von Wechselwirkungen des überkritischen Kohlendioxids mit Übergangsmetallkomplexen wesentliche Grundlagen geschaffen, die im Speziellen für durch Übergangsmetallkomplexe katalysierte Reaktionen von essentieller Bedeutung sind. Im Folgenden werden deswegen die wesentlichen Entwicklungen auf dem Gebiet der Katalyse in überkritischem Kohlendioxid zusammengefasst.

Die Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid als Reaktionsmedium könnten in der Zukunft von erheblichem Interesse für chemische Prozesse sein.^{14,15,16} So können z. B. die Mischbarkeit mit Gasen und die speziellen Löslichkeitscharakteristika in Reaktionen zwischen gasförmigen und flüssigen Reaktionspartnern positive Effekte bringen,³² da keine Diffusionslimitierung besteht (Kap. 1.2.1 und 1.2.2). Die sehr hohe Wärmekapazität und Diffusivität des überkritischen Kohlendioxids kann auch günstig, sowohl für stark exo- als auch endotherme Reaktionen sein.³³ Weiterhin lässt sich mittels Druck- und Temperaturänderungen das Lösungsvermögen stufenlos variieren (Kap. 1.2.1 und 1.2.2), was eine einfache Trennung von Produkten und Edukten nach der Reaktion aus der Reaktionsmischung ermöglichen könnte.³⁴ Von besonderer technischer und sicherheitstechnischer Relevanz sind auch die milden kritischen Parameter des Kohlendioxids (Kap. 1.2) und seine Ungiftigkeit im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln. Die niedrige kritische Temperatur des Kohlendioxids ermöglicht prinzipiell auch Prozesse mit temperaturempfindlichen Katalysatoren wie z. B. Enzymen³⁵ unter überkritischen Bedingungen. Eine Sonderstellung nehmen Reaktionen ein, in denen Kohlendioxid gleichzeitig ein Reaktand ist. In solchen Reaktionen kann eine Prozessführung mit überkritischem Kohlendioxid aus den o. a. Gründen ebenfalls sinnvoll sein.

Um den aktuellen Forschungsstand für Kohlendioxid als Reaktionsmedium zu veranschaulichen sind in diesem Kapitel ausgewählte Prozesse zusammengefasst, einerseits solche, in denen Kohlendioxid als Lösungsmittel verwendet wird, und andererseits Prozesse, in denen Kohlendioxid als Lösungsmittel und Edukt fungiert.

Hydrierung

Jessop et al. berichten über die Ruthenium-katalysierte Hydrierung in überkritischem Kohlendioxid³² mit und ohne Anwesenheit von Dimethylamin oder Methanol, wobei Kohlendioxid gleichzeitig als Reaktionsmedium und als Substrat fungiert.

Hierbei (125 bar CO₂, 80 bar H₂) wurden die bisher höchsten für diese Reaktion in der Literatur dokumentierten Katalysatoraktivitäten gefunden.

Oxidation

Obwohl H₂O₂ heutzutage nahezu ausschließlich mittels des Antrachinonverfahrens hergestellt wird, wäre ein direktes Verfahren mit Sauerstoff und Wasserstoff eine zukunftsweisende Alternative. Im konventionellen Prozess wird nach der Reaktion eine verdünnte Lösung des Wasserstoffperoxids in Wasser gebildet, die durch Verdampfen des Wassers konzentriert werden muss. Dabei wird ein Teil des Wasserstoffperoxids zersetzt. Nicht zuletzt ökonomisch wäre ein Prozess anzustreben, durch den nach der Reaktion eine wässrige Lösung mit höherer Konzentration anfällt. Ein besonders elegantes Verfahren zur Herstellung von H₂O₂ entwickelten Beckmann et al.³³ Flüssiges Kohlendioxid ist bereits bei Temperaturen nahe des kritischen Punktes (31°C) mit Sauerstoff und Wasserstoff vollständig mischbar. Es wird vorgeschlagen, eine Palladium-katalysierte Synthese von H₂O₂ aus Sauerstoff und Wasserstoff in flüssigem Kohlendioxid durchzuführen. Das polare Produkt ist in flüssigem Kohlendioxid nicht löslich und bildet eine zweite Phase. Dadurch, dass Wasserstoffperoxid eine höhere Dichte als flüssiges Kohlendioxid hat, kann es kontinuierlich aus dem Prozess entnommen werden.

Hydroformylierung

Die Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid wurde 1991 von Rathke et al.³⁶ beschrieben. Als Präkatalysator wurde Co₂(CO)₈ verwendet. Nach 18 Stunden wurde für die Reaktion von Propen bei 80°C und 114 bar Druck 98 % Umsatz mit einer Aldehydverteilung von n/iso = 88/12 beschrieben.

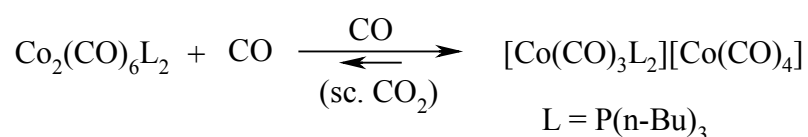
Leitner et al.³⁷ untersuchten den Einfluss des überkritischen Kohlendioxids auf die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung (Tabelle 1). Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden jeweils bessere Umsatzgrade für 1-Okten und trans-3-Hexen gefunden als im konventionellen Lösungsmittel Toluol.

Tabelle 1: Vergleich der Hydroformylierung in Toluol und in überkritischem Kohlendioxid.

Olefin	Lösungsmittel	T/[°C]	Umsatzgrad[%]	Aldehydverteilung
1-Okten	sc. CO ₂	40	>97%	n 57% iso 39%
1-Okten	Toluol	40	54	n 58% iso 42%
trans-3-Hexen	sc. CO ₂	40	>97%	2-Methylhexanal 14% 2-Ethylpentanal 86%
trans-3-Hexen	Toluol	40	23	2-Methylhexanal 4% 2-Ethylpentanal 96%

Über die Hydroformylierung mit modifizierten Kobaltkatalysatoren in überkritischem Kohlendioxid wurde kürzlich von Rathke et al. berichtet.³⁸

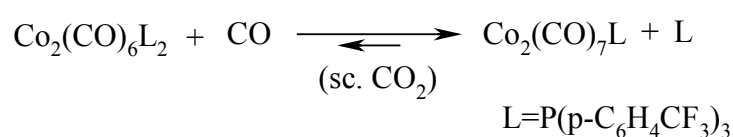
Untersuchungen über die Eignung von Co₂(CO)₆[P(n-Bu)₃]₂ als Präkatalysator in der Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid zeigen, dass dieser Komplex in Anwesenheit von Kohlenmonoxid zu einem unlöslichen ionischen Komplex disproportioniert (Schema 1).³⁹



Schema 1: Disproportionierung von Co₂(CO)₆[P(n-Bu)₃]₂ in überkritischem Kohlendioxid.³⁹

Mit dem weniger basischen Tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan findet keine derartige Disproportionierung statt.³⁸

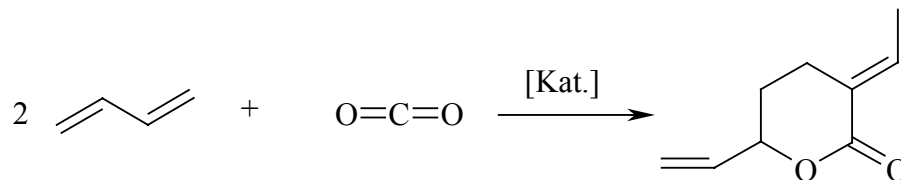
Rathke et al. führten Hochdruck-NMR-Untersuchungen der Hydroformylierung von Ethen und Propen mit Co₂(CO)₆L₂, L = Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphan durch. Obwohl die Löslichkeit des Komplexes in der überkritischen Phase als ausreichend beschrieben wird, ist der Komplex aufgrund der niedrigen Basizität des Phosphans in Gegenwart von Kohlenmonoxid instabil (Schema 2).



Schema 2: Ligandenaustausch im Co₂(CO)₆L₂.

Cyclisierung

Pitter et al. berichten über eine Lactonsynthese⁴⁰ in unter bzw. überkritischer Mischung von Kohlendioxid/1,3-Butadien. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 3 dargestellt.



Schema 3: δ -Lactonsynthese aus Kohlendioxid und 1,3-Butadien.⁴⁰

Unter unterkritischen Bedingungen wurden Selektivitäten des Lactons bis zu 47 % erreicht. Die Reaktion wurde auch unter überkritischen Bedingungen durchgeführt. In diesem Fall wurde ein Umsatzgrad von 34 % mit Selektivität von 12 % beobachtet. Die Autoren vermuten, dass der Katalysator in der überkritischen Reaktionsmischung nicht vollständig löslich ist.

1.4 Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid

In der homogenen Katalyse ist der Katalysator in der Reaktionsmischung vollständig gelöst. In überkritischem Kohlendioxid muss die Löslichkeit des Komplexes unter Reaktionsbedingungen daher ausreichend hoch sein. Eine limitierende Eigenschaft könnte sein, dass Metallkomplexe häufig eher polare Charakteristika aufweisen (Kap. 1.2.2). Bisher gibt es in der Literatur sehr wenige Hinweise darauf, welche Faktoren die Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid beeinflussen, und es existieren nahezu keine quantitativen Löslichkeitsdaten.

Rathke³⁶ ging davon aus, dass sowohl $\text{CO}_2(\text{CO})_8$, der Präkatalysator für die Hydroformylierung von Olefinen, als auch die katalytisch aktiven Intermediate in der Reaktionsmischung löslich sind. Gute Löslichkeiten von Metallcarbonylkomplexen sind auch von Walther et al. qualitativ beschrieben worden.⁴¹

Leitner et al. stellten fest, dass der Wilkinson-Katalysator nicht in überkritischem Kohlendioxid löslich ist.⁴² Es wurde vorgeschlagen die Polarität des Komplexes durch chemische Modifizierung des Phosphanliganden zu ändern (Abbildung 5). Der löslichkeitsvermittelnde Effekt fluormodifizierter Phosphanliganden auf die Löslichkeit von Rhodiumkomplexen wurde mit Hilfe der UV/VIS Spektroskopie abgeschätzt.

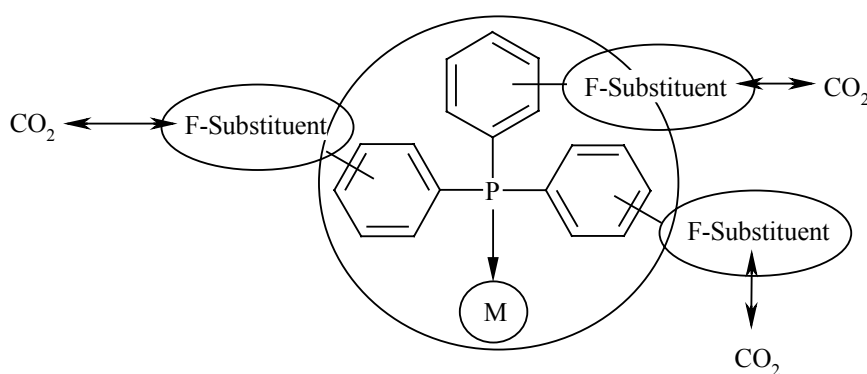


Abbildung 5: Konzept der Löslichkeit von Metallkomplexen mit fluorierten Substituenten in der Peripherie von Triphenylphosphanliganden.

Aus der Analyse der Spektren der gesättigten Lösungen von farbigen Hexafluoroacetylacetonato-Rhodiumkomplexen mit Phosphanliganden (Abbildung 6) in

überkritischem Kohlendioxid wurde abgeleitet, dass z. B. der Aryl-substituierte Bis(phosphan)-Komplex in reinem Kohlendioxid völlig unlöslich ist, sein Cyclohexyl-Derivat Analogon dagegen löslich. Die intensivste Farbvertiefung der Lösung wurde im Fall des fluormodifizierten Komplexes beobachtet.

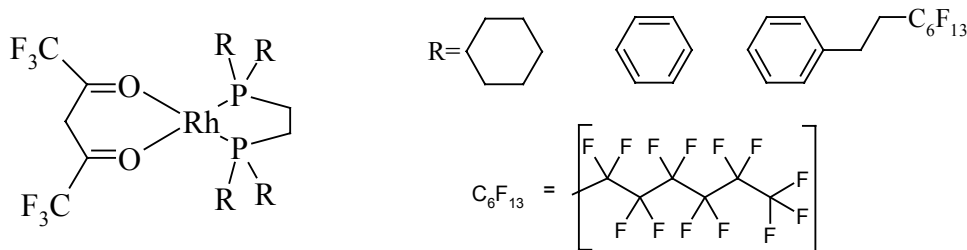


Abbildung 6: Die von Leitner zur Löslichkeitsuntersuchung verwendeten Rhodiumkomplexe.⁴²

Der Einfluss fluorierter Substituenten in Phosphanliganden bezüglich ihrer Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid wurde von Dahmen et al.⁴³ beschrieben. Es wurden die Löslichkeiten von Triphenylphosphan und fluorierten Derivaten in reinem überkritischem Kohlendioxid gemessen (Abbildung 7). Triphenylphosphan ist auch bei hohen Dichten des Kohlendioxids kaum löslich. Tris(p-fluorophenyl)phosphan dagegen weist eine signifikant höhere Löslichkeit auf.

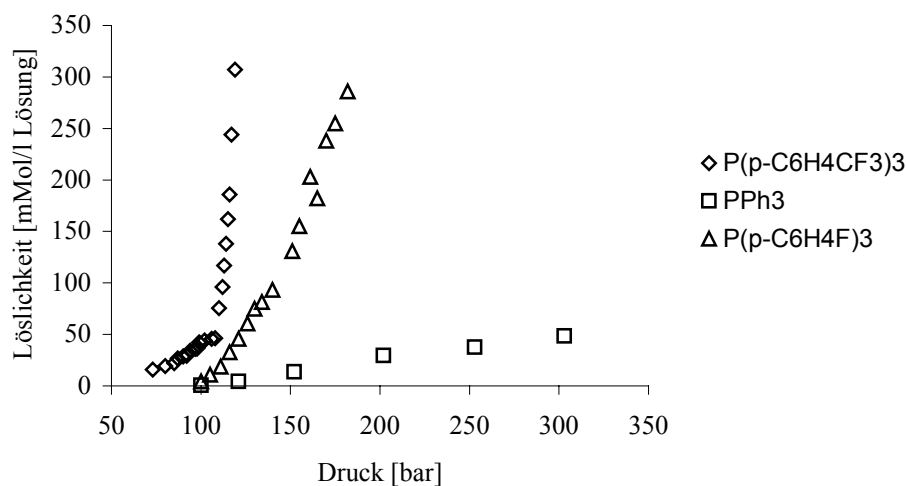


Abbildung 7: Löslichkeit von Triphenylphosphan, Tris(p-fluorophenyl)phosphan und Tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan in überkritischem Kohlendioxid.

Kürzlich wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch einen hohen Fluorierungsgrad des Phosphanliganden auch ionische Metallkomplexe in überkritischem Kohlendioxid zu lösen.⁴⁴

Beckmann et al. bestimmten die Phasengleichgewichte von Palladium-Präkatalysatoren mit fluorierten Phosphanen (Abbildung 8) in flüssigem Kohlendioxid (22°C). Der Palladiumkomplex mit Tris[p-(1H,1H,2H,2H-Perfluorooktyl)phenyl]phosphan bildet eine 1 bis 3 mM/lⁱⁱ Lösung in Kohlendioxid bei 110 bar. Der zur Bildung einer entsprechend konzentrierten Lösung von Dichlorobis{tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan}palladium benötigte Druck beträgt dagegen 180-220 bar.³³

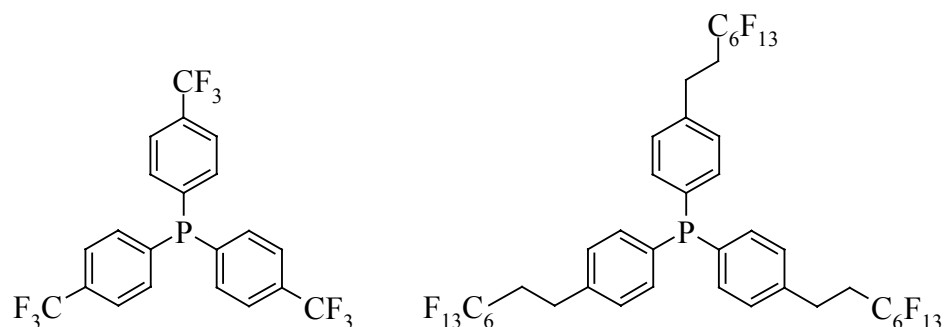


Abbildung 8: Tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan und Tris[p-(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phenyl]phosphan.

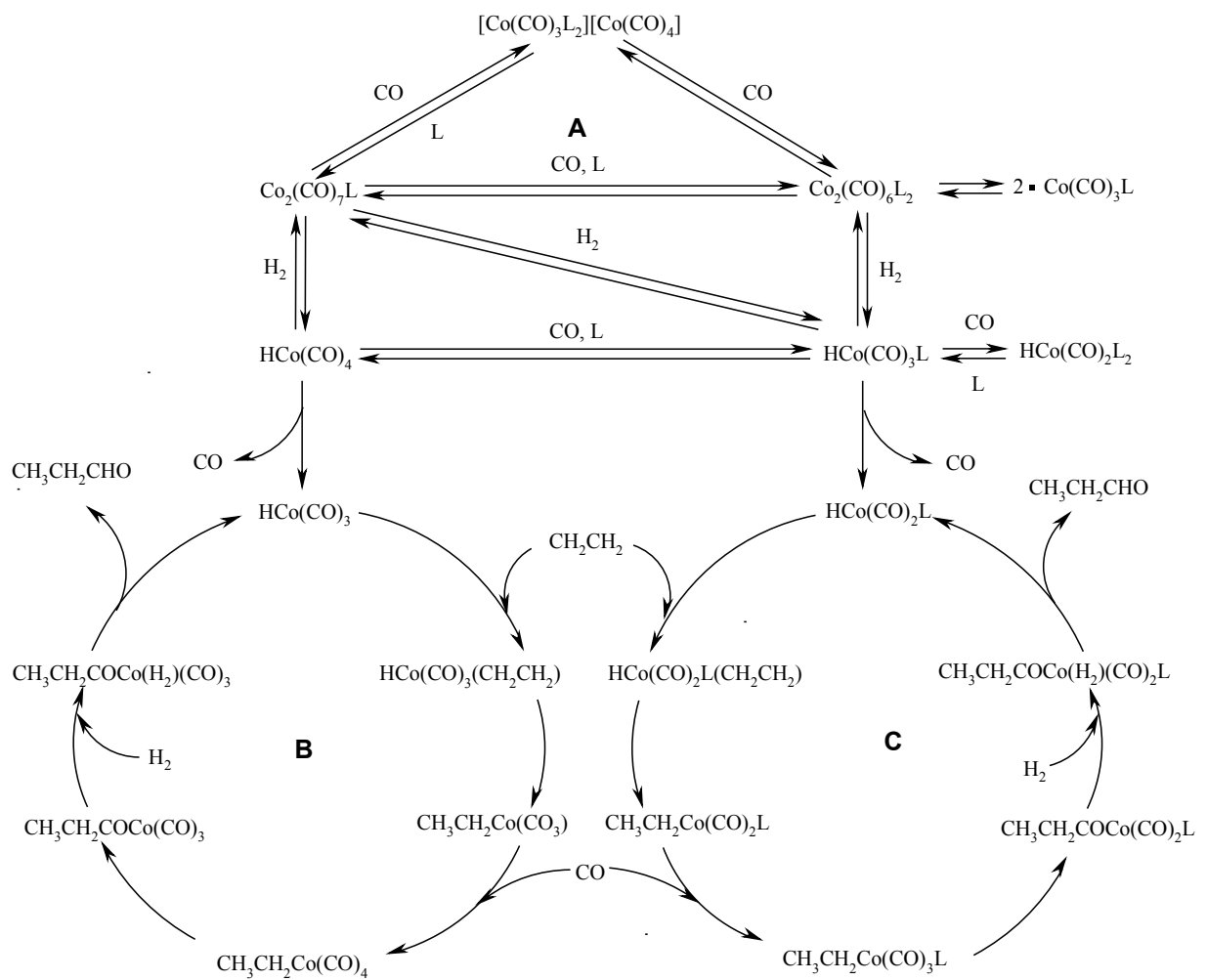
Erkey et al. erreichten die für die Katalyse in überkritischem Kohlendioxid ausreichenden Löslichkeiten von Wilkinson-analogen Katalysatoren durch die Modifizierung der Triphenylphosphanliganden mittels $-\text{CF}_3$ -Gruppen.^{45,46} Sie beschreiben die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von langkettigen Olefinen mit folgenden Phosphanliganden: Tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphan, Tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan, Tris[m-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan und Tris[p-(trifluoromethoxy)phenyl]phosphan.⁴⁷ Durch Beobachtung der Reaktionsmischung in Kohlendioxid wurde auf das Vorhandensein einer homogenen überkritischen Phase geschlossen.⁴⁸

Rathke et al. bestimmten die Löslichkeit von Bis{tris[p-(trifluoromethyl)phenyl]phosphan}hexacarbonyldikobalt in überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart eines Überschusses des Phosphanliganden und fanden, dass bei konstanter Kohlendioxidichte die Löslichkeit des Komplexes mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. So beträgt bei 80°C die Löslichkeit des Komplexes ca. 0,2 mM/l und bei 130°C etwa 2,0 mM/l ($\rho_{\text{CO}_2} = 0,45 \text{ g/ml}$).³⁸

ⁱⁱ Der genaue Wert konnte nicht aus dem Grafen in der Literaturstelle abgelesen werden.

Anmerkung zur kobaltkatalysierten Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid

Nach Erkenntnissen von Rathke beeinflussen Phosphanliganden die kobaltkatalysierte Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid in zweierlei Hinsicht (Kap. 1.3 *Hydroformylierung*): Neben den Löslichkeitscharakteristika der Komplexe besitzen die elektronischen Eigenschaften der Phosphanliganden einen entscheidenden Einfluss auf den Mechanismus der Reaktion (Schema 4). Je nach Art des Phosphanliganden ist es möglich, dass in der Katalyse ein unlöslicher ionischer Komplex entsteht (Mechanismus A) oder die katalytisch aktiven Hydridokomplexe mit oder ohne Phosphanliganden (Mechanismus B und C). Im Fall der Ethen- und Propenhydroformylierung lässt sich der Ablauf der Reaktion nach Mechanismus B unterdrücken, wenn der Ligand im Überschuss vorhanden ist.



Schema 4: Möglicher Mechanismus der Hydroformylierungsreaktion in überkritischem Kohlendioxid mit modifiziertem Präkatalysator $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ nach Rathke et al.³⁸

Im idealen Fall sollte sich während eines kontinuierlichen Prozesses zur Synthese von Aldehyden der Katalysator zusammen mit den Edukten in der überkritischen Phase befinden und das gebildete Produkt sollte eine zweite Phase bilden, die dem Prozess kontinuierlich entnommen werden könnte (siehe auch Kap. 1.3 *Oxidation*).

Eine zweite Variante könnte ausnutzen, nach der Reaktion durch definierte Temperatur- und Druckänderungen das Lösungsvermögen von Kohlendioxid derart zu modifizieren, dass es möglich wird, selektiv unterschiedliche Fraktionen aus der Reaktionsmischung zu isolieren.

Dadurch dass bei der Hydroformylierung auch Nebenreaktionen wie Isomerisierungen und Hydrierungen stattfinden, die zur Akkumulation von Nebenprodukten in der überkritischen Phase führen könnten, sollte eine hypothetische Prozessführung auf einer der zwei oben erwähnten Methoden basieren.

Jessop et al. zeigten, dass auch Trimethylphosphan anstelle von Triphenylphosphan als Ligand die homogene Hydrierung von und in überkritischem Kohlendioxid³² ermöglicht (Kap. 1.3 *Hydrierung*). Die Rutheniumkomplexe $\text{RuXY}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ (X,Y: Cl, H, O_2CCH_3) zeigen deutlich höhere Aktivitäten als analoge Komplexe mit Triphenylphosphanliganden. Es wurde vorgeschlagen, dass diese Aktivitätsunterschiede durch nicht ausreichende Löslichkeit des konventionellen Katalysators verursacht werden.

Erstaunlicherweise führt die chemische Modifizierung von Arylphosphit/Aralphosphan mit unpolaren Kohlenwasserstoffketten (Abbildung 9) nach Cole-Hamilton et al. zu keiner Verbesserung der Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid.

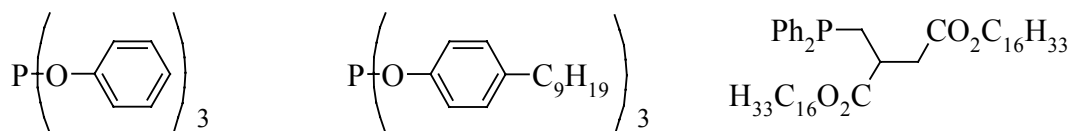


Abbildung 9: Die von Cole-Hamilton in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung verwendeten Liganden.

Es wurde postuliert, dass die mit den in Abbildung 9 gezeigten Liganden durchgeführte rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid eine Zweiphasenkatalyse ist, in der Kohlendioxid den Stofftransport in die Katalysatorphase ermöglicht.⁴⁹

Nach Erkenntnissen von Pitter et al. scheinen polare Substituenten in Trialkylphosphanen einen negativen Einfluss auf die Löslichkeit zu haben. Die Autoren zeigten, dass die Reaktion in überkritischer Phase gehemmt ist, weil der Katalysator⁵⁰ mit dem in Abbildung 10 dargestellten hemilabilen P,N-Liganden unter Reaktionsbedingungen schwerlöslich ist (Kap. 1.3 *Cyclisierung*).⁴⁰

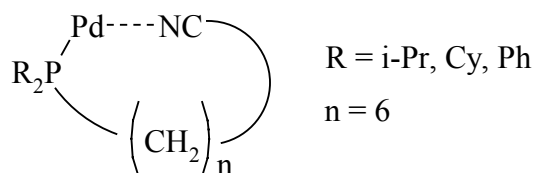


Abbildung 10: Die in der Lactonsynthese verwendeten Palladiumkomplexe.

1.5 Aufgabenstellung

In vielen Studien zu der homogenen Katalyse in überkritischem Kohlendioxid wurden fluorierte Phosphanliganden eingesetzt.⁵¹ Bisher existieren jedoch nahezu keine quantitativen Untersuchungen über den Einfluss von Phosphanliganden mit und ohne perfluorierten Substituenten auf die Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid (Kap. 1.3 und 1.4).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die quantitative Löslichkeitsmessung von Kobaltkomplexen in überkritischem Kohlendioxid. Komplexe des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Phosphan})_2$ können als potentielle Präkatalysatoren für die Hydroformylierung längerkettiger Olefine dienen (Kap. 1.4 - *Anmerkung zur Kobaltkatalysierten Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid*). Da eine kobaltkatalysierte Hydroformylierung generell hohe Temperaturen erfordert und bei konstanter Kohlendioxiddichte der Druck mit steigender Temperatur deutlich zunimmt, sollten die Präkatalysatoren bereits bei niedrigen Kohlendioxiddichten löslich sein.

Speziell soll geprüft werden, welchen Einfluss modifizierte Phosphanliganden auf die Löslichkeit der Metallkomplexe im Hinblick auf die Katalyse und die Katalysatorrückgewinnung besitzen. Neben den auch in industriellen katalysierten Prozessen eingesetzten Phosphanen wie Tri-n-butylphosphan und Triphenylphosphan, sollen insbesondere fluorsubstituierte Phosphanderivate untersucht werden.

Hierzu ist es zunächst notwendig, die Synthesen zu fluormodifizierten Phosphanliganden und den entsprechenden Kobaltkomplexen zu entwickeln. Die geplanten Löslichkeitsmessungen mit dem zu erwartenden Substanzbedarf erfordern Syntheserouten zu den gewünschten Phosphanen/Komplexen, die eine effiziente Darstellung der Produkte erlaubt.

Eine geeignete Meßmethode für die Löslichkeitsbestimmung ist aufzubauen und den Charakteristika der zu untersuchenden Komplexe anzupassen. Die besonderen Strukturmerkmale hinsichtlich potentiell löslichkeitsvermittelnder Effekte sollen durch den Vergleich von Komplexen mit Triarylphosphanen, Alkyldiarylphosphanen bzw. Aryldialkylphosphanen sowie entsprechender fluormodifizierter Derivate herausgearbeitet werden.

2 Allgemeiner Teil

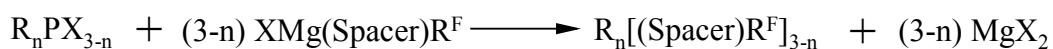
2.1 Synthese von Phosphanen mit fluorierten Substituenten

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Mehrphasenkatalyse, insbesondere der Katalyse in überkritischen Fluiden³⁶ sowie in perfluorierten Lösungsmitteln,⁵² führten zu der Entwicklung mehrerer Synthesestrategien zu fluormodifizierten Phosphanliganden. Die Fluormodifizierung kann die Löslichkeit der Phosphane und dementsprechend der Komplexe in perfluorierten Lösungsmitteln^{53,54} bzw. in überkritischen Fluiden⁴² erhöhen.

Da die Basizität von Phosphanen auch die katalytische Aktivität beeinflusst,^{48,55} kann die Einführung fluorierter Substituenten unerwünschte Änderungen in der Aktivität von Katalysatoren induzieren. Diesem Effekt wurde durch den Einbau von "Spacern" zwischen dem Phosphoratom und der fluorierten Gruppe Rechnung getragen.^{56,57}

2.1.1 Generelle Methoden zur Synthese von Phosphanen mit fluorierten Substituenten

Mittels Grignard-Reaktion gelang es zahlreiche Phosphane mit fluorierten Substituenten zu synthetisieren (Schema 5).^{58,59} Ausgehend von 1H,1H,2H,2H-Perfluorjodoktan oder 1H,1H,2H,2H-Perfluorjododekan werden die entsprechenden Magnesiumjodide mit Alkyl- und Arylphosphanhalogeniden umgesetzt.



R = Alkyl, Aryl

Spacer = C_xH_{2x} (x = 2, 3, 4...), C₆H₄

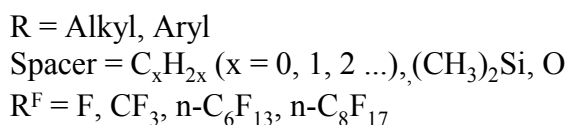
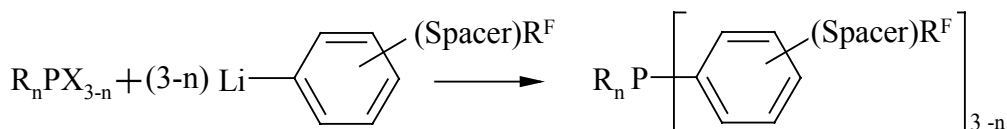
R^F = n-C₆F₁₃, n-C₈F₁₇

Schema 5: Darstellung der Phosphane mit fluorierten „ponytails“ durch Grignard Reaktion.

Diese Grignard-Reaktionen verlaufen mit Umsatzgraden bis zu 80 %, ⁶⁰ wobei die Bildung von Nebenprodukten die Ausbeute der Reaktion teilweise erheblich erniedrigt. S. Nolan et al. setzten bei der Synthese von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktyl(dialkyl)phosphanen einen

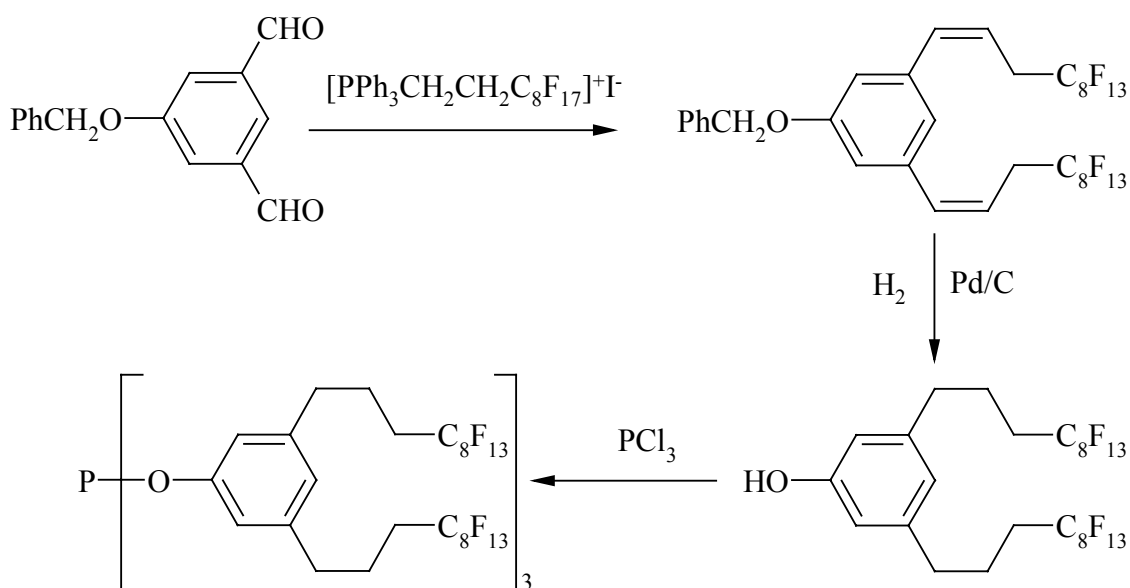
25 %-igen⁵⁸ Überschuss von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroalkylmagnesiumjodid ein. Die Nebenprodukte, resultierend aus einer Wurtz-Kupplung (z. B. 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluorohexadekan)⁶¹ können bei der Aufreinigung nicht immer entfernt werden. So z. B. konnten Gladysz et al. durch Destillation die fluorierten Nebenprodukte von den Produkten: Methyl[bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)]phosphan und Methyl[bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)]phosphan⁶⁴ nicht quantitativ abtrennen.

