

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin Maria Debu  
aus Brasov/Rumänien  
Tag der mündlichen Prüfung: 2 Juni 2006



# **Imidazolium-funktionalisierte Phosphine als ionische Flüssigkeiten und ihre Anwendung in der SILP-Katalyse**

Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Dinjus  
PD Dr. Katja Heinze



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2002 bis August 2005 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, in der Abteilung Molekulare Katalyse angefertigt.

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

.....  
Maria Debu

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Dinjus für die Überlassung des Themas, das Vertrauen in mich und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.



## Zusammenfassung

Die Katalyse ist das ideale Instrument zur Erreichung der Ziele der „Green Chemistry“, weil Selektivität und Aktivität einer Umsetzung beeinflusst werden können. Der ideale Katalysator ist dabei komplett wiederverwendbar. Die Anwendung von Flüssig/flüssig-Zweiphasen-Systemen ist dafür eine gute Alternative, wobei die Natur des Solvents eine wichtige Rolle spielt.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten variieren mit der Kombinationen von Kation / Anion in einem weiten Bereich; sie werden daher als „designer solvents“ bezeichnet.

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Phosphino-modifizierten ionischen Flüssigkeiten, die als Liganden durch Komplexierung an Übergangsmetalle in der Zweiphasenkatalyse erfolgreich eingesetzt werden können. Ihre Anwendung in der Zweiphasenkatalyse, in SILP-Systemen und in der Optimierung der SILP-Katalyse durch den Einsatz von polaren organischen Polymeren, die die Langzeitstabilität der SILP-Systeme erhöhen sollten, wurde auch untersucht.

Eine einfache, modulare und flexible Synthese für die eingesetzten Phosphino-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten wurde entwickelt. Im ersten Schritt werden, ausgehend von N-Methylimidazol, durch eine SN-Reaktion mit einem Alkylierungsgang, 3-Methyl-Imidazoliumhalogenide hergestellt, die in 1-Position über einen Spacer noch mit einer Halogenfunktion ausgestattet sind. Durch eine weitere SN-Reaktion dieses Halogens mit einem Phosphid können so die Phosphino-funktionalisierten Imidazolium-Salze hergestellt werden, welche ionische Flüssigkeiten darstellen, die über Phosphindonorgruppen verfügen, die ihrerseits zur Stabilisierung von Übergangsmetallfragmenten dienen.

Die hergestellten Phosphino-funktionalisierten Imidazolium-Liganden wurden mit geeigneten Rh-Präkatalysatoren zuerst in der flüssigen, einphasigen Hydroformylierung eingesetzt, anschließend in der Flüssig/flüssig-Zweiphasenkatalyse mit ionischen Flüssigkeiten als zweiter Flüssigphase. Es folgte die Supported-Ionic-Liquid-Phasen-Katalyse, in denen der Präkatalysator auf einem anorganischen Träger durch Adsorption in Ab- und Anwesenheit eines polaren, organischen Polymers immobilisiert wurde. Das Polymer sollte dabei die Wechselwirkung zwischen der adsorbierten IL und dem anorganischen Trägermaterial erhöhen und so zu einer Verbesserung der Stationarität des Katalysators führen. Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze wurden hinsichtlich der Aktivität, Selektivität und des Recyclingverhaltens und somit hinsichtlich ihres Nutzens im Sinne der Nachhaltigkeit verglichen.

## Abstract

Catalysis is a very effective tool to attain the objectives of “Green Chemistry”, as the activity and selectivity of the reaction can be controlled. At the same time, the ideal catalyst can be recycled completely. Use of two-phase organic liquid/liquid systems is one of the key features of the process, with the nature of the solvent playing an important role.

Since the physical and chemical properties of ionic liquids can be varied specifically over a wide range by the selection of suitable cations and anions, they are called “designer solvents”.

The goal of this work was to create phosphino-modified ionic liquids that can be used successfully as ligands for transition metal complexes in biphasic catalysis. Their application in biphasic catalysis, in SILP systems, and the optimisation of this SILP catalysis by the use of organic polar polymers that are supposed to increase the long-term stability of SILP systems were studied as well.

An easy, flexible, and modular synthesis was developed. In the first step, N-methylimidazole reacts with an alkylation agent by nucleophilic substitution and 3-methylimidazoliumhalogenides are formed, which carry a halogen function as a spacer at position 1. By another nucleophilic substitution of this halogen by a phosphine, the phosphino-modified imidazolium salts are obtained. These represent ionic liquids and possess phosphine donor groups which allow the transition metal fragments to be stabilised.

The newly designed phosphino-imidazolium salts were tested with suitable Rh pre-catalysts first during one-phase liquid hydroformylation, then during liquid/liquid biphasic catalysis with ionic liquids as second liquid phase. Then, the supported ionic liquid phase catalysis was performed, where the pre-catalysts were immobilised through adsorption on an inorganic support in the absence and after that in the presence of a polar, organic polymer. The polymer was used to increase the interaction between the adsorbed ionic liquid and the inorganic material in order to improve the stationarity of the catalysts. Subsequently, the results of the different approaches were compared with respect to their activity, selectivity, and recycling behaviour and, hence, with respect to their relevance to sustainability.



## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Abb.                  | Abbildung  |
| [BMIM]PF <sub>6</sub> | 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat            |
| COD                   | 1,5-Cyclooctadien  |
| DMSO                  | Dimethylsulfoxid   |
| [EMIM]Tosylat         | 1-Ethyl-3-Methyl-imidazolium-tosylat                       |
| IL                    | Ionic Liquid   |
| IR                    | Infrarot   |
| KO <sup>t</sup> Bu    | Kalium-tert.-butylat                                       |
| LM                    | Lösemittel   |
| NMR                   | Kernresonanz-Spektroskopie                                 |
| PAA                   | Polyacrylsäureamid   |
| PAS                   | Polyacrylsäure   |
| [PMP]bta              | 1-Methyl-4-Pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonylimid |
| PVA                   | Polyvinylalkohol   |
| RT                    | Raumtemperatur   |
| SILP                  | Supported Ionic Liquid Phase                               |
| Tab.                  | Tabelle  |
| THF                   | Tetrahydrofuran  |
| TOF                   | Turnover-Frequenz  |
| TON                   | Turnover-Number  |



## Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| <b>1. Einleitung und Problemstellung</b> .....                             | 1   |
| <b>2. Kenntnisstand, Immobilisierung von Katalysatoren</b> .....           | 3   |
| 2.1 Mehrphasenkatalyse.....  | 3   |
| 2.1.1 Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren.....                              | 7   |
| 2.1.2 Der Shell-higher-olefin-process.....                                 | 9   |
| 2.2 Polymere zur Immobilisierung von Katalysatoren, generelle Aspekte..... | 11  |
| 2.2.1 Unlösliche Polymerträger organischer Natur.....                      | 16  |
| 2.2.2 Lösliche Polymerträger.....  | 17  |
| 2.2.3 Anorganische Trägermaterialien.....                                  | 24  |
| 2.3 Grenzflächenkatalyse.....  | 26  |
| 2.3.1 „Supported-Aqueous-Phase“ – Katalysatoren Typ.....                   | 27  |
| 2.3.2 „Supported Liquid Phase“ – Katalysatoren.....                        | 30  |
| 2.3.3 „Supported hydrogen-bond“ Katalyse.....                              | 30  |
| 2.3.4 „Supported Ionic Liquid Phase“ Katalyse.....                         | 32  |
| 2.4 Immobilisierung auf PVA. Kenntnisstand.....                            | 42  |
| <b>3. Ergebnisse und Diskussion</b> .....                                  | 44  |
| 3.1 Aktueller Stand.....   | 45  |
| 3.2 Synthese der Liganden.....   | 46  |
| 3.3 Hydroformylierung.....   | 54  |
| 3.4 Hydroformylierungsversuche. Übersicht.....                             | 57  |
| 3.4.1 Hydroformylierung von 1-Octen in organischen Lösemitteln.....        | 60  |
| 3.4.2 Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten.....        | 64  |
| 3.4.3 SILP-Experimente.....  | 79  |
| <b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....                               | 102 |
| 4.1 Zusammenfassung.....   | 102 |
| 4.2 Ausblick.....  | 108 |
| <b>5. Experimenteller Teil</b> .....                                       | 110 |
| 5.1 Allgemeine präparative Arbeitsweise.....                               | 110 |



|  |            |
|--|------------|
| 5.2 Synthesen.....   | 113        |
| 5.2.1 1-N-brombutyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid (1a).....                       | 113        |
| 5.2.2 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (1b).....                     | 114        |
| 5.2.3 1-N-bromhexyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid (1c).....                       | 115        |
| 5.2.4 1-N-diphenylphosphinobutyl-3-methylimidazolium-bromid<br>(2a).....         | 116        |
| 5.2.5 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid<br>(2b).....        | 117        |
| 5.2.6 1-N-diphenylphosphinohexyl-3-methylimidazolium-bromid<br>(2c).....         | 118        |
| 5.3 Hydroformylierung.....   | 120        |
| 5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroformylierung von<br>1-Octen..... | 120        |
| 5.3.2 Katalysator Herstellung.....   | 121        |
| 5.3.2.1 Versuch A.....   | 121        |
| 5.3.2.2 Versuch B.....   | 122        |
| 5.3.2.3 Versuch C.....   | 122        |
| 5.3.2.4 Versuch D.....   | 122        |
| 5.3.2.5 Versuch E.....   | 123        |
| 5.3.2.6 Versuch F.....   | 123        |
| 5.3.2.7 Versuch G.....   | 123        |
| 5.3.2.8 Versuch SILP A.....  | 124        |
| 5.3.2.9 Versuch SILP B.....  | 124        |
| 5.3.2.10 Versuch SILP C.....   | 125        |
| 5.3.2.11 Versuch SILP D.....   | 125        |
| 5.3.2.12 Versuch SILP E.....   | 126        |
| <b>6. Literaturverzeichnis.....</b>  | <b>127</b> |
| <b>7. Dank.....</b>  | <b>136</b> |



## **1. Einleitung und Problemstellung**

Die großtechnischen Prozesse in der chemischen Industrie basieren heutzutage zu fast 90 Prozent auf katalytische Umsetzungen [1a, 2a, 3, 4]. Durch die Katalyse sind chemische Reaktionen effektiver, werden unter milderen Konditionen durchgeführt als normal und erreichen höhere Selektivität und Aktivität [1b].

Damit für eine Produktion über den gesamten Prozess am Ende nach Möglichkeit keine Abfälle vorliegen, haben sich viele Untersuchungen in der „Green Chemistry“ darauf konzentriert, eine Verbesserung existierender Technologien zu erreichen z. B. durch Prozessoptimierung oder durch die Entwicklung neuer, alternativer Prozesse. Dabei beinhaltet die Entwicklung neuer Prozesse auch Aspekte wie den Einsatz alternativer oder den Verzicht auf Lösungsmittel [2b, 5], die Umsetzung atomeffizienter Synthesen oder auch die Etablierung von Verfahren, die auf bisher nicht genutzte Rohstoffquellen zurückgreifen. Eine wesentliche Verbesserung eines Verfahrens kann auch durch Energieeinsparung erfolgen, so dass letztendlich Ressourcen-schonende Verfahren resultieren.

Die Entwicklung neuer Katalysatoren als Beitrag zur „Green Chemistry“ muss in direktem Zusammenhang mit dem Katalysatorrecycling stehen und erfolgen: eine Wiederverwendung eines Katalysators muss in der Prozessentwicklung integriert sein.

In der Mehrphasenkatalyse erfolgt die Katalysatorabtrennung und -wiederverwendung durch Immobilisierung der katalytisch aktiven Spezies in einer stationären, flüssigen Phase wie z. B. beim Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren zur Hydroformylierung von 1-Propen. Dabei wird die katalytisch aktive Rh-Spezies in Wasser als alternativem Lösemittel gebunden.

Dementsprechend haben sich in den letzten Jahren folgende alternative Lösemittelsysteme in der Forschung etabliert [2b, 5]:

1. Lösemittelfreie Synthesen
2. Wasser als Lösemittel
3. Überkritische Fluide
4. Ionische Flüssigkeiten.

In vielen katalytischen Umsetzungen, die dann in diesen Systemen erfolgen, liegen mehrere physikalisch beobachtbare, flüssige Phasen nebeneinander vor, von denen die im System stationäre Phase dazu genutzt wird, den Katalysator zu immobilisieren. Ein Nachteil dieses mehrphasigen Konzepts liegt dabei darin, dass nicht alle katalytisch aktiven Zentren der Reaktion gleich gut zur Verfügung stehen, weil sie sich nicht alle in einem gut definierten Bereich an der Phasengrenzfläche aufhalten. Dies kann insbesondere bei Reaktionen, die im Vergleich zum Massentransport über die Phasengrenze hinweg schnell verlaufen, dazu führen, dass die Katalyse nicht homogen in der Katalysator-haltigen Phase abläuft sondern in einer Grenzschicht zu der Phase, in der sich die Edukte befinden.

Ein Ausweg hierzu eröffnen Systeme, die die katalytisch aktiven Zentren gleich von vornherein in diesen in den Systemen auftretenden Grenzschichten fixieren, so dass zum einen Diffusionswege verkürzt werden. Die Ausbildung von definierten Grenzschichten, z. B. auf einem anorganischen Träger, bietet zum anderen die Möglichkeit, kontinuierlich arbeitende Festbettreaktoren anstelle von Rührkesselreaktoren einzusetzen, wie sie z. B. auch im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren benutzt werden.

In diesem Sinne werden in dieser Arbeit Ergebnisse vorgestellt, die sich ausgehend von Supported-Ionic-Liquid-Phase-Catalysis damit befassen, einmal ionische Flüssigkeiten, die gleichzeitig als Liganden für die Übergangsmetallkatalyse eingesetzt werden können, zu synthetisieren. SILP ist ein Spezialfall der grenzflächen-katalytisch aktiven Systeme, bei denen eine ionische Flüssigkeit auf einem anorganischen Träger durch Physisorption immobilisiert wird.

Die so hergestellten ionischen Flüssigkeiten werden dann sowohl in der Mehrphasenkatalyse als auch in der Grenzflächenkatalyse (SILP-Ansätze) auf ihr Langzeitverhalten hin untersucht, was ihre Fähigkeiten zur Immobilisierung der Katalysatoren in der Hydroformylierung von 1-Octen betrifft. Zusätzlich wird der Einfluss der Anwendung von kommerziell verfügbaren polaren, organischen Polymeren auf die Stabilität der SILP-Systeme geprüft. Hierbei steht die Idee im Hintergrund, dass diese Polymere durch die Ausbildung von dreidimensionalen Wechselwirkungen mit der IL deren rein zweidimensionales Kontaktverhalten mit der Oberfläche des anorganischen Supports positiv beeinflussen können.



## **2. Kenntnisstand, Immobilisierung von Katalysatoren**

Katalysatoren dienen dazu, Reaktionen zu beschleunigen und durch eine kinetische Kontrolle auch die Selektivität einer Reaktion zu erhöhen. Sie dienen so dazu, die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden und ermöglichen durch ihren geschwindigkeitsbeschleunigenden Einfluss, Energie und Investitionsmittel einzusparen. Da für viele Anwendungen die Katalysatoren selber aber Gegenstand aufwendiger Entwicklungsarbeiten waren, ist es für eine moderne und nachhaltige Prozessentwicklung unabdingbar, ein effizientes Katalysatorrecycling in den Prozess zu integrieren. Dazu werden sowohl in der Forschung als auch in der industriellen Anwendung verschiedene Ansatzpunkte verfolgt, die im folgenden erläutert werden.

### **2.1. Mehrphasenkatalyse**

Eine Vielzahl von industriell wichtigen Reaktionen wird heutzutage durch Übergangsmetalle katalysiert. Der Einsatz von Katalysatoren ermöglicht die selektivere Darstellung der Zielprodukte, häufig bei verringerter Temperatur oder verringertem Druck, und erlaubt somit, Einsparungen beim Rohstoffumsatz, der Produktaufreinigung sowie der benötigten Energie.

Katalytische Verfahren werden im Allgemeinen über die Art der verwendeten Katalysatoren in heterogen- und homogen-katalysierte Verfahren eingeteilt.

Während heterogene Katalysatorsysteme dank einfacher Produktseparation und großer Standzeiten aus verfahrenstechnischer Sicht Vorteile gegenüber den homogenen Systemen aufweisen, lassen sich ihre chemisch-katalytischen Eigenschaften nur in sehr beschränktem Ausmaß gezielt verändern und den jeweiligen Erfordernissen anpassen (*Tab. 1*).

|   | Heterogene Katalyse | Homogene Katalyse |
|---|---------------------|-------------------|
| Aktivität   | variabel            | hoch              |
| Selektivität  | variabel            | hoch              |
| Reaktionsbedingungen  | extrem              | mild              |
| Katalysator-Lebensdauer   | lang                | variabel          |
| Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften  | hoch                | gering            |
| Zugänglichkeit der aktiven Zentren  | eingeschränkt       | hoch              |
| Katalysatorrecycling  | einfach             | aufwändig         |
| Katalysatorverlust  | minimal             | hoch              |
| Beeinflussung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren | kaum möglich        | möglich           |
| Katalysatorentwicklung aus reaktionsmechanistischen Erkenntnissen                 | schwierig           | einfach           |

**Tabelle 1:** Unterschiede der heterogenen und der homogenen Katalyse [6]

Die Vorteile homogener Katalysatoren liegen in ihrem definiertem molekularem Aufbau und ihrer Strukturvariabilität, die prinzipiell die Steuerung der Aktivität und Selektivität, besonders über die Ligandenperipherie, möglich macht. Die mechanistischen Vorstellungen ihrer katalytischen Wirkungsweise sind besser verstanden als die der heterogenen Katalysatoren. Die Abtrennung des Katalysatorkomplexes von der Reaktionsmischung und die Katalysatorrückgewinnung bei der homogenen Reaktionsführung ist jedoch in den meisten Fällen problematisch.

Als Ausweg bietet sich ein Spezialfall der heterogenen Katalyse an, die Zweiphasenkatalyse [7 – 9].

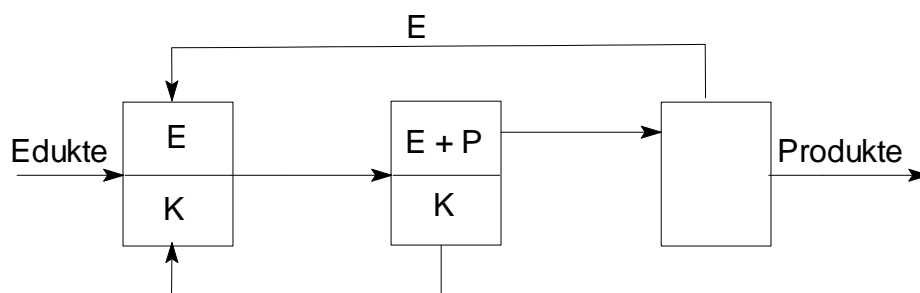
Das Prinzip ist einfach: es gibt eine Katalysatorphase und eine Produkt/Edukt-Phase, die miteinander nicht oder wenig mischbar sind. Während der Reaktion mischen sich entweder beide Phasen, eine Phasentransferkatalyse findet statt oder der Katalysator tritt in die Eduktphase bzw. das Substrat in die Katalysatorphase über. Nach Beendigung der Reaktion erhält man wieder zwei getrennte Phasen, und die Produkte können durch einfaches Dekantieren abgetrennt werden.

Die Vorteile der Zweiphasenkatalyse liegen in der Rückgewinnung der Katalysatorsubstanz und der einfachen Abtrennung der Produkte. Die Nachteile bestehen darin, dass die Aktivität und die Selektivität der Zweiphasenkatalysatoren oft geringer sind als die der entsprechenden Einphasenkatalysatoren.

Für jede einzeln Reaktion muss untersucht werden, wo die Reaktion stattfindet: in der polaren Phase, in der unpolaren Phase oder in der Grenzschicht zwischen den zwei Phasen [10].

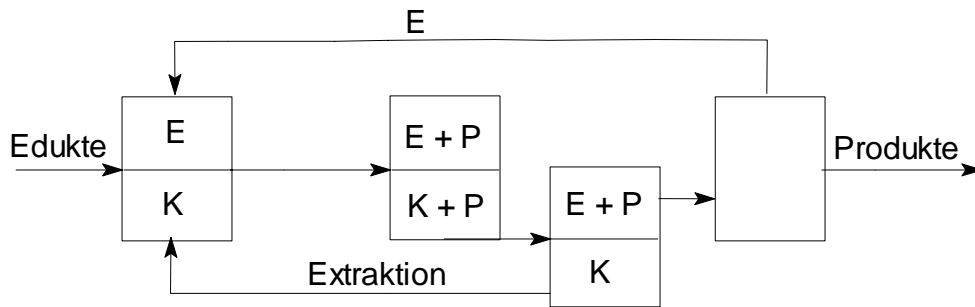
Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Edukte (E) in Lösung sind, können drei mögliche Verfahren der homogenen Zweiphasen-Katalyse in Betracht bezogen werden [6c, 11].

1. Hierbei sind die Lösungsverhalten der Edukte (E) und des Katalysators (K) derart verschieden, dass in Lösung spontan eine perfekte Phasentrennung erfolgt. Es folgt ein Aufarbeitungsschritt zur Produktgewinnung, der stoffabhängig, jedoch meist in eine destillative Reinigung ist (z. B. Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren).



**Schema 1:** Vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse: Edukte (E) und Produkte (P) sind vollkommen unlöslich in der Katalysatorphase (K) [6c, 11]

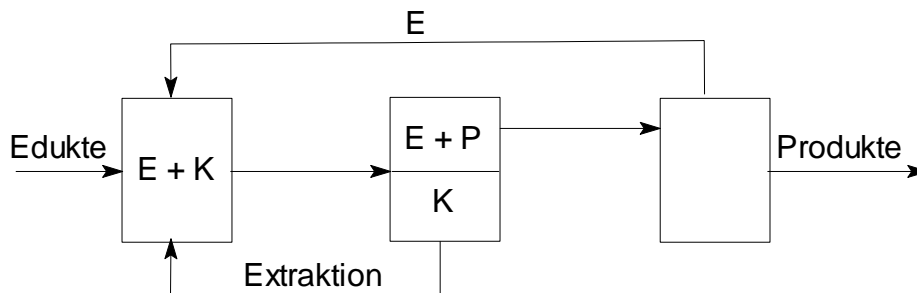
2. Das technisch Wünschenswerte wäre ein Katalysator, der in Lösung spontan seine eigene Phase bildet, in der sich die Edukte (E) und die Produkte (P) nicht lösen (Schema 1). Falls jedoch die Produkte in der Katalysatorphase löslich sind, wenn auch nur zum Teil, muss ein extraktiver Reinigungsschritt eingeführt werden (Schema 2).



**Schema 2:** Vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse: Produkte (P) sind zum Teil löslich in der Katalysatorphase (K) [6c, 11]

Die Extraktion der produktthaltigen Katalysatorphase wird mit einer das Produkt lösenden Phase durchgeführt, die in der Katalysatorphase (z. B. Wasser) unlöslich ist. Das Extrakt wird anschließend zusammen mit der produktthaltigen Phase vermischt und die Produkte wie oben beschrieben abgetrennt.

3. Es ist möglich, dass die Edukte (E) und der Katalysator (K) anfangs nur eine Phase ausbilden, ein Zweiphasensystem entsteht erst im Laufe der Reaktion, die Produkte sind in der ursprünglichen Mischphase unlöslich.



**Schema 3:** Vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse: erst im Laufe der Reaktion werden zwei Phasen ausgebildet [6c, 11]

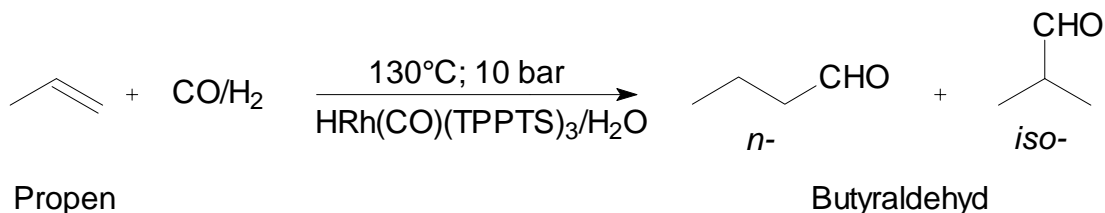
Eine Phasenseparierung im Abscheider erlaubt die kontinuierliche Rückführung der Katalysatorphase in den Reaktor. Nur wenn die Produkte zum Teil im katalytischen Medium löslich sind, kann ein zusätzlicher Schritt, die Extraktion, die Phasenauftrennung komplettieren.

Die Zweiphasenkatalyse vereint daher wichtige Vorteile der homogenen (einfache Variation der katalytisch aktiven Spezies durch Ligandmodifikation, gute Ausnutzung der eingesetzten Übergangsmetallmenge) mit denen der heterogenen Katalyse (einfache Katalysatorabtrennung und -rückführung, lange Katalysatorstandzeiten dank geringer Belastung, kontinuierliche Prozessführung).

Industriell realisiert wurden solche Verfahren in der Mehrphasenkatalyse, wie z. B. im Shell-Higher-Olefin-Process (SHOP) zur Oligomerisierung von Ethylen oder dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren zur Darstellung von Butyraldehyd.

### 2.1.1 Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren (RCH/RP-Verfahren)

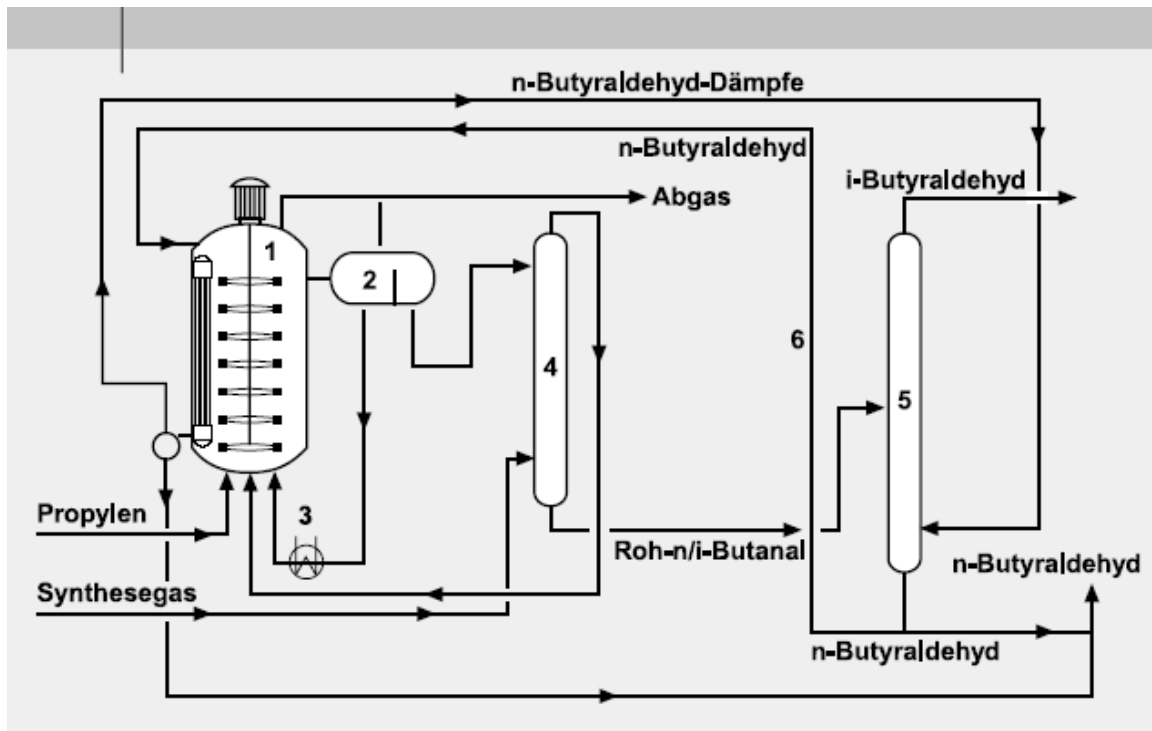
Die erste industrielle Anwendung wasserlöslicher Katalysatoren gelang 1984 durch die erfolgreiche Inbetriebnahme einer Produktionsanlage zur Hydroformylierung von Propylen, bei der damaligen Ruhrchemie AG (heute Celanese AG). Die heute noch betriebene Anlage zur Gewinnung von Butyraldehyd mit einer Jahreskapazität von 150.000 Tonnen verwendet einen wasserlöslichen Rhodiumkatalysator der Zusammensetzung  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ . [4, 11 – 13].



**Schema 4:** Hydroformylierung der Propen nach RCH/RP-Verfahren

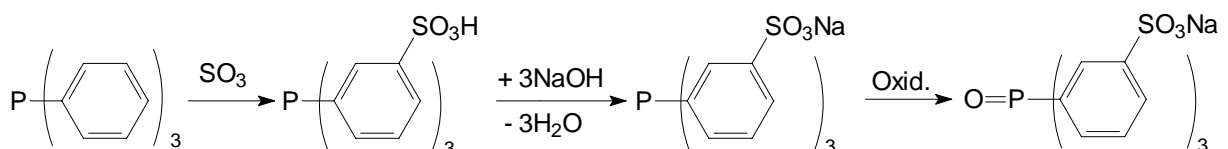
Der Reaktor (1) (Abb. 1) ist mit einem Rührsystem, einem Wärmeaustauscher und Zuführungen für gasförmige Edukte sowie für den rezyklierten Katalysator ausgestattet [4]. Die flüssige Mischung, bestehend aus wässriger Katalysatorlösung und organischen Aldehyden, fließt in den Phasentrenner (2) und wird dort teilweise entgast. Die Trennung der Katalysatorphase vom Produkt (wässrig/organisch) erfolgt unverzüglich und vollständig, da beide Phasen stark unterschiedliche spezifische Dichten besitzen ( $\rho_{\text{Kat}} = 1.1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{Ald}} = 0.6 \text{ g/cm}^3$ ). Die Katalysatorlösung wird über einen Wärmetauscher (3) in den Reaktor zurückgeführt, wobei für weitere Verfahrensschritte benötigter Dampf erhalten wird. Am Kopf einer Stripkolonne (4) wird das flüssige organische Rohprodukt nach Phasentrennung zugeführt und im Gegenstrom zum am Boden eintretenden frischen Synthesegas geführt. Dabei wird der Produktstrom von nicht umgesetzten Reaktanden befreit, die zusammen mit dem Synthesegas in den Reaktor zurückgeführt werden. Der Rohaldehyd wird in der Destillationskolonne (5) in den linearen ( $n$ ) und verzweigten ( $iso$ ) Butyraldehyd aufgetrennt. Die dazu benötigte Wärme wird durch die Hydroformylierungsreaktion

(exotherm) selbst bereitgestellt. Im Reaktor befindet sich ein Wärmetauscher der zur Heizkostenminimierung dient und mit einem Teilstrom des anfallenden *n*-Butanals betrieben wird und den Reaktor kühlt. Das im Wärmetauscher des Reaktors aufgeheizte *n*-Butanal heizt dann die Destillationskolonne (5).



**Abbildung 1:** Fließdiagramm des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens, 1 - Reaktor, 2 - I/I-Separator, 3 - Wärmetauscher, 4 - Stripkolonne, 5 - Destillationskolonne, 6 - *n*-Butyraldehydlinie zum Wärmetauscher im Reaktor [4]

Der aktive Katalysator  $\text{HRh}(\text{CO})\text{TPPTS}_3$  wird während der Anfahrphase des Reaktors gebildet. Hierzu werden Rhodiumsalze in der wässrigen TPPTS-Lösung gelöst und anschließend dem Reaktor zugeführt. Bei einer Rhodiumkonzentration von ca. 200 – 350 ppm bildet sich unter den Reaktionsbedingungen unmittelbar der gelblich gefärbte Hydridokomplex [4].



**Schema 5:** Synthese von TPPTS [14a]

Je nach Qualität des verwendeten Propylens werden ca. 99% umgesetzt, wobei ein Rohaldehyd mit einem *n*/*iso*-Verhältnis von ca. 95/5 entsteht. Nebenreaktionen wie

die Hydrierung des Olefins oder Aldolkondensationen sind unbedeutend. Der Rhodiumverlust ist aufgrund der Unlöslichkeit im Reaktionsprodukt mit einem Faktor von  $<10^{-9}$  so gering, dass dieses Verfahren ökonomisch effizient ist [4].

### 2.1.1.a Das RCH/RP-Verfahren und die Grenzflächenkatalyse

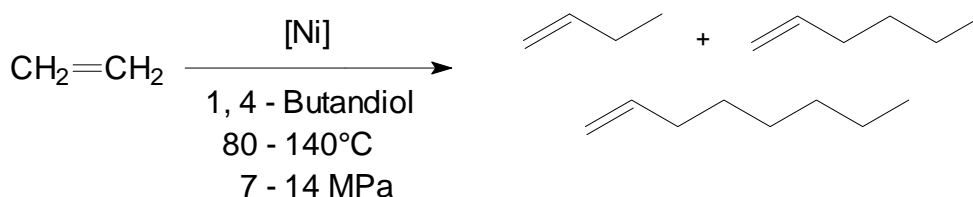
Im RCH/RP-Verfahren findet die Reaktion in einer Phasengrenzschicht zwischen organischer und wässriger Phase statt, weswegen im Reaktor für eine besonders gute Durchmischung gesorgt werden muss [11, 14a, 15].

Da die Löslichkeit eines Olefins mit zunehmender Kettenlänge in der wässrigen Grenzschicht sinkt, werden mit höheren Olefinen nur niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Das führt dazu, dass das RCH/RP-Verfahren ab einer Kettenlänge von  $C_6$  nicht mehr wirtschaftlich arbeitet. Der Einsatz von Co-solventien wie Ethanol erhöht die Löslichkeit und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit, führt jedoch zu einem höheren Katalysatorverlust, so dass sich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dadurch nicht verbessert [14b]

Der RCH/RP-Prozess ist sehr gut geeignet für die Hydroformylierung kurzkettiger Olefine zu den entsprechenden Aldehyden, wobei für langkettige Olefine besondere Vorkehrungen zu treffen sind oder spezielle Liganden entwickelt worden sind. Außerdem werden für länger-kettige Olefine in der Hydroformylierung auch bis heute Co-basierte Katalysatoren eingesetzt [16 – 25].

### 2.1.2 Der Shell-higher-olefin-process (SHOP)

Der SHOP-Prozess (Shell-higher-olefin-process) von Shell war 1977 das erste technische, nach dem Prinzip der flüssig/flüssig-Zweiphasenkatalyse durchgeführte Verfahren. Bei diesem Prozess wird Ethen Nickel-katalysiert in guter Selektivität zu länger-kettigen, linearen  $\alpha$ -Olefinen oligomerisiert [6b, 14e] (Schema 6).

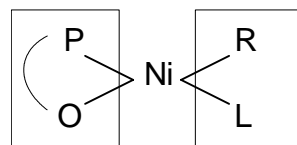


**Schema 6:** Oligomerisierung von Ethen

Das Verfahren ist zweiphasig, da der Nickel - Katalysator in einer polaren Phase gelöst ist, in der die entstehenden unpolaren längerkettigen Olefine schlecht löslich sind [14e, 26a]. Geeignete Lösungsmittel zur Bildung der polaren Katalysatorphase sind:

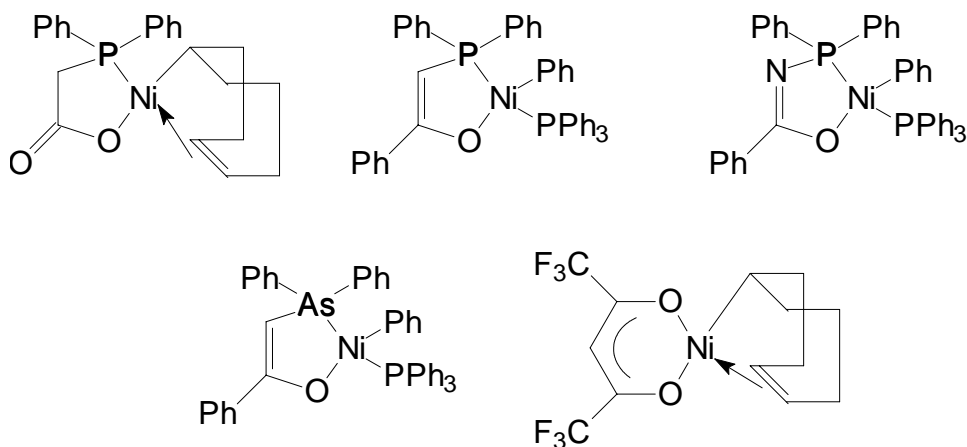
- Wasser –unter Verwendung von sulfonierten Liganden,
- 1,4 –Butandiol, Ethylenglykol, Polyole,
- perfluorierte Lösungsmittel,
- ionische Flüssigkeiten.

Alle als Katalysatoren eingesetzten Ni-Komplexe lassen sich mit folgender allgemeiner Struktur zusammenfassen:



**Abbildung 2:** Allgemeine Struktur der Nickelkatalysatoren

Der Chelateil des Komplexes kontrolliert die Selektivität der Reaktion, während der Organylteil (bestehend aus einem organischen Rest R und einem koordinierenden Liganden L) zur Stabilisierung des Komplexes dient [6b]. Einige Beispiele von Komplexen mit von Keim [27] entwickelten P<sup>∧</sup>O – Chelatliganden sind in Abb. 3 zusammengefasst.



**Abbildung 3:** P<sup>∧</sup>O – Chelatkomplexe im SHOP-Prozess



Sowohl in Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren als auch im SHOP-Prozess sind die Katalysatoren jeweils in der polareren Phase (gleichzeitig die Phase der höheren Dichte) immobilisiert, wohingegen die organischen Produkte eine unpolare Phase geringerer Dichte bilden. Nach der Reaktion werden die Phasen in einem Phasenseparator getrennt und die katalysatorhaltige Phase dem Reaktor wieder zugeführt, wodurch eine kontinuierliche Prozessführung möglich wird.

## **2.2 Polymere zur Immobilisierung von Katalysatoren, generelle Aspekte**

Polymere Träger werden seit über 50 Jahren verwendet, um die Aufarbeitung organischer Reaktionen zu vereinfachen und zu beschleunigen. Eine Reihe von vernetzten (unlöslichen) und unvernetzten (löslichen) Polymeren für eine Vielzahl von Anwendungen wurde mittlerweile eingeführt [28 – 34].

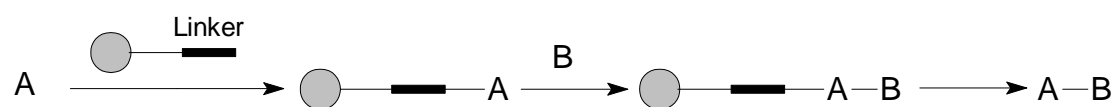
Erste erfolgreiche Versuche, um die Abtrennung der Produkte von den restlichen Reaktionspartnern durch Immobilisierung an polymeren Trägern zu erleichtern, wurden bereits von Merrifield zu Beginn der 1960´er Jahre am Beispiel der Peptidsynthese beschrieben [35]. Seit dem spielen polymere Trägermaterialien eine Schlüsselrolle in diesem Gebiet, doch werden jetzt immer häufiger Polymer-unterstützte Synthesen in Lösung unter Nutzung von funktionalisierten Polymeren als Träger für Reagenzien oder Katalysatoren untersucht [29, 31].

Die Polymer-unterstützte Synthese in Lösung hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber traditionellen Synthesestrategien in Lösung:

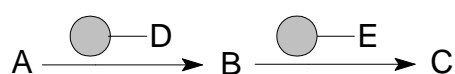
- einfache Abtrennung der immobilisierten Spezies durch Filtration und Waschen
- der Einsatz eines Reagenzienüberschusses, um einen quantitativen Umsatz zu gewährleisten, ohne dadurch die Aufarbeitung und Isolierung zu erschweren
- die Wiederverwendbarkeit des Reagens oder des Katalysators nach erfolgter Regeneration
- eine unproblematische Verwendung in kontinuierlich betriebenen Durchflussreaktoren und in der automatisierten Synthese
- die verminderte Toxizität und Geruchsbildung der verankerten Spezies gegenüber den niedermolekularen und damit flüchtigeren löslichen Analoga

- verbesserte chemische Eigenschaften wie verlängerte Aktivitäten oder höhere Selektivitäten eines Katalysators auf polymerem Träger im Vergleich zu seinem löslichen Analoga [29].

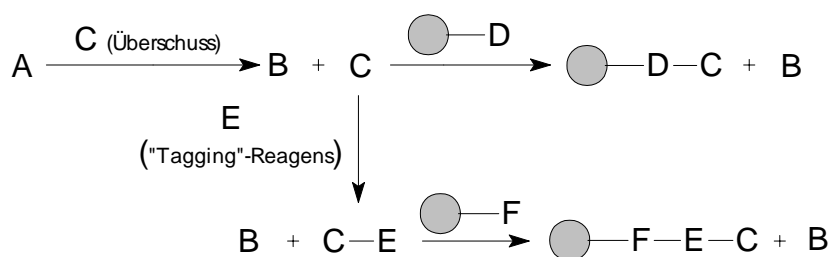
Die Polymer-unterstützten Synthesen in Lösung zeigen auch Vorteile gegenüber der Festphasensynthese (Abb. 4, Methode A) [29]. Die Polymer-getragene Reagenzien werden in einer Reaktionsstufe eingesetzt, wobei nicht jedes Reaktionszentrum auf dem Trägermaterial zur Reaktion kommen muss (Abb. 4, Methode B – D). Es wurde gezeigt, dass die Entwicklung neuer immobilisierter Reagenzien und deren Anwendung daher wesentlich schneller realisierbar ist als bei der Festphasensynthese.



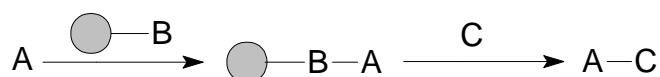
Methode A: Synthese an fester Phase



Methode B: Polymer-gebundene Reagentien und Katalysatoren



Methode C: Polymer-gebundene Abfangreagentien



Methode D: "Capture-Release" - Methode

**Abbildung 4:** Verschiedene Anwendungen für polymere Trägermaterialien in der organische Synthese [29]

Beim Einsatz von Polymer-geträgerten Katalysatoren nimmt nicht jedes aktive Zentrum an der Reaktion teil, was häufig gleichbedeutend ist mit einer Reduzierung

der Aktivität der geträgerten Systeme, im Vergleich zu ihren homogenen Analoga. Dafür eignet sich der zurückgewonnene Katalysator häufig für den direkten erneuten Einsatz. Es gibt aber auch Nachteile der funktionalisierten Polymere im Vergleich zu ihren löslichen Analoga: hohe Kosten, geringere Reaktivitäten aufgrund von diffusionsbedingten Einschränkungen, Schwierigkeiten bei der analytischen Charakterisierung der verankerten Spezies, keine Möglichkeiten Polymer-gebundene Verunreinigungen abzutrennen [29].