Für Brom- und Chlorbenzole mit fluorierten Substituenten ist die Lithierung der Aromaten eine geeignetere Methode. Bei nachfolgender Reaktion mit Chlorphosphanen werden Ausbeuten bis zu 99 % berichtet (Schema 6).⁶²



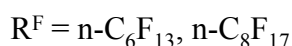
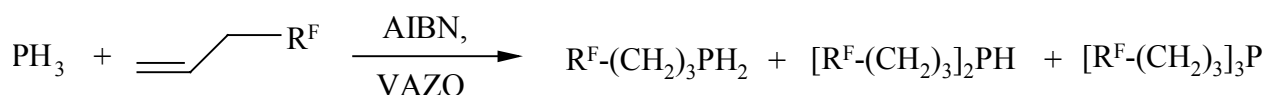
Schema 6: Syntheseroute zu fluormodifizierten Phenylphosphanen.

Kürzlich konnte Gladysz zeigen,⁶³ dass es möglich ist, mittels Wittig-Reaktion die Phosphorliganden mit je zwei phenylständigen fluorierten Ketten darzustellen (Schema 7).



Schema 7: Synthese von fluormodifizierten Triphenylphosphiten.

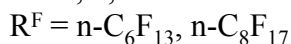
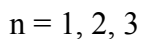
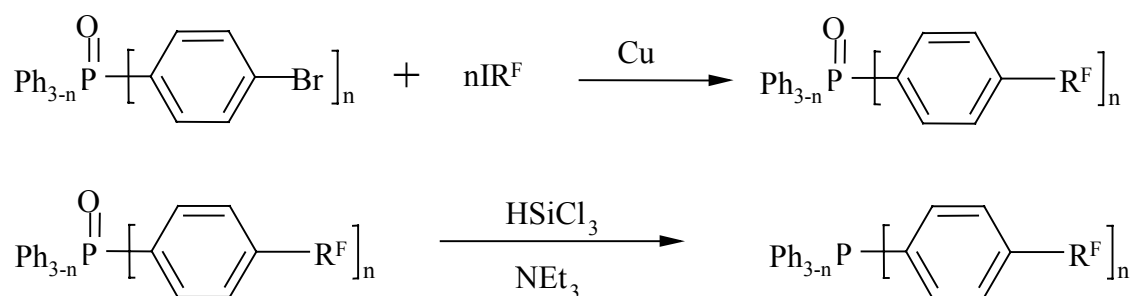
Eine Methode zur Synthese von Perfluoroalkylphosphanen ist die radikalische Hydrophosphonierung. Gladysz et al.⁶⁴ konnten Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyl)phosphan und Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecyl)phosphan bei Temperaturen 80-100°C in Ausbeuten bis zu 75 % darstellen (Schema 8).



Schema 8: Synthese von fluorierten Trialkylphosphanen mittels Hydrophosphonierung.

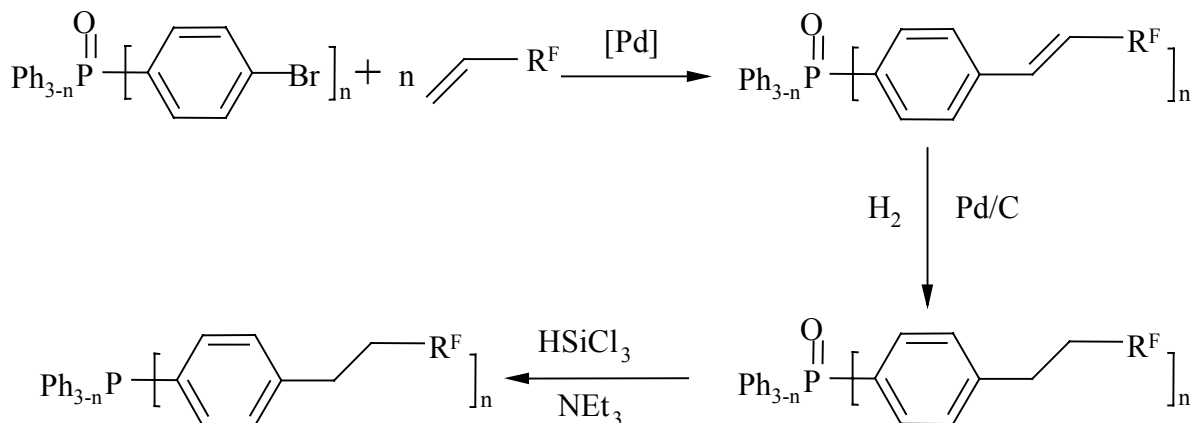
Diese Reaktion benötigt höhere Temperaturen und Drücke. So z. B. konnte Menthylphosphan unter atmosphärischem Druck bei 70°C mit 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten erst nach sieben Tagen quantitativ umgesetzt werden, wobei frischer Initiator und 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten jeden Tag zugegeben wurde.⁶⁰

Phosphane mit fluorierten Substituenten sind auch durch Reduktion von substituierten Triphenylphosphanoxiden zugänglich. J. Xiao et al. beschreiben die Synthese der entsprechenden Phosphanoxide mittels Kupfer-katalysierter Ullmann-Reaktion (Schema 9).⁵¹



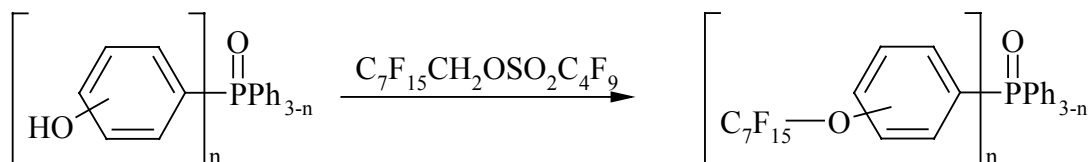
Schema 9: Synthese von Triphenylphosphanen mit fluorierten Substituenten nach Xiao (Ullmann-Reaktion).

Xiao et al. beschreiben auch eine alternative Route zu Triphenylphosphanen mit fluorierten Substituenten. In der Palladium-katalysierten Heck-Reaktion der Arylphosphanoxide mit 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten konnten die Produkte nach der Reduktion in einer Ausbeute von insgesamt 91 % isoliert werden (Schema 10).⁶⁵



Schema 10: Synthese von Triphenylphosphanen mit fluorierten Substituenten nach Xiao (Heck-Reaktion).

Pozzi et al.⁶⁶ berichten über eine Synthese von fluorierten Phenylphosphanoxiden mit Phenol als Spacer (Schema 11).



Schema 11: Synthese von Triphenylphosphanen mit fluorierten Substituenten mit Ether-Brückenfunktion.

Ojima et al.⁶⁷, J. Xiao et al.⁵¹ und G. Pozzi et al.⁶⁸ stellen Syntheserouten zur fluorierten chiralen Phosphanliganden vor (Abbildung 11).

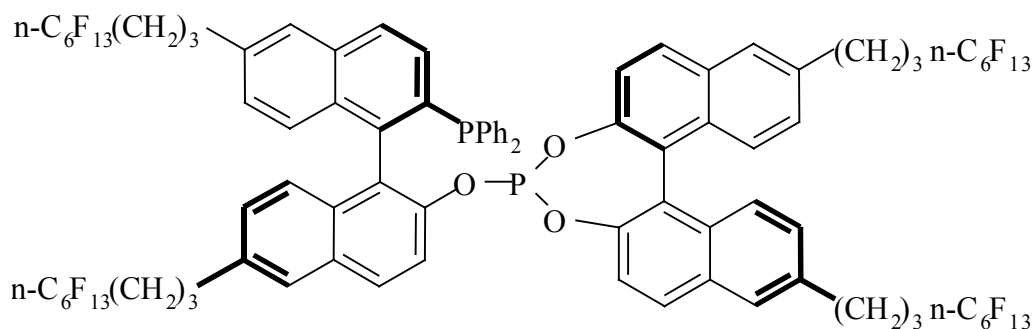
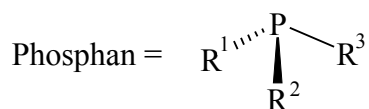


Abbildung 11: BINAPHOS mit fluorierten Substituenten auf der Peripherie des chiralen Biphenols.

2.1.2 Erläuterung zu den Kurzbezeichnungen der in dieser Arbeit verwendeten Phosphanen

Die in dieser Arbeit dargestellten Phosphanen werden in vier Gruppen eingeteilt. Die Trialkylphosphanen werden mit Ziffer **1** bezeichnet, Dialkylphenylphosphanen mit Ziffer **2**, Alkyldiphenylphosphanen mit Ziffer **3** und Triphenylphosphanen mit **4**. Die Verbindungen in einer Gruppe sind durch die Buchstaben **a-e** unterschieden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Die in dieser Arbeit behandelten Phosphanen.



R ¹	i-Pr	1a	i-Pr	2a	Ph	4a
R ²	i-Pr		p-C ₆ H ₄ C ₈ H ₄ F ₁₃		Ph	
R ³	C ₈ H ₄ F ₁₃		Ph			
R ¹	Cy	1b	i-Pr	2b	p-FC ₆ H ₄	4b
R ²	C ₈ H ₄ F ₁₃		i-Pr		p-FC ₆ H ₄	
R ³	C ₈ H ₄ F ₁₃		3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂		p-FC ₆ H ₄	
R ¹	Cy	1c	Ph	2c	m-FC ₆ H ₄	4c
R ²	C ₈ H ₄ F ₁₃		C ₈ H ₄ F ₁₃		m-FC ₆ H ₄	
R ³	H		C ₈ H ₄ F ₁₃		m-FC ₆ H ₄	
R ¹	Cy	1d			p-(CF ₃)C ₆ H ₄	4d
R ²	C ₈ H ₄ F ₁₃			p-(CF ₃)C ₆ H ₄		
R ³	CH ₂ (CH ₂) ₃ C(CH ₃) ₂ CN			p-(CF ₃)C ₆ H ₄		
R ¹	Bu	1e	Ph	3a	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	4e
R ²	Bu		Ph		3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	
R ³	Bu		C ₈ H ₄ F ₁₃		3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	

Die Phosphanen **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c** und **3a** wurden synthetisiert (Kap. 4.4) und die Phosphanen **1e**, **4a**, **4b**, **4c**, **4d** und **4e** sind kommerziell erhältlich und wurden gekauft.

2.1.3 Umsetzung von Chlorphosphanen mit Grignard Reagenzien

In der Grignard Reaktion von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktylmagnesiumjodid mit Chlordiisopropylphosphan (25 % Überschuss von Magnesiumjodid) wird das Phosphan **1a** dargestellt (Kap. 4.4)

Das feste Nebenprodukt ist im flüssigen **1a** sehr gut löslich und lässt sich nicht destillativ vom Produkt abtrennen. Es gelang, das Nebenprodukt aus Lösungen in n-Pentan oder Methylenchlorid in der Kälte zu kristallisieren. 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluorohexadekan kristallisiert in Form von farblosen Nadeln, deren molekulare Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde (Abbildung 12, Kristalldaten siehe Anhang).

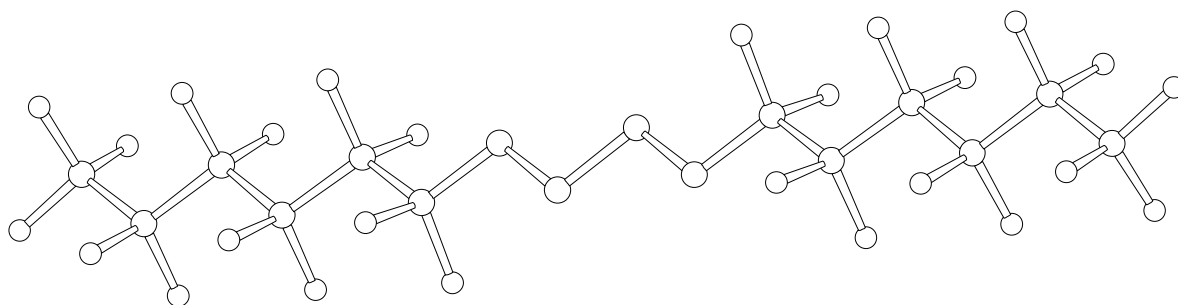
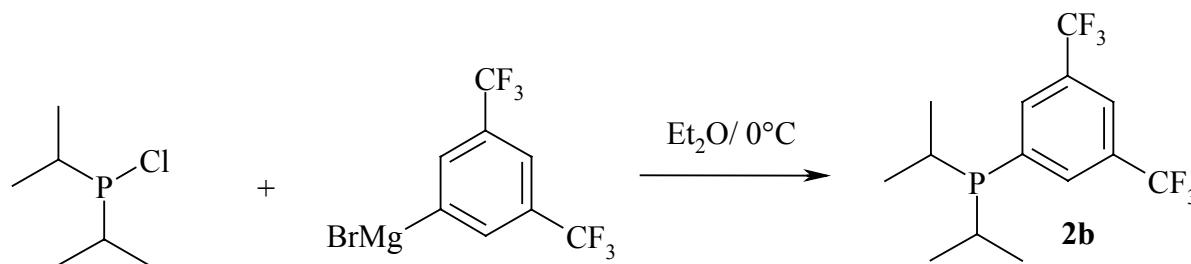


Abbildung 12: 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluorohexadekan im Kristall.

Im Gegensatz zu Nolan et al., der ohne weitere Reinigung das Produkt **1a** mit einer Ausbeute von 80 % isolierte, musste das Produkt hier durch Säulenchromatographie gereinigt werden, was die Gesamtausbeute auf bis zu 40 % erniedrigte.

Die Syntheserouten zu den Phosphanen **2c** und **3a** mittels Grignard-Reaktion, sind literaturbekannt.⁵⁹ Wie auch in der Synthese zu **1a** werden Nebenprodukte gebildet, die die Ausbeute auf bis zu 40 % erniedrigen. Hier ist es jedoch einfach die Produkte zu isolieren, da die Nebenprodukte destillativ abgetrennt werden können.

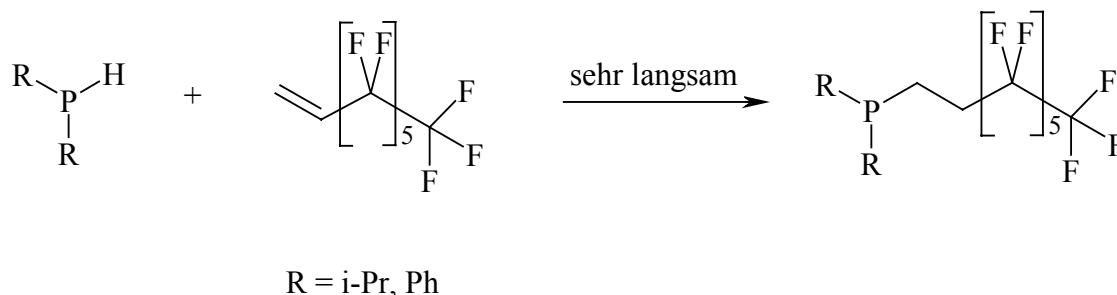
Das Phosphan **2b** lässt sich mit sehr hoher Ausbeute (90 %) mittels Grignard Reaktion synthetisieren (Schema 12, Kap. 4.4).



Schema 12: Synthese der Verbindung **2b**.

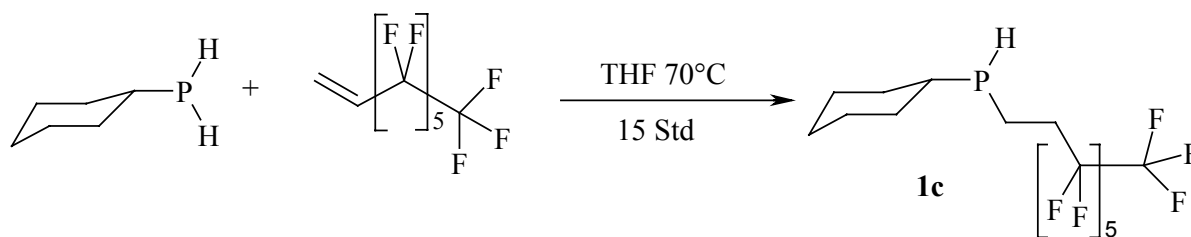
2.1.4 Hydrophosphanierung

Die radikalische Hydrophosphanierung mit Diisopropylphosphan und Diphenylphosphan wurde untersucht (Schema 13). Nach jeweils sieben Tagen Reaktion mit 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten bei 70°C wurden Umsatzgrade bis zu 40 % erreicht. Die Reaktionen wurden entweder mit AIBN als Initiator oder durch UV-Bestrahlung durchgeführt, letztere ohne Lösungsmittel.



Schema 13: Synthese von **1a** und **3a** mittels Hydrophosphanierung.

Im Gegensatz zu Diisopropylphosphan und Diphenylphosphan wird nach fünfzehn Stunden Reaktion von Cyclohexylphosphin mit 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten in THF bei 70°C mit einem Umsatzgrad von 90 % Cyclohexyl(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phosphan **1c** gebildet (Kap. 4.4). Die weitere Hydrophosphanierung zu Cyclohexyl[bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)]phosphan **1b** verläuft unter diesen Bedingungen viel langsamer (Schema 14, Abbildung 13).



Schema 14: Synthese von **1c** durch Hydrophosphanierung.

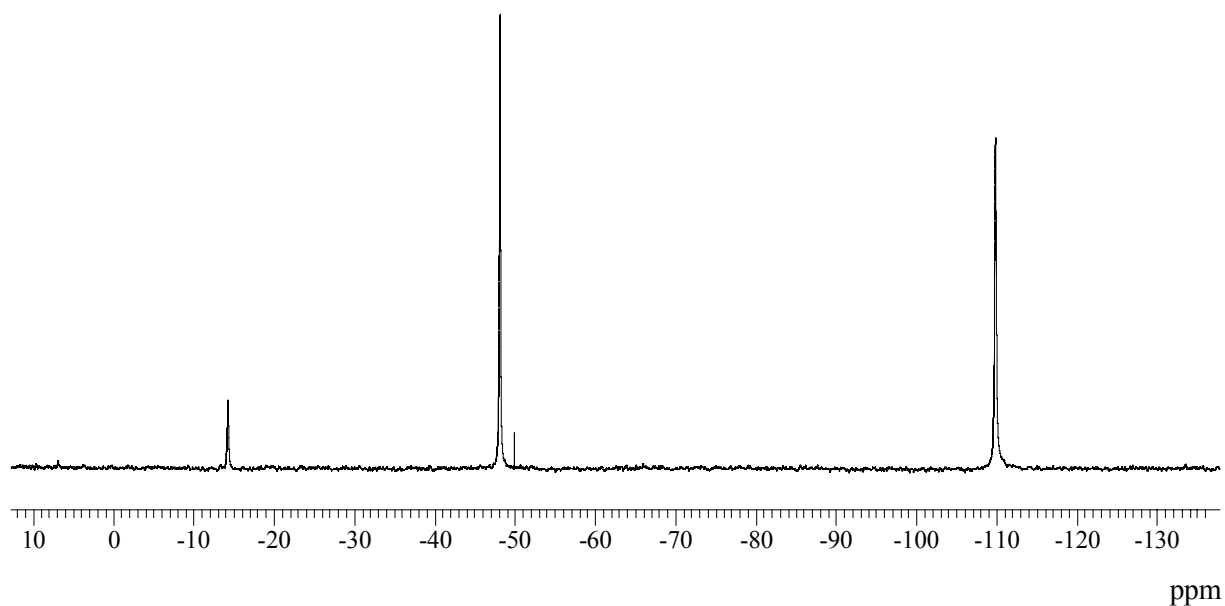
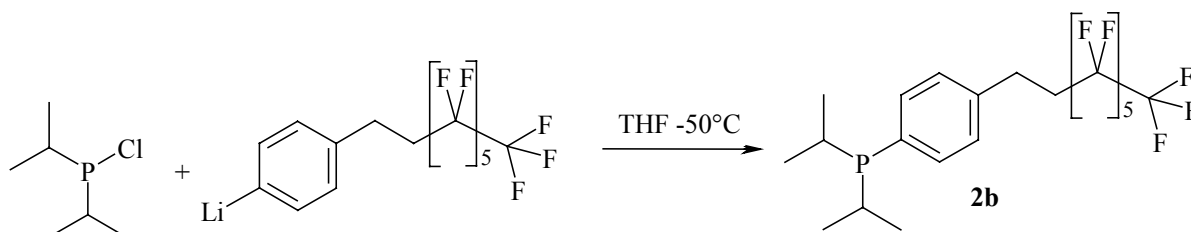


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionsmischung zwischen Cyclohexylphosphan und 1H,1H,2H-Perfluorokten in THF bei 70°C . -110 ppm – Edukt, -48 ppm sekundäres Phosphan **1c**, -14 ppm – Trialkylphosphan **1b** (Um die Bildung von tertiären Phosphanen zu unterdrücken wurde ein Überschuss von Cyclohexylphosphan eingesetzt.).

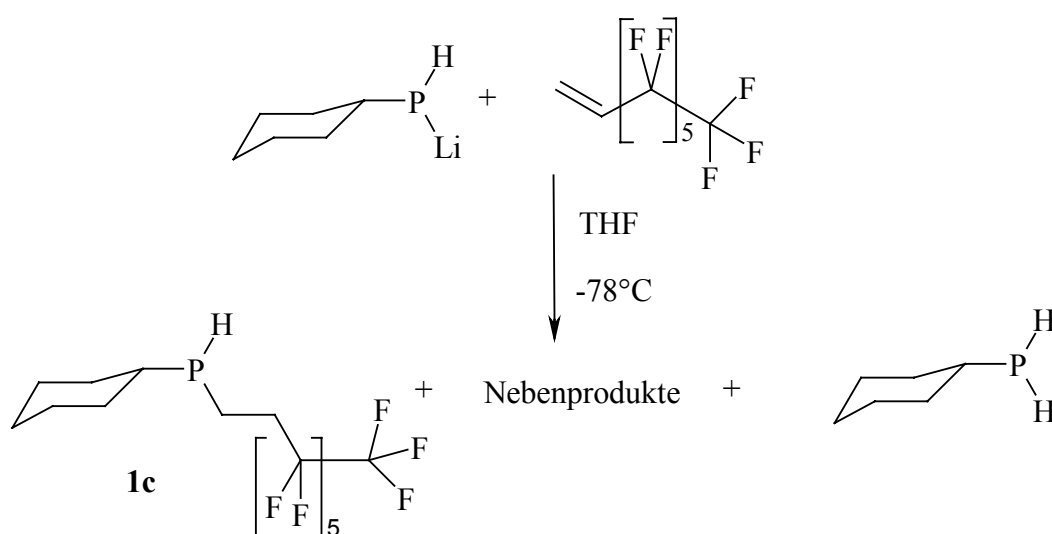
2.1.5 Reaktionen mit Lithiumorganylen

Das Phosphan **2b** lässt sich durch Lithierung von p-Brom(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)benzol bei -50°C in THF und nachfolgende Umsetzung mit Chlordiisopropylphosphan in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen (Schema 15, Kap. 4.4).

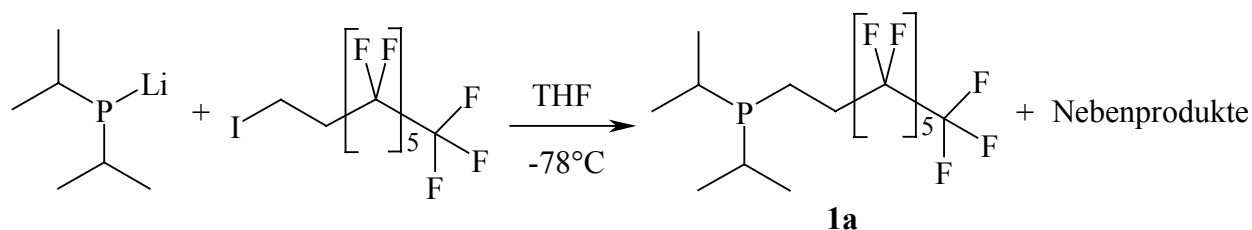


Schema 15: Synthese von **2b** durch Umsetzung des lithiertem Benzolderivats mit Chlordiisopropylphosphan.

Die Lithierung der Phosphane und nachfolgende Umsetzung mit Alkylhalogeniden sollte auch zu den gewünschten Produkten **1a**, **1c** und **1d** führen. Die Synthese der Phosphide (Alkyl)PHLi und (Alkyl) $_2$ PLi verläuft zwar quantitativ, jedoch die Umsetzung mit 1H,1H,2H,2H-Perfluoriodoktan führt jeweils zu unselektiver Reaktion (Schema 16 und 17). Neben den gewünschten Produkten **1a**, **1c** und **1d** werden nicht näher identifizierte Nebenprodukte gebildet, die im Fall von **1a** und **1c** destillativ nicht abgetrennt werden konnten (Schema 18). **1d** konnte durch Destillation gereinigt und in 70% Ausbeute erhalten werden (Kap. 4.4).



Schema 16: Synthese von **1c** mittels Reaktion von Lithiumphosphid und 1H,1H,2H,2H-Perfluoriodoktan.



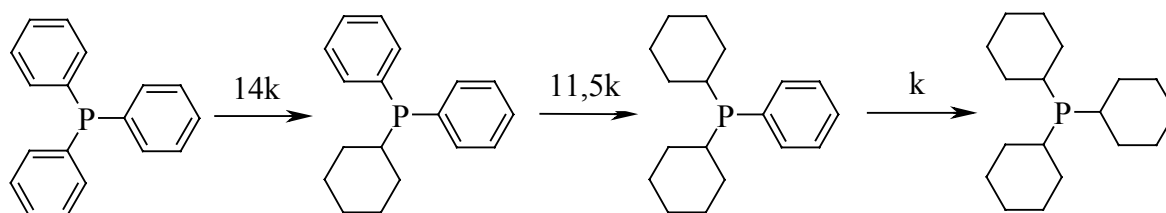
Schema 17: Synthese von **1a** in der Reaktion zwischen Lithiumphosphid mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorojodoktan.

Die Bildung von Cyclohexylphosphan (Nebenprodukt) während der Reaktion zwischen dem Lithiumcyclohexylphosphid und 1H,1H,2H,2H-Perfluorojodoktan (Schema 16) ist höchstwahrscheinlich durch den Einfluss der elektronenziehenden C_6F_{13} -Gruppe verursacht, die die Acidität der α -ständigen Protonen erhöht und dadurch deren Eliminierung begünstigt.

2.1.6 Hydrierung von Arylphosphanen

Die Hydrierung von Phenylphosphanen stellt einen Weg zu Cycloalkylphosphanen dar. In der Literatur sind die heterogen- und die homogenkatalysierte Hydrierung arylsubstituierter Phosphate bekannt. Für die durch Ru/C, Rh/Al₂O₃ oder Pt₂O₃ katalysierte heterogene Hydrierung geht man dabei von Phosphanoxiden aus.^{69,70} In homogener Phase können Phosphate mittels Niob- und Tantal Komplexe katalytisch hydriert werden.^{71,72,73}

Die literaturbekannten unterschiedlichen Reaktivitäten von Triphenylphosphan, Cyclohexyldiphenylphosphan und Dicyclohexylphenylphosphan in der homogenkatalysierten Hydrierung (Schema 18) legten die Erwartung nahe, dass das Phosphan **2c** mit zwei elektronenziehenden fluorierten Ketten, in Analogie zu Triphenylphosphan, leichter hydriert werden könnte.



Schema 18: Unterschiede in der Reaktivitäten der entstehenden Spezies in der durch Niob Komplex katalysierten Hydrierung von Triphenylphosphan (nach Rothwell^{71,73}).

Das Phosphan **2c** wurde hier bei 100°C und 120 bar mittels *trans*-Trichloro[bis(2,6-diisopropylphenol)]niob(V)⁷⁴ hydriert. Der Niobkomplex wurde dabei zunächst mit *n*-Butyllithium voraktiviert und zeigt eine geringe katalytische Aktivität.ⁱⁱⁱ Nach sieben Tagen mit einem Nb/Phosphan-Verhältnis von 1/3 wurde ein maximaler Umsatz von 80 % erzielt (Kap. 4.4). Durch weitere Zugabe frischen Katalysators konnte der Umsatz bis auf 95 % gesteigert werden.

Die Versuche zur Hydrierung von **2a** (1 % Umsatz) und Tris[(*p*-trifluormethyl)phenyl]phosphan **4d** (0 % Umsatz) zeigen einen reaktionshemmenden Einfluss der elektronenziehenden Substituenten am Phenylring in der Hydrierung auf.

ⁱⁱⁱ Der katalytische Aktivität des Niobkatalysators wurde in der Hydrierung von Ph₃P in Benzol getestet (Reaktionsbedingungen: Nb:Ph₃P = 1:5, 100 bar H₂, 95°C). Nach 3 Tagen der Reaktion Umsatzgrad betrug 93 %, Produktverteilung: CyPPh₂ - 38 %, Cy₂PPh - 54 %, Cy₃P - 8 %.

2.1.7 Eigenschaften und NMR Spektroskopie der untersuchten Phosphane

Die Phosphane **1a-e** und **2a, 2b** sind farblose, luftempfindliche und teilweise an der Luft selbst entzündliche Flüssigkeiten (Tabelle 3). Die Phosphane **2c** und **3a** sind Feststoffe. Die flüssigen Phosphane sind generell löslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie in Benzol, Diethylether und THF, in Methanol jedoch nicht. Im Fall der festen Phosphane **1b** und **2c** mit zwei Phosphor-ständigen fluorierten Ketten, wurde eine geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beobachtet.

Tabelle 3: ^{31}P -NMR chemische Verschiebung und Siedepunkte der synthetisierten Phosphane.

Phosphane	1a	1b	1c	1d
R ¹	i-Pr	Cy	Cy	Cy
R ²	i-Pr	C ₈ H ₄ F ₁₃	C ₈ H ₄ F ₁₃	C ₈ H ₄ F ₁₃
R ³	C ₈ H ₄ F ₁₃	C ₈ H ₄ F ₁₃	H	C ₅ H ₈ (CH ₃) ₂ CN
^{31}P NMR δ (ppm)	6,8	-14,5	-47,7	-0,6
Siedepunkt [°C] /Druck [Pa]	65/~130	80/~130	55/~130	125/~10 ⁻⁴

Phosphane	2a	2b	2c	3a
R ¹	i-Pr	i-Pr	Ph	Ph
R ²	i-Pr	i-Pr	C ₈ H ₄ F ₁₃	Ph
R ³	p-C ₆ H ₄ C ₈ H ₄ F ₁₃	C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	C ₈ H ₄ F ₁₃	C ₈ H ₄ F ₁₃
^{31}P NMR δ (ppm)	11,8	13,4	-22,6	-14,9
Siedepunkt [°C] /Druck [Pa]	95/~10 ⁻⁴	65/~130	90/~130	85/~130

Da die Phosphane **1a-d**, **2a-c**, **3a** und **4b-e** fluorierte Substituenten enthalten, vereinfachen die C,F- und C,P-Kopplungen die Interpretation der ^{13}C -NMR Spektren wesentlich, wie exemplarisch am ^{13}C -NMR-Spektrums von **2b** für den Bereich der aromatischen ^{13}C -Resonanzen erläutert wird (Abbildung 14 und 15, Kap. 4.4).

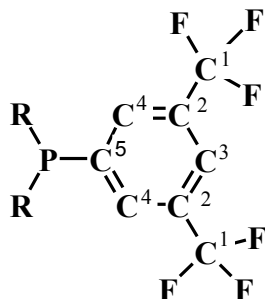


Abbildung 14: [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]dialkylphosphan **2b**.

C^1 erscheint im Spektrum bei 123,5 ppm als Quartett mit einer ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstante von 273 Hz, die den typischen Werten der Kopplungskonstanten über eine Bindung entspricht. C^2 erscheint aufgrund der Kopplungen mit Phosphor über drei Bindungen ($^3J_{\text{C-P}} = 6,9$ Hz) und mit Fluor über zwei Bindungen ($^2J_{\text{C-F}} = 33,3$ Hz) als Dublett von Quartett bei 131,4 ppm.

Das Septett bei 122,8 ppm mit $^3J_{\text{C-F}} = 3,45$ Hz ist C^3 zuzuordnen und das verbreiterte Dublett bei 134,2 ppm mit $^2J_{\text{C-P}} = 19,5$ Hz C^4 . Erwartungsgemäß wird die größte P,C Kopplungskonstante mit $^1J_{\text{C-P}} = 27,6$ Hz für C^5 beobachtet (139,6 ppm).