Der häufigste Ansatz zur Immobilisierung molekularer Übergangsmetall-Komplexe ist die Anbindung an feste organische oder anorganische Träger.

### Trägerung von Katalysatoren

Die Verankerung einer funktionellen Gruppe an einem polymeren Träger lässt sich entweder über physikalische Adsorption oder chemische Bindung erreichen [29]. Die relativ leicht einsetzende Dissoziation bei der ersten Variante macht diese Methode häufig unpraktikabel bei angewandter Durchflussreakorteknik. Die chemische Bindung wird durch ionische, koordinative Wechselwirkung (Metallkomplexen, Ionenaustauscherharzen) oder durch kovalente Verknüpfung erreicht. Die Reagenzien lassen sich häufig regenerieren durch Behandeln des Harzes mit einem Überschuss des ionischen Reagens [29].

Allgemein kann für die Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen an festen Trägermaterialien festgestellt werden, dass durch die Trägerung sowohl Vorteile als auch Nachteile entstehen, und diese letztendlich nur einen Kompromiss zwischen gutem Recyclingvermögen und der Beibehaltung hoher Aktivitäten und den gewünschten Selektivitäten darstellen.

Durch die „Trägerung“ sind die polymeren Träger gegenüber Änderungen der Lösemittel empfindlich und weisen zudem oft eine relativ geringe Temperaturstabilität auf. Die mechanische Stabilität nimmt bei erhöhten Temperaturen ebenfalls stark ab, es können Nebenreaktionen mit dem Trägermaterial auftreten.

Die Polarität des Lösungsmittels spielt eine wichtige Rolle: durch die Anbindung der katalytisch aktiven Komplexe an Polymere ändern sich oft die Selektivität der

Katalysatoren in unterschiedlicher Weise. Bei Hydroformylierung wird oft ein Anstieg der Selektivität beobachtet, der durch die erhöhte Ligandenkonzentration innerhalb der Träger in Rhodiumnähe erklärt wird [6d, 36], da eine Erhöhung des *n/iso*-Verhältnisses in der Hydroformylierung mit einer Erhöhung des Phosphin zu Rhodium - Verhältnisses beobachtet wird. Es kann aber auch eine hohe Selektivität zum verzweigten Aldehyd erzielt werden [37].

Die Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen auf polymeren Trägern ist auch nur dann wirklich anwendbar, wenn die Fixierung der Komplexe permanent ist. Jedoch ist bei der Immobilisierung von Übergangsmetall-Komplexen häufig ein „leaching“ zu beobachten. Metallverluste können auftreten, wenn die Metall-Ligand-Bindungen zu schwach sind um das Metall dauerhaft auf dem Träger zu fixieren. Im allgemein wird von relativ geringen Metallverlusten durch Ausbluten berichtet, wobei die Anforderungen für industrielle Nutzung hier nicht als Maßstab verwendet wurden. Hohe Verluste durch Leaching werden z. B. in der Hydroformylierung beobachtet wenn polare, zur Koordination am Metall befähigte Lösemittel verwendet werden oder bei hohen CO-Partialdrücken [38].

### Trägermaterialien

Als Trägermaterialien zur Immobilisierung eines Liganden stehen prinzipiell Polymere organischer oder anorganischer Natur zur Verfügung:

#### 1. Organische Polymere

1a. Lösliche Polymere (nicht-quervernetzte lineare Polymere) – in geeigneten Lösemitteln löslich. Diese Eigenschaft garantiert eine hohe Mobilität des gebundenen Katalysators und ermöglicht einen guten Stofftransport, wodurch sich die katalytischen Eigenschaften des polymergebundenen Komplexes praktisch kaum von einem freien Analogon unterscheiden. Der Nachteil eines an ein lösliches Polymer gebundenen Katalysators besteht allerdings in der häufig problematischen Abrennung des Katalysators, die entweder durch Ultrafiltration oder durch Ausfällen des Polymers (z. B. Temperatur-, pH-Wertänderung) erfolgt.


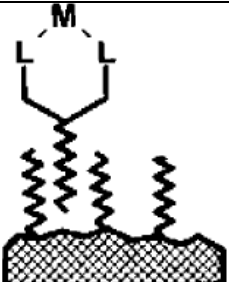
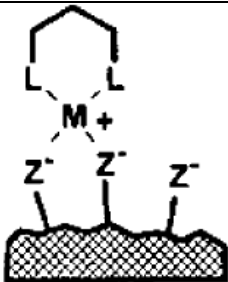
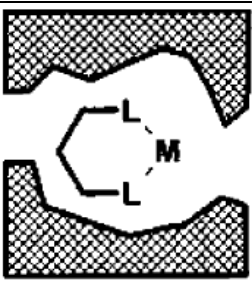
1b. Quellende Polymere sind dreidimensional-quervernetzte Polymere, die sich leicht durch Filtration abtrennen lassen. Diese Verbindungen müssen, um einen

vernünftigen Stofftransport zu gewährleisten, in Lösungsmitteln verwendet werden, die ein Quellen dieser Polymere ermöglichen.

1c. Unlösliche Polymere (hochvernetzte Polymere, Polyacrylate, vernetzte Polystyrol-Harze). Nachteile dieser unlöslichen Polymere sind ihre geringen Beladungen und die heterogenen Reaktionsbedingungen bei Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln. Diese Polymere können in der Reaktionslösung quellen, sie lösen sich aber nicht.

## 2. Anorganische Trägermaterialien

Anorganische Trägermaterialien können in einer Vielzahl verschiedener Lösemittel eingesetzt werden, ohne ihre Gestalt wesentlich zu verändern, da ihre Festkörperstruktur vom Einsatz organischer Lösemittel weitestgehend unberührt bleibt. Um einen immobilisierten Liganden mit einem vernünftigen Verhältnis von [Gewicht] / [Mol katalytisch-aktiver Zentren] zu erhalten, sollten die verwendeten Materialien eine große spezifisch Oberfläche aufweisen. Das am häufigsten genutzte unlösliche Trägermaterial ist  $\text{SiO}_2$  in seinen verschiedenen makroskopischen Erscheinungsformen wie z. B. Silicagel.

|                                |   |   |   |   |
|--------------------------------|---|---|---|---|
|                                |  |  |  |  |
| <b>Immobilisierung Technik</b> | Kovalente Bindung   | Adsorption  | Ion Pair Bildung  | Falle oder „ship in a bottle“   |
| <b>Anwendbarkeit</b>           | Breit, umfassend  | Beschränkt  | Beschränkt  | Beschränkt  |
| <b>Probleme</b>                | Vorbereitung (Bereitstellung)   | Konkurrenz mit Lösemittel, Substrat   | Konkurrenz mit ionischen Substraten, Salzen   | Größe des Substrats, Diffusion  |

**Abbildung 5:** Verschiedene Wege für die Heterogenisierung homogener Katalysatoren [39]

### 2.2.1 Unlösliche Polymerträger organischer Natur

*Merrifield*-Harze sind unlösliche, vernetzte Polystyrole, die aus einer Copolymerisation von Styrol, Chlormethylstyrol und Divinylbenzol erhalten werden und für die Anbindung von Substraten und Reagenzien polymeranalog modifiziert werden können [35]. Sie haben in vielen Varianten Verwendung in der Festphasenpeptid- und Oligonucleotidsynthese gefunden, aber auch in der organischen Chemie zur Lösung vieler Probleme beigetragen [40]. Mit ihnen sind zwei Ansätze realisierbar, die die Aufarbeitung bei Umsetzungen erheblich vereinfachen:

1. Die Trägerung des Reagenzes: sind die physikalischen Eigenschaften eines Produktes denen des verbrauchten Reagenzes zu ähnlich, so ist die verlustfreie Abtrennung des Produktes oftmals schwierig zu realisieren. Ist nun das Reagenz an einem unlöslichen, aber quellbaren Polymer gebunden, so lässt sich das Produkt nach der Umsetzung einfach auswaschen, das verbrauchte, polymergebundene Reagenz wird nach Filtration abgetrennt.

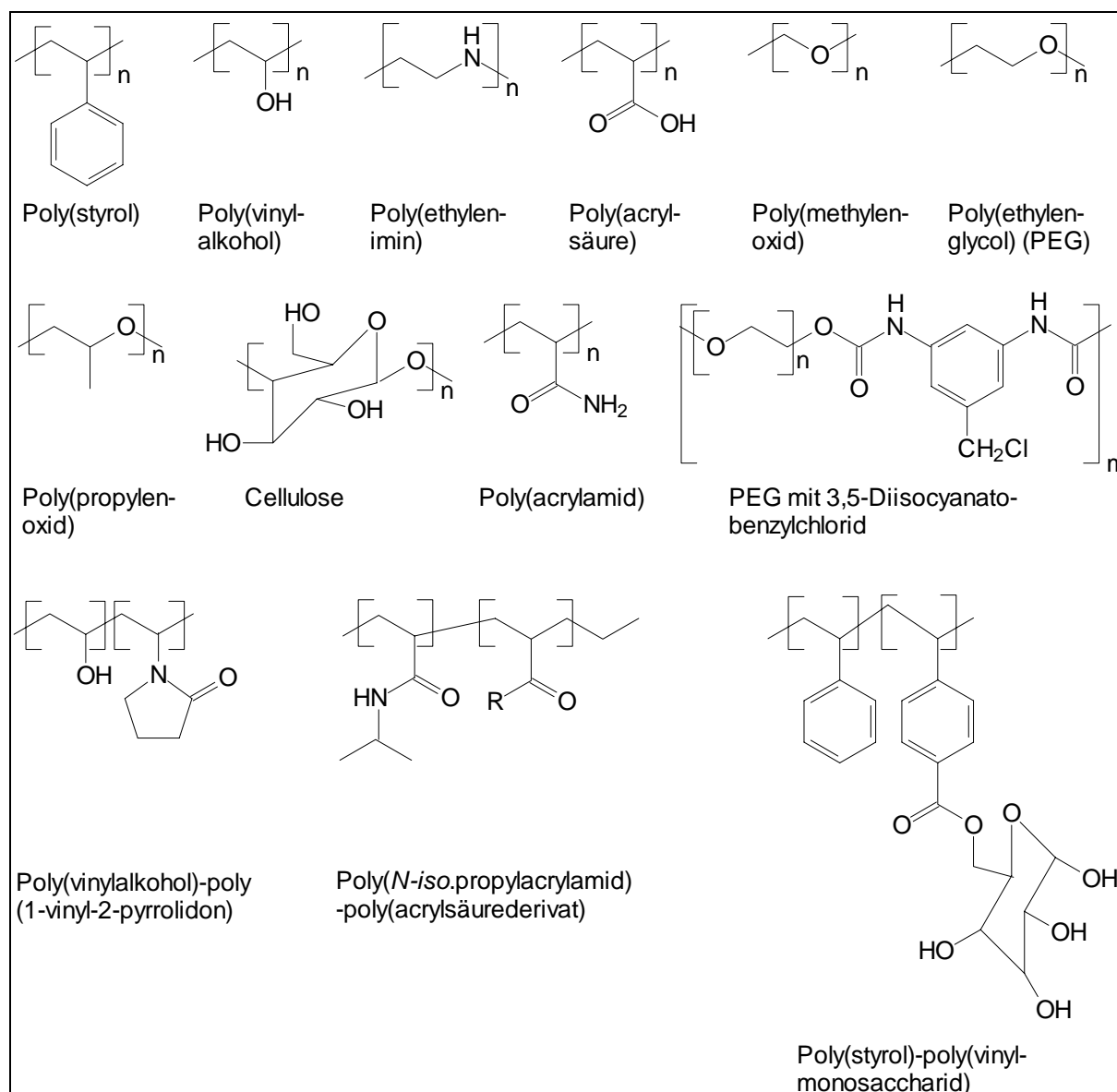
2. Das Substrat der Umsetzung wird am Polymer fixiert. Hierdurch wird es möglich die Umsetzung durch hohe Reagenzüberschüsse zu nahezu quantitativem Umsatz zu treiben. Der Reagenzüberschuss ist durch Auswaschen abzutrennen. Nur dadurch ist z. B. die Festphasensynthese von Peptiden und Nucleotiden nach Merrifield möglich.

Diese Träger können auch zur Fixierung von Übergangsmetallkatalysatoren verwendet werden, wie z. B. neben vielen anderen für ein Palladium/Triphenylphosphan-System gezeigt werden konnte [41, 42].

Die Nachteile der vernetzten Merrifield Polymere sind eine Folge von ihrer heterogenen Natur. Da die Zentren, an denen die Reaktion stattfindet, nicht gleich gut zugänglich sind, ist das kinetische Verhalten für jeden Reaktionsort separat zu betrachten. Der Stofftransport ist von der erschwerten Diffusion im Medium abhängig. Die Solvataion des Harzes, der Substrate und Katalysatoren führt zu weiteren Problemen bei der Synthese [42].

2.2.2 Lösliche Polymerträger

Eine Lösung der Unzulänglichkeiten der vernetzten, unlöslichen Merrifield-Trägermaterialien ist die Verwendung unvernetzter, löslicher Polymerträger. Die Reaktionsbedingungen entsprechen hier denen der klassischen organischen Chemie. Dabei ist die Abtrennung von Reagenzien und Produkten durch die Eigenschaften der Makromoleküle nach wie vor vereinfacht [30a, 43 – 46]. In der Literatur wird diese Methodologie als „liquid phase synthesis“ bezeichnet. Hier kommen typischerweise modifiziertes Polystyrol [47, 48], Polyvinylalkohol, Polyethylenimin, Polyacrylate, Polyethylenglycol und andere Polymere zum Einsatz (Abb. 6).



**Abbildung 6:** Träger für die Liquid-Phase Synthesis [30a, 42, 44]

Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von Phasenseparationssystemen auf Polyethylenbasis. Diese sind in Toluol bei Temperaturen oberhalb von 90°C homogen gelöst und können vielfältig eingesetzt werden. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Polymer aus und kann durch Filtration einfach abgetrennt werden [44, 49, 50]. Neben der Trennung durch Fällern und Filtration sind auch Verfahren wie die Dialyse, Membran- und Ultrafiltration zur Abtrennung niedermolekularer Verunreinigungen bzw. zur Wiedergewinnung eines polymergebundenen Katalysators geeignet. Um eine bessere Erreichbarkeit der aktiven Zentren zu gewährleisten werden unvernetzte Polystyrol-Copolymere verwendet, die in den meisten organischen Solventien löslich sind und mit kaltem Methanol oder anderen Lösemitteln ausfallen.

### Polyethylenglycol

PEG (Abb. 6) ist ein lineares Polymer, das auch als Polyethylenoxid (PEO), Polyoxyethylen (POE) und Polyoxiran bezeichnet wird und durch die Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt wird. Er ist ein besonders häufig verwendeter Träger für die „Liquid Phase Synthesis“. Die Abkürzung PEG wird für Polymere mit einer Molmasse unter 20000g/mol benutzt, PEO für Polymere mit höherer Molmasse, und POE wird für Polymere eines breiten Molmassenbereiches verwendet [29, 30a, 43 – 45].

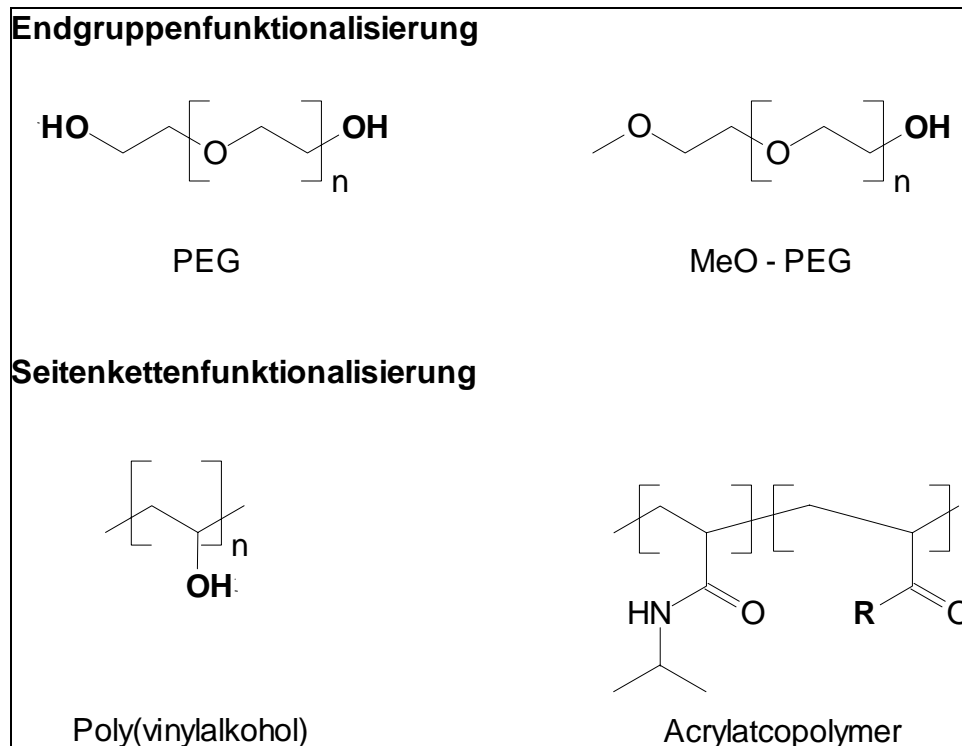
Polyethylenglykol (PEG) und andere lösliche Polymeren wurden als Trägermaterialien für Reagenzien und Katalysatoren eingesetzt [8, 51].

Das Polymer ist in Wasser und einer Reihe von organischen Lösemitteln löslich. Es ist unlöslich in Hexan, Diethylether und *tert*-Butylmethylether, Lösemittel die daher zum Ausfällen des Polymers benutzt werden. Die Analytik entspricht völlig der Analytik niedermolekularer Verbindungen. Die Merrifield-Harze werden auch mit PEG modifiziert, um die Zugänglichkeit des angebundenen Substrates zu verbessern [42, 52]. Entsprechend der Wasser-Löslichkeit von PEG-Polymeren sind diese geeignet, sich im Zweiphasensystem Wasser/unpolare, organische Phase als Tenside zu verhalten und so in micellaren Systemen eingesetzt zu werden [42].

Die Beladung von PEG-Trägern ist infolge der Endgruppenfunktionalisierung gering. Eine Vergrößerung der möglichen Beladung ist durch die Funktionalisierung des



Polymerrückgrates (z. B. Polyethylenimin), bzw. mit Hilfe funktionalisierter Seitenketten (z. B. Polyvinylalkohol, Acrylatpolymere) erreichbar (Abb. 7).