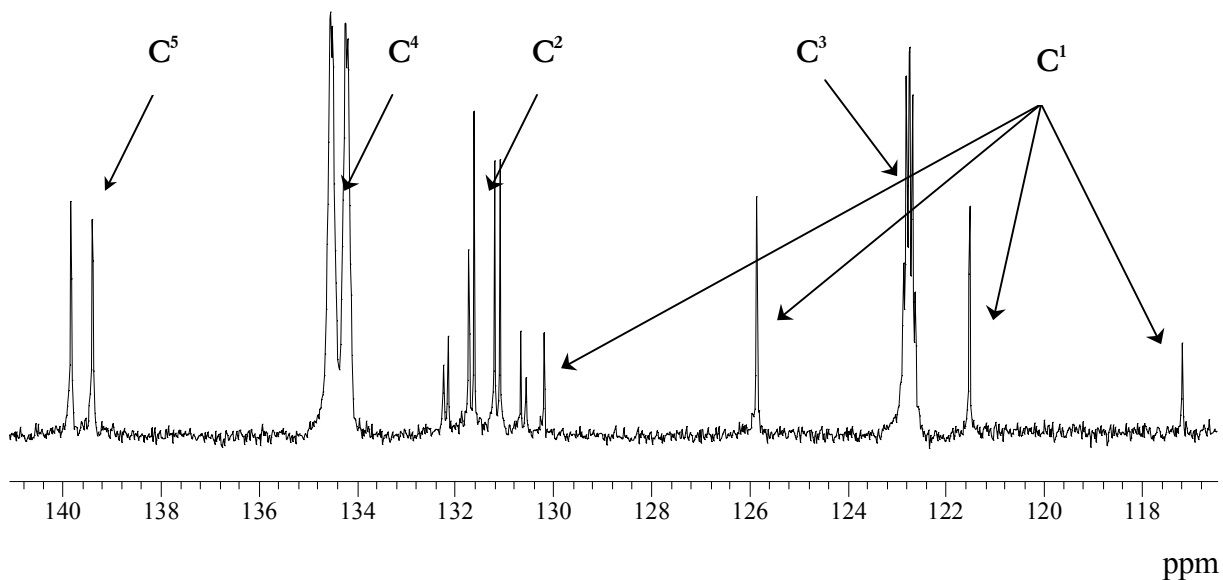


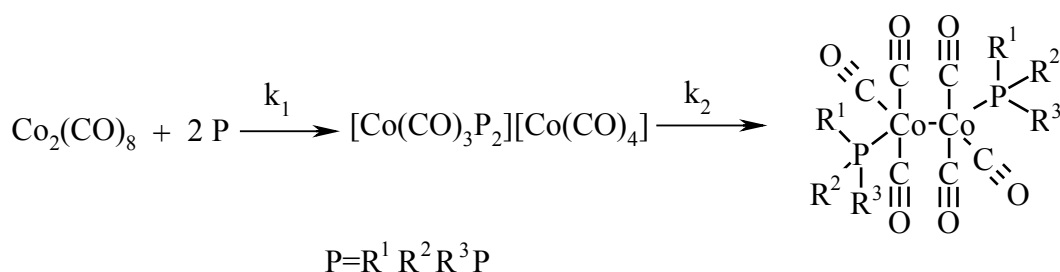
Abbildung 15: Ausschnitt aus dem ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von **2b** (Bereich der Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome).

2.2 Synthese von Kobaltkomplexen der allgemeinen Struktur $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{Phosphan})_2$

Die generelle Syntheseroute zu Kobaltkomplexen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2$ (P = Phosphanligand) ist literaturbekannt (Schema 19). Die Carbonylgruppen in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ können thermisch oder photochemisch^{75,76} auch gegen eine Vielzahl anderer Liganden ausgetauscht werden.⁷⁷

Wie auch bei der analogen Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁷⁸ führt die erste Stufe der thermischen Ligandsubstitution zu einer Disproportionierung.

Die ionischen Zwischenprodukte lassen sich isolieren, wenn die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt wird. In polaren, aprotischen Lösungsmitteln ist der ionische Kobaltkomplex löslich und synproportioniert rasch zu den dinuklearen Komplexen.⁷⁹



Schema 19: Synthese von Bis(phosphan)hexacarbonyldikobalt.

Da die Geschwindigkeiten k_1 , k_2 der beiden Reaktionen stark von der chemischen Struktur der Liganden abhängen⁸⁰ und bei thermisch induzierten Reaktionen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid eine thermische Zersetzung der reagierenden Spezies bzw. des Produktes erfolgen kann, ist eine Optimierung der Reaktionsbedingungen (Temperatur/Zeit) entsprechend den eingesetzten Liganden erforderlich.

Solche Reaktionen lassen sich mittels IR Spektroskopie sehr gut verfolgen.^{81,82,83} Die ν_{CO} -Absorptionsbanden von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, der ionischen Zwischenprodukte und der Produktkomplexe erlauben prinzipiell die Bestimmung von k_1 , k_2 , der Symmetrien der Spezies,^{84,85} und ermöglichen die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie erlaubt ebenfalls Verfolgung des Reaktionsfortschritts.

In Abbildung 16 sind oben abgebildet das IR-Spektrum von der Reaktionsmischung zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Tri-n-butylphosphan (1:2) nach einer Stunde Reaktion bei 80°C in Benzol und unten von der gleichen Reaktionsmischung nach 8 Stunden. Im oberen Spektrum erscheinen drei Carbonylbanden bei 1880 , 1950 und 1981 cm^{-1} , die folgendermaßen zugeordnet werden:

Die Banden bei 1880 und 1981 cm^{-1} entstehen in Folge der Absorption des intermediär gebildeten ionischen Komplexes.^{iv}

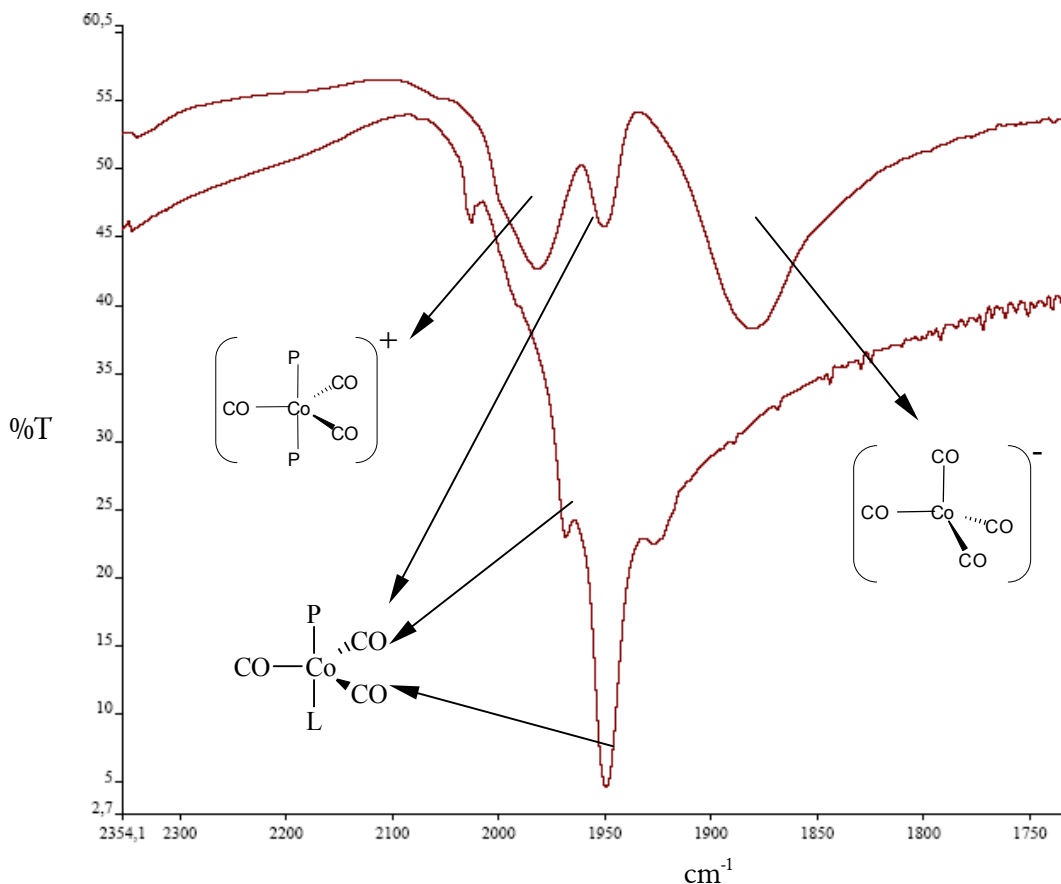


Abbildung 16: IR Spektren der Reaktionsmischung zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ im Bereich der Absorptionen von Carbonylgruppen:

Während der Reaktion (oben)

Nach der Reaktion (unten).

Nach 8 Stunden sind keine Banden des ionischen Komplexes mehr beobachtbar. Die Bande bei 1950 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1969 cm^{-1} , die auch im oberen Spektrum erkennbar ist, wird

^{iv} Die rechte Bande (1880 cm^{-1}) ist intensiver und breiter als die linke (1981 cm^{-1}) was durch Entartungsgrad und Zahl der Carbonylgruppen erklärt werden kann. Das Kation $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2]^+$ besitzt trigonal-bipyramidale Struktur, wobei die Phosphanliganden entweder in cis- oder in trans- Position zueinander stehen könnten. Nach der Gruppentheorie resultieren für den cis-Komplex mit C_s -Symmetrie drei Banden ($2A' + A''$) und für den trans-Komplex mit D_{3h} -Symmetrie eine zweifach entartete Bande (E'). Das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ kann entweder quadratisch planare oder tetraedrische Struktur aufweisen. Im Fall einer flachen Struktur mit D_{4h} Symmetrie erwartet man drei Banden ($A_{2u} + 2E_u$) und für den tetraedrischen Fall eine einzelne Bande (T_2). Durch diese Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Bande bei 1880 cm^{-1} in Folge der Absorption der Carbonylgruppen des Anions mit tetraedrischer Symmetrie erscheint und die Bande bei 1982 cm^{-1} aus der Absorption von $[\text{trans-P}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ resultiert.

daher dem neutralen Komplex zugeordnet.^v Sowohl der ionische als auch der binukleare neutrale Komplex lassen sich auch während der Reaktion durch ^{31}P -NMR nachweisen (Abbildung 17).

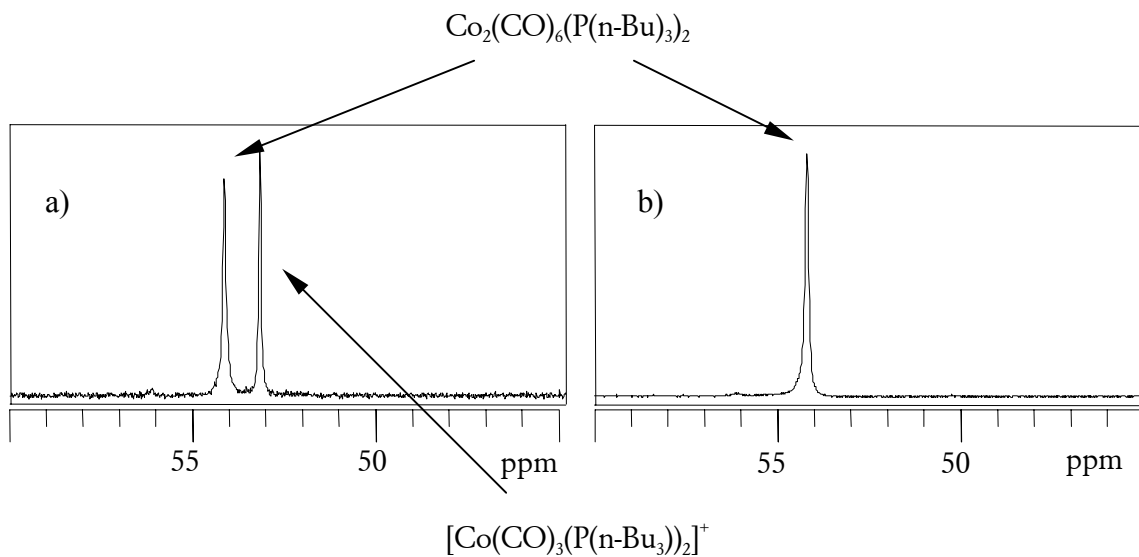


Abbildung 17: ^{31}P -NMR von der Reaktionsmischung zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ a) während der Reaktion b) nach der Reaktion.

^v Nach der Gruppentheorie sollte der Komplex die Symmetrie C_{3v} besitzen und zwei Absorptionen aufweisen ($\text{A}_1 + \text{E}$).

2.2.1 Synthetisierte Kobaltkomplexe

In Rahmen dieser Arbeit wurden Kobaltkomplexe mit folgenden Phosphanliganden (siehe: Erläuterung zu den Kurzbezeichnungen der in dieser Arbeit verwendeten Phosphanen, Kap. 2.1.2): **1a**, **1e**, **2a**, **2b**, **3a**, **4a-4e** synthetisiert (Abbildung 18 sowie Kap. 4.5).

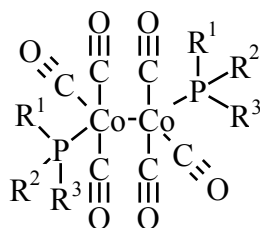


Abbildung 18: Bis(phosphan)hexacarbonyldikobalt.

Die Kobaltkomplexe mit entsprechenden Phosphanen werden durch das Hinzufügen des Buchstaben „**K**“ vor dem Symbol des Phosphans bezeichnet (z. B. wird der Komplex mit dem Phosphan **1a** als **K1a** bezeichnet).

Das Phosphan **1c** ist ein Zwischenprodukt zur Synthese von **1d**. **1d** als zweizähliger P,N-Ligand wurde zum Zweck der palladiumkatalysierten Lactonsynthese synthetisiert (Kap. 1.3 - *Cyclisierung*, Kap. 1.4 sowie Zusammenfassung – Abbildung II). Daher wurden die Kobaltkomplexe **K1c** und **K1d** nicht synthetisiert.

2.2.2 Synthese und Eigenschaften der synthetisierten Komplexe

Bis auf Tris[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)phosphan] weisen alle eingesetzten Phosphane gute Löslichkeiten in Benzol auf und konnten in diesem Lösungsmittel mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ umgesetzt werden (Kap. 4.5 - Tabelle 9). Komplex **K4e** wurde in einer Mischung von Benzol und Perfluorbenzol synthetisiert, da die Löslichkeit des Phosphans in Benzol ungenügend war.

Eine Ausnahme bildet Tris(pentafluorophenyl)phosphan. Nach 24 Stunden Reaktionszeit mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 111°C in Toluol, war außer der Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ keine Reaktion nachweisbar. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die elektronischen Eigenschaften von Tris(pentafluorophenyl)phosphan zurückzuführen, d. h. auf die vergleichsweise deutlich

geringere σ -Donorkapazität (Vergleich: Kap. 2.2.2.4, Molekülstruktur und Bindungslängen von **K4d**).⁴⁸

Der Zugabe von Phosphan zu der Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ schließen sich ein Farbwechsel der Lösung von schwarz nach rot sowie eine Gasentwicklung an, die auf eine schnelle Bildung der intermediär gebildeten ionischen Komplexe hinweist. Die ionischen Zwischenstufen sind generell in Benzol löslich. Im Fall von der Derivaten mit Triphenylphosphan und Tris(p-fluorophenyl)phosphan fällt jedoch sofort nach deren Zugabe zu der Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein roter Feststoff aus, dessen Farbe innerhalb von wenigen Stunden nach braun wechselt.

Die im Laufe der Reaktion entstehenden neutralen Komplexe mit arylsubstituierten Phosphanliganden **K4a-K4e** sind nicht löslich in Benzol, die Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphanliganden **K1a**, **K1e** und **K2a** dagegen sind hervorragend löslich. Die Komplexe **K2b** und **K3a**, deren Liganden sowohl Aryl- als auch Alkylsubstituenten besitzen, sind moderat löslich.

Die Geschwindigkeit der Synproportionierung der ionischen Komplexe ist von der Art der Phosphane abhängig. Die Bildung des Komplexes mit Tri-n-butylphosphan **K1e** ist erst nach 8 Stunden abgeschlossen, dagegen die Bildung des Komplexes **K2b** bereits nach zwei Stunden (Kap. 2.2, Kap. 4.4, Tabelle 9).

Alle Komplexe wurden nach der Reaktion umkristallisiert, außer **K4a** und **K4b**, die in keinem konventionellen organischen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich sind und daher nicht weiter gereinigt werden konnten.

Alle synthetisierten Komplexe sind dunkelrote bis dunkelbraune Feststoffe. Die Komplexe mit Trialkylphosphanliganden schmelzen generell bei niedrigeren Temperaturen als die mit Triarylphosphanliganden (Tabelle 4). Die Schmelzpunkte der Komplexe korrelieren weitgehend mit ihren Löslichkeitseigenschaften. Die Komplexe mit hohen Schmelzpunkten sind deutlich schlechter löslich in organischen Lösungsmitteln als die mit niedrigen Schmelzpunkten (Kap. 2.2.3 - Tabelle 6).

Alle Komplexe sind stabil im Festzustand, zersetzen sich aber an der Luft sofort nach Erreichen der Schmelztemperatur. Die thermische Analyse des Komplexes **K2a** unter Schutzgasatmosphäre belegt, dass **K2a** bei 100°C für 2 Stunden unzersetzt vorliegt. Nach 2 Stunden Heizen des Komplexes bei 150°C sind dagegen bereits 10 % des komplexierten Phosphans freigesetzt. Die Komplexe reagieren in Lösung bereits bei Raumtemperatur empfindlich gegen Sauerstoff.

2.2.2.1 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung der Komplexe $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{Phosphan})_2$ (Tabelle 4) liegt im Bereich von 60 – 90 ppm und ist charakteristisch um 73 –77 ppm in Richtung tieferen Felds verschoben bezüglich der chemischen Verschiebung der entsprechenden freien Phosphane. Die ^1H - und ^{13}C -Absorptionen der Kobaltkomplexe resultieren mit breiten und/oder schwachen Signalen, die häufig nicht detailliert zugeordnet werden können.^{vi}

2.2.2.2 UV/VIS Spektroskopie

Die rote Farbe der Lösung der Kobaltkomplexe $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{Phosphan})_2$ erscheint infolge des Elektronenübergangs der Co-Co Bindung (Tabelle 4).⁸⁶ Ein typisches UV/VIS Spektrum ist in Abbildung 19 dargestellt (**K2b**). Die Banden im UV-Bereich resultieren aus der Absorption der Phosphanliganden. Die Bande zwischen 370 und 410 nm wird dem oben erwähnten $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergang zugeordnet.

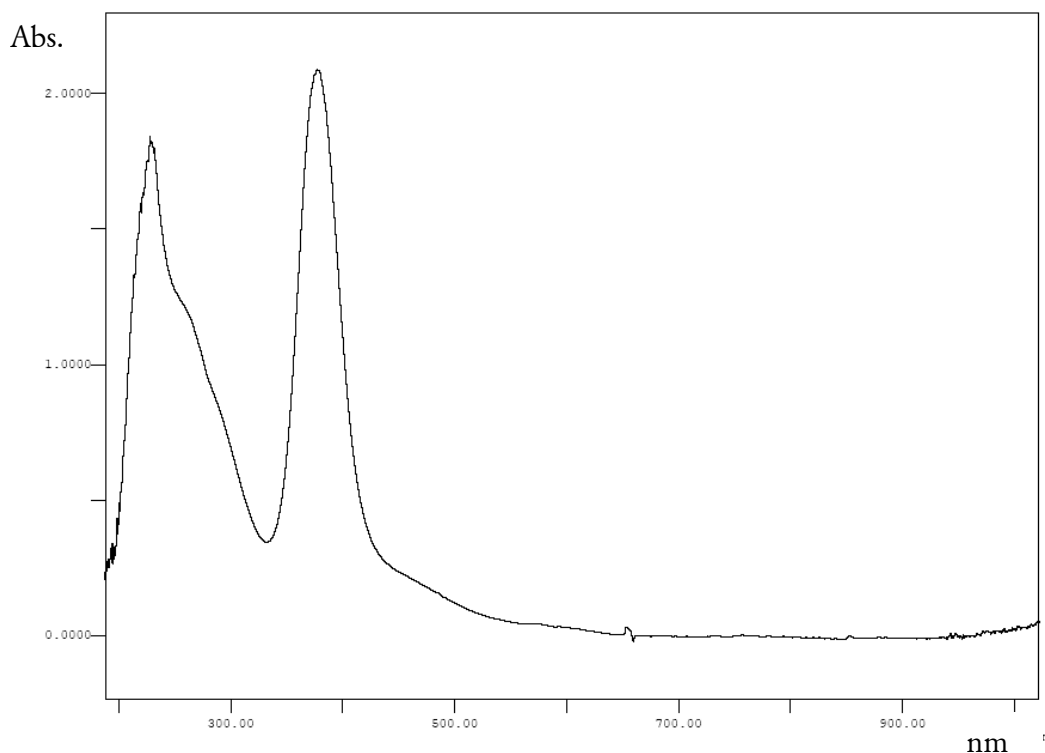


Abbildung 19: UV-VIS Spektrum des Komplexes **K2b**.

^{vi} Dies ist verursacht durch die magnetischen Eigenschaften des Kobalts (^{59}Co natürliche Häufigkeit = 100%): Spin = 7/2, Quadrupolmoment = 0,42. Zusätzlich verkürzen bereits sehr geringe Mengen von in den Proben vorhandenen paramagnetischen Kobaltverunreinigungen die Relaxationszeiten, woraus eine Linienverbreiterung resultiert.

2.2.2.3 IR Spektroskopie

In den IR-Spektren der Komplexe erscheinen neben den Absorptionen der Liganden intensive charakteristische Banden der ν_{CO} -Schwingungen der Carbonylliganden (Abbildung 20, Tabelle 4). Manche der Komplexe mit zwei unterschiedlichen Substituenten am Phosphor (z. B. **K3a**, **K1a**) weisen verbreiterte Carbonylbanden auf und zeigen neben den zwei erwarteten Absorptionsbanden Schultern, die auf die Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie hinweisen (Kap. 2.2).⁷⁹ Im Fingerprint-Bereich charakteristisch sind die Absorptionen der Kohlenstoff-Fluor Bindung ($\nu_{\text{CF}} = 1100\text{-}1250\text{cm}^{-1}$) (Abbildung 20).

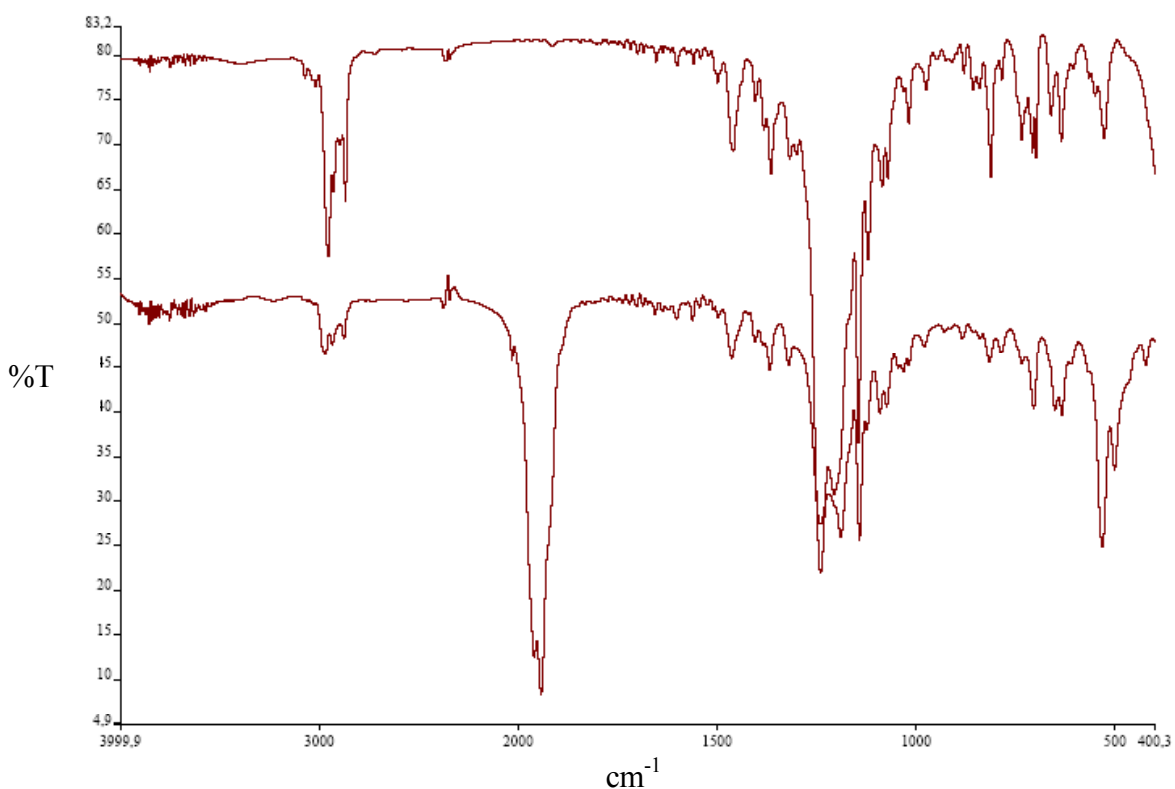


Abbildung 20: IR Spektren des Phosphans **2a** (oben) und des Komplexes **K2a** unten.

Tabelle 4: Eigenschaften der untersuchten Komplexe.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$	$\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \\ \text{R}^3 \end{matrix}$	^{31}P NMR $\delta(\text{ppm})$	$\lambda_{(\text{Co-Co})}$ [nm] (Lösungs-mittel)	$\nu_{(\text{CO})}$ [cm^{-1}]	Schmelz- punkt [$^{\circ}\text{C}$]
K1a	i-Pr	80,9	371,8 (n-Hexan) 371,1 (CO_2)	1944 vs vb, 1968 s	56
	i-Pr				
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}$				
K1e	n-Bu	54	369,3 (n-Hexan)	1950 1969	110
	n-Bu				
	n-Bu				
K2a	i-Pr	85,6	378 (n-Hexan) 378 (CO_2)	1943 vs vb, 1962	86
	i-Pr				
	p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}$				
K2b	i-Pr	90,3	378,1 (THF) 377,1 (CO_2)	1953 vs vb 1973,5	144
	i-Pr				
	3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$				
K3a	Ph	61,9	384,1(THF) 385,0 (CO_2)	1953 vs vb, 1965	85
	Ph				
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}$				
K4a	Ph	-	393,0 (2-Methylo- tetrahydrofuran)	1951	130
	Ph				
	Ph				
K4b	p- FC_6H_4	85,6	390,5 (THF)	1951	86
	p- FC_6H_4				
	p- FC_6H_4				
K4c	m- FC_6H_4	70,2	391,0 (THF)	1962, 1983	152
	m- FC_6H_4				
	m- FC_6H_4				
K4d	p- $(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	70	392,7 (THF) 390,1 (CO_2)	1962,6 vs, 1985,5	178
	p- $(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$				
	p- $(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$				
K4e	3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	74	390 (C_6F_6)	1995 1971	130
	3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$				
	3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$				

2.2.2.4 Molekülstruktur

Die molekulare Struktur der Komplexe **K1a**, **K2b**, **K4c**, **K4d** und **K4e** im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Röntgenstrukturen der untersuchten Komplexe weisen untereinander charakteristische Ähnlichkeiten auf und werden deswegen gemeinsam diskutiert (Abbildung 21). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Komplexe sind in Tabelle 5 dargestellt (Kristalldaten siehe Anhang).

Alle untersuchten binuklearen Komplexe besitzen ein Inversionszentrum in der Mitte der Co-Co-Achse. Die Koordinationsgeometrie an den Kobaltzentren ist jeweils verzerrt trigonalbipyramidal.

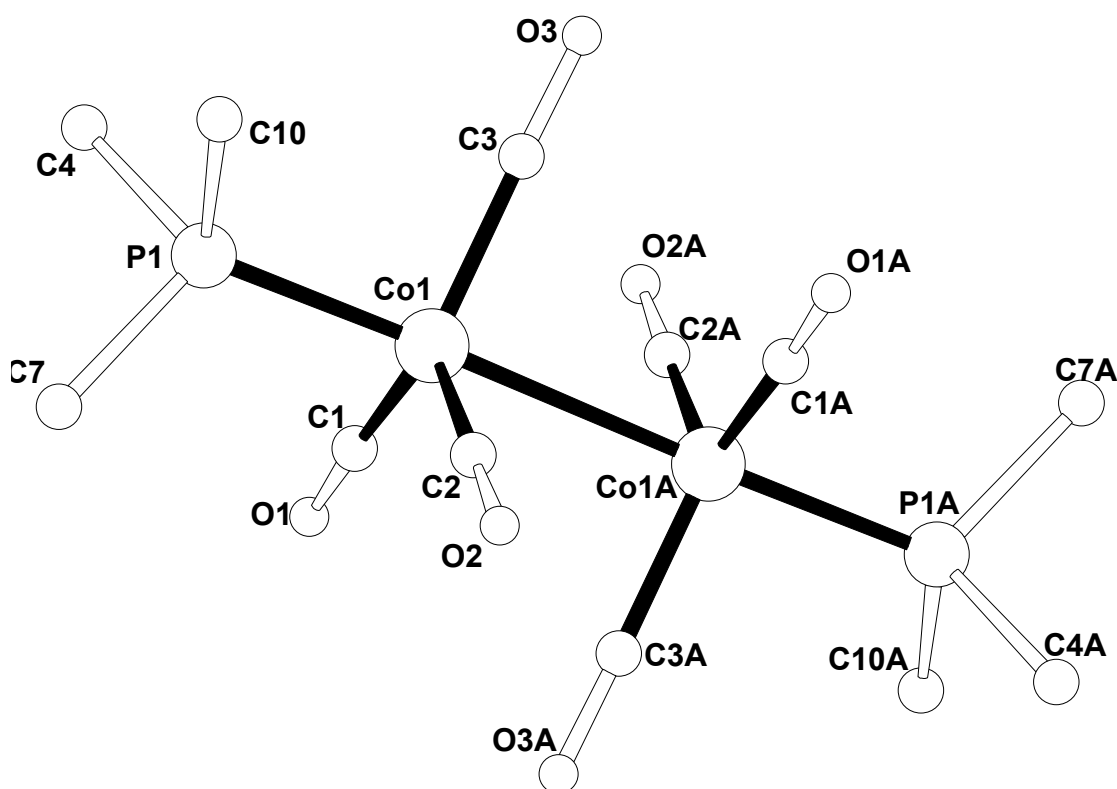


Abbildung 21: Räumliche Lage der Liganden in der Koordinationssphäre des Kobalts in Bis(phosphan)hexacarbonyldikobalt.

Die drei Carbonylliganden am Kobaltzentrum sind leicht in Richtung der Mitte der Co-Co Achse abgewinkelt und die Winkel Co1-Co1A-C1(A) , bzw. $-\text{C2(A)}$ und $-\text{C3(A)}$ variieren zwischen $83,3^\circ$ und $86,3^\circ$, bedingt im wesentlichen durch den sterischen Anspruch der Phosphanliganden. Im Falle von Komplexen mit zwei unterschiedlichen Substituenten am

Phosphor (**K1a**, **K2b**) und des Triarylphosphankomplexes **K4e** ist die Abweichung von der trigonal-planaren Symmetrie an den Kobaltzentren am größten. Die Winkel **Co1-Co1A-P1(A)** betragen 176,3° (**K1a**), 178,1° (**K2b**) und 177° (**K4e**).

Im Falle der anderen Komplexe mit Triarylphosphanliganden **K4c** und **K4d** betragen die Winkel **Co1-Co1A-P1(A)** 180° und diese Komplexe besitzen eine C_{3v} Symmetrie.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen, Winkel, spektroskopische Daten und Kristallsysteme der untersuchten Komplexe.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$	K1a	K2b	K4d	K4e	K4c
R^1	i-Pr	i-Pr	p-(CF ₃)C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	m-FC ₆ H ₄
R^2	i-Pr	i-Pr	p-(CF ₃)C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	m-FC ₆ H ₄
R^3	C ₈ H ₄ F ₁₃	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	p-(CF ₃)C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄	m-FC ₆ H ₄
Co-P [pm]	219.1(1)	219.6(1)	220.7(1)	217.4(1)	218.0(1)
Co-Co [pm]	267.4(1)	267.1(1)	274.0(1)	266.6(1)	266.0(1)
CO [pm]	115.4(13)	114.8(8)	113.8(4)	114.6(10)	114.3(3)
Co-Co-P (Winkel)	176.3(1)	178.1(1)	180.0(1)	176.9(1)	180.0(1)
Co-Co-CO (Winkel)	85.5(10)	84.4(8)	85,8(1)	85.5(23)	85.5(1)
$\nu_{(\text{CO})}$ [cm ⁻¹]	1944vs vb, 1968 s	1953vs vb 1973.5	1962.6 vs, 1985.5	1995 vs, 1971	1962 vs, 1983
$\lambda_{(\text{Co-Co})}$ [nm]	372	377	393	390	391
Kristallsystem	triklin	monoklin	rhomboedrisch	triklin	hexagonal

Die Art der Phosphanliganden hat keinen signifikanten Einfluss auf die **Co - Co**, **Co - C**, **C - O** und **Co - P** Bindungslängen (Tabelle 5). Die Komplexe **K1a**, **K2b** und **K4e**, **K4c** weisen innerhalb der Standardabweichungen jeweils die gleichen **Co-P** und **Co-Co** Bindungslängen auf, wobei die Abstände **Co-P** und **Co-Co** im Falle der Komplexe **K1a** und **K2b** länger sind als die in den Komplexen **K4e** und **K4c**. Dies lässt sich durch $-I$ Effekt der Fluor- bzw. der Trifluormethylgruppen erklären, wodurch der π -Akzeptor-Anteil der **Co-P** Bindung in den Komplexen **K4e** und **K4c** erhöht wird. Die **Co-C**- und **C-O**-Abstände sind unter der Berücksichtigung der Standardabweichung für fast alle Komplexe gleich lang. Eine Ausnahme stellt der Komplex **K4d** mit viel längeren **Co-Co**- und **Co-P**-Bindungslängen dar. Das weist

darauf hin, dass der Ligand Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphan der schwächste σ -Donor bzw. π -Akzeptor von allen untersuchten ist und legt auch den Schluss nahe, dass dies einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der Kobaltkomplexe haben sollte.

Die Komplexe **K1a**, **K2b** und **K4e** kristallisieren aufgrund der niedrigeren Symmetrie des Moleküls im triklinen bzw. monoklinen Kristallsystem, wohingegen die Elementarzellen von **K4d** und **K4c** jeweils höhere Symmetrien (hexagonal) aufweisen.

2.2.2.5 Aggregatzustand unter Kohlendioxiddruck

Es wurde festgestellt, dass die **K1a**, **K2a** und **K3a**, die über P-ständige $C_2H_4C_6F_{13}$ -Substituenten verfügen sowie auch **K1e** sich unter Druck von gasförmigem Kohlendioxid verflüssigen.⁸⁷ Unter dem Begriff Verflüssigung versteht man hier ein Phasenübergang: Feststoff-Flüssigkeit einer Substanz durch druckinduzierte Schmelzpunktserniedrigung.

Experimente in einem Saphirrohr (Kap. 4.6) erlauben die Beobachtung der Phasenübergänge in Abhängigkeit von Druck, Dichte und Temperatur des Mediums. Bei Aufpressen von Kohlendioxid in Saphirrohr mit dem zu untersuchenden Stoff wurde gefunden, dass **K1a** bereits bei ca. 30 bar (Raumtemperatur) schmilzt, **K3e** bei ca. 55 bar (Raumtemperatur) und **K2a** bei 50-60 bar (Raumtemperatur). Andere Komplexe blieben unter Druck von gasförmigem Kohlendioxid bei Raumtemperatur (bis zu ca. 64 bar, 22°C) fest. Bei höheren Drücken kondensierte Kohlendioxid im Saphirrohr und im Fall von **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K3a** war die Bildung einer intensiv gefärbten, nahezu schwarzen Flüssigkeit zu beobachten.

Die Schmelzpunktserniedrigung der Kobaltkomplexe konnte näherungsweise quantifiziert werden (Abbildung 22).

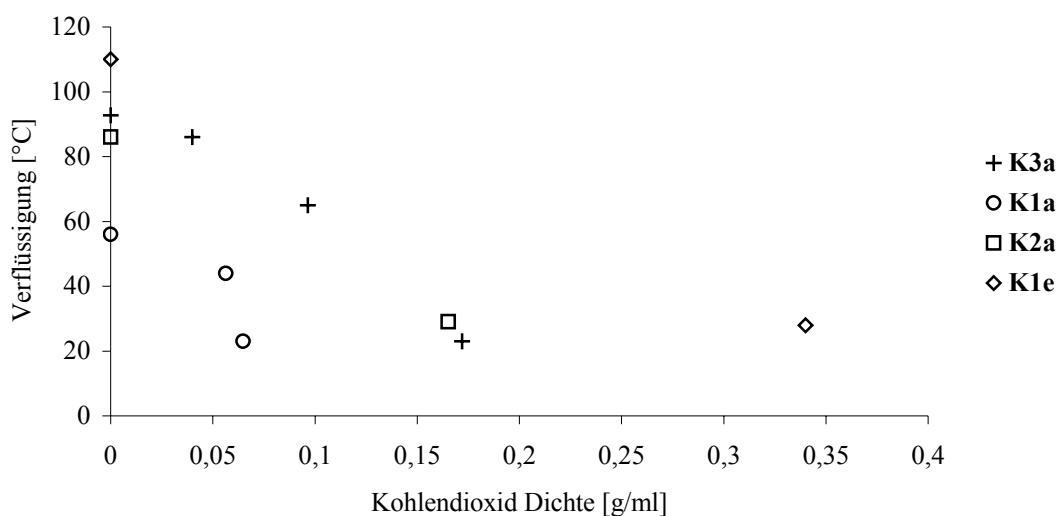


Abbildung 22: Abschätzung der Schmelzpunktserniedrigung in Abhängigkeit von der Dichte.

Die diesem Phänomen zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Effekte bzw. molekularen Wechselwirkungen werden in den Kap. 2.3.3.2 und 2.3.3.3 diskutiert.

Im Fall der übrigen Komplexe wurde keine Verflüssigung unter Kohlendioxiddruck (bis 250 bar) festgestellt.

2.2.3 Schlussfolgerungen

Wie im Kapitel 1.5 erläutert, ist das Hauptziel dieser Arbeit die Löslichkeitsbestimmung von Kobaltpräkatalysatoren in überkritischem Kohlendioxid. In den Kapiteln 2.1 und 2.2 wurde gezeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kobaltkomplexe sich in größerem Maßstab (mehrere Gramm) synthetisieren und reinigen lassen. Es wurde auch gefunden, dass die synthetisierten Komplexe sich unter inerten Bedingungen, auch bei höheren Temperaturen und Drücken nicht zersetzen, was die Messung ihrer Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid erlauben sollte.

Die gefundenen physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Kobaltkomplexe (Tabelle 6) lassen folgende Voraussetzungen formulieren, die eine Methode der Löslichkeitsbestimmung erfüllen sollte:

Tabelle 6: Wichtige physikalische Eigenschaften der untersuchten Kobaltkomplexe.

Nr	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt [°C]	M [g/mol]	Löslichkeit in n-Hexan	Verflüssigung unter CO ₂ Druck
K1a	i-Pr	i-Pr	C ₈ H ₄ F ₁₃	56	1214,5	++	Ja
K1e	Bu	Bu	Bu	110	720,6	++	Ja
K2a	i-Pr	i-Pr	p-C ₆ H ₄ C ₈ H ₄ F ₁₃	86	1366,6	++	Ja
K2b	i-Pr	i-Pr	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	144	946,5	-	Nein
K3a	Ph	Ph	C ₈ H ₄ F ₁₃	93	1350,5	+	Ja
K4a	Ph	Ph	Ph	130	810,5	--	Nein
K4c	m-C ₆ H ₄ F	m-C ₆ H ₄ F	m-C ₆ H ₄ F	153	918,5	--	Nein
K4d	p-C ₆ H ₄ CF ₃	p-C ₆ H ₄ CF ₃	p-C ₆ H ₄ CF ₃	179	1218,5	--	Nein

++ sehr gut

+ gut

- schwach

-- unlöslich

1. Die Apparatur muss im Druck und Temperaturbereich des überkritischen Kohlendioxids ($t > 31^\circ\text{C}$, $p > 74$ bar) stabile Messbedingungen gewährleisten.
2. Die Apparatur muss erlauben, sowohl flüssige als auch feste Substanzen zu vermessen (Kap. 2.2.2.5)
3. Da manche Komplexe sehr gut in n-Hexan löslich sind und andere sehr schwach (Tabelle 6), sollte man erwarten, dass die Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid auch entsprechend

variiert. Deswegen muss die Anlage gewährleisten, die Messung sowohl in niedrigen als auch in höheren Konzentrationsbereichen der Komplexe durchzuführen.

4. Da die Kobaltkomplexe an der Luft zu Zersetzung neigen (Kap. 2.2.2), muss es möglich sein, die Messung unter inerten Bedingungen durchzuführen.

5. Da die Synthese vieler Komplexe zeitaufwendig und/oder teuer ist, soll es möglich sein die Messung mit kleinen Substanzmengen (max. 3 g) durchzuführen (Kap. 4.4 und 4.5).

6. Da die Komplexe toxisch sind, sollte eine Leckage während der Messung nicht zu einer Gefährdung des Bedienpersonals führen.

2.3 Löslichkeitsmessungen

2.3.1 Übersicht der Methoden zur Löslichkeitsbestimmungen von Flüssigkeiten und Feststoffen in überkritischem Kohlendioxid

*Statische Methoden*⁸⁸

Es wird eine definierte Menge der zu untersuchenden Substanz in der Zelle vorgelegt und anschließend auf den gewünschten Druck komprimiert. Nachdem der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist, sind zwei Phasen vorhanden: Die untere mit höherer Dichte und die obere mit niedrigerer Dichte. Um die Zusammensetzung der beiden Phasen zu untersuchen, müssen Proben von beiden Phasen entnommen und analysiert werden.^{89,90}

Weil bei der Probenentnahme der Druck im System sinkt, aber auch die Probenentnahme und Analyse selbst technische Schwierigkeiten darstellen kann (die Probe befindet sich unter Druck),⁹¹ wurde eine alternative Vorgehensweise, für die eine Hochdruckzelle mit Fenster und beweglichem Stempel erforderlich ist, entwickelt. Bei dieser Methode werden definierte Mengen der zu untersuchenden Substanz und des überkritischen Fluids vorgelegt. Der Stempel der Zelle bewegt sich sehr langsam und komprimiert die überkritische Phase, wodurch sich das Lösungsvermögen des überkritischen Kohlendioxids ändert. Bei einem Grenzdruck verschwindet die zweite flüssige oder feste Phase, was sich visuell erkennen lässt. Wenn das Volumen der Hochdruckzelle und die Massen der beiden Komponenten bekannt sind, lässt sich die Löslichkeit berechnen.

Dynamische Methoden

In den dynamischen Methoden⁹² (Abbildung 23) wird das überkritische Kohlendioxid kontinuierlich bei konstantem Druck und Temperatur mit einem Überschuss der zu untersuchenden Substanz gemischt, wodurch eine gesättigte Lösung der Substanz entsteht, die von der überschüssigen Substanz abgetrennt wird. Die überkritische Phase wird kontinuierlich entspannt. In Folge des Entspannens können die aufgelöste Komponente und das Kohlendioxid separiert und gesammelt werden. Wenn die Flussrate von Kohlendioxid, die Zeit sowie die Menge der zu bestimmenden Substanz bekannt sind, lässt sich deren Löslichkeit berechnen. Für diese Methode existieren zahlreiche Varianten, sowohl für die Messung von Flüssigkeiten als auch von Feststoffen.^{93,94,95}

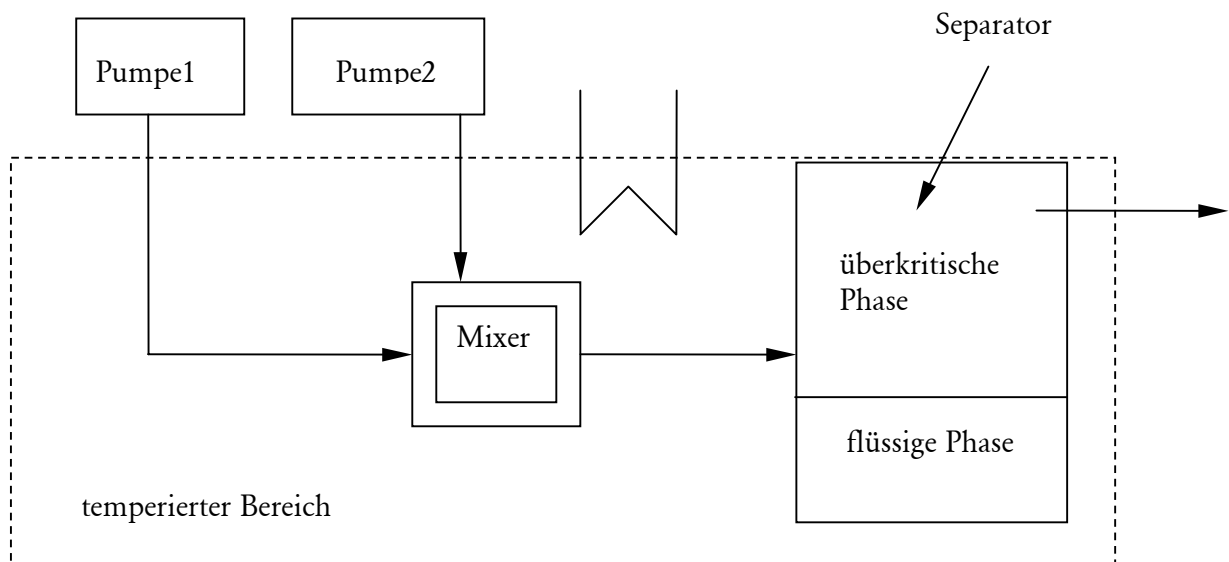


Abbildung 23: Prinzip des Aufbaus der dynamischen Messapparatur zur Löslichkeitsmessung von Flüssigkeiten in komprimierten Fluiden.

2.3.2 Auswahl der Methode und Aufbau der Anlage zur Löslichkeitsmessung

Nach Berücksichtigung der im Kapitel 2.2.3 dargestellten Voraussetzungen, die eine Anlage zur Löslichkeitsbestimmung der synthetisierten Kobaltkomplexe erfüllen sollte, als auch unter Berücksichtigung der spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe (Kap. 2.2.2.2) sowie literaturbekannter Methoden (Kap. 2.3.1) wurde die in Abbildung 24 dargestellte Anlage zur Löslichkeitsbestimmung konzipiert und aufgebaut.

Der Analyt wird in der Zelle (1) (10 ml Innenvolumen) vorgelegt und das System wird mittels der Pumpe (P1) langsam bis zum gewünschten Druck komprimiert. Die gesamte Apparatur wird in einem Wasserbad mit einem Thermostaten thermostatisiert. Die Umwälzpumpe (2) wird eingeschaltet und das überkritische Kohlendioxid wird durch die Zelle mit dem Analyten (1) gefördert. Die in der Zelle entstehende Lösung wird über die UV/VIS-Durchflussszelle (3), Mehrwegeventil (4) und Probenschleife (5) zurück in die Pumpe (2) gefördert. Das Volumen des Kreislaufes beträgt 25 ml. Ein stationärer Zustand ist erreicht, wenn die mittels UV/VIS-Detektion ermittelte Sättigung der Lösung des Analyten in überkritischem Kohlendioxid erreicht ist. Durch Umschalten des Probenahmeventils (4) wird eine Probe entnommen. Die in der Probenschleife befindliche Probe wird mittels der HPLC-Pumpe (P2) mit organischem Lösungsmittel versetzt und auf Atmosphärendruck gebracht.

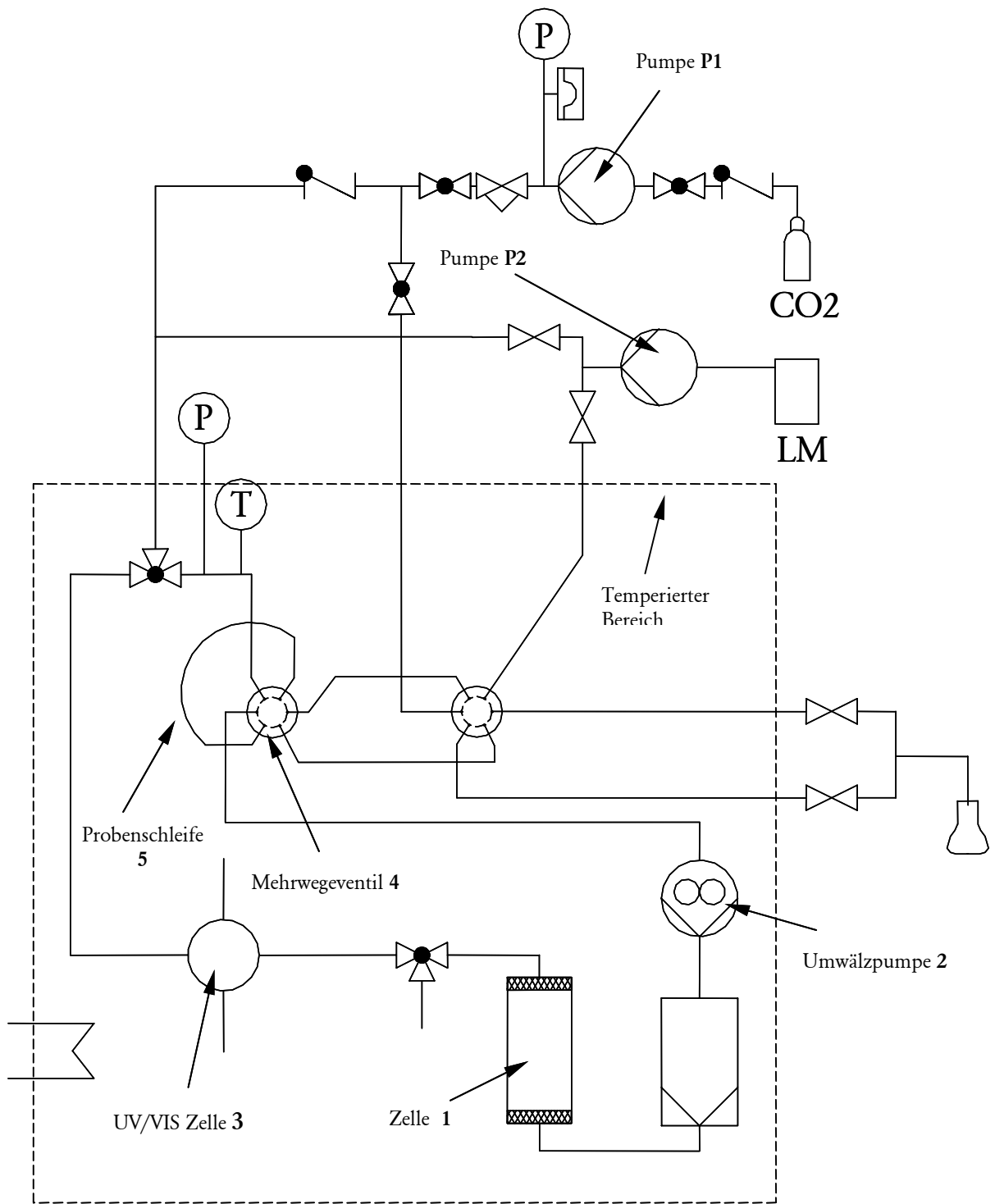


Abbildung 24: Anlage zur Löslichkeitsbestimmung von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid.

Nachdem die Konzentration des Analyten in organischem Lösungsmittel ermittelt worden ist, kann die Konzentration des Analyten in überkritischem Kohlendioxid berechnet werden, da die Menge des Lösungsmittels beim Spülen der Probenschleife und das Volumen der Probenschleife bekannt sind. Nach der Probenentnahme wird die Probenschleife getrocknet und wieder an den Kreislauf angeschlossen (Kap. 4.8).

2.3.2.1 Messung von Feststoffen und Flüssigkeiten

Für die Messung ist es essenziell, dass ungelöster Analyt in der Zelle (1) verbleibt. Im Fall der Messung von Feststoffen, lässt sich dies durch das Anwenden von Fritten mit der Porosität von 20 μm erzielen, die die Zelle von unten und von oben schließen. Dadurch kann nur die überkritische Lösung durch die Zelle gefördert werden.

Für die Messung von Flüssigkeiten ist dieser Aufbau der Zelle (1) nicht geeignet, da die Flüssigkeiten während der Messung durch die Poren der Fritten aus der Zelle verdrängt werden können. Deswegen ist ein anderes Aufbauprinzip der Zelle für die Messung von Flüssigkeiten notwendig.

Durch die flüssige Phase in der Zelle wird überkritisches Kohlendioxid durchgeleitet, was eine große Kontaktfläche der beiden Phasen und dadurch schnelle Sättigung der Lösung ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass die in Abbildung 25 dargestellten Varianten der Zelle (1: **1a** und **1b**) optimale Bedingungen für das Erzeugen der gesättigten überkritischen Lösungen bieten.

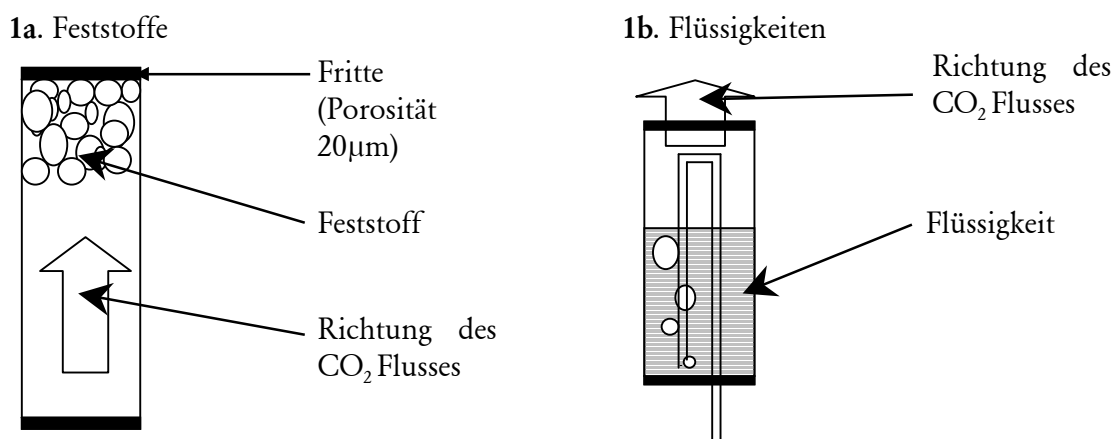


Abbildung 25: Aufbau der Zelle (1: **1a**, **1b**) für die Messung von Feststoffen und Flüssigkeiten.

2.3.2.2 In situ UV/VIS Spektroskopie

Die verwendete UV/VIS Zelle ermöglicht die Spektrenaufnahme im Temperaturbereich von 0 bis 80°C und unter einem Druck bis zu 300 bar. Die bestrahlte Schichtdicke der Lösung kann zwischen 0,1 mm bis 1,5 cm variiert werden. Während der Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde stets mit einer Schichtdicke von 0,1 mm gemessen (Kap. 2.3.3.5) Als Referenzmessungen wurden die Spektren von reinem Kohlendioxid bei unterschiedlichen Dichten verwendet.

2.3.2.3 Quantitative Off-line-Analytik

Es wurde gefunden, dass 10 ml organisches Lösungsmittel ausreichen, um die vollständige Menge des Analyten in der Probenschleife zu lösen. Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist es generell wichtig, dass der Analyt in dem verwendeten Lösungsmittel sehr gut löslich ist. Die analytische Methode der Konzentrationsbestimmung der Substanz im Lösungsmittel sollte im Hinblick auf die Eigenschaften des Stoffes ausgewählt werden.

Für die durchgeführten Messungen wurde die UV/VIS Spektroskopie ausgewählt, da die Spektren von Kobaltkomplexen eine intensive Absorption im sichtbaren Licht besitzen für die, das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt (Kap. 2.2.2.2). Da die Kobaltkomplexe empfindlich gegen Sauerstoff in der Lösung sind, werden die Probeentnahme und die UV/VIS Spektroskopie unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

2.3.2.4 Referenzmessung

Die Versuchsanordnung wurde durch die in der Literatur gut dokumentierte Messung der Naphthalinlöslichkeit in Kohlendioxid geprüft. Sowohl in niedrigem als auch hohem Konzentrationsbereich besteht eine gute Übereinstimmung mit den Vergleichsdaten^{96,97,98,28} (Abbildung 26). Bei der Referenzmessung wurde festgestellt, dass die aufgebaute Messapparatur sehr stabil bei unterschiedlichen Drücken funktioniert. Die Löslichkeitsisotherme eines Analyten lässt sich im Druckbereich von 0 bis 300 bar innerhalb von 2-3 Tagen vermessen (Kap. 4.8).

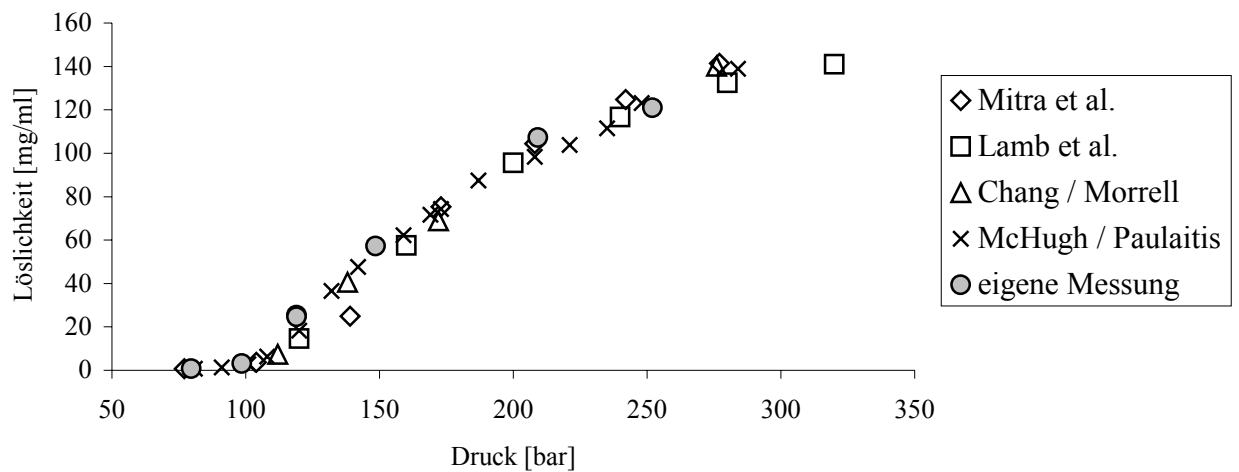


Abbildung 26: Löslichkeitsisotherme von Naphthalin in überkritischem Kohlendioxid (55°C).

2.3.2.5 Fehlerbetrachtung

Die eingesetzten Messgeräte (Kap. 4.3) weisen folgenden Ungenauigkeiten auf:

Temperatur: HAAKE N6, Fehler: 0.2 K

Druck: Erich Brosa Messgeräte GmbH EBM 1608, Fehler: 0.1 MPa

Das Volumen der Probenschleife am Probenahmeventil stimmt mit einer Abweichung von 2 % überein (Kap. 4.8 – *Ermittlung des Volumens der Probenschleife*). Die UV/VIS Kalibrierungskurven beschreiben die Löslichkeit der Standardlösungen mit Genauigkeit von 5 % (Kap. 4.8 – *Kalibrierung der quantitativen UV/VIS Analytik*).

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messdaten und Vergleich der gemessenen Löslichkeit von Naphthalin mit literaturbekanntem Daten ergeben einen maximalen Fehler der Messungen von $\pm 5\%$ für die Konzentration in überkritischem Kohlendioxid.

2.3.3 Ergebnisse und Interpretation der Löslichkeitsmessungen in überkritischem Kohlendioxid

Die Löslichkeit von Komplexen mit Phosphanliganden wurde untersucht:

Trialkylphosphanliganden **K1a**, **K1e**;

Dialkylphosphanliganden **K2a** und **K2b**;

Aryldiphenylphosphan **K3a**;

Triphenylphosphan **K4d**.

Die Komplexe **K4a** und **K4b** sind in keinem konventionellen Lösungsmittel löslich, konnten nicht gereinigt werden und wurden daher nicht für die Löslichkeitsmessung in überkritischem Kohlendioxid in Betracht gezogen (Kap. 2.2.2). Die Löslichkeit der freien Phosphane **4b** und **4d** ist literaturbekannt⁴³ (Kap 1.4) und die Bestimmung der Löslichkeit von **K4b** und **K4d** ermöglicht den Vergleich der Löslichkeiten von nicht-kordinierten und koordinierten Phosphanliganden (Kap 2.3.3.4). Für die Löslichkeitsmessung aus der Reihe der Triphenylphosphankomplexe wurde der Komplex **K4d** ausgewählt, da die Synthese und Reinigung dieses Komplexes im notwendigen Maßstab (mehrere Gramm) erheblich einfacher ist als für **K4b**.

Alle Messungen wurden bei 50°C durchgeführt.

Die Komplexe **K1a**, **K1e**, **K2a**, **K2b** wurden mit der Messzelle **1b** für Flüssigkeiten gemessen und die Komplexe **K3a** und **K4d** mit der Messzelle **1a** für Feststoffe (Kap. 2.2.2.5 und 2.3.2.1).

Die Messungen wurden bis zu Konzentrationen von 50 mg Komplex/ml Lösung bzw. bei schlecht löslichen Komplexen bis 300 bar durchgeführt.

2.3.3.1 Löslichkeit der untersuchten Komplexe

Die Löslichkeitsisothermen der Komplexe sind in Abbildung 27 dargestellt (Löslichkeitsdaten – Kap. 4.8.1). Bei 50°C ist bis zu einem Druck von 90 bar keine Löslichkeit der Komplexe in überkritischem Kohlendioxid nachweisbar. Die erste Detektion der Löslichkeit der untersuchten Komplexe erfolgte im Druckbereich von 90 bis 120 bar. Wie es sich von der Abbildung 27 ableiten lässt, kommen die unterschiedlichen Löslichkeitscharakteristika der Komplexe hauptsächlich deswegen zustande, da die Löslichkeit der Komplexe unterschiedlich mit dem Kohlendioxiddruck und dadurch auch mit Kohlendioxidichte zunimmt.

Die gut in überkritischem Kohlendioxid löslichen Komplexe **K1a**, **K1e**, **K3a** und **K2a** erreichen die Löslichkeit von 50 mg/ml im Druckbereich von 130-190 bar und weisen eine Schmelzpunkterniedrigung unter Kohlendioxiddruck auf (Kap. 2.2.2.5). Darüber hinaus besitzen diese Komplexe generell gute bis sehr gute Löslichkeiten in n-Hexan (Tabelle 7). Der Komplex **K2b** erreicht dagegen eine Löslichkeit von 50 mg/ml erst bei 300 bar, und die Löslichkeit des Komplexes **K1e** ist auch bei hohen Kohlendioxiddrücken im Vergleich zu den anderen Komplexen gering (300 bar: 5 mmol/l). Der Komplex **K2b** ist kaum löslich in n-Hexan, und der Komplex **K1e** ist unlöslich.

Tabelle 7: Löslichkeit der Komplexe, die eine Kohlendioxid-druck-induzierte Schmelzpunkterniedrigung aufweisen, in n-Hexan und in überkritischem Kohlendioxid.

	Löslichkeit in n-Hexan [mM/ml] (20°C) $\rho_{n\text{-Hexane}} = 0,66 \text{ g/ml}$	Löslichkeit in CO ₂ [mM/ml] 50°C, 136 bar, $\rho_{\text{CO}_2} = 0,66 \text{ g/ml}$
K1e	0,28	0,026
K1a	0,22	<< 0,037
K2a	0,15	0,005
K3a	0,03	0,011

*Anmerkung zur Löslichkeit der Komplexe **K1a**, **K1e**, **K3a**, **K2a** in n-Hexan.*

Die Löslichkeitsstudien der Komplexe in n-Hexan bei Raumtemperatur (Tabelle 7, Konzentrationsbestimmung siehe Kap. 4.7) zeigen, dass die Löslichkeit in der Reihe **K1e**, **K1a**, **K2a**, **K3a** abnimmt. Diese Reihenfolge korreliert nicht mit der Löslichkeit in überkritischem

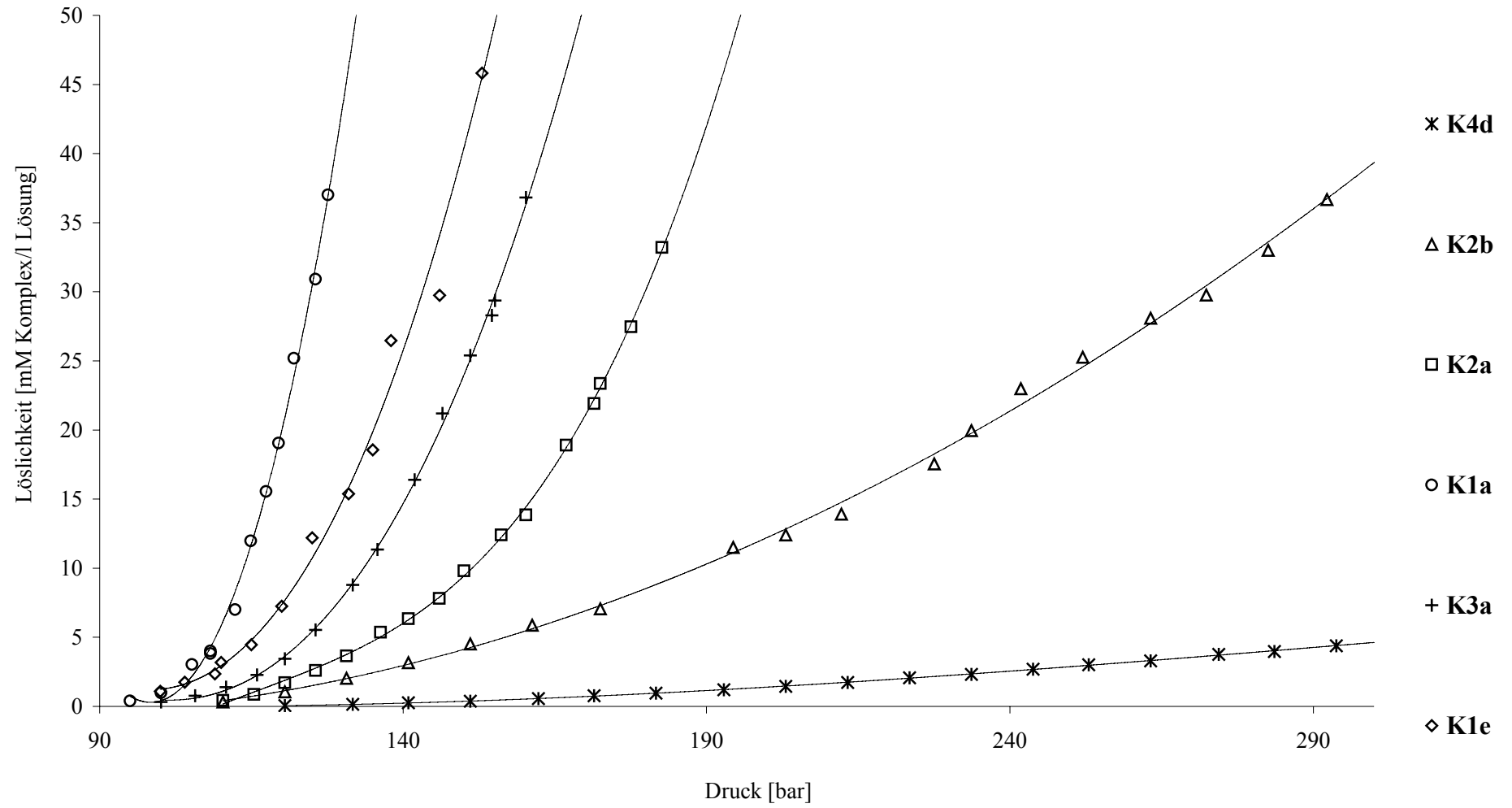


Abbildung 27: Löslichkeitsisothermen von Kobaltkomplexen in überkritischem Kohlendioxid (50 °C).

Kohlendioxid, vermutlich deswegen, weil die Fluormodifizierung der Phosphanliganden einen anderen Einfluss auf die Löslichkeit in n-Hexan als in überkritischem Kohlendioxid besitzt (Siehe auch Kap.2.3.3.3).

In der logarithmischen Korrelation der gemessenen Löslichkeiten mit der Kohlendioxidichte (Abbildung 28) ergeben sich jeweils lineare Beziehungen, was zeigt, dass die Löslichkeit der Komplexe ausschließlich durch die Kohlendioxidichte bedingt ist (Siehe auch Kap. 2.3.3.2).