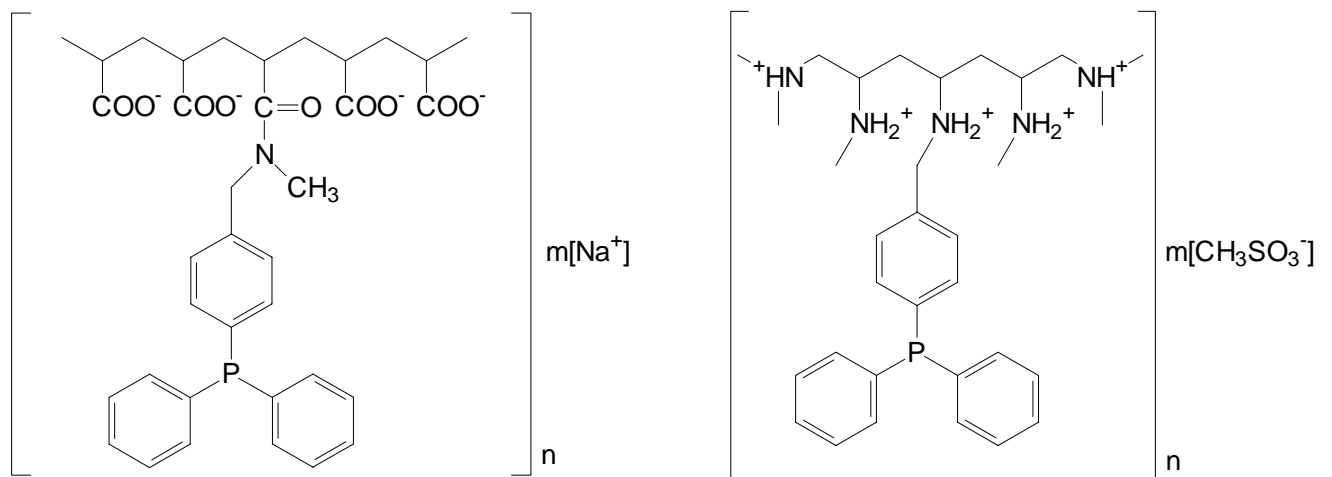


**Abbildung 7:** Vergleich zwischen am Kettenende funktionalisierter Träger mit in der Seitenkette funktionalisierten Trägern [52]

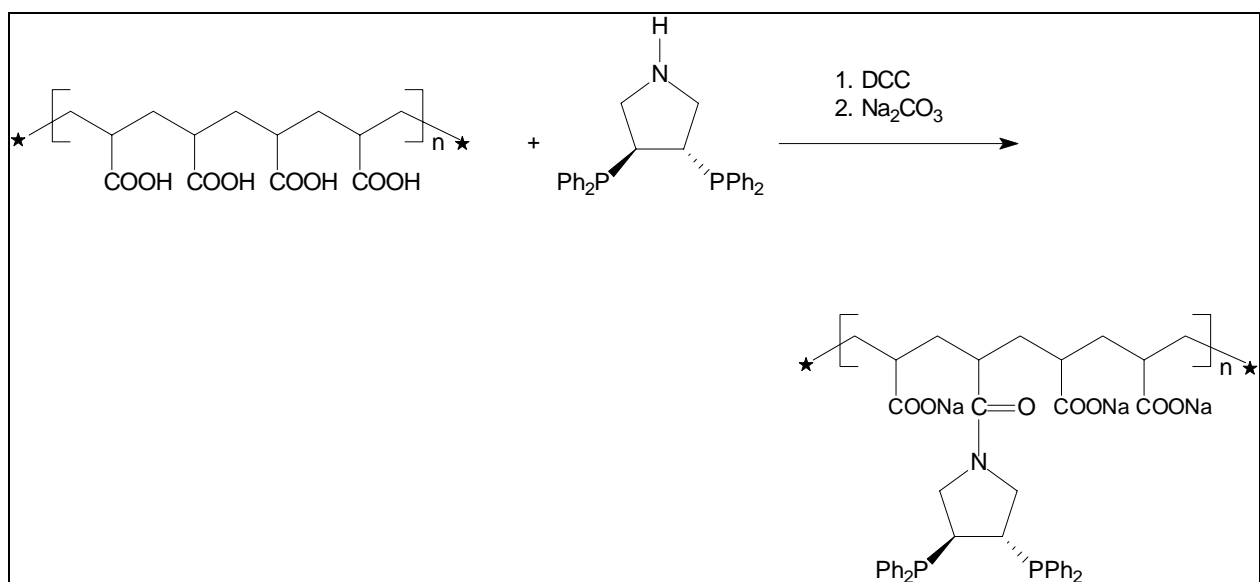
Besonders interessant sind hier Polymere, die neben der Fällung durch Zusatz eines Fällungsmittels auch durch Temperaturvariation oder Belichtung abgetrennt werden können [42, 44, 45] weil sich so ihre Abtrennung z. B. durch einfache Änderung der Zustandsgrößen des Systems erreichen lässt.

### Carlaxel Andersson mit wasserlöslichen Polymeren

Über neue Phosphinliganden auf der Basis wasserlöslicher Polymere, auf Polyacrylsäure- oder Polyethyleniminbasis, die in der Rh-katalysierten Hydroformylierung (Abb. 8) [53, 54] und Hydrierung (Abb.9) [55] (PAA-pyrphos) eingesetzt werden können, liegen inzwischen interessante Ergebnisse vor [53 – 55].



**Abbildung 8:** Die Liganden PAA-PNH und PEI-PNH [53]



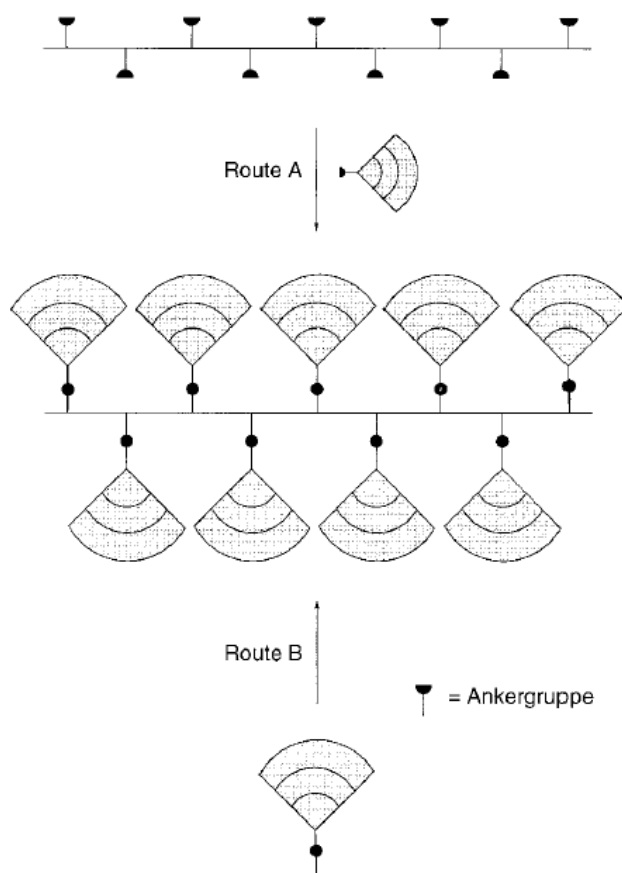
**Abbildung 9:** Herstellung von PAA-pyrphos, ein neue wasserlösliche Ligand (pyrphos=  $((R,R)$ -3,4-bis-diphenylphosphino-pyrrolidine) [55]

Die so hergestellten wasserlöslichen Polymere, die als Katalysatorträger fungieren, erlauben eine Abtrennung des Katalysators nach der Katalyse, die im Lösemittelgemisch aus Wasser und einem unpolaren, organischen Lösemittel oder Reagenz als micellares System durchgeführt wird. Die Abtrennung erfolgt durch Phasenseparation, und der Katalysator kann recycelt werden [10].

Dendrimere

Dendrimere sind hochverzweigte Makromoleküle mit exakt definierter Molekülstruktur, die man über eine meist iterative Sequenz von Reaktionsschritten erhält [37, 56]. Sie lassen sich prinzipiell auf zwei Wegen herstellen (Abb. 10):

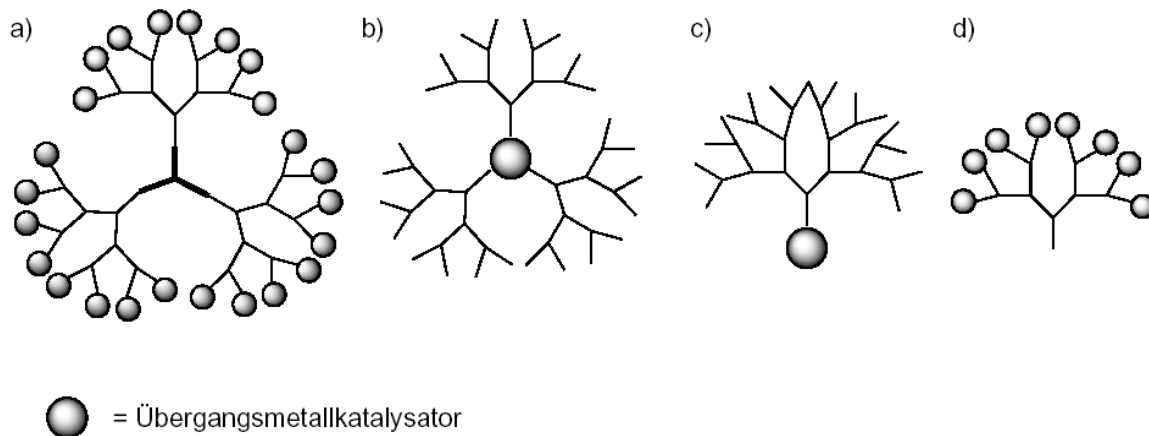
- core-first-Methode, bei der das Molekül von Innen, vom Kern beginnend, nach Außen in Schichten aufgebaut wird (A)
- arm-first-Methode, bei der zuerst „Keile“ hergestellt werden, die dann im letzten Schritt der Synthese mit einem Kern verknüpft werden können (B)



**Abbildung 10:** Die beiden Routen zur Herstellung von Dendrimeren [57]

Diese erläutert bereits zwei der möglichen Funktionalisierungsstrategien zur Modifizierung von Dendrimeren, um Liganden oder Metallkomplexe, anzubinden. Die Reaktion startet von einem Liganden bzw. Metallkomplex aus, oder durch Verknüpfen der Keile mit einem Liganden bzw. Metallkomplex als Kern, um eine Funktionalisierung im Zentrum des Moleküls zu erhalten. Die Anbindung von Metallkomplexen an der letzten Schale erfolgt bei der core-first-Methode, an in der äußeren Hülle aufgebauten, geeigneten Donorfunktionen, oder bei der arm-first-

Methode mit dem Start der Dendron-Synthese mit einem Liganden bzw. Metallkomplex. Die dritte Variante zur Fixierung von Metallzentren in Dendrimeren ist die Nutzung der im Inneren der dendritischen Struktur vorhandenen funktionellen Gruppen, die die Monomereinheiten des Dendrimeren untereinander verknüpfen (Abb. 11).



**Abbildung 11:** Katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe können an der Peripherie (a) oder im Kern eines Dendrimeren gebunden sein (b), am fokalen Punkt eines Keils (c) oder an der Peripherie eines Keils (d) [56, 58]

Eine Anwendung von Dendrimeren ist die Übergangsmetallkatalyse auf der Basis funktionalisierter Dendrimeren [56]. Im Prinzip bieten die dendritische Katalysator Systeme [30c, 56]:

- das kinetische Verhalten, Aktivität und Selektivität eines konventionellen homogenen Katalysators.
- sie sind deutlich größer als die Produkte und lassen sich durch Membran- oder Nanofiltrationsverfahren vom Reaktionsgemisch abtrennen.
- Untersuchungen zum Mechanismus sind möglich aufgrund des monodispersen, einheitlichen Charakters ihrer katalytischen Zentren und der Symmetrie der Moleküle.
- Präzises Ligandendesign und somit eine Feinabstimmung ihrer katalytischen Zentren ist möglich.
- Sie erfordern relativ niedrige Metallbeladung.

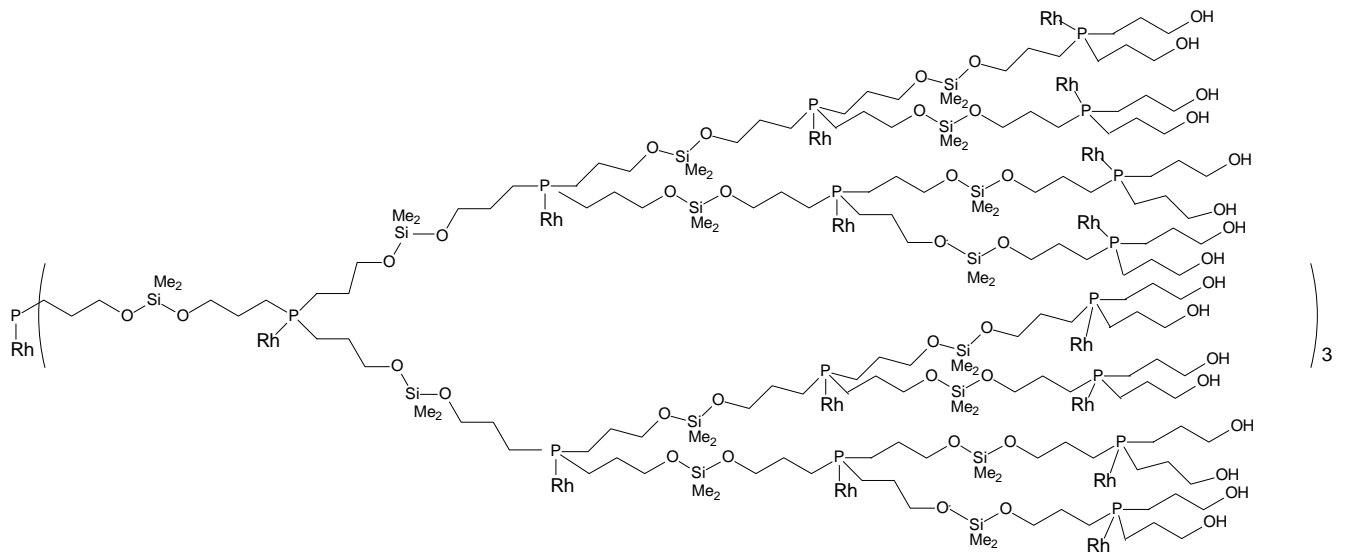


Abbildung 12: Dendrimere mit Phosphanen als Verzweigungspunkt [56]

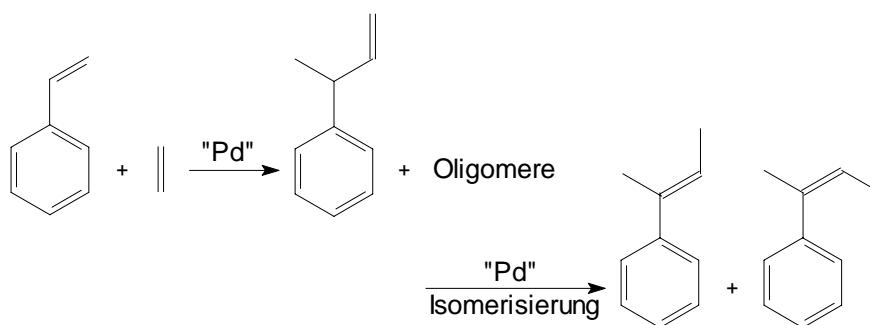
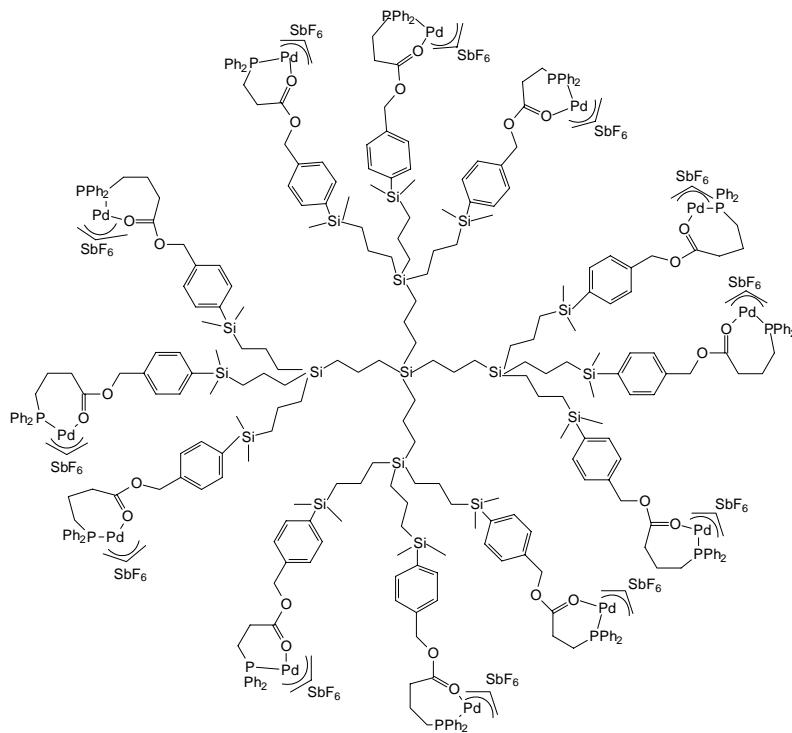


Abbildung 13: Carbosilandendrimer funktionalisiert an der Oberfläche mit hemilabilen P,O-Liganden, dessen Palladiumkomplex zeigt katalytische Aktivität bei der Hydrovinylierung von Styrol [56].

Es gibt inzwischen eine große Zahl von Anwendungen von Dendrimeren als Katalysatorträger: die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung, die Hydrierung von Decen (*Abb. 12*), die Palladium-katalysierte Hydrierung von Cyclopentadien, die Hydrovinylierung (*Abb. 13*) oder der Nachweis ihrer katalytischen Aktivität in der Heck-Reaktion.

Nichtsdestotrotz haben sich dendritische Systeme bis dato in einer industriellen Anwendung nicht durchsetzen können zum einen, weil ihre Synthesen teilweise doch aufwendig über viele Reaktionen in Folge realisiert werden müssen, zum anderen auch, weil bislang eine komplett abgeschlossene Prozessentwicklung für eine Anwendung noch nicht erfolgt ist und so der Nachweis ihres Verhaltens als homogene Katalysatoren, die sich leicht recyclieren lassen, noch fehlt [10].

### 2.2.3 Anorganische Trägermaterialien

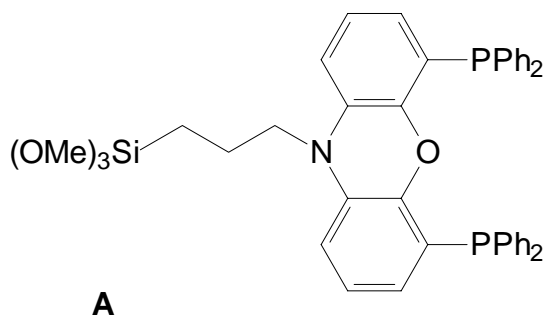
Ein großer Vorteil anorganischer gegenüber organischen Trägermaterialien ist ihre hohe mechanische und thermische Stabilität und Lebensdauer. Organische Polymere weisen ausreichend hohe Flexibilitäten auf, um den geträgerten Liganden gute Wechselwirkung mit dem Metallzentrum zu ermöglichen aber Mehrfachkoordination oder intermolekulare Kondensationsreaktionen können dabei nachteilig sein [59]. Die rigide Struktur anorganischer Materialien kann solche Probleme verhindern, lässt aber den angebondenen Liganden andererseits auch relativ wenig Spielraum für eine sterische Ausrichtung. Die als Träger eingesetzten anorganische Materialien quellen meist nicht in organischen Lösemitteln. Sie besitzen eine gleichbleibende, poröse Struktur, die von den verwendeten Lösemitteln weitgehend unabhängig ist und sind daher geeignet für Anwendungen in Durchflussreaktoren [29, 60].

Typische anorganische Trägermaterialien sind  $\text{SiO}_2$ , Schichtsilikate,  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und andere keramische Materialien. Am häufigsten eingesetzt werden Silica-Partikel [61].

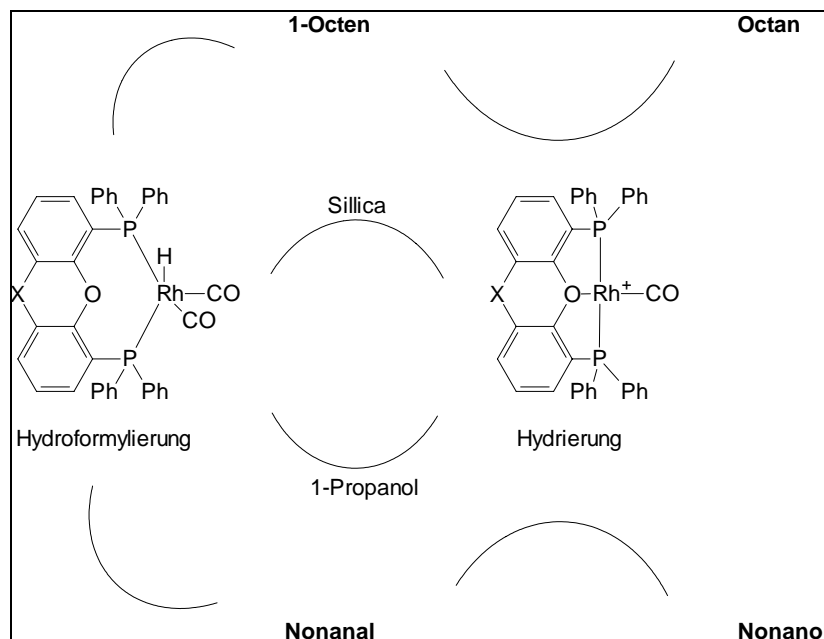
Die Anbindung der Liganden erfolgt in der Regel über die endständigen Hydroxyl-Gruppen des Trägers an dessen Oberfläche. Durch die Verwendung unterschiedlicher Spacer zwischen dem Trägermaterial und dem Ligand kann die

Flexibilität der Liganden verbessert werden. Da die Funktionalisierung an der Oberfläche stattfindet, wird eine bessere Zugänglichkeit der Metallzentren und damit verbunden eine höhere Aktivität der Komplexe erwartet.

Bei der Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -geträgerten Rhodiumkomplexen in der Hydroformylierung kann durch die noch vorhandenen Silanol-Gruppen ein negativer Einfluss verursacht werden, weil Nebenreaktionen wie die Hydrierung vermehrt auftreten [62, 63]. Eine Verminderung des Rh-Leachings konnte jedoch durch Verwendung chelatisierender Phosphinliganden erzielt werden (Abb. 14, 15) [62, 63]. So konnte beispielsweise ein Ligand von Nixantphos-Typ, der eine zur Anbindung an eine oxidische, anorganische Oberfläche geeignete Trimethoxysilyl-Funktionalisierung trägt (Abb. 14), via Sol-Gel-Synthese auf Siliziumoxid geträgert werden.



**Abbildung 14:** A= N-(3-trimethoxysilane-n-propyl)-4,5-bis(diphenylphosphino)phenoxazine; [Rh(A)acac] auf Silica immobilisiert mittels Sol-Gel Verfahren [62]



**Abbildung 15:** Gegenseitige Umwandlung von Katalysator-Systemen  $[Rh(A)Co]^+$  und  $[HRh(A)(CO)_2]$  und die Produkte jeder Katalysatorspezies [62, 63].