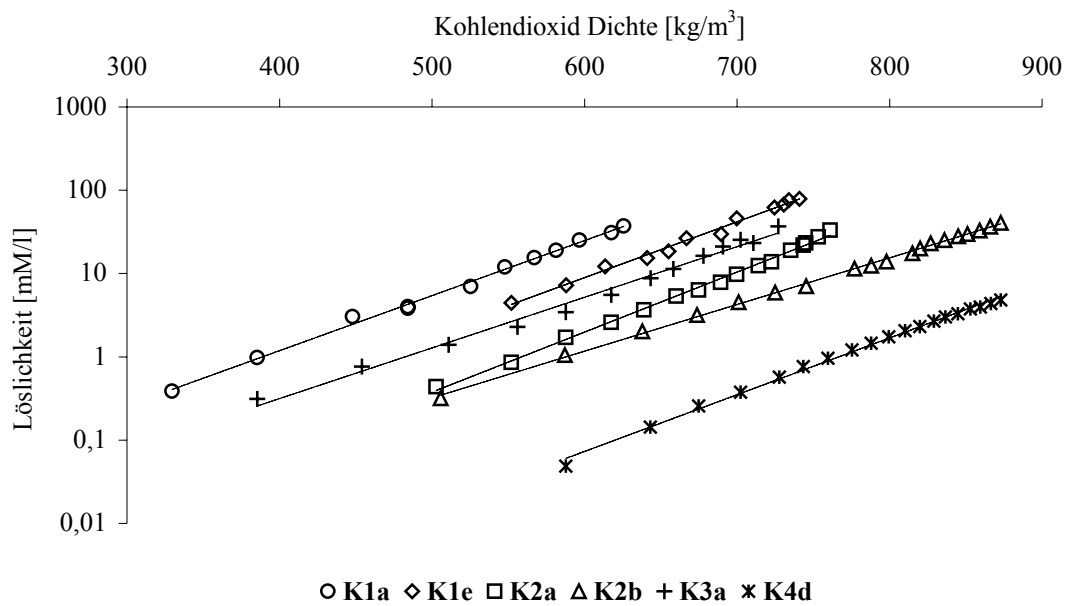


Abbildung 28: Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeitsisothermen von Dichte des Kohlendioxids (50°C).

2.3.3.2 Modellierung der Löslichkeitsdaten

Die experimentellen Daten der Löslichkeit von Stoffen in überkritischen Fluiden können mittels theoretischer Gleichungen oder statistischer Modelle mathematisch beschrieben werden.⁹⁹ Eine geeignete Beschreibung basiert auf der Peng-Robinson Gleichung.¹⁰⁰ Ein Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit der Kenntnis der thermodynamischen Daten der gemessenen Stoffe, wie z. B. ihrer kritischen Parameter. Da diese häufig nicht zugänglich sind, müssen sie aus anderen Daten abgeleitet werden.

Literaturbekannt sind statistische Modelle, die für die Löslichkeit von Stoffen in überkritischem Kohlendioxid angewandt werden. Diese basieren auf Korrelationen gegen die Kohlendioxidichte sowie gegen Druck und Temperatur.

Zwei Beispiele der statistischen Modelle seien im folgenden kurz beschrieben.

Chrastil²⁵ schlug eine semi-empirische Gleichung vor, die die Berechnung der Löslichkeit eines Stoffes anhand der Lösungsmitteldichte und der Temperatur erlaubt:

$$S = \rho^k \exp^{(a/T + b)} \quad (1)$$

S = Löslichkeit [g/l]

ρ = Lösungsmitteldichte bei Druck und Temperatur der Messung [g/ml]

k = Zahl der in der Solvatisierung der Substanz beteiligten Lösungsmittelmoleküle

a = $\Delta H/R$

$\Delta H = \Delta H_{\text{ver.}} + \Delta H_{\text{solv.}}$ = die Summe der Verdampfungs- und Solvatisierungsentalpien

b = Konstante

Für die Korrelationen gegen Druck und Temperatur muss die Löslichkeit mittels der Molenbrüche ausgedrückt werden:

$$y_1 = b_0 + b_1P + b_{11}P^2 + b_2T + b_{22}T^2 + b_{12}PT \quad y_2 = 1 - y_1 \quad (2)$$

y_1, y_2 = Molenbrüche von Substanz und Lösungsmittel in der Lösung

P, T = Druck und Temperatur der Messung

Für die Modellierung der in dieser Arbeit dargestellten Daten wurde die statistische Methode nach Chrastil ausgewählt, da alle notwendigen Daten für dieses Modell vorhanden sind. Die Löslichkeit der Komplexe ist maßgeblich durch die Kohlendioxid-dichte bedingt (Abbildung 28). Mittels dieses Modells wurden auch die Löslichkeiten anderer Metallkomplexe in überkritischem Kohlendioxid beschrieben.^{101,102}

Wenn die experimentellen Daten der Löslichkeit doppelt logarithmisch gegen die Kohlendioxid-dichte aufgetragen werden, lassen sich die Faktoren c und k ermitteln.

$$\ln S = a/T + b + k \ln \rho$$

$$a/T + b = c$$

$$\ln S = c + k \ln \rho$$

Um den Faktor c in a und b zerlegen zu können, muss der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit bekannt sein. Die untersuchten Komplexe wurden nur bei 50°C gemessen, und dadurch bleiben sowohl die Summe der Verdampfungs- und Solvatisierungsentalpien als auch die Konstante b unbekannt. Der Graf zur Bestimmung von Faktoren c und k ist in Abbildung 29 dargestellt und die Werte sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

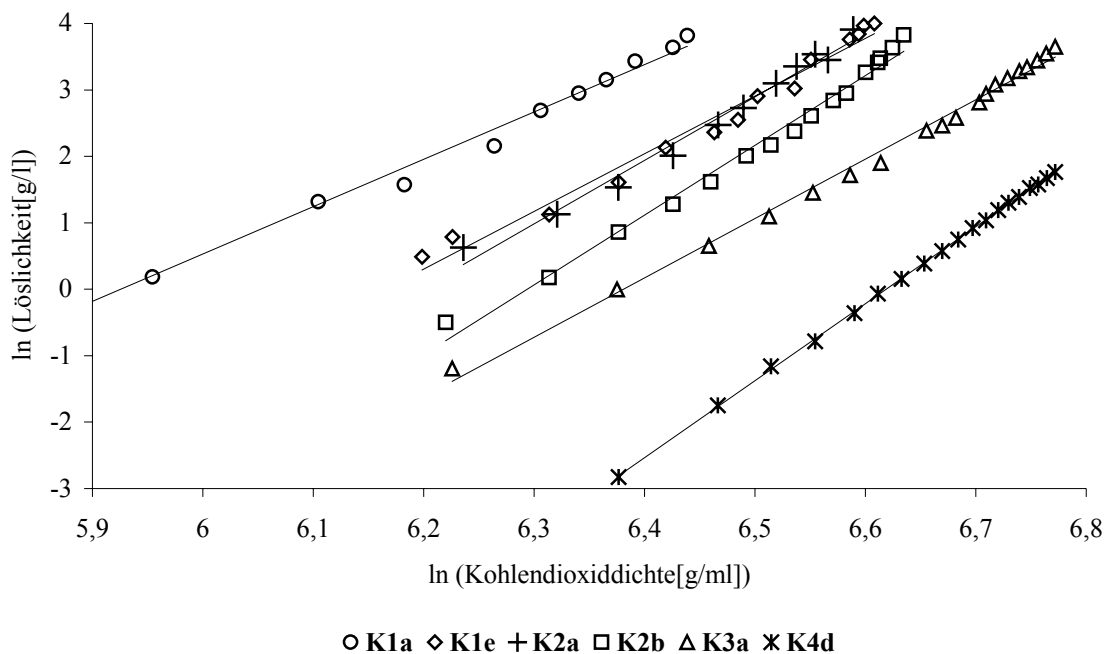


Abbildung 29: Darstellung zur Ermittlung der Faktoren k und c der Chrastil Gleichungen der untersuchten Komplexe.

Tabelle 8: Ermittelte Faktoren k und c der Chrastil Gleichung für die untersuchten Komplexe.

Komplex	k	$c = \frac{a}{323,15} + b$	R^2	%B *
K1a	7,1	-42,2	0,9904	1,0
K1e	8,7	-53,6	0,9773	1,5
K3a	9	-57,1	0,9935	0,6
K2a	9,6	-59,3	0,9825	1,5
K2b	10,5	-66,1	0,9882	0,8
K4d	11,6	-76,7	0,9997	0,2

$$* \%B = 1/N \cdot \sum |S_{exp.} - S_{calc.}| / S_{exp.} \cdot 100\%$$

Aus Tabelle 8 lässt sich ableiten, dass der k -Faktor in der Reihe **K1a**, **K1e**, **K3a**, **K2a**, **K2b**, **K4d** zunimmt und der Faktor c in der gleichen Reihenfolge abnimmt.

Da die Löslichkeit der Komplexe mit dem steigenden k -Faktor abnimmt, lässt sich ferner ableiten, dass der abnehmende $\exp(a/T+b)$ -Anteil in der Gleichung (1) durch den wachsenden ρ^k -Anteil nicht kompensiert wird.

Dies macht es wahrscheinlich, dass enthalpische Effekte und nicht die Solvatationszahl k die entscheidende Rolle für die Solvatisierung der Komplexe in überkritischem Kohlendioxid spielen.

Unter der Voraussetzung, dass die Dampfdrücke dieser Metallkomplexe generell niedrig sind, könnte man vermuten, dass in dem enthalpischen Anteil

$$\exp^{(c)} = \exp^{[(\Delta H_{ver.} + \Delta H_{solv.})/RT + b]}$$

nicht die Verdampfungs- bzw. die Sublimationsenthalpie $\Delta H_{ver.}$, sondern die Solvatationsenthalpie $\Delta H_{solv.}$ den größeren Anteil im Faktor c besitzt, und dass der Energiegewinn im Fall der Solvatisierung von Komplex **K1a** durch 7,1 Kohlendioxidmoleküle höher ist als der durch 11,6 Kohlendioxidmoleküle bedingte Solvationsseffekt bei **K4d**.

Diese Aussage wird durch den experimentellen Befund gestützt, dass die Komplexe **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K2b** unter Kohlendioxiddruck verflüssigt werden, weil die Phosphanliganden dieser Komplexe offensichtlich eine höhere Kohlendioxid-Philie vermitteln (Kapitel 2.2.2.5).

2.3.3.3 Einflüsse der chemischen Struktur auf die Löslichkeit der Metallkomplexe in überkritischem Kohlendioxid - Diskussion

Die Analyse der durchgeführten Messungen führt zu folgenden Schlussfolgerungen über den Einfluss der Molekülstruktur auf die Löslichkeit der Metallkomplexe in Kohlendioxid.

Der Komplex mit Trialkylphosphanliganden **K1e** ist besser löslich als die Komplexe mit Dialkyl- und Triarylphosphanliganden (**K2b** und **K4d**) (Abbildung 30). Die sehr gute Löslichkeit von Komplex **K1e** zeigt zudem, dass für diese Art von Kobaltkomplexen ein hoher Fluorierungsgrad der Liganden nicht zwingend erforderlich ist, um eine gute Löslichkeit zu induzieren.

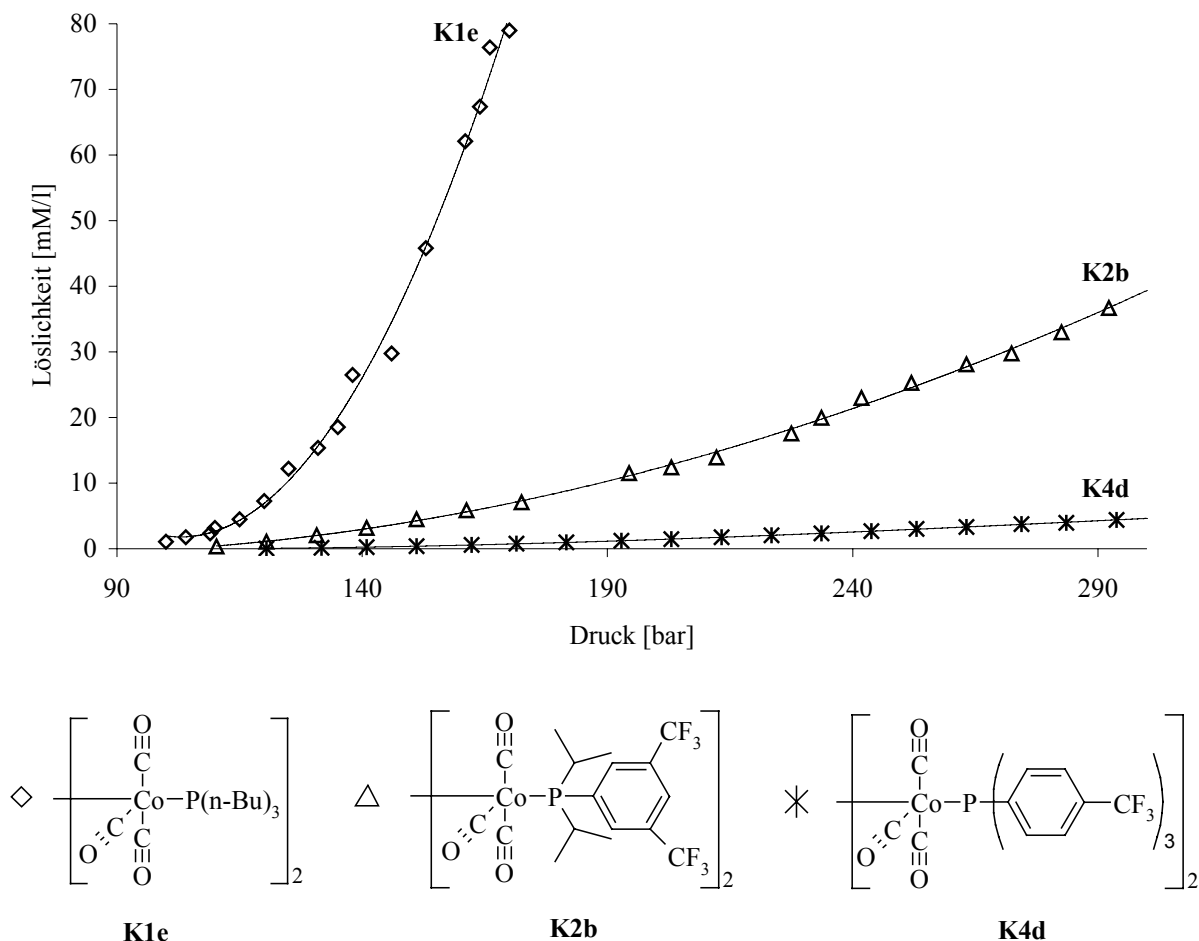


Abbildung 30: Vergleich der Löslichkeitsisothermen der Komplexe **K1e**, **K2b** und **K4d**.

Der Einfluss unterschiedlicher Fluormodifizierungen auf die Löslichkeit der Komplexe lässt sich durch den Vergleich der Löslichkeitsisothermen der Komplexe **K1a**, **K2a** und **K2b** zeigen, die jeweils zwei Phosphor-ständige Isopropylsubstituenten besitzen (Abbildung 31). Der Komplex **K2a** mit $C_8H_4F_{13}$ -Gruppe in der para-Position des Phosphor-ständigen Phenylrings ist deutlich besser löslich als der Komplex **K2b** mit zwei Trifluoromethylgruppen in den meta-Positionen des Phenylrings. Die Anwesenheit von Arylsubstituenten setzt die Löslichkeit der Komplexe offensichtlich herab. So wird die beste Löslichkeit für den Komplex **K1a** gefunden, in dem zwei für die Löslichkeit günstige Effekte zum Tragen kommen: die Anwesenheit eines langkettigen fluorierten Substituenten und das Fehlen eines Arylsubstituenten.

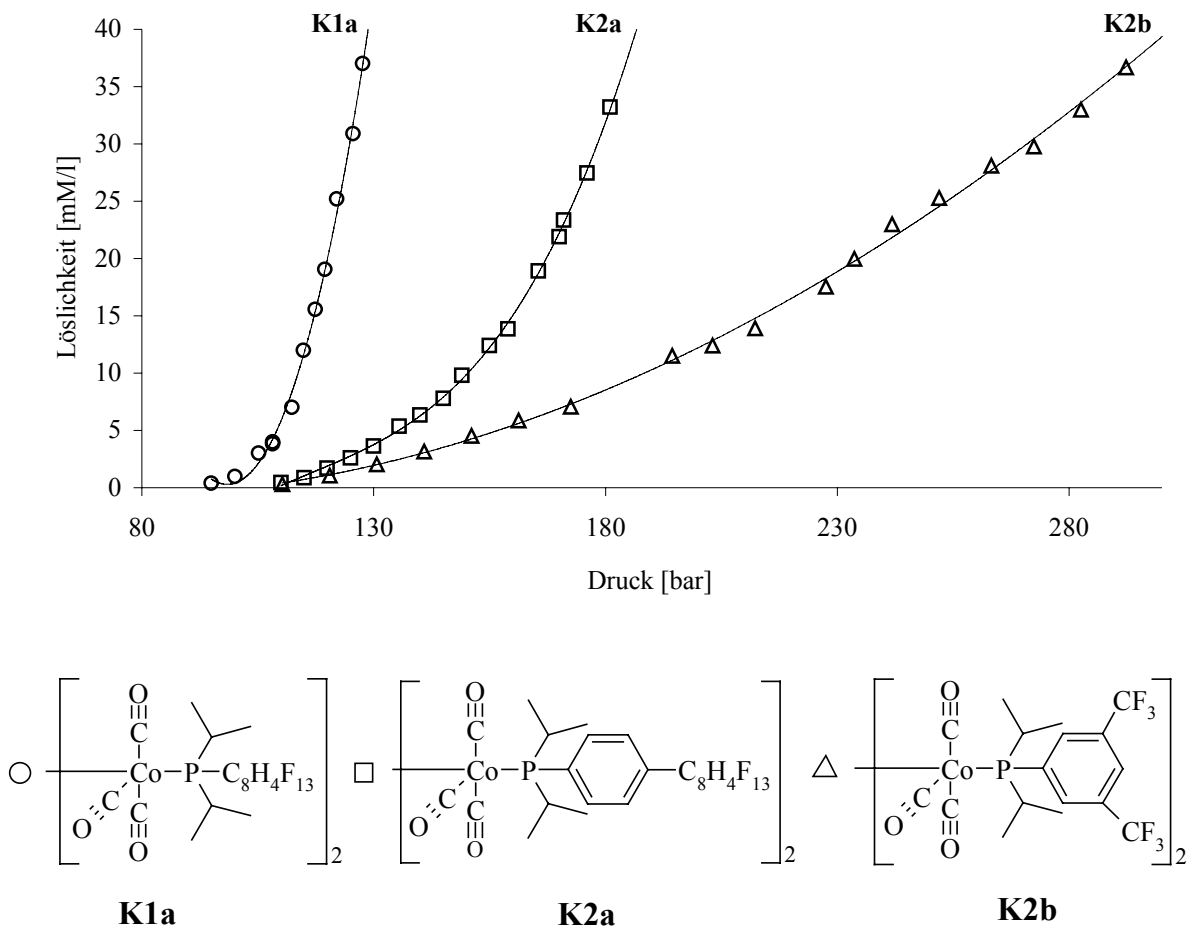


Abbildung 31: Vergleich der Löslichkeitsisothermen der Komplexe **K1e**, **K2a** und **K2b**.

In der Reihe der Komplexe mit $C_8H_4F_{13}$ -Gruppen (Abbildung 32, **K1a**, **K3a**, **K2a**) ist der Einfluss einer solchen direkt am Phosphor gebundenen Gruppe (**K1a**, **K3a**) für die Löslichkeit des Komplexes günstiger, als wenn eine Phenylgruppe den Spacer bildet (**K2a**). Wie oben bereits erläutert, wirkt die Wechselwirkung des Komplexes mit Kohlendioxidmolekülen bei

Anwesenheit von Arylgruppen im Molekül löslichkeitshemmend und wird nicht durch die eher lipophilen Isopropyl-Gruppen kompensiert.

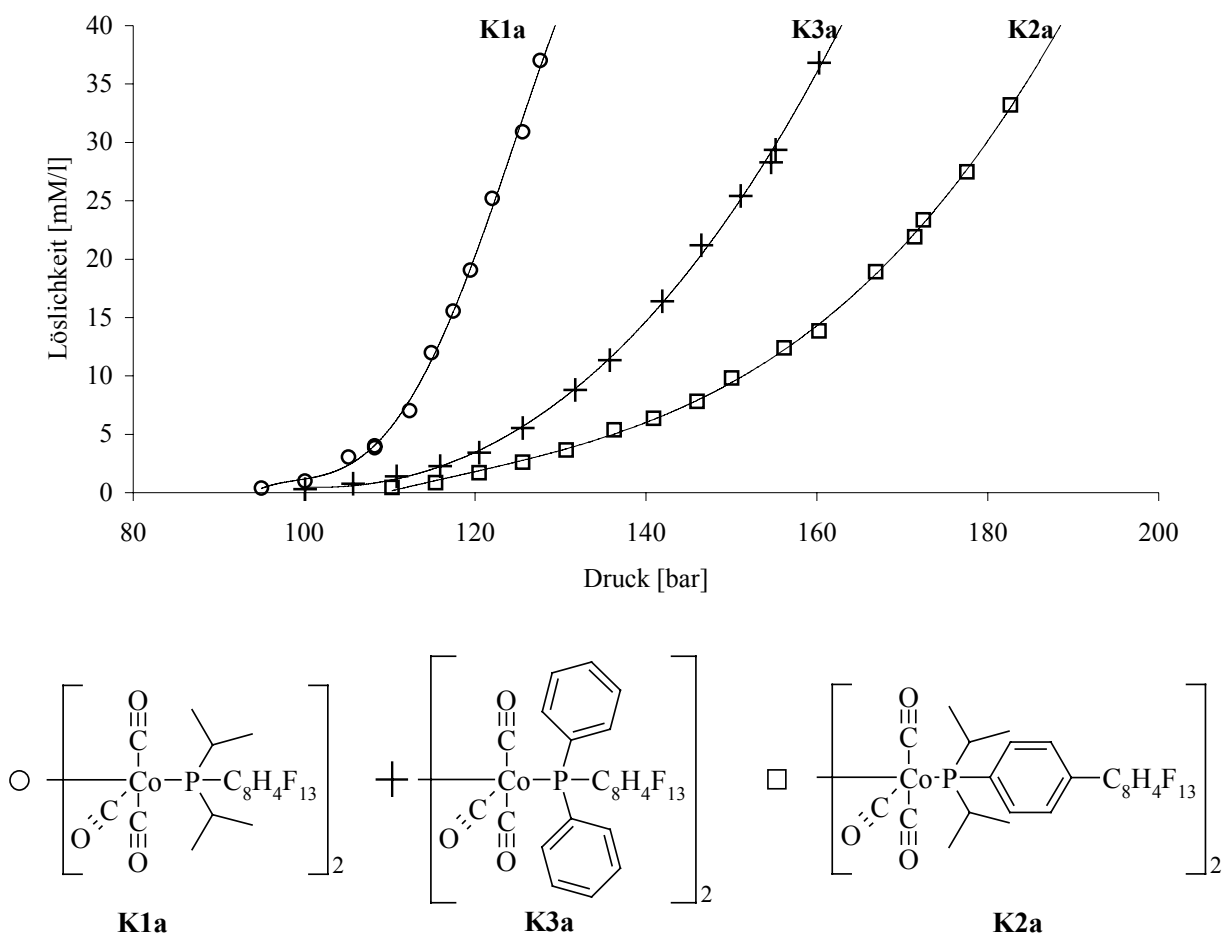


Abbildung 32: Vergleich der Löslichkeitsisothermen der Komplexe mit $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}$ -Gruppen.

Es stellt sich anhand der hier diskutierten Ergebnisse die Frage, ob sich die Faktoren bezüglich der chemischen Struktur von Phosphanliganden und die ihnen zugrundeliegenden Effekte verstehen und definieren lassen, die eine optimale Löslichkeit der Metallkomplexe in überkritischem Kohlendioxid gewährleisten. Für dieses Verständnis sind insbesondere die Ergebnisse der sich unter Kohlendioxiddruck verflüssigenden Komplexe geeignet.

Man kann annehmen, dass die Komplexe, die unter Kohlendioxiddruck verflüssigt werden (**K1a**, **K1e**, **K2a** und **K3a**, Kap. 2.2.2.5), auch unter überkritischen Bedingungen flüssig bleiben. Daher ist anzunehmen, dass diese Komplexe, auch bevor ihre Löslichkeit in der überkritischen Kohlendioxidphase detektierbar ist (bis zu Drücken von etwa 90 bar), bereits mit Kohlendioxidmolekülen wechselwirken.

Unter Berücksichtigung der Modellierung von Löslichkeitsdaten (Kap. 2.3.3.2) und dem Einfluß der chemischen Struktur auf die Löslichkeit der gemessenen Komplexe (oben), lässt sich feststellen, dass sowohl für die Verflüssigung als auch eine verbesserte Löslichkeit die Solvatationsenthalpie, vermittelt durch die Kohlendioxid-Philie von Alkyl- und/oder fluor-modifizierten Substituenten des Liganden, ausschlaggebend ist.

Diese Solvatationsenthalpie/Kohlendioxid-Philie kann jedoch nicht vollständig die Unterschiede der Löslichkeit der verflüssigten Komplexe erklären. Der Komplex **K2a** mit zwei Phosphorständigen Isopropylsubstituenten ist lipophiler als der Komplex **K3a** mit zwei Phosphorständigen Phenylsubstituenten (siehe auch Kap. 2.3.3.1, Tabelle 7). Obwohl diese beiden Komplexe über fluoridierte Seitenketten ($C_8H_4F_{13}$) verfügen, ist **K3a** in Kohlendioxid besser löslich als **K2a** (Abbildung 32).

Man kann daraus folgern, dass der Unterschied zwischen den Dichten der überkritischen- und der verflüssigten Komplex-Phase die Mischbarkeit der beiden Phasen zunächst limitiert. Es ist ferner wahrscheinlich, dass in der flüssigen, Komplex-reichen Phase die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Komplexmolekülen nicht vollständig durch Kohlendioxidmoleküle aufgehoben werden, so dass in der flüssigen Phase die langkettigen Kohlendioxid-philien Substituenten der Liganden nicht nur mit Kohlendioxidmolekülen Aggregate bilden, sondern gleichzeitig auch mit benachbarten Komplexmolekülen in Wechselwirkung treten. Dadurch konkurrieren die Kohlendioxidmoleküle in solchen Aggregaten mit den Substituenten benachbarter Komplexmoleküle in dieser Wechselwirkung in einer gleichgewichtsähnlichen Situation.

Mit einer Druckerhöhung nimmt die Konzentration von Kohlendioxid in der Komplex-reichen Phase zu und die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komplexmolekülen wird demzufolge erniedrigt.

Obwohl ein solcher Effekt nicht für die Löslichkeit von allen gemessenen Komplexen entscheidend sein muss, erklärt er sehr gut die schlechtere Löslichkeit des Komplexes **K2a** im Vergleich zu **K3a** (Abbildung 32). Im Komplex **K2a** ist die fluoridierte Kette weit vom Gerüst des Komplexes entfernt (Phenylgruppe zwischen Phosphor und fluorierter Kette), weswegen eine Wechselwirkung mit der fluoridierten Kette eines benachbarten Komplexes aus sterischen Gründen erleichtert sein sollte.

Die postulierte Wechselwirkung zwischen fluoridierten Ketten in verflüssigtem **K2a** wird auch durch andere Daten gestützt:

Die Phosphane **2a** und **3a** haben fast die gleichen molaren Massen. **3a** siedet jedoch bei 85°C (130 Pa) und **2a** bei 95°C (10⁻⁴ Pa). Das deutet darauf hin, dass bereits in flüssigen Phosphanen unterschiedlich starke zwischenmolekulare Kräfte beobachtet werden können.

Van der Waals Kräfte zwischen langen fluorierten Ketten wirken auch im kristallinen Zustand, wie beispielhaft an 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluorohexadekan erläutert wird. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Kap. 2.1.3, Abb. 12) dieser Verbindung zeigt, dass die intermolekularen Abstände zwischen Fluoratomen benachbarter Ketten im Einkristall mit einer mittleren Abweichung von 30 pm etwa im Bereich des doppelten Van-der-Waals-Radius von Fluor (140 pm) liegen (Abb. 33).

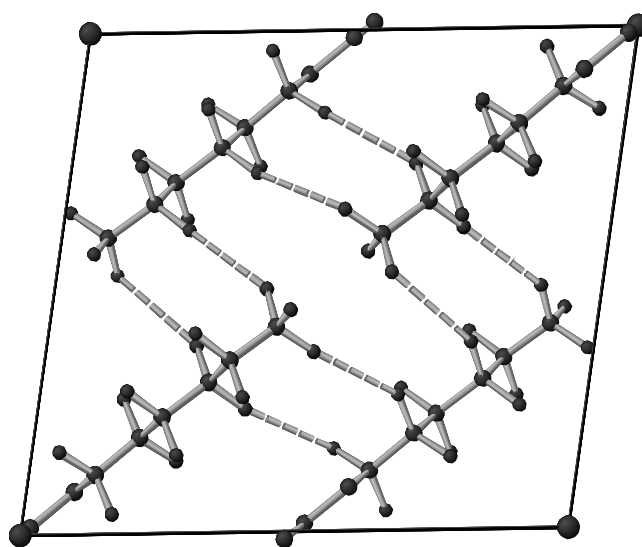


Abbildung 33: Elementarzelle von 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluorohexadekan. Die gestrichelten Linien zwischen den Fluoratomen benachbarter Moleküle korrespondieren zu Abständen im Bereich von 290-310 pm.

Die naheliegende Vermutung, dass die langkettigen Substituenten der flüssigen Metallkomplexe miteinander in Wechselwirkung treten, wird indirekt aus literaturbekannten Untersuchungen gestützt: Die von Beckmann gemessene Löslichkeit eines Palladium-Präkatalysators mit Tris[p-(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phenyl]phosphan (Kap. 1.4, Abb. 8) zeigt, dass dieser Komplex nur 1 bis 3 mM Lösungen in flüssigem Kohlendioxid bildet (110 bar, 22°C, $\rho_{\text{CO}_2} = 0,85 \text{ g/ml}$). Bei derselben Dichte und einer Temperatur von 50°C ist der Komplex **K3a** (mit nur einer Phosphor-ständigen fluorierten Kette) nach Extrapolation der Löslichkeitsdaten mit Kohlendioxid vollständig mischbar.

Die Bildung von Aggregaten kann anscheinend auch durch langkettige Kohlenwasserstoffe vermittelt werden. So z. B. stellten Cole-Hamilton et al. fest, dass flüssige Phosphite mit langkettigen, lipophilen Gruppen Kohlendioxid lösen können, selbst aber in überkritischem Kohlendioxid unlöslich sind (Kap. 1.4, Abb. 9). Jessop berichtet hingegen, dass das weniger lipophile Trimethylphosphan als Ligand eine gute Löslichkeit in unterschiedlichen Rutheniumkatalysatoren bewirkt (Kap. 1.4).

Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die hohe Kohlendioxid-Philie der Phosphanliganden, vermittelt durch langkettige Alkyl- und/oder fluor-modifizierte Substituenten für die Löslichkeit der Komplexe in überkritischem Kohlendioxid zwar entscheidend ist, gleichzeitig aber sehr lange Ketten in der Peripherie von Komplexen auch löslichkeitshemmend wirken können.

2.3.3.4 Vergleichende Betrachtung zur Löslichkeit von Metallkomplexen und nicht koordinierenden Phosphanen

Die in der Literatur dokumentierten Löslichkeiten der fluormodifizierten Triarylphosphate⁴³ **4b** und **4d** sowie von Triphenylphosphan **4a**, und die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse erlauben den Vergleich der Löslichkeitsisothermen von freien und koordinierenden Phosphanen in überkritischem Kohlendioxid (Abbildung 34).

Die Löslichkeit des Komplexes **K4d** ist deutlich niedriger als die Löslichkeit des freien Liganden **4d** und auch als die von freiem Triphenylphosphan **4a**. Auch die Löslichkeit des am besten löslichen Kobaltkomplexes **K1a** mit fluormodifizierten Trialkylphosphanliganden ist deutlich niedriger als die Löslichkeit von **4d**. Im Vergleich mit der von Erkey et al.¹⁰³ gemessenen Löslichkeit des Komplexes Dichloro[bis(triphenylphosphan)]nickel werden für die hier untersuchten Kobaltkomplexe bis zu 10⁵-mal höhere Konzentrationen der Komplexe in der überkritischen Kohlendioxid-Phase erzielt.

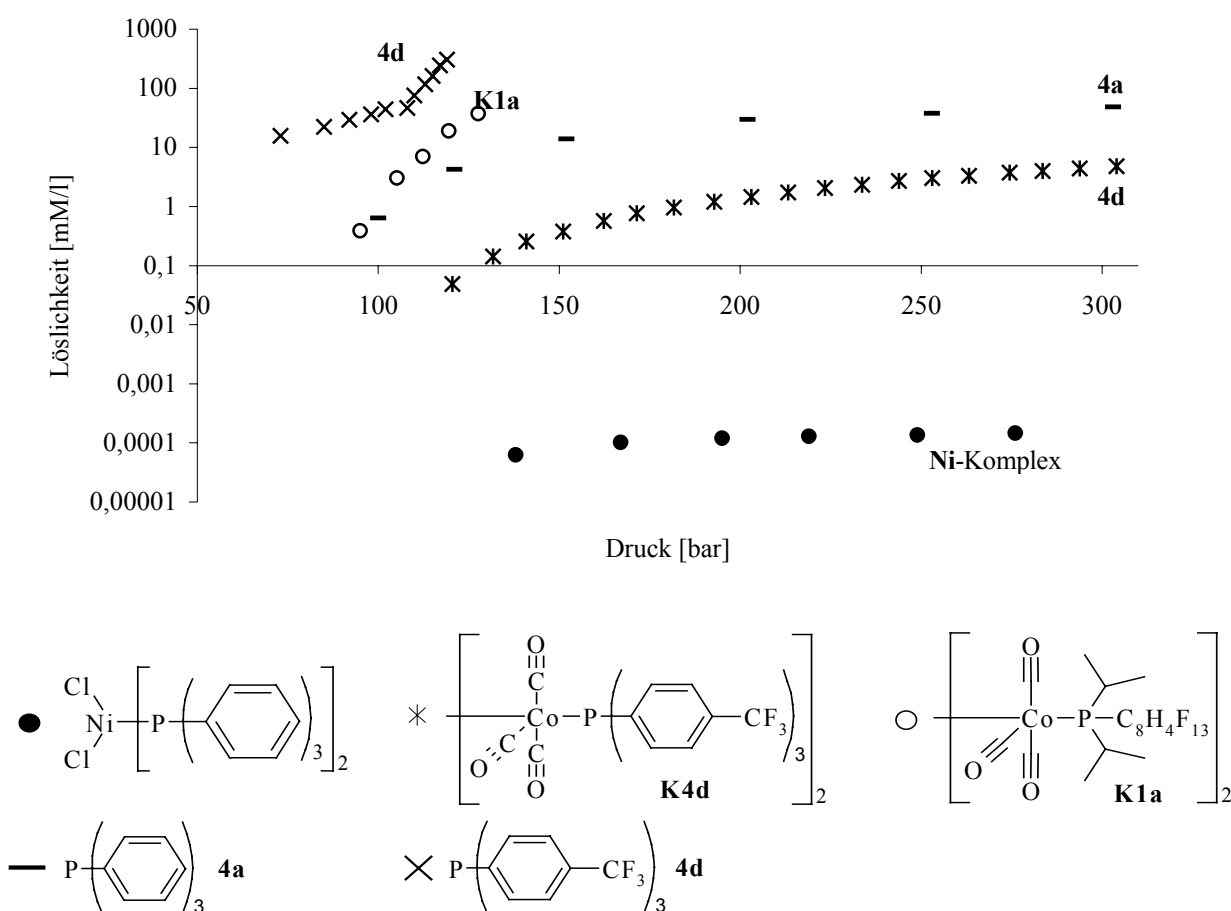


Abbildung 34: Löslichkeitsisothermen in überkritischem Kohlendioxid der Komplexe **K1a**, **K4d** (50 °C), der Phosphate **4d** und **4a** (47 °C) und von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (55 °C).

2.3.3.5 In-situ-UV/VIS-Spektroskopie der Kobaltkomplexe in überkritischem Kohlendioxid

Die in dieser Arbeit zur Bestimmung der Einstellung des Solvatationsgleichgewichts verwendete in-situ-UV/VIS-Spektroskopie (Kap. 2.2.2.2 und 2.3.2.2) ermöglicht es zusätzlich den Einfluss des Druckes und der Kohlendioxidichten auf die Absorption der Kobaltkomplexe in überkritischem Kohlendioxid zu untersuchen. In Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen wurde gezeigt, dass in den UV/VIS-Spektren der in überkritischem Kohlendioxid gelösten Substanzen die Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima gleiche oder sehr ähnliche Werte wie in organischen Lösungsmitteln annehmen.^{104,105} Es wurde z. B. nachgewiesen, dass für Lösungen von Metallkomplexen mit β -Diketonliganden in überkritischem Kohlendioxid das Lambert-Beer'sche Gesetz sich bei unterschiedlichen Drücken anwenden lässt¹⁰⁶ und die Extinktionskoeffizienten dieser Komplexe in Kohlendioxid nahezu die gleichen sind wie in n-Hexan oder Benzol.¹⁰⁵

Obwohl Kohlendioxid kein Dipolmoment und eine niedrige Dielektrizitätskonstante besitzt, ist ein direkter Vergleich mit gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht immer zulässig, da Kohlendioxid ein Quadrupolmoment besitzt.¹⁰⁷ Es wird z. B. vermutet, dass dieses Quadrupolmoment für eine Wechselwirkung mit C,F-Bindungen fluorierter Substanzen maßgeblich ist.¹⁰⁸ Dies sollte eine Verschiebung von Absorptionsmaxima verursachen, weil die so induzierten Übergangsdipolmomente die Lage der Elektronenzustände ändern.¹⁰⁹ In UV/VIS-¹¹⁰ und IR-Spektren¹¹¹ unter Kohlendioxiddruck konnten solche Effekte für organische Verbindungen bereits nachgewiesen werden. Darüber hinaus ist in der Absorption- oder Emissionsspektroskopie der Brechungsindex des Lösungsmittels für Lage und Intensität der Absorption/Emission essenziell. Da der Brechungsindex von Kohlendioxid sich zusammen mit der Dichte ändert, kann dies in der UV/VIS-Spektroskopie in überkritischem Kohlendioxid ebenfalls zu einer Verschiebung der Banden und zu einer Zunahme der Extinktionskoeffizienten des Analyten führen. So nimmt in Lösungen von Antracen und Pyren bei Kohlendioxiddichteänderung von 0,3 nach 0,9 g/ml die molare Absorption von 30 nach 170 % zu.¹¹⁰

In der hier verwendeten UV/VIS-Zelle erlaubt die bestrahlte Schichtdicke der überkritischen Lösung (min. ca. 0,1 mm, Kap. 2.2.2.2 und 2.3.2.2) aufgrund der intensiven Absorption der Komplexe die quantitative Messung bis zu Konzentrationen von ca. 1-2 mM/l. Da die Löslichkeit der Komplexe **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K3a** mit dem Druck sehr stark zunimmt, war es

im Fall von **K2b** und **K4d** möglich, eine solche quantitative Analyse in einem breiterem Druckbereich (100 bis 140 bar für **K2b** und von 140 bis 200 für **K4d**) durchzuführen.

Die Lage der Co-Co-Absorption bleibt für beide Komplexe unabhängig vom Druck unverändert, was darauf hindeutet, dass eine Wechselwirkung zwischen Kohlendioxid und dem Gerüst des Komplexes nicht verstärkt wird. Im Gegensatz wird die durch die Absorption des Phosphans im Komplex **K2b** resultierende Bande im UV Bereich, bei wachsendem Druck und damit auch höherer Konzentration in Richtung niedrigerer Energie verschoben (Abbildung 35). Im Falle des Komplexes **K4d** wurde diese Verschiebung der Phosphanabsorption nicht beobachtet.

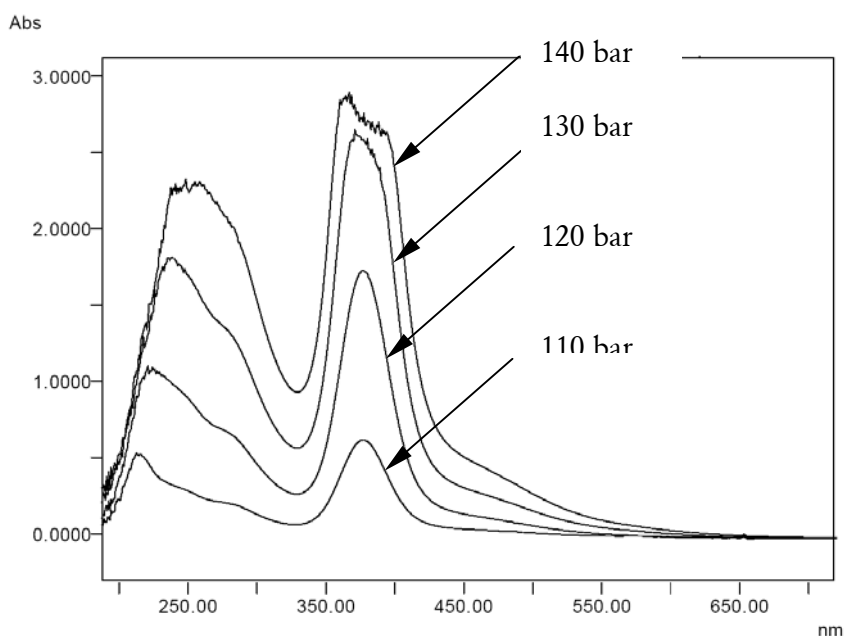


Abbildung 35: Die in situ Spektren des Komplexes **K2b** in überkritischem Kohlendioxid bei 110, 120, 130 und 140 bar.

Für den Komplex **K4d** gelang es so, den Extinktionskoeffizienten im Druckbereich 140-180 bar zu ermitteln. (Abbildung 36)

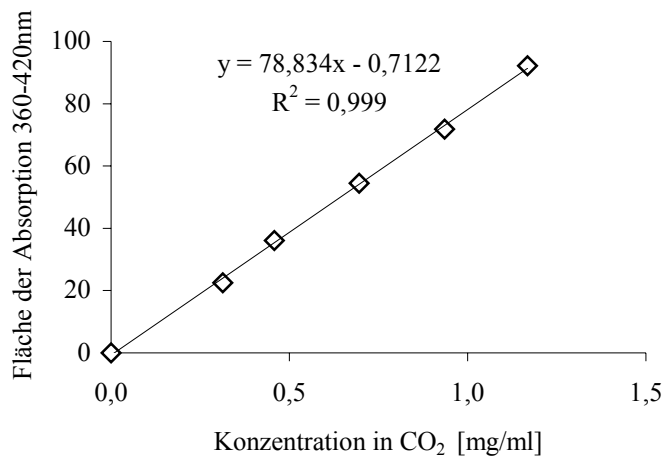


Abbildung 36: Abhängigkeit der Absorption des Komplexes **K4d** in überkritischem Kohlendioxid von der Konzentration (50°C, 140-180 bar).

Dies ist dadurch zu erklären, dass der Komplex **K4d** in überkritischem Kohlendioxid sehr schwach und erst ab ca. 140 bar löslich ist (bei 300 bar beträgt seine Löslichkeit weniger als 5 mM/ml). Die Kohlendioxid-Dichteänderung im gemessenen Bereich von 140 bar (50°C, $\rho_{\text{CO}_2} = 0,67 \text{ g/ml}$) bis 180 bar ($\rho_{\text{CO}_2} = 0,76 \text{ g/ml}$) beträgt nur 0,09 g/ml.^{vii}

^{vii} Zum Vergleich: Die Kohlendioxid-Dichte bei 100 bar und 50°C beträgt: $\rho_{\text{CO}_2} = 0,39 \text{ g/ml}$.

3 Ausblick

Für die Bestimmung der Phasencharakteristika realer Mehrkomponentensysteme mit hohem Kohlendioxidanteil, wie sie etwa im Verlauf einer Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid zu erwarten sind, bilden die Messungen in einer reinen Kohlendioxidphase eine essenzielle Grundlage, da sie dem Verständnis der fundamentalen Wechselwirkung zwischen Katalysatorkomponente und Reaktionsmedium auf Basis quantitativer Daten dienen.

Man kann erwarten, dass im Fall der realen katalytischen Systeme, wo die Edukte als Co-Solvents fungieren, die Löslichkeit der Präkatalysatoren höher ist als in reinem überkritischem Kohlendioxid.^{112,113} Man muss auch darauf hinweisen, dass die im Fortgang einer Reaktion entstehenden katalytisch aktiven Intermediate andere chemische Strukturen als die untersuchten Präkatalysatoren besitzen und dadurch andere Löslichkeitscharakteristika haben könnten (Kap. 1.4 - *Anmerkung zur Kobaltkatalysierten Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid*).

Die Analyse der in situ UV/VIS Spektren von **K2b** und **K4d** in überkritischem Kohlendioxid legt den Schluss nahe, dass die Konzentration der Kobaltkomplexe in überkritischem Kohlendioxid, ähnlich wie im Fall von Komplexen mit β -Diketonliganden¹⁰⁶ anhand der in situ UV/VIS-Analyse (ohne Probenentnahme) bestimmt werden kann. Dazu ist die Co-Co-Absorption sehr geeignet. Es sollte jedoch eine UV/VIS-Durchflusszelle mit einer kleineren Schichtdicke verwendet werden, damit es möglich ist, die in situ Spektren bei höheren Konzentrationen der Komplexe zu quantifizieren (Kap. 2.3.3.5). Derartige Zellen, z. B. mit Schichtdicken von 38 μm , für Messungen unter Druck sind bereits in der Literatur beschrieben worden.¹⁰⁴

Diese Methode der Löslichkeitsbestimmung von Kobaltkomplexen sollte sich auch gut für Messungen unter quasi-Realbedingungen eignen, um den Einfluss von Edukten (Olefine, Aldehyde, CO, H₂) und Produkten in der Hydroformylierung auf die Löslichkeit von Kobaltkomplexen unter Katalysebedingungen zum Zweck einer potentiellen Katalysatorrückgewinnung zu ermitteln.

Nach Berücksichtigung der Arbeiten von Rathke et al.³⁸ und Erkey et al., die die Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid mit den Phosphanliganden **4d** und **4e** durchgeführt haben, kann man annehmen, dass im Fall der Triarylphosphane bereits die einfache Modifizierung der Phenylsubstituenten mit CF₃-Gruppen genügt, um eine ausreichende Löslichkeiten der Komplexe zu erreichen (Kap. 1.4). Dies wurde auch durch die

hier durchgeführten Messungen bestätigt. Die Löslichkeit des am schlechtesten löslichen Komplexes **K4d** zeigt, dass der für viele Katalysen notwendige Konzentrationsbereich des Katalysators in der Reaktionsmischung (ab 1 mM Kat/l Lösung) im Fall von **K4d** ab einer Kohlendioxidichte von 0,76 g/ml (50°C) bezogen auf das Zweistoffsystem, erreicht wird. Die hohe Löslichkeit von **K1e** zeigt, dass eine Fluormodifizierung von Metallkomplexen zum Zweck der Katalyse in überkritischem Kohlendioxid nicht zwingend erforderlich ist.

Nach der Berücksichtigung der Löslichkeitsdaten sind die Präkatalysatoren **K1a**, **K2a**, **K2b** und **K3a** sowohl mit elektronenärmeren Arylsubstituenten als auch mit elektronenreichen Isopropylsubstituenten aussichtsreiche Kandidaten für eine Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid. Es muss jedoch untersucht werden, ob sie unter CO-Atmosphäre disproportionieren oder Ligandenaustauschreaktionen eingehen.

Für den in Kapitel 1.4 hypothetisch beschriebenen kontinuierlichen Prozess zur Synthese von Aldehyden in überkritischem Kohlendioxid wäre es eine prozesstechnisch vorteilhafte Variante, wenn der Katalysator in der überkritischen Phase gelöst bliebe (Abbildung 37).

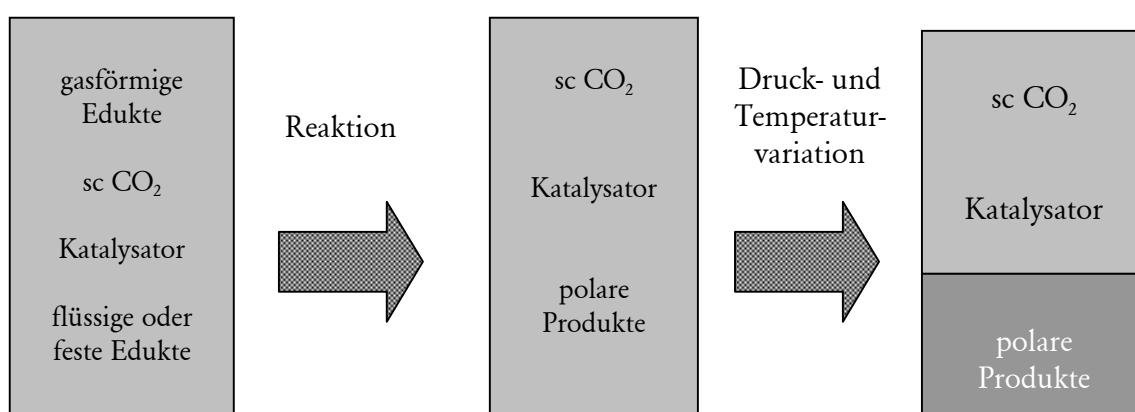


Abbildung 37: Periodischer Prozess der Synthese von polaren Produkten aus unpolaren und gasförmigen Edukten in überkritischem Kohlendioxid. Nach der Reaktion wird durch Druck- und Temperaturvariationen das Lösungsvermögen des überkritischen Kohlendioxids derart geändert, dass das Produkt eine zweite Phase bildet.

Unter Bedingungen einer Produktabtrennung, die durch Druck- und/oder Temperaturänderung erfolgen könnte, muss der Verteilungskoeffizient des Katalysators zwischen der Kohlendioxid- und der Produktphase immer genügend hoch sein. Die Fluormodifizierung von Phosphanen kann hier eine Möglichkeit bieten, den Verteilungskoeffizienten entsprechend einzustellen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Ausgangsverbindungen

Alle luftempfindlichen Substanzen wurden nach der Lieferung oder Synthese unter inerten Bedingungen gelagert.

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mittels Schlenktechnik oder in der Glove-Box unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Chemikalien:

Phosphororganische Ausgangsverbindungen:

Die flüssigen Phosphane: (iPr)₂PCl (Aldrich), Ph₂PCl (Aldrich), PhPCl₂ (Aldrich), P(n-Bu)₃ (Fluka), Ph₂PH (Strem), CyPH₂ (Fluka), wurden vor dem Verwenden destilliert.

Die festen Phosphane Ph₃P (Aldrich), (p-CF₃C₆H₄)₃P (Lancaster), (p-FC₆H₄)₃P (Lancaster), (m-FC₆H₄)₃P (Lancaster) und (C₆F₆)₃P (Lancaster) wurden nicht weiter gereinigt. Ihre Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie kontrolliert.

Andere organische Ausgangsverbindungen:

IC₂H₄C₆F₁₃ (ABCR) und CH₂=CHC₆F₁₃ (ABCR) wurden im Vakuum umkondensiert und über Molekularsieb (Linde, 4 Å) gelagert.

3,5-BrC₆H₃(CF₃)₂ (ABCR), Br(CH₂)₄C(CH₃)₂CN, 1,3,5-HOC₆H₃(iPr)₂ (Aldrich) wurden destilliert.

p-C₆H₄Br₂ (Aldrich) und Naphthalin (Aldrich) wurden nicht zusätzlich gereinigt.

Organometallische und anorganische Ausgangsverbindungen:

Co₂(CO)₈ (Aldrich) wurde aus n-Pentan umkristallisiert, NbCl₅ (Aldrich), n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan, Aldrich), MeLi (1.6 M Lösung in Diethylether, Aldrich) und LiAlH₄ wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthetisierte Verbindungen nach literaturbekannten Vorschriften:

(iPr)₂PH, ¹¹⁴ trans-[2,5-(iPr)₂C₆H₃O]₂NbCl₃, ⁷⁴ p-Br-C₆H₄-CH₂CH₂-n-C₆F₁₃, ¹¹⁵ Phosphane **2c**, **3a**,⁵⁹ und Komplexe **K1e**, **K4a**^{80,116} wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Lösungsmittel:

Wasser- und sauerstofffreie Lösungsmittel (Fluka) wurden nicht weiter gereinigt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. C₆F₆ (ABCR) wurde destilliert und über Molekularsieb (Linde, 4 Å) gelagert.

Gase:

Die verwendeten Gase: Kohlendioxid 4.8 (Messer Griesheim), Argon 6.0 (Messer Griesheim) und Wasserstoff 6.0 (Messer Griesheim) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Andere:

Nujol wurde über flüssiger Na/K-Legierung getrocknet; KBr, Kieselgel, ALOX und Molekularsieb (Linde, 4 Å) wurden im Ofen bei 400°C mehrere Tage getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Destilliertes Wasser wurde 6 Stunden unter Rückfluss unter Inertgasatmosphäre von Sauerstoff befreit.

4.2 Analytik

NMR Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Bruker AVANCE 250 aufgenommen. Als Referenz in den ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) und den ^{13}C -NMR-Spektren (63 MHz) dienen die ^1H - bzw. ^{13}C -Signale der verwendeten Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ ppm) und C_6D_6 ($\delta = 7.16$ ppm) bezogen auf TMS ($\delta = 0$ ppm). ^{31}P NMR-Spektren (101 MHz) wurden gegen eine 85 % Lösung von H_3PO_4 ($\delta = 0$ ppm) extern bzw. intern (bei Messung mit einem D_2O -Insert) referenziert.

Die Daten der NMR-Spektren sind in folgendem Format angegeben:

chemische Verschiebung δ [ppm], Multiplizität (s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, q – Quartett, sept – Septett, oct – Octett, m – Multiplett oder p – pseudo), Kopplungskonstante J [Hz], Integral (^1H NMR), Zuordnung.

Alle NMR-Spektren wurden bei 20°C aufgezeichnet.

FT-IR Spektroskopie

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

UV/VIS Spektroskopie

Die UV/VIS Spektren wurden auf einem Jenoptik UV/NIR Spektrometer MCS 501 mit Lichtleiter, Lösungsdicke 1 cm, Spektralbereich 200-1000 nm, aufgenommen.

Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten Massenspektren (EI) wurden auf einem Massenspektrometer Micromass GCT (reine Substanz) aufgenommen und die ESI-Spektren auf einem Massenspektrometer

Hewlett Packard Series 1100 MSD (Lösung in Methanol, Eluent 5 mmol NH₄OAc Lösung; Fragmentorspannung 10-200V).

Gaschromatographie

Es wurde ein Gaschromatograph Agilent Technologies 5973 mit Quadrupol-Massenanalysator Agilent Technologies 6890N (EI) verwendet. (Säule db5, 30 m, Injektortemp. 250°C, Detektortemp. 310°C, Initialtemp. 20°C, Initialzeit 5 min, Heizrate 10°C/min, Endtemp 300°C, Endzeit 40 min.)

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen von Feststoffen wurden vom Analytischen Laboratorium (Technische Universität Karlsruhe, Abteilung anorganische Chemie, Karlsruhe) durchgeführt.

Die Elementaranalysen von luftempfindlichen Stoffen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe, (Mülheim a. d. Ruhr) unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

BÜCHI B-545

Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen sind unkorrigiert und erfolgte in Kapillaren bei Aufheizgeschwindigkeiten von 1°C bis 2°C/min.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Diffraktometer: Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer, (MoK_α, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS.¹¹⁷ Als Programme kamen SHELX-97¹¹⁸, XPMA¹¹⁹, WINRAY und SADABS zur Anwendung.

Messbedingungen (Standardmessung): Es wird ein vollständiger Datensatz gemessen mit 10 s/frame und mit ω -Scan, $\Delta\omega = 0,3 - 0,45^\circ$.

4.3 Autoklaventechnik

Die katalytische Hydrierung von Phenylphosphanen erfolgte in einem 200 ml Autoklaven (Hersteller: MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr). Der eingesetzte Edelstahlautoklav ist mit einem Manometer und einem Thermoelement ausgestattet und für einen maximalen Druck von 150 bar bei einer Maximaltemperatur von 200°C ausgelegt.

Für die Bestimmung der Schmelzpunktniedrigung von Kobaltkomplexen wurde ein Hochdrucksaphirröhrchen verwendet (Saphir-Einkristall, Dichtungen: Teflon, Aluminium-Titan Legierungen, Außendurchmesser: 5 mm, Innenvolumen ca. 1 ml (siehe Kap. 4.6), max. Druck 200 bar bei 150°C).

Die Anlage zur Löslichkeitsbestimmung wurde in Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Zur Aufbau der Anlage sind folgende Teile bzw. Geräte kommerziell erhältlich und wurden erworben:

Kompressor für überkritische Fluide: ISCO Syringe Pump Model 260D; Thermostat: HAAKE N6; Umwälzpumpe: ISMATEC Zahnradpumpe mit variablem Antrieb, Pumpenkopf für überkritische Fluide; UV/VIS-Durchflusszelle: SITEC-Sieber Engineering AG, Durchflusssichtzelle mit fixer und verstellbarer Sonde; Probenahmeventil: VALCO 6 Ports, two Positions Valve, UW Type, 1/8''; Probenschleife VALCO: sampling loop 1/8'' 0.1 ml; Druckgeber für heiße Kunststoffmassen: Erich Brosa Messgeräte GmbH EBM 1608; HPLC-Pumpe: HPLC LATEC – P402; zwei - und drei - Wege 1/4'' Ventile: SITEC; 1/16'' 3 - Wege Ventile: SSI und Swagelok. Filter; Metallfritten; Rückschlagklappen; Reduzierstücke; Verbindungsstücke; Zellen; 1/4'', 1/8'' und 1/16'' Kapillaren wurden bei Swagelok, SSI, Chemical Engineers und Valco erworben.

Andere nicht kommerziell erhältliche Teile wurden in der Werkstatt des Forschungszentrums Karlsruhe (Institut für Technische Chemie, Chemisch-Physikalische Verfahren), angefertigt.

4.4 Synthese von Phosphanen

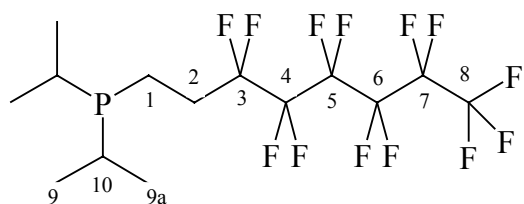
Diisopropyl(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phosphan **1a**

Zu einer Suspension von 1,846 g (75,956 mM) zerkleinertem Magnesiumdraht in 15 ml Diethylether in einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Kühler und Tropftrichter, wurden ein Paar Tropfen 1,2-Dichlorethan hinzugefügt. Anschließend wurden 30,000 g (63,298 mM) 1H,1H,2H,2H-Perfluorojodoktan, gelöst in 90 ml Diethylether, langsam zugetropft, so dass die Reaktionsmischung leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch zwei Stunden bei 36°C gerührt.

Nach der Abkühlung der Lösung bis zu Raumtemperatur wurde der Umsatzgrad durch Titration mit 0,1 M Lösung von Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt: 70 % (44,308 mM).

5,637 g (36,924 mM) einer Lösung von Chlordiisopropylphosphan in 60 ml Diethylether wurden in einem 250 ml Kolben mit Kühler und Tropftrichter vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0°C vorgekühlt. Die Lösung von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktylmagnesiumjodid wurde über den Tropftrichter langsam innerhalb von einer Stunde zugetropft, so dass die Innentemperatur nicht über 0°C stieg. Die Reaktionsmischung wurde anschließend ohne weitere Kühlung weitere 12 Stunden gerührt.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe Rückstand in 100 ml Dichlormethane aufgenommen, und danach zwei Mal mit jeweils 25 ml entgastem Wasser gewaschen und unter Vakuum eingengt. Innerhalb von drei Tagen kristallisierte in der Kälte zunächst das Nebenprodukt: 7H,7H,8H,8H,9H,9H,10H,10H-Perfluoroohexadekan in Form von Nadeln. Dieses wurde abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand unter Vakuum (130 Pa, 60-70°C) über einen kurzen Krümmer umkondensiert. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie über 5 cm Kieselgel mit n-Pentan als Laufmittel weiter gereinigt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man 6,9 g (14,77 mM) **1a**, entsprechend einer Ausbeute von 40 %.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 0.95\text{-}1.05$ (m. 12H, H-9a/b), 1.6-1.75 (dsept. $^3J_{\text{H-H}} = 7.16$, $^2J_{\text{H-P}} = 2.28$, 2H, H-10), 1.46-1.54 (m. 2H, H-1), 2.02-2.26 (m. 2H, H-2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3)

$\delta = 6.79$ (s)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 11.58$ (d. $^1J_{\text{C-P}} = 19.54$, C-1), 18.45 (d. $^2J_{\text{C-P}} = 9.20$, C-9a/b), 19.75 (d. $^2J_{\text{C-P}} = 16.09$, C-9a/b), 23.55 (d. $^1J_{\text{C-P}} = 12.64$, C-10), 30.00-31.20 (m. C-2), 100-125 (m. C-3 – C-8)

IR (Film)

2964 s; 2933 s; 2876 s; 1465 w; 1362 s; 1240 vs; 1208 vs; 1145 s; 1070 w; 738 w; 708 w

GC/MS (EI) (m/z , Retentionszeit = 8,50 min)

M^+ 464, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ 422, $\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_6$ 380, C_3H_7^+ 43

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_{13}\text{P}$

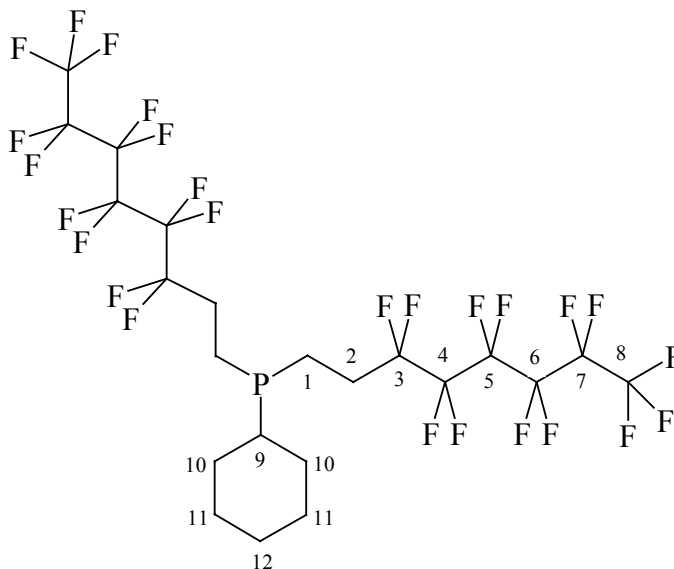
berechnet (%): C – 36.22, H – 3.91, P – 6.67 gefunden: C – 35.64, H – 4.66, P – 6.12

Cyclohexyl[bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)]phosphan 1b

In einem 50 ml Kolben wurden 5,000 g (6,232 mM) Bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phenylphosphan und 0,575 g (1,039 mM) des Hydrierkatalysators *trans*-Trichloro[bis(2,6-diisopropylphenol)]niob(V) in 30 ml Benzol gelöst. Die rote Lösung wurde im Autoklaven vorgelegt und anschließend mit 2,6 ml einer Lösung von n-BuLi (1,6 M, 4,16 mM) versetzt. Es wurden 120 bar Wasserstoff aufgepresst und bei 90°C Grad Innentemperatur 7 Tage gerührt. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt und der Überdruck abgelassen.

Von der verbleibenden schwarzen Reaktionslösung wurde das Benzol im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in 30 ml Ether gelöst. Danach wurde die etherische Lösung mit 10 ml Wasser versetzt, die farblose organische Phase abgetrennt und der Ether abgezogen. Das Rohprodukt wurde bei 160-180°C im Ölpumpenvakuum über einen kurzen Krümmer

umkondensiert. Man erhält 5 g (ca. 99 %) flüssiges Produkt in einer Reinheit von 80 %. Die weitere Reinigung mittels Destillation oder Kristallisation war nicht möglich.



$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6)

$\delta = 0.9\text{-}1.3(\text{m.}), 1.3\text{-}1.8(\text{m.}), 1.9\text{-}2.3 (\text{m. } 4\text{H, H-}2)$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6)

$\delta = -0.6 (\text{s})$

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6)

$\delta = 35.4 (\text{d. } ^1\text{J}_{\text{C-P}} = 11.5, \text{C-}9), 29.26 (\text{d. } ^2\text{J}_{\text{C-P}} = 12.65, \text{C-}10), 27.15 (\text{d. } ^3\text{J}_{\text{C-P}} = 9.19, \text{C-}11), 26.6 (\text{s. C-}12), 28.9 (\text{pq. } ^2\text{J}_{\text{C-P}} = ^2\text{J}_{\text{C-F}} = 21.8, \text{C-}2), 14.25 (\text{d. } ^1\text{J}_{\text{C-P}} = 19.54, \text{C-}1)$

GC/MS (EI) (m/z , Retentionszeit = 18.15 min)

$\text{M}^+ - \text{F } 789, \text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7 753, \text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9 727, \text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_{13} 489, \text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{C}_4\text{H}_7 407, \text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{C}_6\text{H}_9 381, \text{C}_6\text{H}_{11}^+ 83, \text{C}_4\text{H}_7^+ 55$

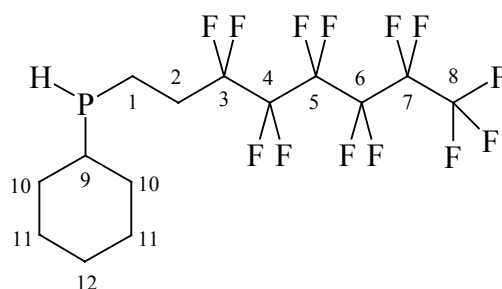
Cyclohexyl(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phosphan 1c

0,579 g AIBN wurden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Kühler in 100 ml frischem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 14,896 g (43,051 mM) von 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten und 10,000 g (86,103 mM) Cyclohexylphosphan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur 20 Stunden gerührt.

Danach wurde das Lösungsmittel bei 25-30°C im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde unter Vakuum destilliert.

Die erste Fraktion bei 30-50°C (~130 Pa) enthält Cyclohexylphosphan mit Spuren von THF, die zweite bei 55-57°C das Produkt, zusammen mit nicht umgesetzten 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten.