Die Charakterisierung der auf dem Träger vorliegenden Rh-Komplexe ergab, dass verschiedene Rh-Spezies vorliegen, wobei der kationische Komplex  $[Rh(A)CO]^+$  als eher aktiv in der Hydrierung und weniger aktiv in der Hydroformylierung gefunden wurde. Ein neutraler Komplex des Typs  $[HRh(A)(CO)_2]$  wirkt auf dem Polymer jedoch als Hydroformylierungskatalysator. So kann die Selektivität einer Katalyse durchaus durch das verwendete Trägermaterial beeinflusst werden.



## 2.3 Grenzflächenkatalyse

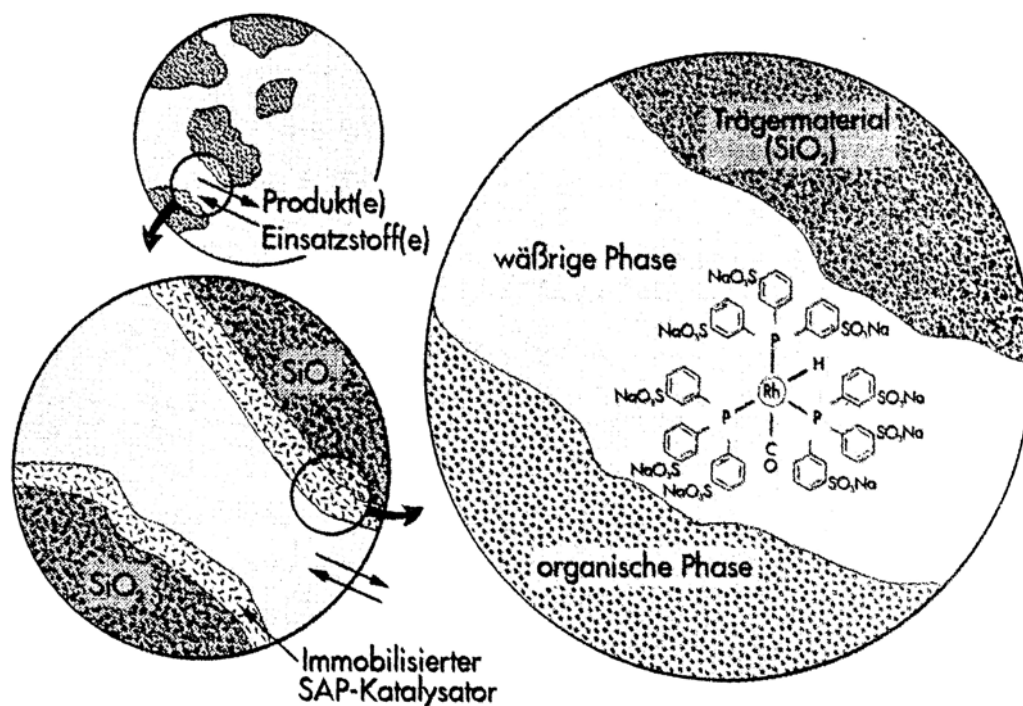
Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen auf anorganischen Trägern immobilisierten Katalysatoren eignen sich für eine Anwendung in der Grenzflächenkatalyse. Die Katalyse findet in der Grenzfläche anorganischer Träger/organische Phase an der Oberfläche des Trägers statt. Das heißt, die so modifizierten anorganischen Träger sind in der Grenzflächenkatalyse aktiv. Darüber hinaus sind in der Literatur noch andere Systeme beschrieben. *Piet van Leeuwen et al.* beschreiben in [62, 63] einige Beispiele für Grenzflächenkatalyse.

### SLPC/SAPC-Systeme

Grenzfälle zwischen der Flüssig/Flüssig-Zweiphasenkatalyse und Katalyse mit an Festphasen geträgerten Komplexen stellt die sogenannte „supported liquid phase“ (SLPC) [64] bzw. „supported aqueous phase catalysis“ (SAPC) dar [6d, 65]. Dabei wird ein Komplex des katalytisch aktiven Metalls an einen festen Träger (z. B. Schichtsilikate) fixiert, indem der Träger mit einer Lösung des Komplexes imprägniert wird. Der Komplex befindet sich anschließend in gelöster Form in einem dünnen, stark haftenden Film auf dem Träger. Als mobile Phase in solchen Systemen wird eine mit der Komplexlösung nicht mischbare Phase verwendet (*Abb. 16*).

#### 2.3.1 „Supported-Aqueous-Phase“ – Katalysatoren Typ

Die von *Davis und Hanson* [66 – 68] entwickelten Systeme stellen einen Spezialfall der SLPC dar, bei dem ein wasserlöslicher, metallorganischer Komplex in einem dünnen Wasserfilm an der Oberfläche hydrophiler Träger (z. B. poröse, nicht-poröse Silicapartikel, synthetische Phosphate, Alumina oder Silikate [26b]) immobilisiert ist, während sich die Reaktanden in einer zweiten, nicht wasserlöslichen Phase befinden [26b]. Geeignete Liganden (z. B. sulfonierte Phosphinliganden) bewirken die hohe Wasserlöslichkeit des Katalysators und kompensieren den tendenziell eher hydrophoben Charakter in der Umgebung des Metallzentrums der eingesetzten Komplexe [6d, 26b], an denen die Umwandlung der hydrophoben Substrate vor sich geht.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung eines SAP-Katalysators [6d, 11, 14c, 69]. Auf Kieselgel großer Oberfläche haftet ein dünner, wässriger Film mit einem wasserlöslichen Katalysator, hier:  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$

SAPC-Systeme können in der Hydroformylierung, Hydrierung oder Oxidation angewendet werden, wobei als Trägermaterial bevorzugt poröse Silikate zum Einsatz kommen [11, 14c, 53, 63, 66, 67, 69 – 77]. Neben dem besonders in der Hydroformylierung eingesetzten  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$  [71] sind eine Reihe von wasserlöslichen Ruthenium-, Platin-, Palladium-, Kobalt-, Molybdän- oder Kupfer-Katalysatorsystemen mit TPPTS, sulfonierten Derivaten des Xantphos oder des BINAP als Liganden beschrieben worden [26b]. Andersson setzte auch anionische Phosphine ein, die an wasserlösliche Polymere gebunden sind und in einem wässrigen Film auf Silica immobilisiert werden [53, 54, 55, 63, 67, 78].

Davis *et al.* zeigten mit den SAP-Katalysatoren einen Weg auf, hydrophobe Olefine wie Oleylalkohol oder Octen mit  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$  nach dem in Abb. 16 gezeigten Prinzip zu hydroformylieren [66, 68, 73, 74].

Längerkettige Olefine können im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren nur in Gegenwart von Lösungsvermittlern (z. B.  $(n\text{-Alkyl})_4\text{N-Salze}$ ) hydroformyliert werden [11]. Oleylalkohol ergibt im SAP-Einsatz 96.6% des  $\text{C}_{19}$ -Aldehyds (100°C, 51 bar,

CO/H<sub>2</sub>=1/1) ohne messbaren Rhodiumaustrag, d. h. die Flüssigphase enthält nach der Katalyse kein Rhodium, weder als Komplexverbindung noch in kolloidaler Form. Der Einfluss des Wassergehalts ist in dem SAPC-Systemen essentiell, so wird bei der Hydroformylierung von 1-Octen eine Aktivitätsabnahme bei > 8 Gew. % Wasser beobachtet. Auch das *n/iso*-Verhältnis und die Systemstabilität verringern sich mit zunehmendem Wassergehalt. Man vermutet, dass aus der dann größeren Mobilität von [HRh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub>] Zersetzungsreaktionen resultieren.

An physikalisch unterschiedlich beschaffenen Trägern zeigte sich eine Aktivitätsabhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Trägers, was als Beleg gilt, dass in den SAPC-Systemen die Reaktion an oder in der Phasengrenzfläche abläuft [11, 66].

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Cyclohexan werden nahezu die Werte erreicht, die auch mit SAP-Katalysatoren erreicht werden: 98.7% Umsatz, *n/iso* = 2.1 – 2.9. Da der Rh-Komplex in den organischen Reaktanden unlöslich ist, muss die Reaktion an der Fest/Flüssig-Grenzfläche stattfinden, was durch Ergebnisse aus Vergleichsuntersuchungen an Zweiphasensystemen und SAP-Katalysatoren gestützt wird [28]: für klassische flüssig/flüssig-Systeme in der Mehrphasenkatalyse nimmt die Hydroformylierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge 1-Hexen > 1-Octen > 1-Decen ab. Unter Einsatz von SAPC-Systemen werden diese Olefine mit nahezu gleicher Geschwindigkeit umgesetzt. Charakteristisch für Grenzflächeneffekte ist, dass hier die Löslichkeitskinetik der Olefine die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr begrenzt [11, 72].

Bei zu geringen Wassermengen wurde keine Aktivität beobachtet, weil das innere Porenvolumen mit Wasser gefüllt sein muss [26b]. Eine zusätzliche Wassermenge wird in [72] zunächst benötigt, um den Katalysator an der Oberfläche zu binden. Die weitere Zugabe von Wasser mobilisiert dann aber den Katalysator durch die Bildung von Wassertröpfchen [10, 72].

Trotz vielversprechender Ansätze, besonders in der Hydroformylierung längerkettiger Olefine, sind SAPC-Systeme technisch noch nicht eingesetzt. Gründe hierfür sind zum einen das Leaching und zum anderen die starke Abhängigkeit der

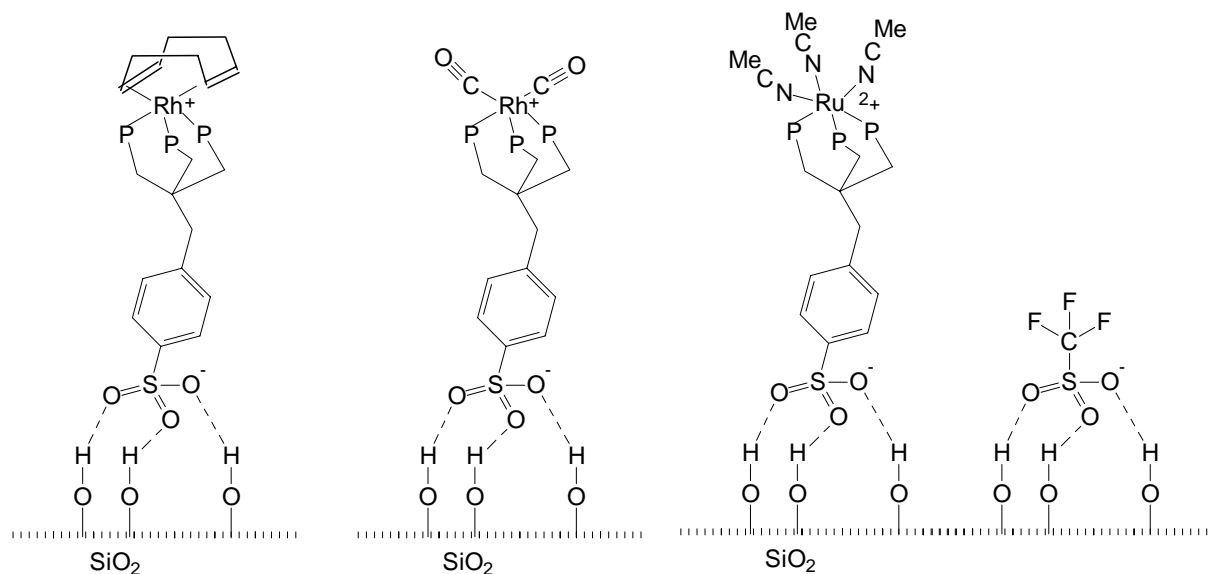
Katalysatoraktivität vom Wassergehalt des Trägermaterials [63, 79], der über längere Zeiträume nicht hinreichend stabil ist [26b].

### 2.3.2 „Supported Liquid Phase“ – Katalysatoren

Bei SLP - Katalysatoren erfolgt die Verankerung der löslichen Komplexe nicht direkt auf der Trägeroberfläche, sondern stattdessen wird eine Lösung des Metallkomplexes in Form eines dünnen Filmes auf den Träger aufgebracht [6d, 6e, 14c, 80]. In diesem Lösemittelfilm, der aus einer hochsiedenden Flüssigkeit wie Glycerin oder Polyethylenglykol bestehen kann, findet die Reaktion statt. Der Stofftransport von Edukten und Produkten, die in der Regel niedrigsiedende Verbindungen sind, erfolgt durch Diffusion. Dementsprechend sind SLP-Katalysatoren besonders für Reaktionen mit unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Reaktanden geeignet. Sie können z. B. in der Hydroformylierung von 1-Propen zu Butanal eingesetzt werden [6d]; als Katalysator wird Tris-(triphenylphosphin)-hydridocarbonylrhodium(I) verwendet, das an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  immobilisiert ist. Liegen Edukte und Produkte unter Reaktionsbedingungen in flüssiger Phase vor, wird ein starker Katalysatorverlust durch Auswaschen möglich, weil sich die Katalysatoren dann in der flüssigen, organischen Phase lösen [6d, 6e, 10, 14c].

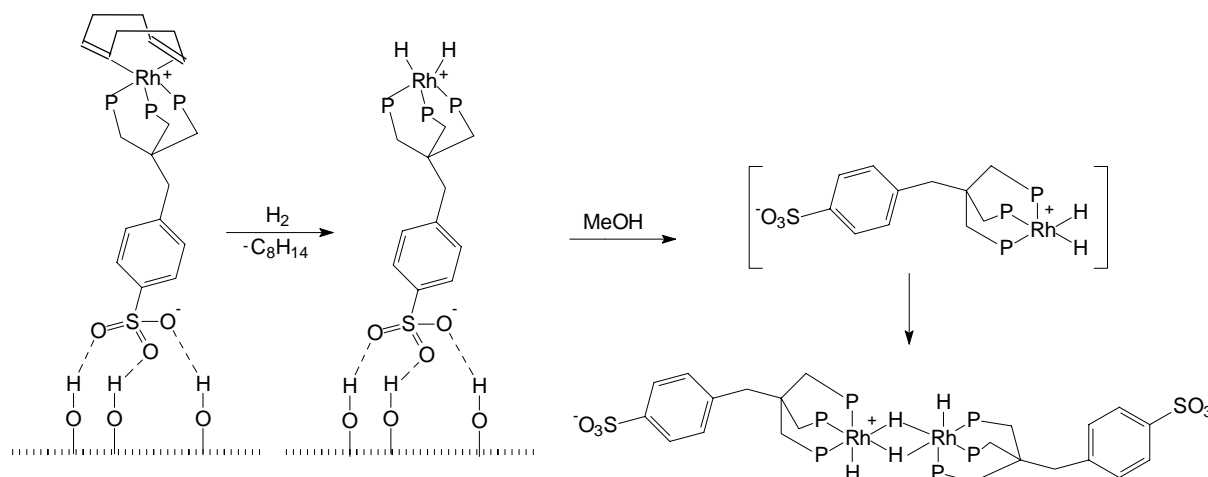
### 2.3.3 „Supported hydrogen-bond“ Katalyse

Das Prinzip der SHB-Katalyse ist sehr ähnlich dem der SLPC: die Edukte, Produkte und das Solvens bilden eine unpolare, mobile Phase, während die stationäre Phase ein anorganischer Träger mit dem via H-Brücken adsorbierten Katalysator ist, unlöslich in der mobilen Phase [10]. Diese Systeme sind geeignet für Reaktionen mit unpolaren Edukten und Produkten ohne Lösungsvermögen für den eher polaren, immobilisierten Katalysator, z. B. Hydrierungen [81, 82].



**Abbildung 17:** Immobilisierte Rh- und Ru-System für SHB-Katalyse [81, 82]

Bianchini *et al.* [81, 82] zeigten eine einfache Methode für die Immobilisierung von Phosphino-Metall-Katalysatoren, neutraler [81] oder kationischer Natur [82] (Abb. 17). Die Stabilisierung erfolgt durch die Ausbildung von H-Brücken-Bindungen zwischen den Silanol-Gruppen des Trägers und den Sulfonato-Gruppen weit entfernt vom katalytisch aktiven Metallzentrum. Die Anwendung dieses Prinzips wurde in Fest/Gas- und Fest/Flüssig- Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln gezeigt (z. B. Ru-katalysierte Hydrierung von Benzonitril oder Benzylidenaceton) (Abb. 18).



**Abbildung 18:** SHB-Katalyse in protischen Lösungsmitteln [81]

Auch wenn die Wasserstoffbrückenbindung nicht so stark ist wie eine kovalente Bindung, zeigten sich die SHB-Komplexe in Hydroformylierungen und Hydrierungen

als wendige, thermisch stabile, und einfach wiederzuverwendende Katalysatoren [81]. Die metallhaltigen Komplexe sind mit Alkohol einfach und quantitativ extrahierbar und können so nach ihrem Einsatz als Katalysatoren spektroskopisch untersucht werden.

SHB-Katalyse ist eine gute Alternative zur SAP-Katalyse in Reaktionen, bei denen Edukte und Produkte wasserempfindlich sind. Sie sind dementsprechend gut geeignet in Reaktionen mit unpolaren Substraten. Die Immobilisierung macht den Katalysator stationär (auch langsamer), es wird in Abwesenheit protischer Lösungsmittel kein Metall-Leaching beobachtet [81, 82]. Die SHB-Katalysatoren eignen sich nur für Reaktionen mit unpolaren Substraten in unpolaren Solventien, um die Stationarität des Katalysators zu gewährleisten.

#### 2.3.4 „Supported Ionic Liquid Phase“ Katalyse

Unter dem Begriff "ionische Flüssigkeiten" (ionic liquids) versteht man organische oder anorganische Salze, die bei Raum- oder Reaktionstemperatur flüssig sind [14d, 83 – 106]. Im Gegensatz zu Salzschnmelzen, die gewöhnlich hochschmelzend, hochviskos und sehr korrosiv sind, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrigviskos [14d, 83]. Allgemein werden Salze organischer, voluminösen Kationen, wie z. B. 1,3 - Dialkylimidazolium, Pyridinium, Ammonium oder Phosphoniumkationen in Kombination mit großen, anorganischen Anionen, beispielsweise Chloroaluminat, Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat (*Abb. 19*) eingesetzt, so dass nur geringe Gitterenergien ausgebildet werden. Der Schmelzpunkt liegt daher unterhalb 100°C, sie verdampfen unterhalb ihrer thermischen Zersetzung nicht. Ionische Flüssigkeiten, ihre Definition, Eigenschaften und Anwendungen sind in zahlreichen Artikeln und Reviews zusammengefasst [83 – 121].

Weil ionische Flüssigkeiten je nach Polarität des verwendeten Ionenpaares eine mehr oder weniger begrenzte Mischbarkeit mit unpolaren organischen Lösungsmitteln besitzen, kann ein in der Salzschnmelze gelöster Katalysator durch simple Phasentrennung von den Produkten separiert werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer mehrphasigen Reaktionsführung mit Abtrennung und Wiedereinsatz homogener Katalysatoren. Außerdem haben ionische Flüssigkeiten

keinen messbaren Dampfdruck, was eine destillative Produktabtrennung stark vereinfacht.

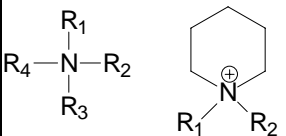
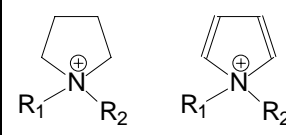
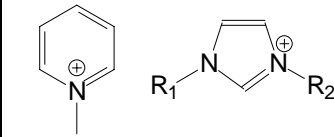
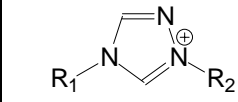
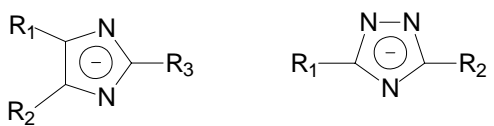
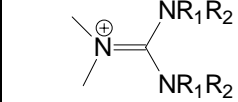
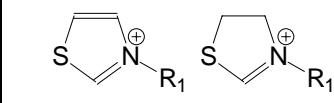
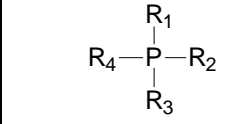
|   |   |
|---|---|
| <p>Tetraalkylammonium, Piperidinium</p>  | <p>Anionen mit Halogen</p> <p><math>\text{HF}_2^-</math><br/> <math>\text{BF}_4^-</math>, <math>\text{PF}_6^-</math>, <math>\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-</math>, <math>\text{SbF}_6^-</math>, <math>\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-</math><br/> <math>\text{CF}_3\text{SO}_3^-</math>, <math>\text{CF}_3\text{CO}_2^-</math>,<br/> <math>\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-</math>, <math>\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)^-</math>, <math>\text{N}(\text{CF}_3)_2^-</math></p>                                |
| <p>Pyrrolidinium, Pyrrolinium</p>        | <p>Halogenfreie Anionen</p> <p><math>\text{N}(\text{CN})_2^-</math>, <math>\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2^-</math><br/> <math>\text{SCN}^-</math><br/> <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{RSO}_4^-</math> (Sulfat und Alkylsulfat)<br/> <math>\text{PO}_4^{3-}</math>, <math>\text{R}_2\text{PO}_4^-</math> (Phosphat und Alkylphosphat)<br/> <math>\text{CH}_3\text{CO}_2^-</math> (Acetat)<br/> <math>\text{CH}_3\text{SO}_3^-</math> (Sulfonat und Alkylsulfonat)</p>  |
| <p>Pyridinium, imidazolium</p>          | <p>Heterozyklische Anionen</p>  |
| <p>1,2,4-Triazolium</p>                | <p>Imidazolot, Triazolot</p>    |
| <p>Tetraalkyldimethylguanidium</p>     | <p><math>\text{B}(\text{Ar})_4^-</math><br/> bis(oxolato)borates (BOB<sup>-</sup>)<br/> closo<sup>-</sup>(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sup>-</sup>carborane anion<br/> benzoat<br/> Lactat, Salicylat</p>   |
| <p>Thiazolium, Thiazolinium</p>        | <p>Polynukleare und/oder Organometallische Anionen</p> <p><math>\text{AlCl}_4^-</math>, <math>\text{Al}_2\text{Cl}_7^-</math>, <math>\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-</math><br/> <math>\text{FeCl}_4^-</math>, <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-</math><br/> <math>\text{SbF}_6^-</math>, <math>\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-</math><br/> <math>\text{Co}(\text{CO})_4^-</math>, <math>\text{AuCl}_4^-</math><br/> <math>\text{GaCl}_4^-</math>, <math>\text{SnCl}_3^-</math>, <math>\text{ZnCl}_3^-</math>, <math>\text{CuCl}_3^-</math></p> |
| <p>Tetraalkylphosphonium</p>           |   |

Abbildung 19: Beispiele der Anionen und Kationen in ionischen Flüssigkeiten [26c]

### *Verwendung als Katalysatoren und Reaktionsmedien*

Die ersten Publikationen, in denen ionische Flüssigkeiten als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für die organische Synthese beschrieben wurden, erschienen Ende der 80-er Jahre: Lewis-saure ionische Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen erwiesen sich als effektive Friedel-Crafts-Katalysatoren [14d, 83 – 109, 111, 122]. Phosphoniumhalogenid-Schmelzen konnten erfolgreich als Reaktionsmedien in nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden [84 – 106, 108].