Man erhält ca. 15 g (32,46 mM), 70 % Ausbeute bezüglich 1H,1H,2H-Perfluoro-1-okten des Produktes, verunreinigt mit 5-7 % des 1H,1H,2H-Perfluorooktens, welches nicht weiter gereinigt wurde.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 1.00\text{-}1.40$ (m, 5H), $1.50\text{-}1.85$ (m, 8H), $2.00\text{-}2.30$ (m, 2H, C-2), 3.10 (s, 1H, PH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3)

$\delta = -47.71$ (s)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 8.70$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 13.8$, C-1), 26.09 (s, C-12), 26.83 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.35$, C-10), 30.33 (pq, $^2J_{\text{C-P}} = ^2J_{\text{C-F}} = 14.9$, C-2), 31.10 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.75$, C-9), 31.88 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.35$, C-11)

6-[Cyclohexyl(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phosphano]-2,2-dimethylhexansäurenitril **1d**

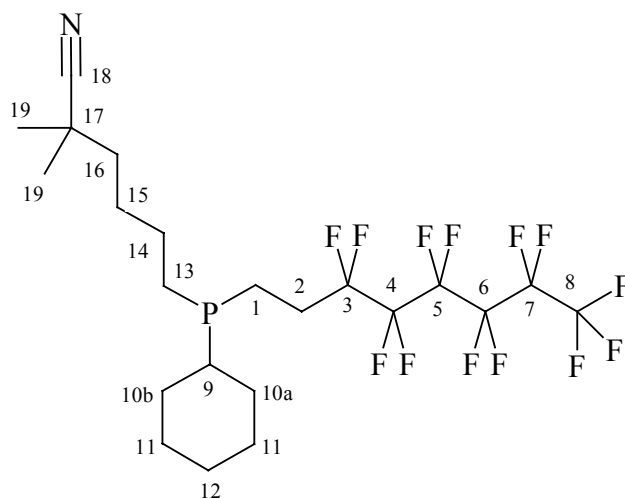
In einem 50 ml Schlenkgefäß wurden 5.000 g (10,817 mM) **1c** in 50 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung wurde mittels einer Kanüle MeLi (1.6 M Lösung in Et_2O , 6.7 ml) innerhalb von 1 Stunde zugegeben, so dass die Temperatur nicht über -78°C ansteigt, und noch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

In einem 50 ml Kolben wurden 2,208 g (10,817 mM) 6-bromo-2,2-dimethylhexansäurenitril in 6 ml THF gelöst und auf -78°C vorgekühlt.

Die kalte Phosphidlösung in 32 ml THF und Et_2O wurde innerhalb von 2 Stunden zu der Lösung von 6-bromo-2,2-dimethylhexannitril getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die

Reaktionsmischung noch 3 Stunden bei -78°C gerührt und dann unter Rühren innerhalb von mehreren Stunden auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in 50 ml Diethylether gelöst. Nach Hydrolyse mit 25 ml Wasser, Phasentrennung und Extraktion der wässrigen Phase (30 ml Et_2O), wurde das Lösungsmittel von der vereinigten organischen Phase abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Dabei fällt 4,3g (7.5 mM) des Produktes bei $122\text{-}130^{\circ}\text{C}$ ($\sim 10^{-4}$ Pa, Turbomolekulare Vakuumpumpe, Luftkühlung) an, was einer Ausbeute von 70 % entspricht.



$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6)

$\delta = 0.99$ (s, 6H, H-19a/b), 1.05-1.80 (m, 21H), 2.10-2.40 (m, 2H, H-2)

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6)

$\delta = -0.62$ (s)

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6)

$\delta = 14.28$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 18.4$, C-1), 24.00 (s, $J_{\text{C-P}} = 16.1$, C-13), 26.40 (s, C-19), 26.45 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.7$), 26.71 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.45$), 27.30 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.3$), 27.40 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.6$), 29.00 (pq, $J_{\text{C-P}} = J_{\text{C-F}} = 23.0$, C-2), 29.26 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.6$, C-10a/b), 29.45 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.7$, C-10a/b), 32.20 (s, C-17), 35.35 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.6$, C-7), 40.85 (s, C-16), 124.53 (s, C-18)

GC/MS (EI) (m/z , Retentionszeit = 23.60 min)

M^+ 585, $\text{M}^+ - \text{F}$ 566, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ 517, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ 489, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ 461, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCN} - \text{C}_2\text{H}_2$ 435, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ 83, C_4H_7 55

IR (Nujol Film)

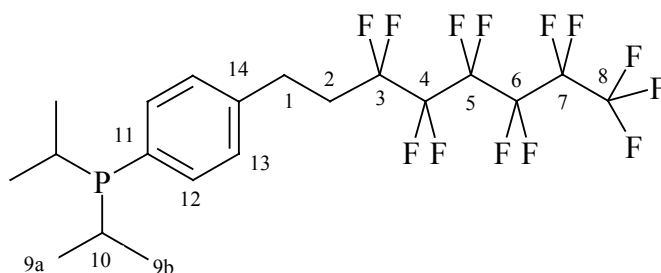
2235 w; 1362 m; 1315 m; 1240 vs, vb; 1207 vs, vb; 1145 vs, 1120 s, 1070 s, b; 923 w; 843 vw; 745 w, 736 w; 723 w; 707 m; 645 w; 565 w; 531 m

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_{13}\text{NP}$

berechnet (%): C – 45.14, H – 4.99, P – 5.29 gefunden: C – 44.50, H – 4.29, P – 5.23

Diisopropyl[p-(1H,1H,2H,2H-perfluorooktyl)phenyl]phosphan 2a

In einem 250 ml Schlenkgefäß wurden unter Kühlung (-50°C) via Kanüle 6,2 ml (9,91 mM) einer Lösung von n-Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) innerhalb von 30 min. zu der Lösung von 5.000 g (9,919 mM) p-Br-C₆H₄-CH₂CH₂-n-C₆F₁₃ in 100 ml THF gegeben. Anfangs wurde die Mischung rot, und dann schwarz. Nach beendeter n-BuLi-Zugabe wurde die Mischung noch eine Stunde bei -50°C gerührt. Anschließend wurden 1,514 g (9,919 mM) Chlordiisopropylphosphan in 10 ml THF (30-60 min) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 1-2 Stunden bei -50°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Nach Hydrolyse und Extraktion wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde bei 95°C ($\sim 10^{-4}$ mbar, Turbomolekulare Vakuumpumpe) abdestilliert und man erhält 4 g (7,39 mM, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 0.80$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.85$, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 11.27$, 6H, H-9a/b), 0.97 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.10$, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 15.23$, 6H, H-9a/b), 1.9 - 2.1 (m, 2H, H-10), 2.19 - 2.40 (m, 2H, H-2), 2.75 - 2.90 (m, 2.15- 2.40 (m, 2H, H-1), 7.00 - 7.20 (d, H-13), 7.25 - 7.40 (pt, H-12)

$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 11.82$ (s)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 18.51$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 8.0$, C-9a/b), 19.55 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18.39$, C-9a/b), 22.80 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 11.49$, C-10), 26.18 (s, C-1), 32.80 (t, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 21.84$, C-2), 127.63 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 6.90$, C-13), 133.20 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 18.39$, C-11), 134.95 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18.39$, C-12), 139.79 (s, C-14)

IR (Film)

2954 m; 2927 vs; 2868 s; 1241 vs, vb; 1206 vs, vb; 1145 vs; 812 m; 734 m; 708 m; 698 m; 661 s, b; 635 s, b; 527 s, b

GC/MS (EI) (m/z , Retentionszeit = 16,11min)

M^+ 540; M^+ - C_3H_6 498; M^+ - $2C_3H_6$ 456; M^+ - $2C_3H_6$ - H 455

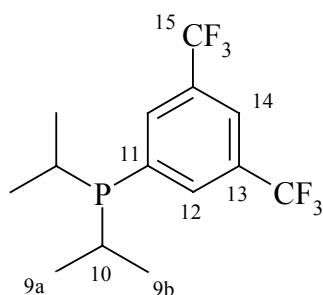
Elementaranalyse für $C_{20}H_{22}F_{13}P$

berechnet (%): C – 44.46, H – 4.10, P – 5.73 gefunden: C – 44.40, H – 4.28, P – 5.68

Diisopropyl[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphan 2b

Zu einer Suspension von 0,405 g (15,137 mM) zerkleinertem Magnesiumdraht in 5 ml Diethylether in einem 50 ml Dreihalskolben mit Kühler und Tropftrichter, wurden einige Tropfen 1,2-Dichlorethan zugegeben. Anschließend wurden 4,435 g (16,651 mM) 1-Bromo-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol in 20 ml Diethylether langsam zugetropft, so dass die Reaktionsmischung leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch zwei Stunden unter Rückfluss gerührt.

2,311 g (15,137 mM) Chlordiisopropylphosphan in 15 ml Diethylether wurden in einem 100 ml Kolben mit Kühler und Tropftrichter vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Die trübe, etherische Lösung von 3,5-Bis(trifluoromethyl)brommagnesiumbenzol wurde filtriert und über den Tropftrichter langsam innerhalb von einer Stunde zugetropft, so dass die Innentemperatur nicht über 0°C steigt. Die Reaktionsmischung wurde über die Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend mit 15 ml entgastem Wasser hydrolysiert, die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal jeweils mit 20 ml Diethylether extrahiert. Der nach der Vereinigung der organischen Phasen vom Lösemittel befreite Rückstand wurde über eine Vigreuxkolonne (10 cm) destilliert. Die Produktfraktion wurde unter dynamischem Vakuum (~130 Pa) bei 60-70°C gesammelt. Man erhält 4,5 g (13,62 mM) einer farblosen Flüssigkeit. Ausbeute: 90 %



$^1\text{H NMR (CDCl}_3)$

$\delta = 0.78$ (dd, $^3J_{(\text{H-H})} = 6.87$, $^3J_{(\text{H-P})} = 11.3$, C-9a/b), 0.96 (dd, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.12$, $^3J_{(\text{H-P})} = 15.25$, C-9a/b), 2.04 (m, C-10), 7.74 (s, H-14), 7.80 (d, $^3J_{(\text{C-P})} = 5.5$; H-12)

$^{31}\text{P NMR (CDCl}_3)$

$\delta = 13.38$ (s)

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3)$

$\delta = 18.30$ (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.05$, C-9a/b), 19.26 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18.39$, C-9a/b), 22.86 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 13.79$, C-10), 122.57 (m, C-14), 123.67 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 273.5$, C-15), 131.40 (dq, $^2J_{\text{C-F}} = 36.6$, $^3J_{\text{C-P}} = 6.90$, C-13), 134.16 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 19.54$, C-12) 139.59 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 27.58$, C-11)

IR (Nujol)

2954 vs, 2925 vs, 2860 vs, 1459 s, 1355 s, 1279 s, 1183 s, 1141 s, 899 w, 708, 682

GC/MS (EI) (m/z, Retentionszeit = 8,90 min)

M^+ 330; $\text{M}^+ - \text{F}$ 311; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ 288; $\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_6$ 246; C_3H_7^+ 43

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{P}$

berechnet (%): C – 50.92, H – 5.19, P – 9.38 gefunden: C – 50.70, H – 6.02, P – 8.41

4.5 Synthese von Kobaltkomplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu der Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol wurde aus dem Tropftrichter eine Lösung des Phosphanliganden in Benzol langsam zutropft. Der Zugabe von Phosphan schließt sich eine Farbänderung der Lösung von schwarz nach rot und eine Gasentwicklung an. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss gerührt.

Reaktionsbedingungen der Synthesen sind in der Tabelle 9 aufgelistet.

K1a, K2a und K1e

Nach der Reaktion wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt war ein schwarzer Feststoff und wurde in der minimalen Menge n-Pentan aufgenommen und klarfiltriert. Aus dem Filtrat fielen in der Kälte (-30°C) innerhalb von 3 Tagen dunkelrote Kristalle bzw. ein feinkristalliner roter Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem n-Pentan gewaschen (-30°C) und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

K3a

Nach der Reaktion wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende Rückstand wurde zweimal mit n-Pentan gewaschen, in Methylenchlorid aufgelöst und klarfiltriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und mit n-Pentan überschichtet. Bei Stehenlassen bei 0°C fällt aus der Lösung ein mikrokristalliner roter Niederschlag aus. (Weiter wie **K1a**, **K1e** und **K2a**)

K2b

Während der Reaktion fiel rotes Pulver aus. **K2b** wurde genauso gereinigt wie **K3a**.

K4a, K4b, K4c, K4d, K4e

Während der Reaktion fiel ein fester brauner Niederschlag aus. Nach der Reaktion wurde die Lösung abgekühlt, filtriert und das Rohprodukt wurde drei Mal mit Benzol gewaschen. **K4a** und **K4b** sind unlöslich und wurden nicht weiter gereinigt. **K4d** wurde in der minimalen Menge THF gelöst, die Lösung filtriert und das Produkt durch Überschichten mit n-Pentan und Stehenlassen bei Raumtemperatur auskristallisiert. **K4e** wurde in der minimalen Menge C₆F₆ aufgelöst und durch Überschichten mit n-Pentan auskristallisiert. **K4c** ist in Dichlormethan löslich und kristallisiert ebenfalls nach Überschichten mit n-Pentan.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der Synthese von Kobaltkomplexen

Komplex	Co ₂ (CO) ₈ [g, mM]	Benzol [ml]	Phosphan [g, mM]	Molare Masse des Phosphans [g mol ⁻¹]	Benzol [ml]	Reaktionszeit [h]	Molare Masse des Produkts [g mol ⁻¹]	Ausbeute
K1a	1,474 g (4,309 mM)	30	4,000 g (8,619 mM)	464,11	20	4	1214,50	86%; 4,5g
K1e	7,012 g (20,505 mM)	80	8,287 g (40,958 mM)	202,32	20	8	690,50	64%; 9,1g
K2a	2,211 g (6,466 mM)	40	7,000 g (12,932 mM)	541,31	20	6	1368,62	68%; 6,0g
K2b	1,815 g (5,308 mM)	30	3,506 g (10,615 mM)	330,32	20	6	946,64	83%; 4,15g
K3a	3,856 g (11,276 mM)	80	12,000 g (22,552 mM)	532,10	40	6	1305,20	61%; 9,0g
K4a	1,313 g (3,840 mM)	20	1,949 g (7,439 mM)	262,00	10	10	809,95	95%; 3,0g
K4b	2,419 g (7,075 mM)	80	4,729 g (14,9508 mM)	316,27	20	10	918,40	95%; 6,2g
K4c	1,739 g (5,0849 mM)	20	2,370 g (7,4933 mM)	316,27	10	10	918,40	60%; 2,8g
K4d	2,088 g (6,105 mM)	30	6,107 g (13,097 mM)	466,29	20	10	1218,53	58%; 4,3g
K4e	0,853 g (2,495 mM)	15	2,000 g (2,984 mM)	670,27	10ml C ₆ F ₆	10	1626,49	60%; 2,2g

Charakterisierung der neu synthetisierten Komplexe

K1a

IR (KBr)

2974 w; 2930 w; 1968 s; 1944 vs, vb; 1466 m; 1363 m; 1245 vs, vb; 1189 s; 1144 vs; 927 w, b; 539 s; 499 s

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 80,9$ (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 100 V, m/z)

$\text{M}^+ + \text{Na} + \text{NH}$ 1252; $\text{M}^+ + \text{Na} - \text{H}$ 1236; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}_2$ 1170; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{CH}_4$ 1156; $\text{M}^+ + \text{Na} - 4*\text{C}_3\text{H}_6 - 3\text{CO} - \text{H}_2$ 983; $\text{M}^+ - 4*\text{C}_3\text{H}_6 - 3\text{CO} - \text{H}$ 961; 678, $\text{M}^+/2 + \text{Na} - \text{C}_3\text{H}_6$ 587; $\text{Phosphan}^+ + \text{O}_2 + \text{Na}_2 - \text{H}$ 541; $\text{Phosphan}^+ + \text{O}_2 + \text{Na}$ 519; $\text{Phosphan}^+ + \text{O} + \text{Na}$ 503; $\text{Phosphan}^+ + \text{O}$ 480

UV/VIS (n-Hexan)

371,8 (vs)

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{F}_{26}\text{O}_6\text{P}_2$

berechnet (%): C – 33.44, H – 2.97; gefunden: C – 33.63, H – 2,99

Schmelzpunkt

56°C (Zersetzung)

K2a

IR (KBr)

2970 w; 2930 w; 1962 s; 1943vs; 1240 s, vb; 1189 s, vb; 1142 vs, 703 s; 532 s, b; 501ms

$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 86$ (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 50 V, m/z)

$\text{M}^+ + \text{Na} - \text{H}$ 1388; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}_2$ 1322; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{CH}_4$ 1308; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_6$ 1294; $\text{M}^+ + \text{Na} - 4*\text{C}_3\text{H}_6 - 3\text{CO} - 3\text{H}$ 1134; $\text{M}^+ - 4*\text{C}_3\text{H}_6 - 3\text{CO} (-2\text{H})$ 1112, 1113, 1114; $\text{M}^+ - \text{Phosphan} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{CH}_4$ 768; $\text{M}^+ - \text{Phosphan} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_6$ 754; $\text{M}^+ - \text{Phosphan} - 2*\text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}_2$ 740; $\text{M}^+ - \text{Phosphan} - 3*\text{C}_3\text{H}_6 - 3\text{H}$ 697; $\text{M}^+/2 + \text{Na} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}$ 663; 570; $\text{Phosphan}^+ + \text{OH}$ 557; $\text{Phosphan}^+ + \text{H}$ 541

UV/VIS (n-Hexan)

378 vs

Elementaranalyse für C₄₆H₄₄Co₂F₂₆O₆P₂

berechnet (%): C: 40.43, H: 3.25, P: 4.53 gefunden (%) C: 40.10, H: 2.85; P: 4.37

Schmelzpunkt

86°C (Zersetzung)

K2b

IR (KBr)

2968 w; 2930 w, b; 1973 w; 1952 vs, vb; 1357 s; 1279 s; 1185 s; b, 1138 vb, vs; 1124 shoulder vs; 1096 w; 1052 vw; 905 w; 843 vw; 705 w; 683 w; 650 wb; 536 w; 511 w; 500 w; 466 vw

³¹P NMR (CDCl₃)

δ(ppm) = 90,3 (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 50 V, m/z)

M⁺ + Na + NH 984; M⁺ + Na - H 968; M⁺ - C₃H₉ 903; M⁺ - C₃H₈ + CH₄ 888; 871; 857; M⁺ + Na - 4*C₃H₆ - 3CO - H₂ 715; M⁺ - 4*C₃H₆ - 3CO - H 693; M⁺/2 + Na - C₃H₆ - H 453; Phosphan⁺ + ONa 369; Phosphan⁺ + OH 347

UV/VIS (THF)

378,1 vs

Elementaranalyse für C₄₆H₄₄Co₂F₂₆O₆P₂

berechnet (%): C: 43.15, H: 3.62, gefunden (%) C: 42.90, H: 3.64

Schmelzpunkt

144°C (Zersetzung)

K3a

IR (KBr)

1981 m; 1965 s; 1952vs, b; 1936 m; 1240 m, b; 1214 m, b; 1188 b; 1145 m; 739 w; 693w; 539 s; 511 s; 496 s

³¹P NMR (CDCl₃)

δ(ppm) = 85 (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 50 V, m/z)

1306; M⁺ - 2CO - 2H 1292; M⁺ - 4CO 1238; 1118; 1096; 760; 742; 732; 689; 580; Phosphan⁺ + OH; 549

UV/VIS (THF)

384 vs

Elementaranalyse für C₄₆H₂₈Co₂F₂₆O₆P₂

berechnet (%): C: 40.91, H: 2.09, P: 4.59 gefunden (%): C: 40.61, H: 1.95; P: 4.70

Schmelzpunkt

85°C (Zersetzung)

K4b

IR (Nujol)

1951 vs; 1377 w; 1236 w; 1159 w; 1093 w; 827 w; 525 w; 499 w; 725 vw, b

³¹P NMR (Festkörper NMR, 300K)

δ(ppm) = 86 (s)

UV/VIS (THF)

~391

Schmelzpunkt

86°C (Zersetzung)

K4c

IR (Nujol)

1962 vs, vb; 1376 vs; 788 m; 722 vs; 685 m; 535 m; 499 m; 484 m

³¹P NMR (CDCl₃)

δ(ppm) = 70 (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung 100 V, m/z)

M⁺ + 6NH₃ – H 1019; M⁺ + Na + NH₂ 957; M⁺ + Na – H 940; M⁺ - C₂F 875; M⁺ - C₂F - CH₂ 861; M⁺ + Na + 6NH₃ – Phosphan – 2HF 687; M⁺ + Na + 6NH₃ – Phosphan – 2F – H; M⁺ - 3PhF – F 530; Phosphan⁺ + ONa 355; Phosphan⁺ + OH 333

UV/VIS (THF)

391 vs

Elementaranalyse für C₄₂H₂₄Co₂F₆O₆P₂

berechnet (%): C: 54.93, H: 2.63 gefunden (%): C: 54.56, H: 2.73

Schmelzpunkt

152°C (Zersetzung)

K4d

IR (Nujol)

1985 m; 1963 vs, vb; 1377 vs; 1325 m, vb; 1171 m; 1135 m; 1062 m; 1016 m; 826 w; 722 s;
600 m; 518 m; 484 m

³¹P NMR (CDCl₃)

δ(ppm) = 70 (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 100 V, m/z)

M⁺ - PhCF₃ - H₂ - 3CO 987; Phosphan⁺ - H 610; Phosphan⁺ - PhCF₃ + ONa 505;
Phosphan⁺ - PhCF₃ + OH 483

UV/VIS (THF)

393 vs

Elementaranalyse für C₄₈H₂₄Co₂F₁₈O₆P₂

berechnet (%): C: 47.31, H: 1.99 gefunden (%): C: 47.26, H: 1.97

Schmelzpunkt

178°C (Zersetzung)

K4e

IR (Nujol)

1995 s; 1971 vs, vb; 1355 vs; 1283 vs; 1193 s; 1181 s; 1136 vs, vb; 1097 s; 682 s; 522 vs; 489 s

³¹P NMR (CDCl₃)

δ(ppm) = 74 (s)

MS (ESI, Fragmentorspannung: 100 V, m/z)

M⁺ - Ph(CF₃)₂ - F 1394; Phosphan⁺ + ONa 709; Phosphan⁺ + OH 687; M⁺ - 4 Ph(CF₃)₂
- 6CO + 4H 610; M⁺/2 - 2Ph(CF₃)₂ - 3CO + H 304

UV/VIS (THF)

390 vs

Elementaranalyse für C₅₄H₁₈Co₂F₃₆O₆P₂

berechnet (%): C: 39.88, H: 1.12 gefunden (%): C: 39.26, H: 1.08

Schmelzpunkt

130°C (Zersetzung)

4.6 Abschätzung der Schmelzpunkterniedrigung der Kobaltkomplexe

Für die visuelle Beobachtung der Phasenübergänge der Kobaltkomplexe unter Kohlendioxid-Atmosphäre wurde folgendes Set-up verwendet (Abbildung 38).

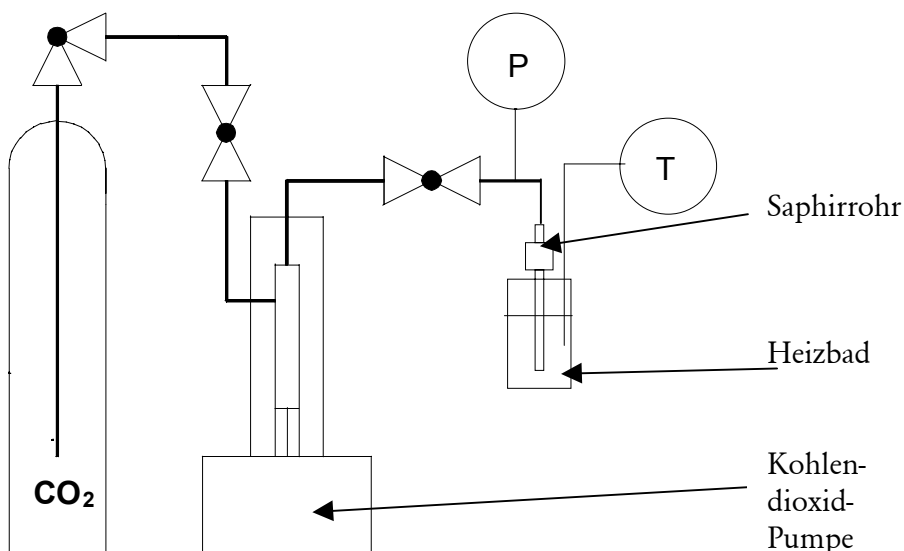


Abbildung 38: Anlage zur Messung der Schmelzpunkterniedrigung

In dem Saphirrohr mit 1,43 ml Innenvolumen wurden 0,1-0,2 g der zu untersuchenden Substanz vorgelegt. Das Saphirrohr wurde an die Kohlendioxidpumpe angeschlossen und im Wasserbad thermostatisiert. Um den Temperatureinfluss auf die Schmelzpunkterniedrigung zu untersuchen, wurde der Druck im Saphirrohr so angepasst, dass die Komplexe bei Raumtemperatur fest waren. Das Saphirrohr wurde verschlossen und im Wasserbad langsam erwärmt, bis die Temperatur der Verflüssigung erreicht wurde. Da das verwendete Set-up den Druck während des Heizens nicht zu messen erlaubt, wurde die aufgesessene Menge Kohlendioxid mittels Differenzwägung bestimmt. Für die Druckberechnung wurde das Eigenvolumen der eingewogenen Komplexe vernachlässigt. Die ermittelten Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Kohlendioxidichte sind in der Tabelle 10 und Abbildung 22 (Kap. 2.2.2.5) dargestellt.

Tabelle 10: Schmelzpunkte von **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K3a** bei unterschiedlichen Kohlendioxidichten.

K1a		K1e		K2a		K3a	
ρ_{CO_2}	Schmelzpunkt [°C]	ρ_{CO_2}	Schmelzpunkt [°C]	ρ_{CO_2}	Schmelzpunkt [°C]	ρ_{CO_2}	Schmelzpunkt [°C]
0 ^{viii}	56	0 ^{viii}	110	0 ^{viii}	86	0 ^{viii}	92,7
0,056	44	0,340	28	0,165	29	0,040	86
0,065	23					0,097	65
						0,172	23

4.7 Sättigungslöslichkeit von Komplexen in n-Hexan

Die Löslichkeit von **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K2b** in n-Hexan wurde mittels ³¹P-NMR bestimmt (Kap. 2.3.3.1, Tabelle 7). 0,4 g des Komplexes wurden in 1 ml n-Hexan aufgenommen und 30 min bei 20°C gerührt. 0,3 ml der filtrierten, gesättigten Lösung wurden im NMR-Röhrchen vorgelegt. Anschließend wurde das Röhrchen mit einer 0,140 M Phosphorsäure-Lösung in D₂O Insert verschlossen und ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgezeichnet^{ix}. Da in jedem Experiment dasselbe NMR-Röhrchen mit demselben Insert verwendet wurde und das gleiche Probenvolumen vorliegt, lässt sich durch einen Integrationsvergleich der Signale der Phosphorsäure und des Komplexes dessen Konzentration ermitteln. Diese Vorgehensweise wurde mit Lösungen bekannter Konzentration (PPh₃ in THF) referenziert und liefert innerhalb einer Messgenauigkeit von ± 2 % korrekte Werte.

^{viii} Kohlendioxidichte = 0 bezieht sich auf atmosphärischen Druck.

^{ix} Messbedingungen: Time Domain: 100k, Number of Scans: 600, Spektralbereich von -50 bis +150ppm, Raumtemperatur.

4.8 Messung der Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid

Kalibrierung der quantitativen UV/VIS-Analytik

Vor den Experimenten erfolgte für jede Substanz eine Kalibrierung der quantitativen UV/VIS-Analytik. Für Naphthalin und die Komplexe **K1a**, **K1e**, **K2a** wurde n-Hexan als Lösungsmittel verwendet und für die Komplexe **K2b**, **K3a** und **K4d** THF. Für die Kalibrierung und Messung wurden die Flächen unter den Absorptionsbanden als Maß der Intensitäten verwendet. Für die Extinktionskoeffizienten in den Bereichen der Integration und der Konzentration (Tabelle 11) lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz anwenden.

Tabelle 11: Kalibrierungsdaten der untersuchten Komplexe.

Substanz	Lösungsmittel	Konzentrationsbereich x [M/l]	Integrationsbereich der Absorption y	Trendlinie	R ²
K1a	n-Hexan	<0,065	340-410 nm	$y = 1415,3x - 0,1631$	0,990
K1e	n-Hexan	<0,090	340-410 nm	$y = 1224,7x - 2,3256$	0,999
K2a	n-Hexan	<0,080	340-410 nm	$y = 1403,6x + 1,5695$	0,999
K2b	THF	<0,070	340-420 nm	$y = 1459,5x - 0,2061$	0,999
K3a	THF	<0,070	350-430 nm	$y = 1586,7x + 0,3387$	0,998
K4d	THF	<0,080	360-430 nm	$y = 1635,8x + 1,6623$	0,999

Vorbereitung der Messapparatur

Für die Messung von **K1a**, **K1e**, **K2a** und **K3a** wurde die Zelle (**1a**) für Flüssigkeiten verwendet (siehe Kapitel 2.3.3.1) und für **K2b** und **K4d** die Zelle (**1b**) für Feststoffe.

Vor der Messung wurden Referenzmessungen aufgenommen: Bei 25°C und bei unterschiedlichen Kohlendioxidichten wurden Spektren von reinem Kohlendioxid aufgenommen und gespeichert. Diese wurden für die in situ Spektroskopie während der Messung als Referenzspektren verwendet.

Danach wurde die Anlage druckentspannt, die zelle wurde geöffnet und der zu untersuchende Stoff (ca. 2g) in der Zelle vorgelegt. Der Kreislauf und die Zelle wurden 5 Minuten mit

gasförmigem Kohlendioxid gespült, und anschließend wurde die Zelle geschlossen. Das Wasserbad wurde mittels Hebebühne angehoben, so dass alle Teile des Kreislaufes sich im Temperierbad befinden, und der Thermostat wurde angeschaltet.

Erzeugung der gesättigten Lösungen in überkritischem Kohlendioxid

Nach etwa 4 Stunden war eine konstante Messtemperatur erreicht, und Kohlendioxid wurde sehr langsam (5 bar/min) mittels Kohlendioxid-Pumpe in den Kreislauf dosiert. Wenn die Kohlendioxidichte im Kreislauf ca. 0,3 g/ml betrug, wurde die Kohlendioxid-Pumpe angehalten, der Kreislauf geschlossen und die Umwälzpumpe wurde angeschaltet. Alle 5 Minuten wurden in-situ-Spektren aufgenommen. Wenn keine Absorptionsänderung der überkritischen Phase innerhalb von einer Stunde festgestellt wurde, wurde die Umwälzpumpe ausgeschaltet und der Druck im Kreislauf wurde um weitere 5 bar erhöht.

Wenn ab einem Grenzdruck eine Absorptionsänderung detektiert wurde, d. h. eine überkritische Lösung entstanden war, erfolgte die Umwälzung innerhalb des geschlossenen Kohlendioxid-Kreislaufs solange, bis die Intensität der Absorptionsbanden (abhängig von Eigenschaften der untersuchten Substanz, Temperatur der Messung, Kohlendioxidichte und des Volumenstroms) konstant blieb. Danach wurde eine Probe entnommen.

Probenentnahme

Zur Probenentnahme über die nachfolgend beschriebene Probenschleife musste die Lösung des in Kohlendioxid aufgelösten Stoffes in der Probenschleife zunächst auf atmosphärischen Druck gebracht werden. Infolge des Entspannens wurde der Feststoff abgeschieden, und anschließend in organischem Lösungsmittel gelöst. Dies wurde durch eine Anordnung mit zwei 6-Wege Ventilen **A** und **B** ermöglicht. Abbildung 39 zeigt die Lage der Ventile beim Umwälzen.

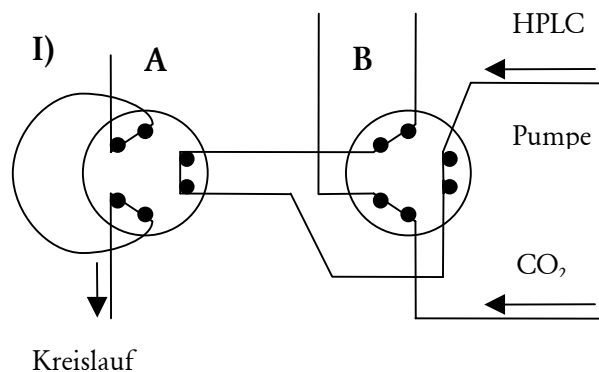
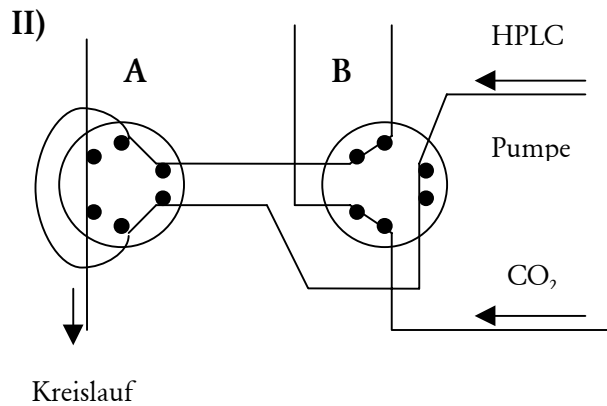


Abbildung 39: Lage der Ventile beim Umwälzen.

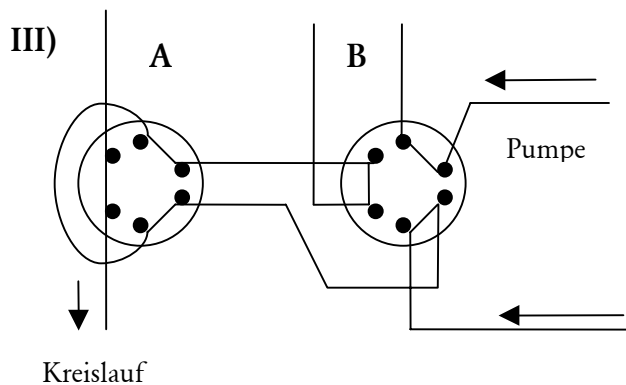
I) Das Ventil **A** steht auf „Kreislauf“ und die Probenschleife ist am Kreislauf angeschlossen. Das Ventil **B** steht auf „Lösungsmittel zur Probenschleife“ und die Kapillaren zwischen beiden Ventilen sind mit Lösungsmittel gefüllt.

Um eine Probe zu entnehmen wurde das Ventil **A** auf „Probenschleife leeren“ umgeschaltet.