Die Verwendung von bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wurde erstmals 1999 beschrieben. In schwach sauren Chloroaluminat-Schmelzen gelöste Nickelverbindungen bildeten ionische Komplexe, die die Dimerisierung von Propen katalysierten [84, 108].

Derzeit werden ionische Flüssigkeiten als neuartige Lösemittel für katalytische Umsetzungen als „green solvents“ gehandelt. Flüchtige, organische Lösungsmittel werden durch ionische Flüssigkeiten ersetzt, diese Ansätze werden vor allem unter dem Gesichtspunkt einer nachhaltigen und Ressourcen-schonenden Chemie diskutiert [109]. Dementsprechend sind ionische Flüssigkeiten als Medien für viele Reaktionen benutzt worden: Hydrierungen-, Hydroformylierungen-, Epoxidierungen-, Polymerisierungen-, Friedel-Crafts Acylierungen- und Alkylierungen-, Oxidationen-, Diels-Alder-, Heck-, Suzuki Coupling- Reaktionen usw [28, 85 – 110, 122]. Die Vorteile der Anwendung ionischer Flüssigkeiten für die Entwicklung neuer Verfahren werden in *Abb. 20* vorgestellt. Natürlich ergeben sich neben den Vorteilen, die ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel bieten, auch Nachteile, die aus der ionischen Natur von ILs resultieren; so ist es z. B. bei Reaktionen, in denen Salze als Nebenprodukte entstehen, sehr schwer, diese gebildeten Salze aus einer IL wieder zu entfernen, da sie aufgrund ihres ebenfalls ionischen Charakters eine hohe Affinität zur IL aufweisen.



| <b>Eigenschaft der ionischen Flüssigkeit</b>                                  | <b><u>Vorteile für die Katalyse</u></b>  |
|---|--|
| Nicht messbarer kleiner Dampfdruck  | Kein unkontrolliertes Abdampfen; keine Lösungsmittelverunreinigungen im Produkt<br>Ökologische Vorteile gegenüber flüchtigen Lösemitteln   |
| Nicht brennbar  | Einfach zu kontrollieren und zu behandeln<br>Möglichkeit der Abtrennung von Produkten durch Destillation   |
| Schmelzpunkt <100°C<br>Gute thermische Stabilität                             | Großer Temperaturbereich für flüssiges Arbeiten  |
| Große Wärmeleitfähigkeit (größer als Wasser)                                  | Vereinfacht die Betriebsführung großer Reaktoren, erlaubt einen schnellen Transport von Reaktionswärme   |
| Gute elektrische Leitfähigkeit<br>Breiter Elektrochemischer Bereich           | Kann mit elektrochemischen Prozessen oder Mikrowellenstrahlung gekoppelt werden  |
| Kann aprotisch sein   | Kann verwendet werden mit metallorganischen Verbindungen   |
| Kann protisch sein  | Kann als Säure-Katalysator und Solvens gleichzeitig verwendet werden   |
| Einstellbare Koordinationseigenschaften                                       | Sie können polar sein und dennoch schwach koordiniert an Metallkomplexe; können reaktionsbeschleunigend wirken in Reaktionen mit polaren Übergangszuständen  |
| Können Lewis Acidität aufweisen   | Sie wirken als Co-Katalysator und Solvens. Katalytisch aktive Spezies könnten in der ionischen Flüssigkeiten in-situ entstehen   |
| Einstellbare Mischbarkeit mit organischen Verbindungen (hydrophob, hydrophil) | Einzigartige Fähigkeit polare Substrate in nichtwässrigen Medien zu lösen<br>Gute Solventien für die Mehrphasenkatalyse<br>Bieten eine Lösung zur Produktabtrennung von Katalysator / Solvent<br>Können die Selektivität beeinflussen durch die selektive Extraktion der Reaktionsintermediate |
| Große Affinität für ionische Intermediate                                     | Ionischer Metallkatalysator kann ohne weitere Veränderungen immobilisiert werden   |
| Komplementäre Eigenschaften mit scCO <sub>2</sub>                             | scCO <sub>2</sub> kann benutzt werden für Produkt-Extraktion und/oder in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten   |
| Imidazoliumkation kann funktionalisiert sein (modifiziert)                    | Möglichkeit zur Nutzung ionischer Flüssigkeiten sowohl als Solvent als auch Ligand<br>Möglichkeit zur Einführung von Chiralität auf der Kationenseite  |
| Große Anzahl von Kation-Anion Kombinationen                                   | Flexible Systeme, Möglichkeiten für die kombinatorische Chemie   |

**Abbildung 20:** Einige physikochemische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und die Vorteile für die Katalyse [26c]

| Ionische Flüssigkeiten<br>Charaktereigenschaften | <u>Einschränkungen</u>   |
|--|--|
| Nicht messbarer, kleiner<br>Dampfdruck           | Reinigung kann eine Herausforderung sein, die Methoden müssen optimiert werden<br>Die Verunreinigungen müssen kontrolliert, bestimmt und quantifiziert sein, weil sie stark die Eigenschaften der ionischer Flüssigkeiten beeinflussen<br>Die Trennung ionischer Flüssigkeit von den Produkten kann schwierig sein |
| „Polar Solvent“                                  | Die Trennung von polaren Produkten oder Nebenprodukten kann problematisch sein   |
| Höhe Viskosität                                  | Diffusion gelöster Stoffe, Rühren, das Pumpen in großem Maßstab, Prozesse sind betroffen   |
| Gaslöslichkeit kann gering sein                  | Kritischer Effekt auf Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz  |
| Stabilität                                       | Stabilität gegen Hydrolyse ( $\text{PF}_6^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{MeSO}_4^-$ ) und thermische Stabilität ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) müssen sorgfältig betrachtet werden<br>Die Lebensdauer ionischer Flüssigkeiten unter Reaktionsbedingungen muss untersucht werden                                     |
| Sehr komplexe Solventien                         | Die Entscheidung für die beste ionische Flüssigkeit für eine bestimmte Reaktion ist schwer, die Entwicklung einer idealen IL ist ein vielschichtiges Problem   |
| Toxizität  | Wenige Daten verfügbar   |
| Entsorgung                                       | Keine veröffentlichten Richtlinien<br>Für jede IL muss eine Methode angepasst werden   |

**Abbildung 21:** Einschränkungen in der Anwendung ionischer Flüssigkeiten in der Katalyse [26c]

Neben der Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten ist auch die Optimierung ihrer Synthese vor allem hinsichtlich Produktqualität und Scale-up-Fähigkeit ein wichtiges Forschungsgebiet. Die Synthese hochreiner ionischer Flüssigkeiten stellt dabei besondere Anforderungen (z. B. keine Anreicherung durch destillative Verfahren möglich), und speziell die Reinheit ist für einige katalytische Anwendungen sowie zur Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften essentiell [14d, 83, 122].

In der Regel ist die Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten nicht nur durch die Realisierung einer chemischen Funktion (Acidität, Koordinationseigenschaften) motiviert. Hinzu kommt auch für Anwendungen im Bereich der Mehrphasenkatalyse ein bestimmtes physiko-chemisches Anforderungsprofil. Neben dem Schmelzpunkt,

der ja als Definitionskriterium dient, interessieren vor allem Viskosität (relevant für Stofftransportphänomene) und Dichte (wichtig für die Geschwindigkeit der Phasentrennung) [26c, 83].

Viele kationische Übergangsmetallkomplexe sind als hochaktive Katalysatoren beispielweise für Oligomerisationsreaktionen bekannt [26c]. Ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist jedoch häufig begrenzt, so dass man bei der Verwendung üblicher organischer Lösungsmittel gezwungen ist, einen Kompromiss zwischen den Solvations- und den Koordinationseigenschaften einzugehen. Um eine ausreichende Katalysatorlöslichkeit zu erreichen, müssen häufig Lösemittel verwendet werden, die in gewisser Weise mit dem Substrat um die Koordinationsstellen am Katalysator konkurrieren. Ionische Flüssigkeiten mit schwachkoordinierenden Anionen bieten hier neue Perspektiven, da sie eine gewisse Polarität mit schwach-koordinierenden Eigenschaften verbinden [14d, 26c, 83 – 107, 122].

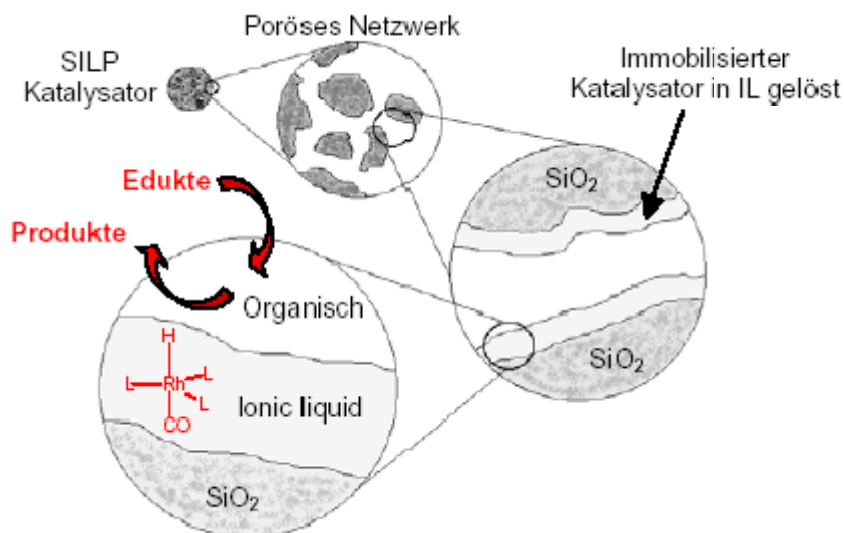
Die flüssig/flüssig-Zweiphasenkatalyse erlaubt eine ideale Verknüpfung der Vorteile der homogenen Katalyse (definierter Katalysator, Ligandensteuerung, milde Reaktionsbedingung usw.) mit den Vorteilen der heterogenen Katalyse (unproblematische Katalysatorabtrennung und Möglichkeit zum Katalysatorrecycling). Neben dem verfahrenstechnischen Vorteil ihrer Nichtflüchtigkeit können durch unterschiedliche Kation/Anion-Kombinationen die Löslichkeitseigenschaften von ILs so gezielt eingestellt werden, dass eine systematische Optimierung einer Zweiphasenreaktion z. B. hinsichtlich der Produktselektivität oder des Katalysator-Recyclings möglich wird. Deutliche Aktivitäts- und Stabilitätssteigerungen sind möglich [14d, 84].

Die ionischen Flüssigkeiten sollten unlöslich in den Produkten einer Katalyse sein, z. B. Hydrierungen, wo die Produkte unpolar sind; unter den Reaktionsbedingungen müssen sie stabil sein, sehr polare oder ionische Substanzen können sich in der ionischen Flüssigkeiten während der Katalyse anreichern. IL's sollen preisgünstig und nicht giftig sein, und ihre physiko-chemischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Schmelzpunkt, Polarität, Oberflächenspannung müssen den Anforderungen an die Reaktion oder/und Katalyse entsprechen.

Bei der Flüssig-flüssig-Mehrphasenkatalyse wird oft nur ein kleiner Teil der ionischen Flüssigkeit mit dem darin gelösten Katalysator genutzt. Im Falle einer schnellen chemischen Reaktion und eines langsamen Stofftransports (hervorgerufen durch die vergleichsweise hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit) kommt es in der Grenzschicht zwischen IL und organischem Solvens zu einer Verarmung der ionischen Katalysatorphase an Reaktand: die Reaktion findet vorrangig an der Phasengrenze oder in der Diffusionsgrenzschicht statt [123]. Ein ideales System würde daher aus einer Katalysatorphase bestehen, deren Ausmaße der Diffusionsgrenzschicht entsprechen, sodass der gelöste Katalysatorkomplex und die ionische Flüssigkeit vollständig nutzbar gemacht würden. Außerdem ist der Einsatz eines festen Katalysators aus Gründen der einfachen Produktabtrennung und der problemlosen Durchführung von kontinuierlichen Verfahren im Festbettreaktor technisch von Vorteil.

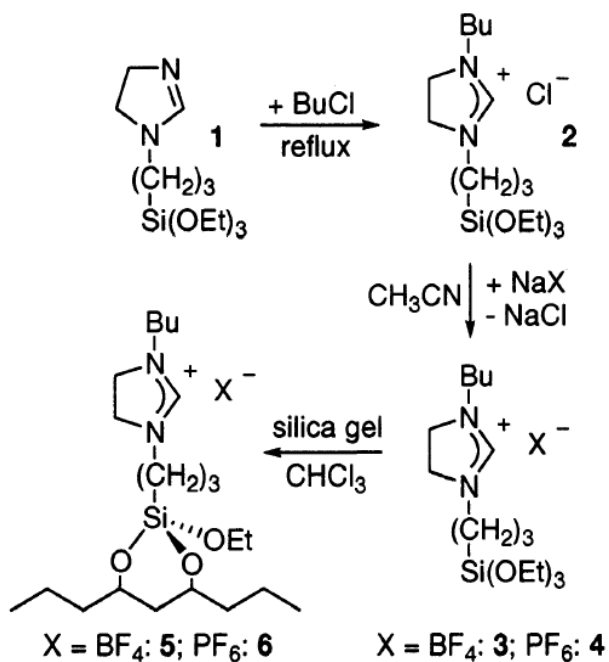
„Supported Ionic Liquid-Phase (SILP)“-Katalyse ist eine heterogenisierte Variante der homogenen Katalyse in ionischen Flüssigkeiten mit schon vielen Anwendungsmöglichkeiten: die Rh-katalysierte Hydroformylierung [124 - 126], die Rh-katalysierte Hydrierung [127, 128], die Pd-katalysierte Heck-Reaktion [129], die Hydroaminierung (Rh-, Pd-, Zn-katalysiert) [130], oder auch die Fluorierung von Mesylate [131].

Das aktive Metall befindet sich als Komplex gelöst in einer ionischen Flüssigkeit, wobei diese als dünner Film auf einem porösen Träger mit großer Oberfläche aufgebracht ist (*Abb. 22*). Die ionische Flüssigkeit kann entweder durch Physisorption oder kovalente Anbindung an der Oberfläche fixiert werden [116, 123, 131]. Das SILP-Katalysekonzept führt zu einer effizienten Nutzung der ionischen Flüssigkeit und bietet kurze Diffusionswege der Reaktanden in die Katalysatorphase. Darüber hinaus ist aufgrund des vernachlässigbar geringen Dampfdrucks, des breiten Flüssigkeitsbereichs und der hohen thermischen Stabilität der ionischen Flüssigkeit sichergestellt, dass sie auch unter erhöhter Temperatur in flüssiger Form auf dem Träger verbleibt. Daher ist die SILP-Katalysekonzept besonders vielversprechend für eine kontinuierliche Reaktionsführung.

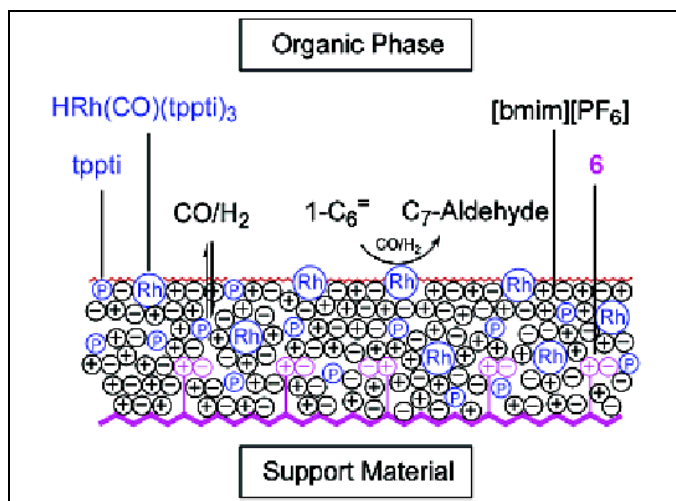


**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Wirkungsweise von SILP-Katalysatoren

Mehnert et al. untersuchten die rhodiumkatalysierte diskontinuierliche Hydroformylierung von 1-Hexen in der Flüssigphase mit schwach selektiven SILP-Katalysatorsystemen (Abb. 23, 24) [126, 127].



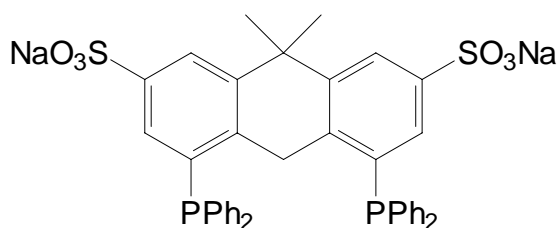
**Abbildung 23:** Erstellung von modifizierter Siliciumoxidträger durch kovalenter Verankerung von ionischen Flüssigkeiten [126]



**Abbildung 24:** SILP-Katalysator für die Hydroformylierung von 1-Hexen, IL ist [BMIM]PF<sub>6</sub>, der Katalysator HRh(CO)(TPPTI)<sub>3</sub> hat Überschuss an Ligand (TPPTI)<sub>3</sub>, Support: modifiziertes SiO<sub>2</sub> 6 (siehe Abb. 23) [126]

Die Katalysatoren zeigen höhere Aktivitäten als vergleichbare Flüssig/flüssig-Zweiphasensysteme (durch die größeren Kontaktflächen ist das System schneller), aber bei hohen Umsätzen ist ein deutliches Auswaschen des Metalls in die Produktphase (Rhodiumverluste bis zu 2.1 Mol-%) zu beobachten, da die ionische Flüssigkeit [BMIM]PF<sub>6</sub> teilweise vom Träger gelöst wurde [126, 127, 132]. Auch bei geringeren Umsätzen wurde eine Deaktivierung des Katalysators bei der Wiederverwendung festgestellt, die unabhängig von der Vorbehandlung des Trägers mit der silylierten ionischen Flüssigkeit war [126]. Diese Deaktivierung führte zu deutlich verkürzten Standzeiten und zu einer eingeschränkten Nutzbarkeit des Katalysators.

*Fehrmann und Wasserscheid* haben über einen selektiven SILP-Rh-Katalysator für die Hydroformylierung von Propen in der Gasphase unter Verwendung eines Festbettreaktors berichtet [123 – 125]. Der mit dem Bisphosphan Sulfoxantphos (Abb. 25) komplexierte Rh-Katalysator wurde je in einer halogenhaltigen und einer halogenfreien ionischen Flüssigkeit gelöst ([BMIM]X, wo X=PF<sub>6</sub> oder [n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>]).



**Abbildung 25:** Sulfoxantphos

Die ionischen Katalysatorlösungen wurden auf unmodifizierten Siliciumträgern physisorbiert. Eine Deaktivierung des SILP - Katalysators bei Reaktionszeiten über 24h war zu beobachten, unabhängig von der verwendeten ionischen Flüssigkeit oder dem Ligand/Rhodium-Verhältnis.

Wird das anorganische Trägermaterial jedoch vorher bei 500°C im Vakuum dehydratisiert, können in derselben Hydroformylierung von Propen die Aktivität und Selektivität des Katalysators über einen langen Zeitraum stabil gehalten werden. Es wurde gezeigt, dass nicht die komplette Menge an Ligand für die Komplexbildung zur Verfügung steht, weil der Ligand teilweise elektrostatische Wechselwirkungen mit der Oberfläche des anorganischen Trägers eingeht und dadurch gebunden ist.

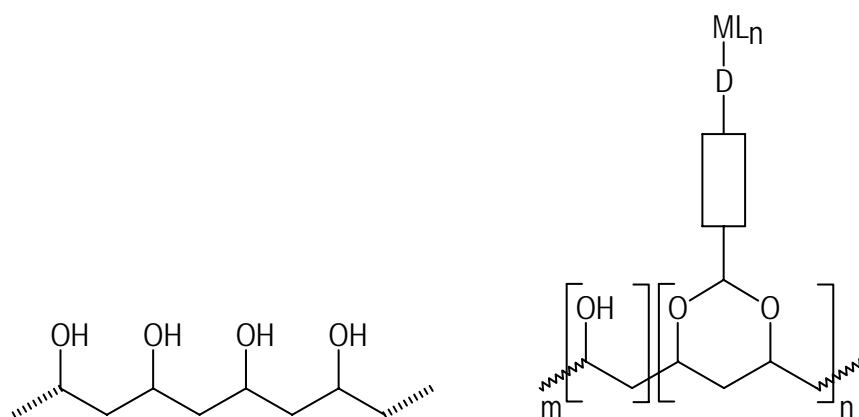
Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Entwicklung von SILP (oder auch anderen Systemen mit Support) auch die Natur des anorganischen Trägers sowie seine Vorbehandlung einen entscheidenden Einfluss auf die Systeme haben können.

Die Kombination von maßgeschneiderten Katalysatorkomplexen, nichtflüchtigen ionischen Flüssigkeiten und hoch-porösen, festen Trägern bietet SAPC oder SLPC deutliche Vorteile, denn die Stabilität letzterer Systeme wird nicht zuletzt durch die Flüchtigkeit der Lösungsmittel begrenzt. Das SILP-Konzept ist ein wichtiger Beitrag zur Entwicklung hoch selektiver, heterogenisierter Homogenkatalysatoren [123].

## 2.4 Immobilisierung auf PVA. Kenntnisstand

PVA ist ein Polymer, das mit seinen Hydroxygruppen viele reaktive Zentren aufweist, die zur Anbindung von Donorgruppen (z. B. Phosphinen) genutzt werden können [133].

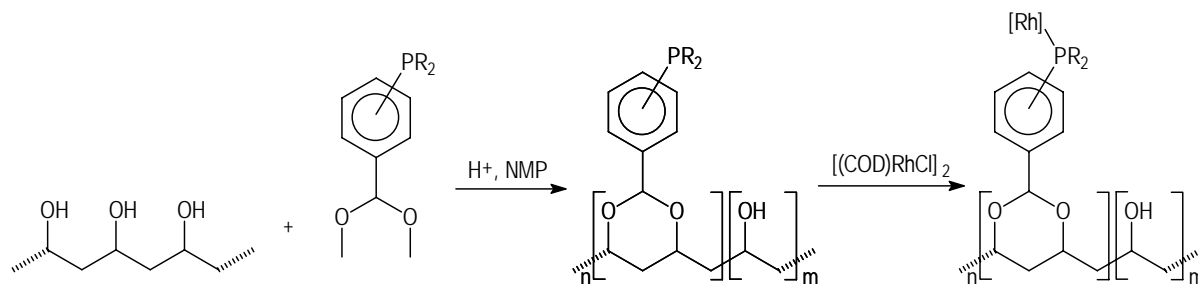
Ahlmann und Walter [134, 135] haben eine einfache und effiziente Syntheseroute zur Immobilisierung von Phosphinen auf PVA ausgearbeitet. Das wird durch eine einstufige Umacetalisierungsreaktion zwischen PVA und mit acyclischen Acetalen funktionalisierten Phosphinen erreicht (Abb. 26) [133, 134].



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung eines charakteristischen Teils von PVA und von PVA, funktionalisiert durch Acetalisierung (mit Spacer, D=Donor, ML<sub>n</sub>=Übergangsmetallfragment) [135]

Aufgrund des hohen Acetalisierungsgrads sind die phosphinofunktionalisierten Polymere in Lösemitteln wie Dichlormethan, Chloroform und THF nahezu vollständig löslich. Das „Beladen“ des phosphinofunktionalisierten PVA mit Metallkomplexen kann daher einfach durch direkte Umsetzung mit geeigneten Metallkomplexen in diesen Lösemitteln durchgeführt werden. Am Beispiel von [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> werden die auf PVA immobilisierten Phosphine quantitativ unter Bildung von immobilisierten [Chloro(1,5-cyclooctadien)(phosphin)rhodium(I)] koordiniert (Schema 7).

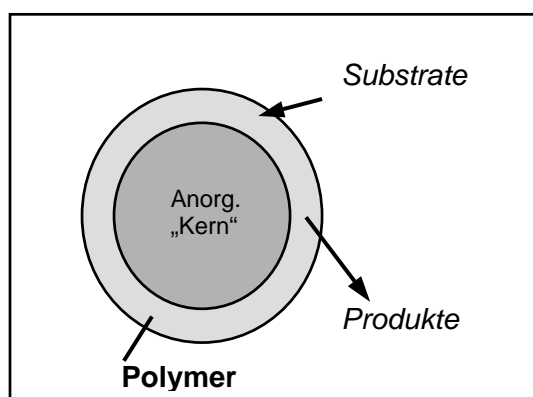




**Schema 7:** Trans-acetalisierung des PVA, die Bildung eines Phosphino-funktionalisierten Polymers und der entsprechende [Rh]-modifizierte PVA [135].

Im Polymer wird der Übergangsmetall-Katalysator immobilisiert und in der Hydroformylierung von 1-Octen getestet. Durch den Umsetzungsgrad von Hydroxygruppen in 1,3-Dioxan-Einheiten ( $n/m$ -Ratio, Abb. 26 rechts), der durch die Stöchiometrie der Polymer-Modifikation gesteuert werden kann, wird die Polarität des funktionalisierten PVA's eingestellt. So wird auch das unpolare Substrat wie 1-Octen in der Polymer Matrix katalytisch umgewandelt [135]. Der Rh-modifizierte PVA wurde durch Physiorbtion auf anorganischen Trägermaterial aufgebracht. Die so erhaltenen Polymerschichten auf dem Träger erwiesen sich als stabil und nicht entfernbar durch Extraktion mittels organischer Lösemitteln.

Diese Schichten von [Rh]-modifiziertem PVA auf einem anorganischen Träger ermöglichen den Einsatz der auf diesem Weg hergestellten Präkatalysatoren in der Grenzflächenkatalyse, wobei das gleiche Prinzip wie in SAPC [53, 72, 136 – 138], SILP [124 – 126, 139] oder anderen geträgerten Systeme greift (Abb. 27) [44, 58, 63, 140 – 142].



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung eines anorganischen Supports, umhüllt mit einer Polymerschicht (PVA), die als Präkatalysator-Träger für verschiedene Reaktionen dienen kann [135]

### **3. Ergebnisse und Diskussion**

Die Zweiphasenkatalyse vereint wichtige Vorteile der homogenen (einfache Variation der katalytisch aktiven Spezies durch Ligandmodifikation, gute Ausnutzung der eingesetzten Übergangsmetallmenge) mit denen der heterogenen Katalyse (einfache Katalysatorabtrennung und -rückführung, lange Katalysatorstandzeiten dank geringer Belastung, kontinuierliche Prozeßführung) [51].

Bei der Zweiphasenkatalyse werden homogenkatalytisch aktive Übergangsmetalle durch geeignete Liganden in einer flüssigen Phase immobilisiert, während die Edukte und Produkte in einer weiteren, mit der katalysatortragenden Flüssigkeit nicht mischbaren Phase vorliegen [92, 125]. Die Reaktion läuft an der Phasengrenzfläche oder in der Katalysatorphase ab. Nach erfolgter Umsetzung können Produkt- und Katalysatorphase durch einfache Phasenseparation getrennt und der Katalysatorkomplex erneut eingesetzt werden.

Inzwischen sind drei generelle Verfahrensansätze mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen im Labor entwickelt und zum Teil auch in der industriellen Produktion umgesetzt worden:

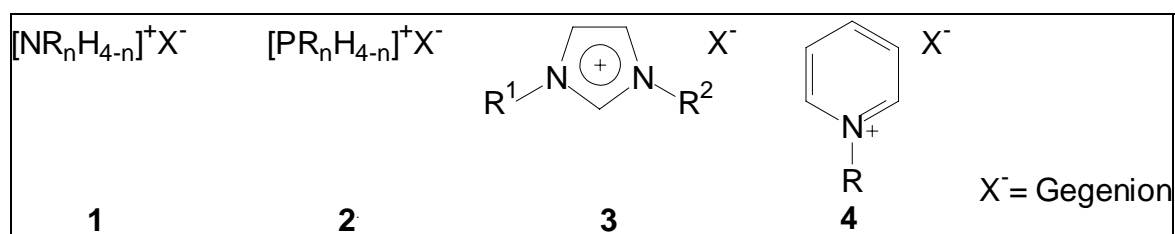
- Fluorous Biphasic Catalysis (FBC)
- Zweiphasenkatalyse unter Verwendung Ionischer Flüssigkeiten (Ionic Liquids) (Kap. 2.3.5)
- Zweiphasenkatalyse in wässrigen Lösungsmittelsystemen (Kap. 2.3.1).

Dank ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, die, je nach Kombination von Kation und Anion, variieren, wurden die ionischen Flüssigkeiten für zahlreiche organische und anorganische Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt [28].

Die Lösungsmiteleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten werden größtenteils von den Donor- und Acceptorfähigkeiten bei der Bildung von Wasserstoffbrücken und vom Grad der Delokalisierung der Ladung im Anion bestimmt. Die Stärke der Wasserstoffbrücken beeinflusst die Viskosität ionischer Flüssigkeiten, wobei schwache Wasserstoffbrücken zu niedrigen Viskositäten führen [28, 82]. Die Lipophilie von ionischen Flüssigkeiten lässt sich über die Kettenlänge von

Alkylsubstituenten am Kation oder Anion einstellen: Längere Ketten ergeben eine höhere Lipophilie [28].

Die meist verwendeten ionischen Flüssigkeiten leiten sich auf der Kationenseite von Alkylammoniumsalzen **1**, Alkylphosphoniumsalzen **2**, *N, N*-Dialkylimidazoliumsalzen **3** oder *N*-Alkylpyridiniumsalzen **4** (Abb. 28) ab. Als Anionen werden unterschiedliche Ionen herangezogen, wie z.B. einfache Halogenide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), komplexe anorganische Ionen wie Tetrafluoroborat, Hexafluoronatimonat, ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), Chloroaluminate  $\text{AlX}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{X}_7^-$  oder organischen Ionen wie z. B. Bis-Trifluormethansulfonimid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (bta),  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ).



**Abbildung 28:** Die meist verwendeten Salze für die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten [28, 83]

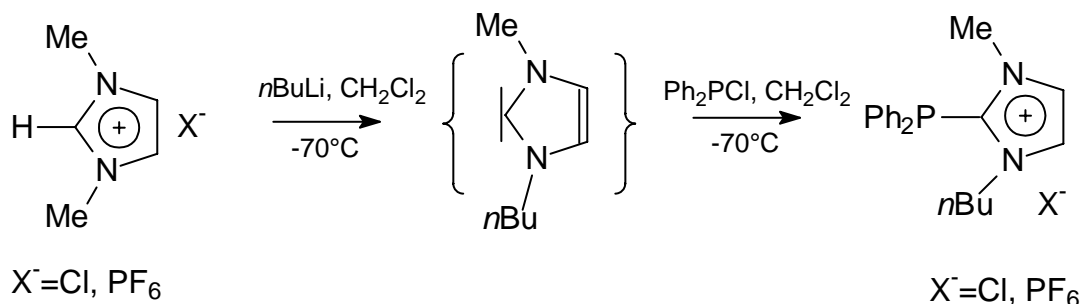
Da sie einfach herzustellen sind und über einen weiten Temperaturbereich flüssig bleiben, sind die *N, N*-Dialkylimidazoliumsalze sehr häufig eingesetzt [28].

### 3.1 Aktueller Stand

Phosphine, die einen Imidazoliumrest tragen, verbinden die Eigenschaften von Phosphinen als Donoren mit denen von ionischen Flüssigkeiten. So können sie Übergangsmetallfragmente über ihre Phosphordonorfunktion binden und gleichzeitig über ihre Imidazoliumfunktionalisierung wie eine ionische Flüssigkeit wirken [93, 122].

Es gibt nur wenige Berichte über 2-Imidazolium Phosphine in der Literatur [93, 122]. Einer davon [122] spricht über ihre Synthese und die Anwendung in die Katalyse. Die Herstellung erfolgt direkt ausgehend von handelsüblicher ionischer Flüssigkeit gemäß Schema 8. Die kommerziell verfügbare ionische Flüssigkeit wird deprotoniert, es entsteht intermediär ein Carben, welches dann ein Phosphinchlorid angreift. Nach

der Abspaltung eines Chlorids erhält man das in 2-Position Phosphino-funktionalisierte Imidazoliumsalz.



**Schema 8:** Synthese von 2-Imidazolium Phosphine nach Wasserscheid et al. [4]

Die katalytische Aktivität solcher Phosphine, wurde nachgewiesen in der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Octen bei 100°C, 30 bar Synthesegasdruck während 1h. Es ließen sich gute TOFs von 552 mol 1-Octen pro h bei einem *n/i*-Verhältnis von 1 erzielen, was charakteristisch ist, wenn kein großer Phosphinüberschuss eingesetzt wird [122].

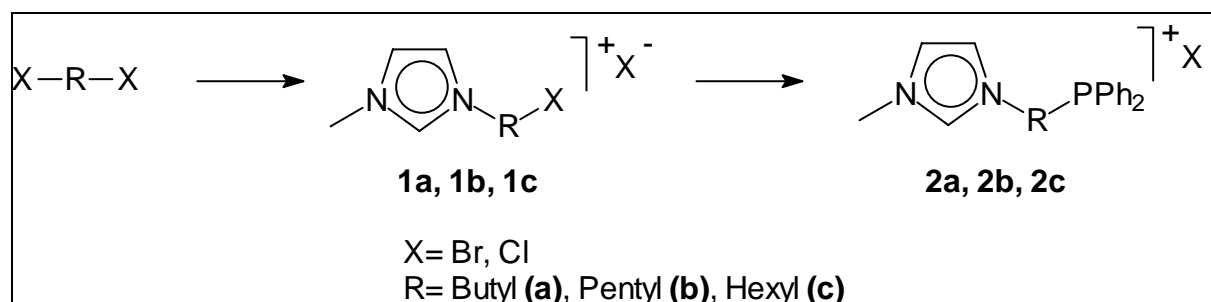
Ausgehend von diesem Literaturstand wird in dieser Arbeit über die Umsetzung eines Konzepts zur Synthese von Phosphino-funktionalisierten imidazoliumbasierenden ionischen Flüssigkeiten berichtet. Der Focus liegt dabei einmal auf einer leicht durchführender Synthese, die auch die Möglichkeit eröffnet, größere Mengen solcher ionischer Flüssigkeiten zu synthetisieren. Zudem sollen diese Liganden dann in der Katalyse getestet werden. Der Katalysatorverlust in die organische Phase soll klein sein und das Katalysatorsystem muss recycelbar sein.

### 3.2 Synthese der Liganden

Ausgehend von N-Methylimidazol, können in einer Reaktion in MeOH, bei 40°C, mit einem 10-fachen Überschuss an Alkylierungsagens durch eine SN-Reaktion 3-Methyl-Imidazoliumhalogenide, die in 1-Position über einen Spacer noch mit einer Halogenfunktion ausgestattet sind, quantitativ und spektroskopisch rein hergestellt werden, (Schema 9).

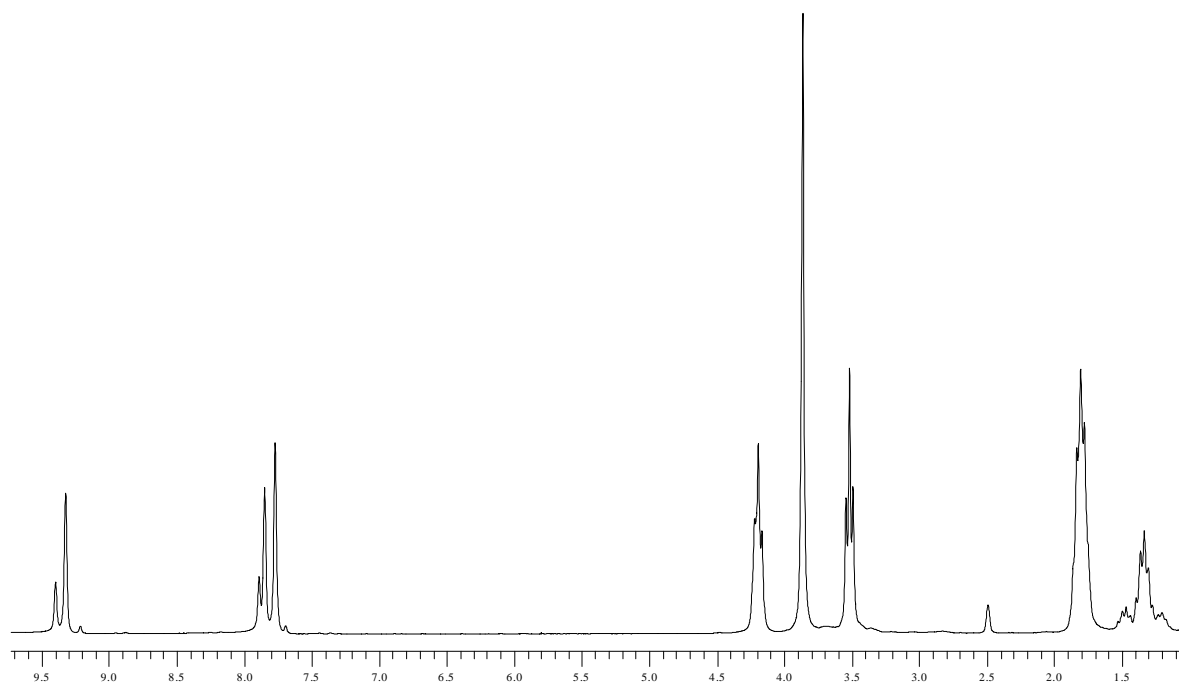
Als Alkylierungsagenzien stehen 1,4-Dibrom-butan, 1,5-Dibrom-pentan, 1,6-Dibrom-hexan. Die isolierten Ausbeuten nach dem Waschen liegen bei ~80% für diesen Schritt. Die Reaktion findet größtenteils in den ersten 2 Stunden statt, aber für eine

höhere Ausbeute und, um spektroskopisch reine Produkte zu erhalten, sind Reaktionszeiten von 10 – 24 Stunden nötig. Der Überschuss an Alkylierungsmittel wird im Vakuum mit dem Lösemittel entfernt, durch Abdampfen von Methanol wiedergewonnen und kann für weitere Reaktionen eingesetzt werden.



**Schema 9:** Zweistufige Synthese von Imidazoliumphosphinen

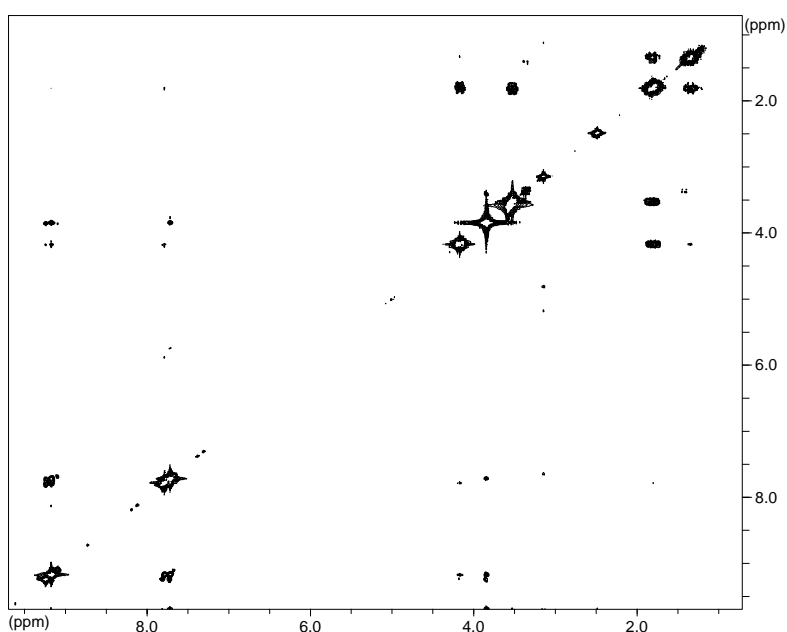
Beispielhaft erkennt man im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (**1b**) bei 9.32 ppm und etwa 7.85, 7.77 ppm drei Signale für die Resonanzen der CH-Protonen am Imidazolring (Abb. 29).



**Abbildung 29:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (**1b**) in DMSO

Die Resonanz der Methylgruppe am N-Atom in 3-Position des Imidazoliumrestes erscheint bei 3.86 ppm als Singulett, während die  $\text{CH}_2$ -Gruppe an dem N-Atom in 1-Position in Form eines Triplets bei 4.19 ppm in Resonanz tritt. Die Spektren von 1-N-brombutyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid (**1a**) und 1-N-bromohexyl-3-N-methyl-

imidazoliumbromid (**1c**) unterscheiden sich durch die Anzahl der Protonenresonanzen des Alkyl-Substituenten (Butyl, Pentyl, Hexyl). Eine eindeutige Zuordnung der Protonenresonanzen erfolgt mittels 2D-NMR-Spektroskopie (Abb. 30), NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) und COSY (COrrrelation Spectroscopy). Die NOESY-Spektren sind umfangreicher, man kann alle Signale erkennen und zuordnen.