II) Die Lösung in der Probenschleife wurde entspannt und der in den Kapillaren, die die zwei 6-Wege-Ventile und die HPLC-Pumpe verbinden, abgeschiedene Stoff wurde im Lösungsmittel gelöst. Anschließend wurde die HPLC-Pumpe angeschaltet und die Probenschleife wurde mit knapp 10 ml des Lösungsmittels (5 ml/min) gespült. Die Lösung wurde in einem 10 ml Maßkolben

unter Schutzgasatmosphäre gesammelt und genau auf 10 ml der Lösung aufgefüllt. Die unbekannte Konzentration des Stoffes wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie anhand der früher durchgeführten Kalibrierung (Tabelle 11) ermittelt.



III) Das Ventil **B** wurde auf „CO₂ zur Probenschleife“ umgeschaltet. Die Probenschleife wurde durch 5-minütiges Spülen mit gasförmigem Kohlendioxid getrocknet und danach wurde Kohlendioxid in die Probenschleife bis zu dem im Kreislauf herrschenden Druck eindosiert.

Das Umschalten der Ventile **A** auf „Kreislauf“ und **B** auf „Lösungsmittel zur Probenschleife“ ermöglicht eine neue Probenentnahme.

Weitere Messpunkte in Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Druck wurden analog bestimmt.

Ermittlung des Volumens der Probenschleife.

Das Volumen der Probenschleife wurde durch Probeentnahme der Lösungen mit bekannten Konzentrationen ermittelt: Durch die Probenschleife wurde mittels Schlauchpumpe eine Lösung

von Naphthalin in n-Hexan gefördert. Durch Umschalten des Ventils **A**, genauso wie oben beschrieben (*Probenentnahme*), wurde die Probenschleife an HPLC-Pumpe angeschlossen, mittels dieser mit 10 ml n-Hexan gespült und die Lösung wurde in 10 ml Maßkolben gesammelt. Die Konzentration von Naphthalin im Maßkolben wurde mittels quantitativen UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Dadurch, dass die Konzentration der eingesetzten Naphthalinlösung bekannt war, wurde das Volumen der Probenschleife zu 114 µl bestimmt.

4.8.1 Löslichkeitsdaten

Naphthalin 55°C

Druck	Löslichkeit	Löslichkeit
bar	mol/l CO ₂	g/l CO ₂
80	0,0052	0,672
99	0,0239	3,060
119	0,1977	25,343
119	0,1924	24,664
149	0,4469	57,271
209	0,8362	107,170
252	0,9436	120,932

K1a 50°C

Druck bar	Löslichkeit g /l Lösung	Löslichkeit mmol/l Lösung
95	0,48	0,39
100	1,20	0,98
105	3,73	3,03
108	4,82	3,92
112	8,62	7,01
115	14,73	11,98
117	19,12	15,55
119	23,43	19,06
122	30,96	25,19
126	38,00	30,91
128	45,51	37,02

K1e
50°C

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

K2a
50°C

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

K2b
50°C

Druck bar	Löslichkeit g /l Lösung	Löslichkeit mmol/l Lösung
110	0,30	0,32
120	1,00	1,06
131	1,92	2,03
141	2,99	3,16
151	4,27	4,51
161	5,56	5,88
172	6,68	7,06
194	10,89	11,51
203	11,75	12,41
212	13,16	13,91
228	16,60	17,54
234	18,89	19,96
242	21,76	22,99
252	23,92	25,27
263	26,59	28,09
272	28,17	29,77
283	31,23	32,99
292	34,71	36,68
303	38,50	40,68

K3a
50°C

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

K4d
50°C

Druck bar	Löslichkeit g /l Lösung	Löslichkeit mmol/l Lösung
120	0,06	0,05
132	0,17	0,14
141	0,31	0,26
151	0,46	0,38
162	0,70	0,57
171	0,94	0,77
182	1,17	0,96
193	1,47	1,21
203	1,78	1,46
213	2,12	1,74
223	2,51	2,06
234	2,82	2,32
244	3,29	2,70
253	3,68	3,02
263	4,02	3,30
274	4,59	3,77
284	4,84	3,97
294	5,34	4,38
304	5,85	4,80

5 Anhang: Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten

Tabelle A 1: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für $C_6F_{13}C_4H_6C_6F_{13}$

Verbindung	
Formel	C8 H4 F13
Molmasse	347.11
Kristallgröße	0.2 x 0.3 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	monoclinic,
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)
Dimensionen der Zelle	a = 13.540(2) Å b = 5.8249(10) Å c = 14.604(3) Å beta = 98.830(3)°
Zellvolumen	1138.2(3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	2.026 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ -Bereich	1.52 ≤ θ ≤ 28.29 °
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.3$ °
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -7 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexe gemessen	11373
Reflexe unabhängig	2777
Reflexe beobachtet	1754 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	191
Restelektronendichte	0.751 x 10 ⁶ e/pm ³
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97 [22], xpma, zortep [23]
R indices	R1 = 0.1177 (I > 2 σ) Rw = 0.3042 (all data against F ²)

Tabelle A 1a: Atomkoordinaten für $C_6F_{13}C_4H_6C_6F_{13}$

	x	y	z	U (eq)
F (1)	9606 (2)	604 (4)	1619 (2)	64 (1)
F (2)	8355 (2)	552 (4)	506 (2)	65 (1)
F (3)	8556 (2)	3218 (4)	2660 (1)	61 (1)
F (4)	7305 (2)	3305 (4)	1548 (2)	64 (1)

F (5)	8456 (2)	-1503 (5)	2648 (2)	74 (1)
F (6)	7164 (2)	-1335 (5)	1588 (2)	79 (1)
F (7)	7543 (2)	1067 (5)	3792 (2)	74 (1)
F (8)	6263 (2)	1485 (5)	2743 (2)	80 (1)
F (9)	7321 (3)	-3549 (5)	3710 (3)	102 (1)
F (10)	6034 (3)	-3207 (7)	2684 (2)	114 (2)
F (11)	6418 (3)	-1046 (7)	4893 (2)	102 (1)
F (12)	5153 (2)	-624 (8)	3880 (3)	111 (2)
F (13)	5584 (3)	-3877 (6)	4367 (3)	120 (2)
C (1)	9848 (2)	3825 (6)	165 (2)	36 (1)
C (2)	9136 (2)	4103 (5)	881 (2)	34 (1)
C (3)	8807 (2)	1827 (5)	1217 (2)	34 (1)
C (4)	8081 (2)	2056 (5)	1932 (2)	31 (1)
C (5)	7685 (2)	-220 (5)	2295 (2)	34 (1)
C (6)	7001 (2)	97 (5)	3052 (2)	34 (1)
C (7)	6571 (3)	-2156 (7)	3383 (3)	54 (1)
C (8)	5913 (3)	-1882 (8)	4151 (3)	53 (1)

Tabelle A 2: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **K1a**

Verbindung	K1a
Formel	C ₃₄ H ₃₆ Co ₂ F ₂₆ O ₆ P ₂
Molmasse	1214.43
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1 (No. 2)
Dimensionen der Zelle	a = 9.2173(9) Å b = 15.8053(15) Å c = 18.4551(18) Å alpha = 64.7130(10)° beta = 80.283(2)° gamma = 76.1000(10)°
Zellvolumen	2353.1(4) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.714 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	1.45 ≤ θ ≤ 28.30°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.4 °
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexe gemessen	25715
Reflexe unabhängig	11277
Reflexe beobachtet	5609 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	679
Restelektronendichte	1.721 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R ₁ = 0.0544 (I > 2σ) R _w = 0.1326 (all data against F ²)

Tabelle A 2a : Atomkoordinaten für **K1a**

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	907 (1)	5029 (1)	4346 (1)	26 (1)
Co (2)	1008 (1)	9944 (1)	-597 (1)	29 (1)
P (1)	2346 (1)	4997 (1)	3281 (1)	25 (1)
P (2)	2409 (1)	9903 (1)	-1674 (1)	31 (1)
O (1)	-1408 (4)	4345 (2)	3957 (2)	42 (1)
O (2)	3164 (4)	3679 (3)	5450 (2)	55 (1)
O (3)	284 (4)	7105 (2)	3851 (2)	47 (1)
O (18)	-1334 (4)	11373 (2)	-1583 (2)	53 (1)
O (19)	3064 (4)	10510 (3)	99 (2)	62 (1)
O (20)	727 (4)	7947 (3)	18 (2)	60 (1)
F (61)	4026 (3)	2135 (2)	3026 (2)	60 (1)
F (62)	4286 (3)	1805 (2)	4265 (2)	58 (1)
F (71)	1176 (3)	1622 (2)	3548 (2)	50 (1)
F (72)	1788 (3)	1127 (2)	4767 (2)	44 (1)
F (81)	3372 (3)	446 (2)	3203 (2)	46 (1)
F (82)	4551 (3)	129 (2)	4242 (2)	43 (1)
F (91)	953 (3)	-251 (2)	4328 (2)	40 (1)
F (92)	2528 (3)	-778 (2)	5247 (2)	38 (1)
F (101)	2548 (3)	-1244 (2)	3563 (2)	50 (1)
F (102)	4551 (3)	-1527 (2)	4171 (2)	44 (1)
F (111)	1153 (3)	-2238 (2)	5057 (2)	47 (1)
F (112)	3279 (3)	-2627 (2)	5568 (2)	49 (1)
F (113)	3079 (3)	-3012 (2)	4611 (2)	48 (1)
F (231)	4595 (5)	6807 (2)	-706 (2)	94 (1)
F (232)	6553 (4)	7418 (3)	-1249 (2)	97 (2)
F (241)	5191 (4)	6819 (2)	741 (2)	72 (1)
F (242)	7282 (4)	7202 (2)	143 (2)	87 (1)
F (251)	5597 (5)	5278 (3)	539 (4)	131 (2)
F (252)	7454 (5)	5560 (2)	-265 (2)	103 (2)
C (1)	-502 (5)	4597 (3)	4133 (3)	32 (1)
C (2)	2270 (5)	4226 (3)	5019 (3)	38 (1)
C (3)	563 (5)	6289 (3)	4053 (3)	34 (1)
C (4)	3338 (5)	3778 (3)	3415 (3)	31 (1)
C (5)	2341 (5)	3050 (3)	3642 (3)	31 (1)
C (6)	3243 (5)	2091 (3)	3731 (3)	28 (1)
C (7)	2355 (5)	1292 (3)	4005 (3)	27 (1)
C (8)	3198 (4)	339 (3)	3974 (2)	26 (1)
C (9)	2413 (4)	-517 (3)	4463 (3)	26 (1)
C (10)	3049 (5)	-1407 (3)	4268 (3)	31 (1)
C (11)	2630 (5)	-2347 (3)	4896 (3)	33 (1)
C (12)	1320 (5)	5383 (3)	2373 (3)	30 (1)
C (13)	152 (5)	6296 (3)	2217 (3)	40 (1)
C (14)	2336 (6)	5421 (4)	1619 (3)	52 (1)
C (15)	3971 (5)	5603 (3)	2975 (3)	34 (1)
C (16)	3566 (5)	6687 (3)	2589 (3)	44 (1)
C (17)	4935 (6)	5284 (3)	3671 (3)	50 (1)
C (18)	-412 (5)	10829 (3)	-1179 (3)	38 (1)
C (19)	2278 (6)	10280 (3)	-184 (3)	41 (1)
C (20)	825 (5)	8732 (3)	-215 (3)	40 (1)
C (21)	3753 (5)	8782 (3)	-1530 (3)	36 (1)
C (22)	4570 (5)	8312 (3)	-756 (3)	38 (1)
C (23)	5470 (6)	7348 (4)	-656 (3)	48 (1)
C (24)	6205 (5)	6786 (3)	139 (3)	39 (1)

C (25)	6915 (7)	5741 (4)	320 (4)	62 (2)
C (26)	7650 (7)	5146 (4)	1078 (3)	62 (2)
C (28)	8752 (9)	3480 (5)	2111 (4)	93 (3)
F (272)	8295 (5)	3777 (2)	852 (2)	109 (2)
F (261)	7166 (8)	5515 (8)	1636 (6)	46 (2)
F (262)	9156 (5)	5341 (4)	811 (3)	73 (2)
C (27)	7791 (9)	4077 (5)	1470 (4)	56 (2)
F (271)	6431 (5)	3861 (4)	1883 (3)	82 (2)
F (281)	8722 (7)	3795 (3)	2669 (3)	69 (2)
F (282)	10276 (6)	3525 (5)	1777 (4)	115 (3)
F (283)	8689 (7)	2598 (3)	2478 (3)	86 (2)
F (26X)	6088 (11)	4791 (8)	1365 (8)	67 (4)
F (26Y)	7740 (2)	5570 (2)	1581 (18)	56 (7)
C (27X)	8602 (14)	4212 (7)	1286 (7)	26 (4)
F (27X)	9844 (14)	4517 (10)	1234 (8)	75 (4)
F (28X)	7640 (2)	3788 (14)	2655 (11)	126 (8)
F (28Y)	9768 (18)	2721 (11)	2207 (11)	88 (5)
F (28Z)	7465 (15)	2984 (10)	2169 (8)	75 (4)
C (29)	3564 (5)	10832 (3)	-2228 (3)	40 (1)
C (30)	2609 (6)	11836 (3)	-2386 (3)	58 (2)
C (31)	4962 (6)	10691 (4)	-1824 (3)	54 (1)
C (32)	1278 (5)	10012 (4)	-2463 (3)	43 (1)
C (33)	130 (6)	9340 (4)	-2114 (3)	51 (1)
C (34)	2206 (6)	9889 (5)	-3196 (3)	64 (2)

Tabelle A 3: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **K2b**

Verbindung	K2b
Formel	C ₃₄ H ₃₄ Co ₂ F ₁₂ O ₆ P ₂
Molmasse	946.41
Kristallgröße	0.2 x 0.3 x 0.25 mm ³
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)
Dimensionen der Zelle	a = 10.1979(17) Å b = 12.932(2) Å c = 16.101(3) Å beta = 108.034(3) °
Zellvolumen	2019.1(6) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.557 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	2.06 ≤ θ ≤ 28.31°
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.3 °
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexe gemessen	20697
Reflexe unabhängig	4844
Reflexe beobachtet	3974 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	290
Restelektronendichte	0.563 x 10 ⁶ e/pm ³
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97 , xpma, zortep

R indices

R1 = 0.0363 (I > 2 σ)Rw = 0.0934 (all data against F²)Tabelle A 3a: Atomkoordinaten für **K2b**

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	780 (1)	4258 (1)	4819 (1)	25 (1)
P (1)	2094 (1)	3076 (1)	4499 (1)	25 (1)
F (21)	6776 (2)	4141 (2)	7936 (1)	71 (1)
F (22)	4668 (2)	4318 (2)	7738 (1)	124 (1)
F (23)	5692 (3)	2950 (2)	8312 (1)	108 (1)
F (31)	6714 (11)	902 (11)	4975 (3)	137 (5)
F (32)	6909 (9)	337 (4)	6217 (6)	97 (3)
F (33)	8210 (5)	1511 (5)	6077 (8)	105 (3)
F (31X)	7743 (11)	1622 (5)	5272 (10)	104 (4)
F (32X)	6323 (9)	466 (6)	5107 (7)	105 (4)
F (33X)	7736 (15)	728 (13)	6335 (4)	146 (7)
O (1)	-1643 (2)	3977 (2)	3279 (1)	65 (1)
O (2)	2685 (2)	5952 (2)	4820 (2)	62 (1)
O (3)	745 (2)	3353 (2)	6478 (1)	60 (1)
C (1)	-680 (2)	4072 (2)	3880 (2)	40 (1)
C (2)	1939 (2)	5287 (2)	4820 (2)	36 (1)
C (3)	754 (2)	3695 (2)	5824 (2)	36 (1)
C (4)	1452 (2)	1721 (2)	4357 (2)	36 (1)
C (5)	112 (3)	1575 (2)	3612 (2)	58 (1)
C (6)	1313 (3)	1276 (2)	5203 (2)	50 (1)
C (7)	2636 (2)	3320 (2)	3511 (1)	35 (1)
C (8)	1472 (3)	3783 (2)	2758 (2)	50 (1)
C (9)	3912 (3)	4006 (2)	3695 (2)	48 (1)
C (10)	3752 (2)	2860 (2)	5354 (1)	27 (1)
C (11)	4701 (2)	2147 (2)	5220 (2)	32 (1)
C (12)	5923 (2)	1939 (2)	5876 (2)	38 (1)
C (13)	6223 (2)	2431 (2)	6683 (2)	41 (1)
C (14)	5286 (2)	3136 (2)	6817 (1)	35 (1)
C (15)	4072 (2)	3365 (2)	6156 (1)	31 (1)
C (16)	6927 (3)	1168 (2)	5722 (2)	57 (1)
C (17)	5592 (3)	3634 (2)	7694 (2)	46 (1)

Tabelle A 4: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **K4c**

Verbindung	K4c
Formel	C7 H4 Co0.33 F O P0.33
Molmasse	153.07
Kristallgröße	0.4 x 0.2 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	rhombohedral
Raumgruppe	R-3 (No. 148)
Dimensionen der Zelle	a = 15.5726(7) Å c = 13.9085(8)
Zellvolumen	2921.0(3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 18
Dichte (berechnet)	1.566 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer

Wellenlänge	MoK α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ -Bereich	$2.10 \leq \theta \leq 28.3^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 18$
Reflexe gemessen	10281
Reflexe unabhängig	1607
Reflexe beobachtet	1305 ($I > 2 \sigma$)
Zahl der Parameter	89
Restelektronendichte	$0.781 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F2
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0413 ($I > 2 \sigma$) Rw = 0.1207 (all data against F ²)

Tabelle A 4a: Atomkoordinaten für **K4c**

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

Tabelle A 5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **K4d**

Verbindung	K4d
Formel	C8 H4 Co0.33 F3 O P0.33
Molmasse	203.08
Kristallgröße	0.2 x 0.25 x 0.14 mm ³
Kristallsystem	rhombohedral
Raumgruppe	R-3 (No. 148)
Dimensionen der Zelle	a = b = c = 10.7732(7) Å alpha = beta = gamma = 77.3450(10)°
Zellvolumen	1170.97(13) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 6
Dichte (berechnet)	1.728 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK α , graphite monochromator

Temperatur	200(2) K
θ -Bereich	$1.97 \leq \theta \leq 28.32^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.3^\circ$
Index ranges	$-13 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Reflexe gemessen	12165
Reflexe unabhängig	1937
Reflexe beobachtet	1353 ($I > 2 \sigma$)
Zahl der Parameter	116
Restelektronendichte	$0.989 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0501 ($I > 2\sigma$) Rw = 0.1372 (all data against F ²)

Tabelle A 5a: Atomkoordinaten für **K4d**

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	-612 (1)	-612 (1)	-612 (1)	23 (1)
P (1)	-1598 (1)	-1598 (1)	-1598 (1)	20 (1)
F (1)	1992 (3)	-3398 (3)	-7130 (2)	64 (1)
F (2)	1681 (4)	-5233 (3)	-6013 (4)	118 (2)
F (3)	3200 (2)	-4394 (3)	-5814 (3)	69 (1)
O (1)	1461 (3)	-221 (3)	-2858 (3)	44 (1)
C (1)	668 (3)	-356 (3)	-1973 (3)	30 (1)
C (2)	-565 (3)	-2322 (3)	-2950 (3)	22 (1)
C (3)	557 (3)	-3190 (3)	-2709 (3)	32 (1)
C (4)	1368 (3)	-3782 (3)	-3689 (3)	32 (1)
C (5)	1072 (3)	-3486 (3)	-4920 (3)	26 (1)
C (6)	-23 (3)	-2614 (3)	-5177 (3)	31 (1)
C (7)	-852 (3)	-2045 (3)	-4189 (3)	28 (1)
C (8)	1950 (4)	-4143 (4)	-5964 (4)	38 (1)

Literaturverzeichnis

- ¹ C. D. Schönwiese, B. Diekmann, *Der Treibhauseffekt. Der Mensch verändert das Klima*, Rowohlt, 1990.
- ² K. D. Krinninger, *Kohlendioxid-Kohlensäure-CO₂*, Verlag moderne Industrie, 1996.
- ³ A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, Weinheim, 1988.
- ⁴ *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 5. Aufl., 1986, Vol. A5.
- ⁵ *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Bd. 3, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1990, 2278.
- ⁶ M. M. Hallmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- ⁷ K. Zosel, *Angew. Chem.*, 1978, **90**, 748-755.
- ⁸ M. McHugh, V. Krukonic, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworth, Stoneham, 1986.
- ⁹ R. P. A. Sneeden, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982.
- ¹⁰ *Merckblätter gefährliche Arbeitsstoffe (Kühn-Birett)*, Bd. 8,9. Aufl., ecomed, Landsberg/Lech, 1990.
- ¹¹ *Carbon Dioxide as Source of Carbon*, Dordrecht, 1987.
- ¹² *Catalytic activation of Carbon Dioxide*, ACS Symp. Ser. 1988, 363.
- ¹³ M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 11, 2513-2517.
- ¹⁴ P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Homogenous Catalysis in Supercritical Fluids*, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 475-493.
- ¹⁵ Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Weinheim, 1998.
- ¹⁶ W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* 2002, **35**, 746-756.
- ¹⁷ W. Seifritz, *Der Treibhauseffekt*, Carl Hanser, München, 1991.
- ¹⁸ W. Leitner, *Angew. Chem.* 1995, **107**, 2391.
- ¹⁹ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, 1990.
- ²⁰ T. Clifford, *Fundamentals of supercritical fluids*, Oxford Science Publications, 1999.
- ²¹ C. Lüdecke, D. Lüdecke, *Thermodynamik*, Springer 2000.
- ²² S. Agnus, B. Armstrong, K. M. Reuck (eds.): *IUPAC - Commission on Thermodynamics and Thermochemistry: Carbon dioxide International Thermodynamic Tables of the Fluid State*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1976.
- ²³ J. Liu, B. Han, Z. Wang, J. Zhang, G. Li, G. Yang, *Langmuir*, 2002, **18**, 3086-3089.
- ²⁴ J. Cole-Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 15577-15588.
- ²⁵ J. Chrastil, *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 3016-3021.
- ²⁶ E. Roggeman, A. Scurto, J. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, **40**, 980-989.
- ²⁷ J. H. Hildebrand, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950.
- ²⁸ M. McHugh, M. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data*, 1980, **25**, 326-329.
- ²⁹ K. Arai, R. Bharath, H. Inomata, *Fluid Phase Equilib.*, 1989, **50**, 315-327.
- ³⁰ R. Dohrn, G. Brunner, *Fluid Phase Equilib.*, 1995, **106**, 213-282.
- ³¹ D. Dange, J. Heller, K. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, **24**, 162-166.
- ³² P. Jessop, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 344-355.
- ³³ D. Hancu, E. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 2843-2848.
- ³⁴ N. Dahmen, E. Dinjus, *Trennprozesse mit überkritischem CO₂ in der Umwelttechnik*, GIT, 1999, **43**, 718-721.
- ³⁵ M. Rantakyla, O. Aaltonen, *Biotechnol. Lett.*, 1994, **16**, 825-830.
- ³⁶ J. W. Rathke, R. Klinger, *Organometallics*, 1991, **10**, 1350-1355
- ³⁷ D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13398-13404.
- ³⁸ J. Rathke, M. Chen, R. Klinger, *Organometallics*, 2004, **23**, 11, 2701-2707.

-
- ³⁹ J. W. Rathke, R. Klinger, *Catal. Today*, 1999, 49339-49352.
- ⁴⁰ N. Dahmen, S. Pitter, *Green Chem.*, 2003, **5**, 218-223.
- ⁴¹ U. Kreher, S. Schebesta, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, **624**, 602-612.
- ⁴² W. Leitner, S. Keinz, D. Koch, W. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **15**, 36.
- ⁴³ N. Dahmen, E. Dinjus, K. Wagner et al. *Chem. Eng. Data*, 2000, **45**(4); 672-677.
- ⁴⁴ W. Leitner, S. Keinz, A. Brinkmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6421-6429.
- ⁴⁵ D. R. Paolo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 4203-4206.
- ⁴⁶ D. R. Paolo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, **38**, 2163-2165.
- ⁴⁷ T. Davis, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 3671-3678.
- ⁴⁸ D. R. Paolo, C. Erkey, *Organometallics*, 2000, **19**, 81-86.
- ⁴⁹ D. Cole-Hamilton, M. Sellin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 1681-1683.
- ⁵⁰ A. Jansen, S. Pitter, *Monatshefte für Chemie*, 1999, **130**, 783-794.
- ⁵¹ J. Xiao, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 3889-3899.
- ⁵² I. Horvath, T. Rabai, *Science*, 1994, **266**, 72.
- ⁵³ L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **587**, 190-192.
- ⁵⁴ J. Yoshida, K. Itami, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3693.
- ⁵⁵ L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, 1995.
- ⁵⁶ G. van Koten, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 3885-3893.
- ⁵⁷ D. Sinou, D. Maillard, G. Pozzi, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 269-275.
- ⁵⁸ P. Nolan, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5277-5281.
- ⁵⁹ E. Hope, R. Kemmitt, A. Stuart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1997, 3609-3612.
- ⁶⁰ A. Klose, J. A. Gladysz, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 2665-2674.
- ⁶¹ S. Keinz, D. Curran, W. Leitner, *Synthesis*, 1998, 1425-1427.
- ⁶² W. Leitner, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2391.
- ⁶³ J. A. Gladysz, R. Meier, C. Rocaboy, S. Le Stang, *J. Fluorine Chem.*, 2003, 119141-119149.
- ⁶⁴ J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 6302-6308.
- ⁶⁵ J. Xiao, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 17, 2675-2677.
- ⁶⁶ D. Sinou, D. Maillard, G. Pozzi, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 269-275.
- ⁶⁷ I. Ojima, D. Bonafoux, Z. Hua, B. Wang, *J. Fluorine Chem.*, 2001, **112**, 101-108.
- ⁶⁸ G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Quici, D. Maillard, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **182**, 455-461.
- ⁶⁹ H. Krause, C. Döbler, *Catal. Lett.*, 1991, **8**, 23-26.
- ⁷⁰ K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **370**, 203-221.
- ⁷¹ I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997, 1331-1338.
- ⁷² J. Yu, I.P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 632-633.
- ⁷³ M. Potyten, I. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 849-851.
- ⁷⁴ I. Rothwell, J. Huffman, *Polyhedron*, 1990, **9**, 8, 1051-1058.
- ⁷⁵ M. Mirbach, R. Wegman, *Organometallics*, 1984, **3**, 900-903.
- ⁷⁶ H. Conder, A. Courtney, D. DeMarco, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 1606-1606.
- ⁷⁷ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, B. G. Teubner Stuttgart, 1988.
- ⁷⁸ A. Stiegman, D. Tyler, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 527-529.
- ⁷⁹ K. Lee, J. Kochi, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 567-578.

-
- ⁸⁰ A. Manning, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1135-1137.
- ⁸¹ R. Tuba, L. Mika, A. Bodor, Z. Pusztai, I. Toth, I. Hotvath, *Organometallics*, 2003, **22**, 1582-1584.
- ⁸² F. Ungvary, *Organometallics*, 1991, **10**, 3053-3062.
- ⁸³ R. Sweany, T. Brown, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2, 415-421.
- ⁸⁴ J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Berlin 1995.
- ⁸⁵ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition, John Wiley and Sons, 1997 .
Part A: 23-77, Part B: 126-141.
- ⁸⁶ H. Abrahamson, C. Frazier, D. Ginley, H. Gray, J. Lilienthal, M. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 6, 1554-1555.
- ⁸⁷ V. Potluri, A. Hamilton, Ch. Karanikas, S. Bane, E. Beckman, R. Enick, *Fluid Phase Equilib.*, 2003, **211**, 211-217.
- ⁸⁸ R. Fornari, P. Alessi, I. Kikic, *Fluid Phase Equilib.*, 1990, **57**, 1-33.
- ⁸⁹ G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horwath, E. Franck, *Chemie-Ing.-Techn.* 1967, **39**. Jahrg. / Heft 11.
- ⁹⁰ C. Lockemann, S. Munoz de Soto-Soliz, E. Schlünder, *Chemical Engineering and Processing*, 1995, 34, 561-564.
- ⁹¹ Y. Suzuki, T. Kondo, S. Hirohama, K. Arai, *Fluid Phase Equilib.*, 1989, **46**, 41-52.
- ⁹² R. Dohrn, G. Brunner, *Fluid Phase Equilib.*, 1995, **106**, 213-282.
- ⁹³ W. Cross, A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 1756-1770.
- ⁹⁴ H. Xing, Y. Yang, B. Su, M. Huang, Q. Ren, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 330-332.
- ⁹⁵ X. Zhang, B. Han, J. Zhang, H. Li, J. He, H. Yan, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 19, 4237-4242.
- ⁹⁶ S. Mitra, J. Chen, *J. Chem. Eng. Data*, 1988, **33**, 35-37.
- ⁹⁷ D. Lamb, T. Barbara, J. Jonas, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 4210-4215.
- ⁹⁸ H. Chang, D. Morell, *J. Chem. Eng. Data*, 1985, **30**, 74-78.
- ⁹⁹ Zer-Ran Yu, B. Singh, S. H. Rizvi, *The Journal of Supercritical Fluids*, 1994, **7**, 51-59.
- ¹⁰⁰ D. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, **15**, 59.
- ¹⁰¹ N. G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A. Clifford, M. Burford, C. Wai, *Talanta*, 1997, **44**, 137-150.
- ¹⁰² W. Andersen, R. Sievers, A. Lagalante, T. Bruno, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, **46**, 1045-1049.
- ¹⁰³ D. R. Palo, C. Erkey, *J. Chem. Eng. Data*, 1998, **43**, 47-48.
- ¹⁰⁴ M. Carrott, C. Wai, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2421-2425.
- ¹⁰⁵ A. F. Lagalante, G. N. Hansen, T. Bruno, R. Sievers, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5781-5785.
- ¹⁰⁶ H. Xing, Y. Yang, B. Su, M. Huang, Q. Ren, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 330-332.
- ¹⁰⁷ J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3433-3442.
- ¹⁰⁸ P. Raveendran, S. L. Wallen, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1473-1477.
- ¹⁰⁹ P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1990 **50**, 293.
- ¹¹⁰ J. K. Rice, E. D. Niemeyer, F. Bright, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4354-4357.
- ¹¹¹ S. Kazarian, M. Vincent, F. Bright, C. Liotta, C. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1729-1736.
- ¹¹² E. Roggeman, A. M. Scurto, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 980-989.
- ¹¹³ S. Bristow, B. Y. Shekunov, P. York, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 1732-1739.
- ¹¹⁴ K. Issleib, F. Krech, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **13**, 283.
- ¹¹⁵ S. Keinz, Z. Luo, D. Curran, W. Leitner, *Synthesis*, 1998, 1425-1427.
- ¹¹⁶ R. F. Bryan, A. R. Manning, *Chem. Commun.*, 1968, 1316.
- ¹¹⁷ SADABS, Siemens Area Detektor Absorption Correctio Programme, Siemens, 1997.
- ¹¹⁸ G. M. Sheldrick, SHELX-97 Universität Göttingen, 1997.
- ¹¹⁹ L. Zsolnai, *xpma, zortep*, Universität Heidelberg, 1997.

Dank

Meinem lieben Vater gilt der Dank an erster Stelle, denn seine Unterstützung ermöglichte mir die Ausbildung.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während meines Aufenthaltes in Deutschland unterstützt haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dinjus, der mir ermöglichte diese Arbeit durchzuführen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Stephan Pitter, der mich durch das sehr interessante Thema der Doktorarbeit erfolgreich leitete. Seine Tür stand für mich stets offen und er zeigte mir, wie man sowohl die wissenschaftlichen als auch die nicht-wissenschaftlichen Probleme löst.

Bei Dr. Olaf Walter und Dr. Nicolaus Dahmen bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen, die wissenschaftliche Hilfe und den Optimismus.

Meinen besonderen Dank richte ich an meine Kollegin Ortrud Aschenbrenner. Wir konnten demonstrieren, dass die Zusammenarbeit der Chemiker mit Ingenieuren erfolgreich ist!

Doreen Neumann danke ich für die riesige Hilfe bei der Synthese von Phosphanen und für die hervorragende Stimmung im präparativen Laboratorium.

Bei Pia Griesheimer bedanke ich mich für die Einführung in die Autoklaventechnik.

Für die Röntgenstrukturanalysen danke ich Dr. Olaf Walter.

Cezar Ionescu danke ich für die Synthese von Komplexen.

Herrn Dr. Jay und Frau Will danke ich für die Aufnahme zahlreicher GC/MS-Analysen und Herrn Zwick für die MS-Spektren.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt danke ich für die Anfertigung der notwendigen Teile für die Messapparatur, die in Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde.

Meinen Freunden Maria Debu und Melany Frank, Ortrud Aschenbrenner, Alexander Oberhof, Dr. Michael Leibold, Dr. Martin Ahlman, Cezar Ionescu, Dr. Florian Patcas, Dr. Stephan Flicker, Dr. Uwe Storz, Dr. Tom Zevaco, Anette Janssen, Fatima Mesri, Danuta Seredynska, Erika Ember und Jakub Sypien danke ich für die nette Atmosphäre während und nach der Arbeit.

Bei allen deutschen Kolleginnen und Kollegen bedanke ich mich für die Geduld und die Zeit, die sie opferten um mir Deutsch beizubringen.

Ich vergesse auch nicht Prof. K. B. Starowieyski und Dr. L. Synoradzki, die mich während des Studiums und der Diplomarbeit an der Universität in Warschau in die Organometallchemie eingeführt haben und mir dadurch zu einem guten Einstieg in die Doktorarbeit verhalfen.

An letzter Stelle möchte ich mich bei der wichtigsten Person meines Lebens bedanken.

Meiner Frau Alicja danke ich für das Begleiten während des Aufenthaltes in Deutschland, die Unterstützung, ihr Verständnis für meine beruflichen Aufgaben, die dadurch unsere Aufgaben wurden, und für unsere Kinder Maria und Tobias.