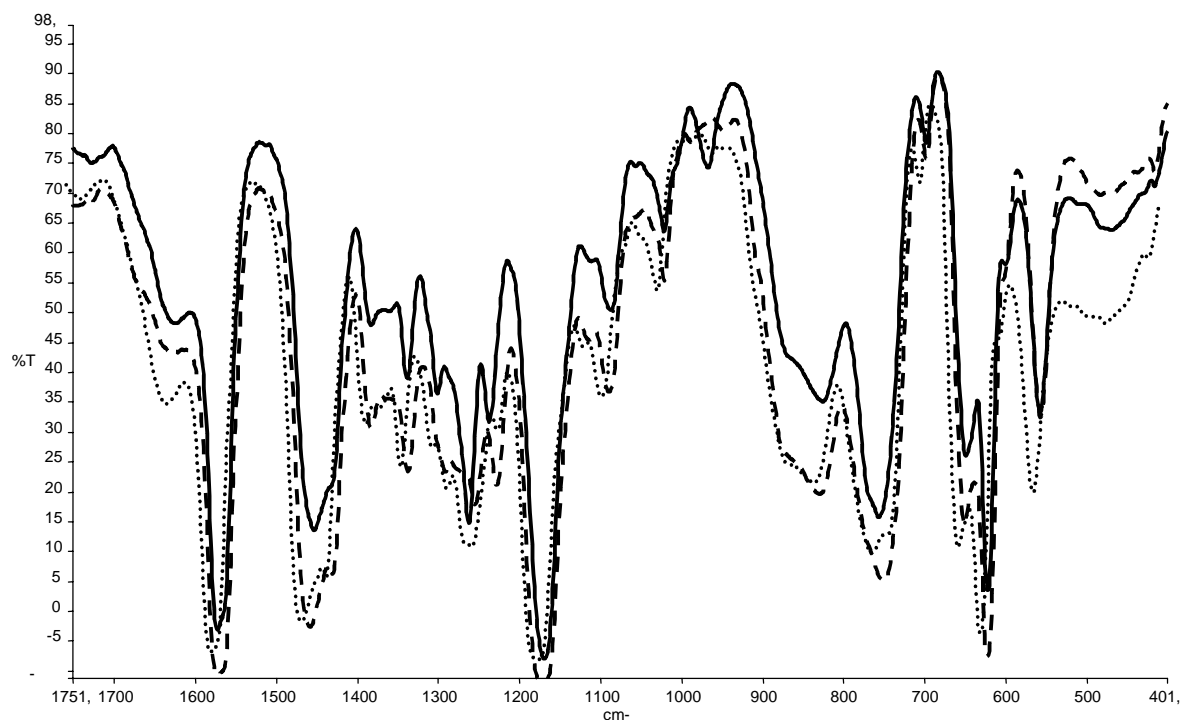
**Abbildung 30:** NOESY-Spektrum von 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (**1b**) in DMSO

Zwischen 1.33 und 4.19 ppm befinden sich die Signale für die Alkylkette. Aus dem COSY ergibt sich, dass die terminalen Gruppen des langkettigen Alkylrestes ihre Resonanzen bei 3.56 und 4.19 ppm in Form von Triplets zeigen. Im NOESY erkennt man für die Resonanz bei 4.19 ppm einen Kreuzpeak mit dem Signal der aromatischen CH-Protonen am Imidazolrest bei 7.85 ppm. So kann einmal die Resonanz bei 4.19 ppm eindeutig der NCH<sub>2</sub>-Gruppe und die bei 7.85 ppm der dazu  $\alpha$ -ständigen CH-Gruppe am Imidazolrest zugeordnet werden.

Die zwischen den beiden N-Atomen befindliche CH-Gruppe des Imidazolrestes zeigt Kreuzpeaks zu beiden Substituenten an den N-Atomen und tritt bei 9.32 ppm in Resonanz. In Übereinstimmung dazu beobachtet man für die Methylgruppe am N-

Atom einen Kreuzpeak mit der CH-Gruppe des Imidazols, die bei 7.77 ppm resoniert und deshalb der noch fehlenden CH-Einheit in  $\alpha$ -Position zu ihr zugeordnet wird.

Die IR-Spektren der N-Methyl-N-Bromoalkylimidazoliumbromide (Abb. 31) weisen eine generell hohe Übereinstimmung auf, was ihre Ähnlichkeit belegt.



**Abbildung 31:** IR-Spektren der N-Bromoalkyl-N-Methyl-imidazoliumbromide: durchgehende Linie **1a**, gestrichelte Linie **1b**, gepunktete Linie **1c** auf CsI-Platten

In den Bereich von  $1420 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  sind spezifische Absorptionsbanden zu erkennen von C=C- und C=N- Bindungen, die zu dem aromatischen Imidazolring gehören. Zwischen  $1150$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ist eine starke C-N- Absorptionsbande zu sehen. Auch im Fingerprintbereich von  $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$  ist eine hohe strukturelle Übereinstimmung von **1a - 1c** gut zu erkennen. So beobachtet man bei  $556 \text{ cm}^{-1}$  die spezifische C-Br-Valenzschwingung für die Imidazolbromide **1**.

### Massenspektroskopische Charakteristika der Verbindungen **1**

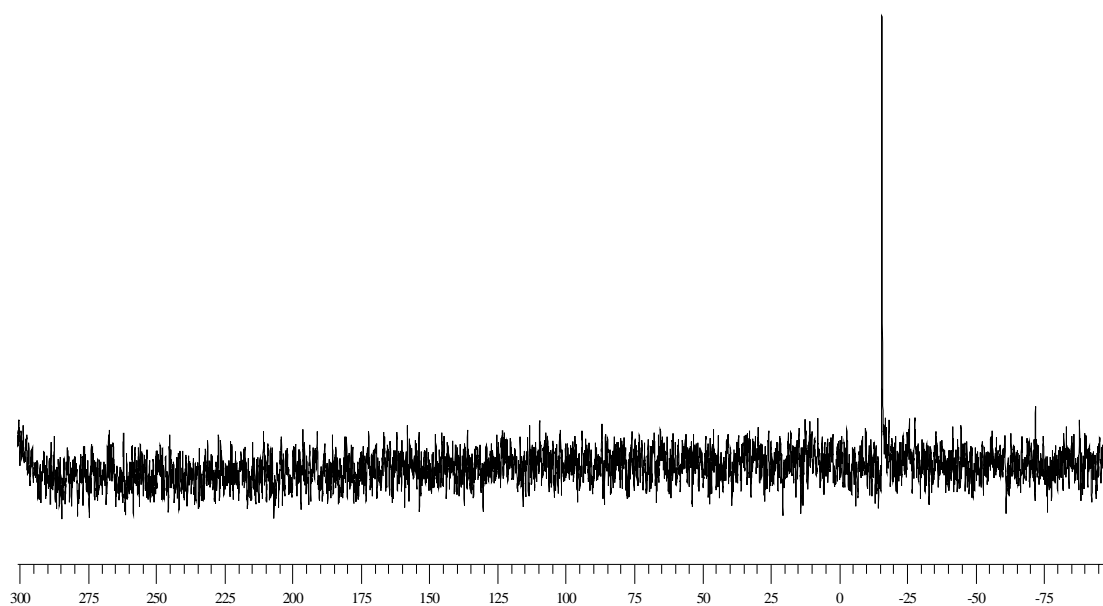
Massenspektroskopisch (ESI) werden von den Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** die Molekülonen nach Verlust des Bromid-Gegenions in einer relativen Intensität von 100% nachgewiesen.

Ausgehend von den Imidazoliumalkylhalogeniden **1** können durch eine weitere SN-Reaktion des Halogenatoms in  $\omega$ -Position zur Imidazoliumgruppe gegen ein

Phosphid so in zwei Stufen Phosphino-funktionalisierte Imidazoliumsalze hergestellt werden (Schema 9, Seite 48). Sie sind ionische Flüssigkeiten, die über Phosphino-donorgruppen verfügen, die zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplex-fragmenten dienen können.

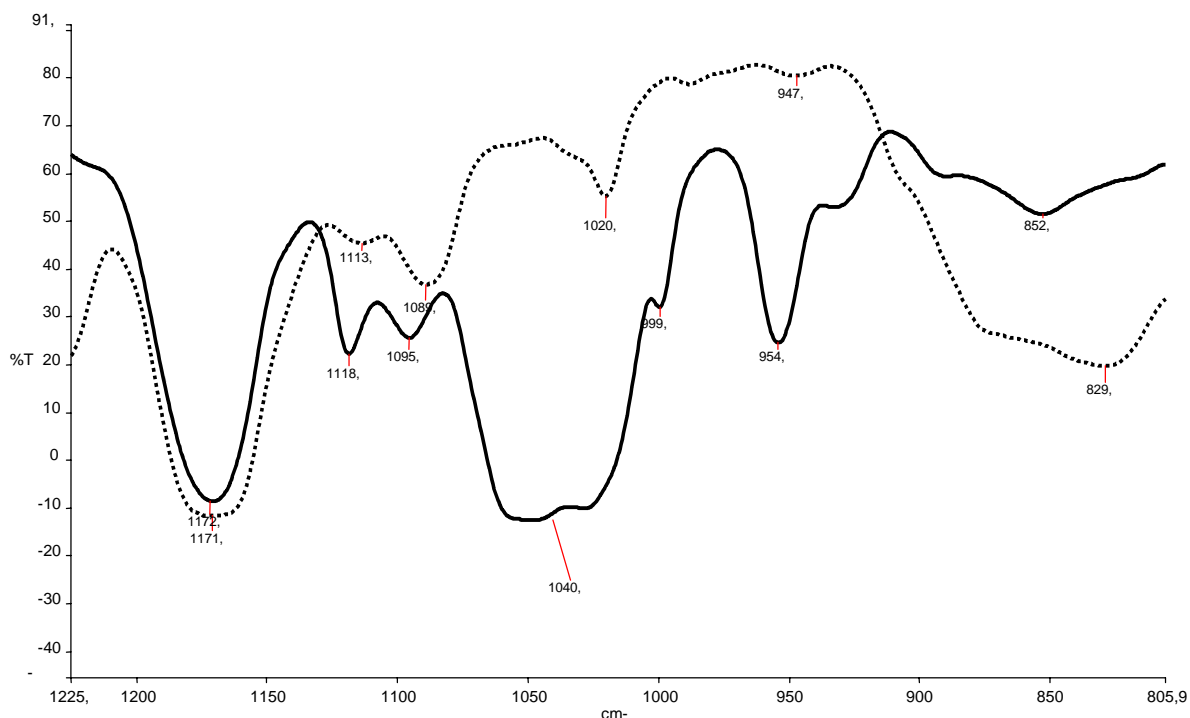
Die Ausbeute für die Synthesen liegen zwischen 80 - 90%. Auf diese Art und Weise wurden mehrere Phosphinoimidazoliumsalze hergestellt und vollständig charakterisiert, via NMR, IR, GC-MS Methoden.

So zeigen die Phosphino-funktionalisierten Imidazoliumsalze **2a – 2c**, jeweils eine Phosphorresonanz in ihren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 32), die im Bereich von  $-15$  bis  $-25$  ppm als Singulett beobachtet wird.



**Abbildung 32:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid

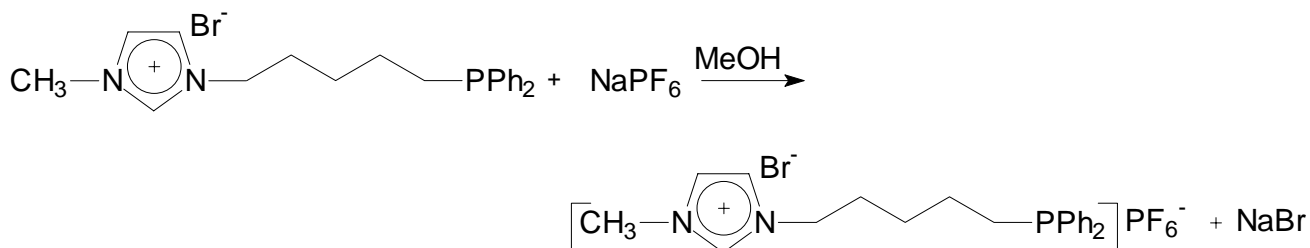




**Abbildung 33:** IR-Spektren von 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (**1b**) (gestrichelte Linie) im Vergleich mit 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid (**2b**) (durchgehende Linie) auf CsI Platten

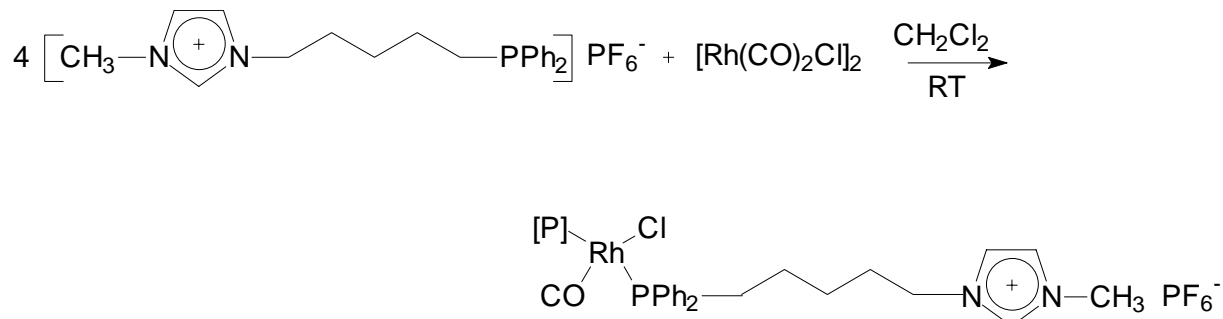
Die Phosphino-funktionalisierten Imidazoliumbromide (**2a**, **2b**, **2c**) weisen in ihren IR-Spektren prinzipiell die gleichen charakteristischen Absorptionen auf wie die N-Methyl-N-Bromoalkylimidazoliumbromide (Abb. 33). Die starke Absorptionbande bei  $1040\text{ cm}^{-1}$ , charakteristische Ar-P-Valenzschwingung, tritt bei den Verbindungen **2** zusätzlich auf, was für eine erfolgreiche Phosphino-Funktionalisierung spricht.

Ein Anionenaustausch an den Verbindungen **2** kann mit verschiedenen Salzen vorgenommen werden ( $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , NaBarf) welcher in einem Gemisch aus organischen Lösemitteln (Dichlormethan und Methanol) bei Raumtemperatur stattfindet, um zu halogenfreien Systemen zu gelangen und die Chance zu erhöhen, für eine Röntgenstruktur geeignete Kristalle zu erhalten.



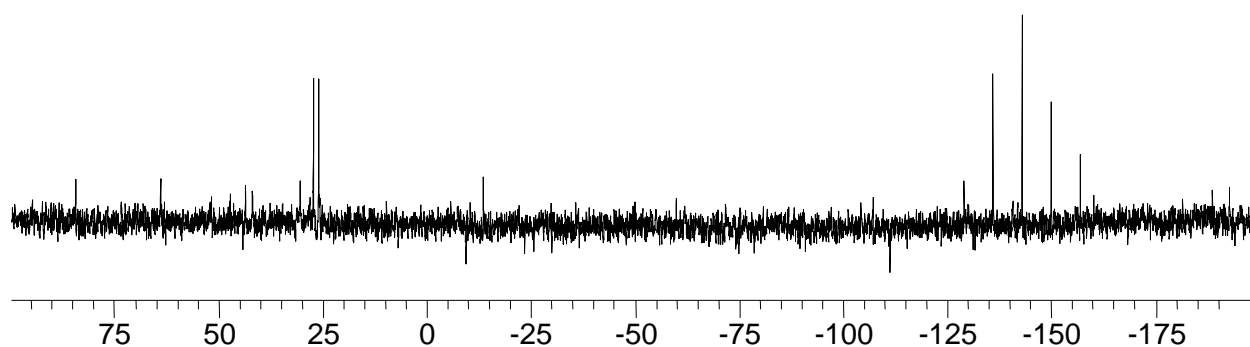
**Abbildung 34:** Anionenaustausch an **2b**

Die entsprechenden Phosphino-funktionalisierten Imidazoliumsalze werden durch Reaktion mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  bei RT in Dichlormethan an Rhodiumfragmente komplexiert (Abb. 35).



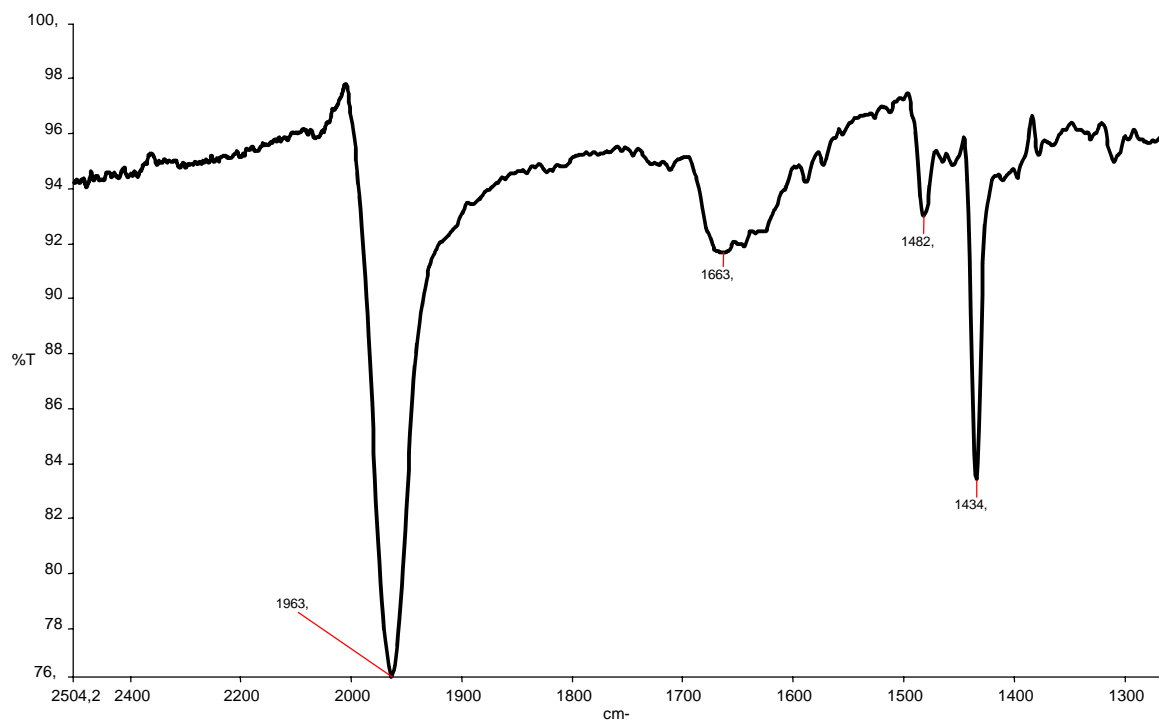
**Abbildung 35:** Komplexierung der Phosphino-funktionalisierte Imidazoliumsalze, [P]: weiterer Phosphinligand

Die erfolgreiche Komplexierung und selektive Bildung des Rh-Komplexes [Carbonylchloro-bis-trans-(1-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium)-rhodium(I)]-bis-hexafluorophosphat drückt sich in seinem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in der Form aus, dass die Resonanz des freien Phosphins einmal zu tieferem Feld verschoben bei etwa 25 ppm erscheint. Die Aufspaltung des Signals in ein Dublett mit einer  $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplungskonstante von 126 Hz ist Zeichen für die Koordination von zwei Phosphinliganden in trans-Position zueinander an ein Rh-Atom (Abb. 36). Bei -145 ppm ist die Resonanz des  $\text{PF}_6^-$ -Anions charakteristisch als Septett zu erkennen, was den gelungenen Halogenaustausch belegt.



**Abbildung 36:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Rh-Komplexes [Carbonylchloro-bis-trans-(1-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium)-rhodium(I)]-bis-hexafluorophosphat

Charakteristisch im IR-Spektrum der Rh-Carbonyl-Komplexe ist eine starke Absorption der Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwingung des Carbonylliganden bei  $\sim 1960 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 37).



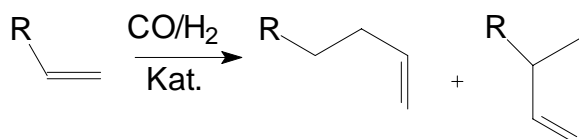
**Abbildung 37:** IR-Spektrum im Bereich  $1300 - 2400 \text{ cm}^{-1}$  von [Carbonyl-chloro-bis-trans-(1-diphenylphosphinobutyl-3-methylimidazolium)-rhodium(I)]-dibromid auf KBr Preßling

Da sich bei der Reaktion der Verbindungen **2** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  definierte Komplexverbindungen bilden, kann auch davon ausgegangen werden, dass solche Komplexe sich intermediär bei den Katalyseexperimente aus den Liganden und dem Rh-Precursor bilden.

### 3.3 Hydroformylierung

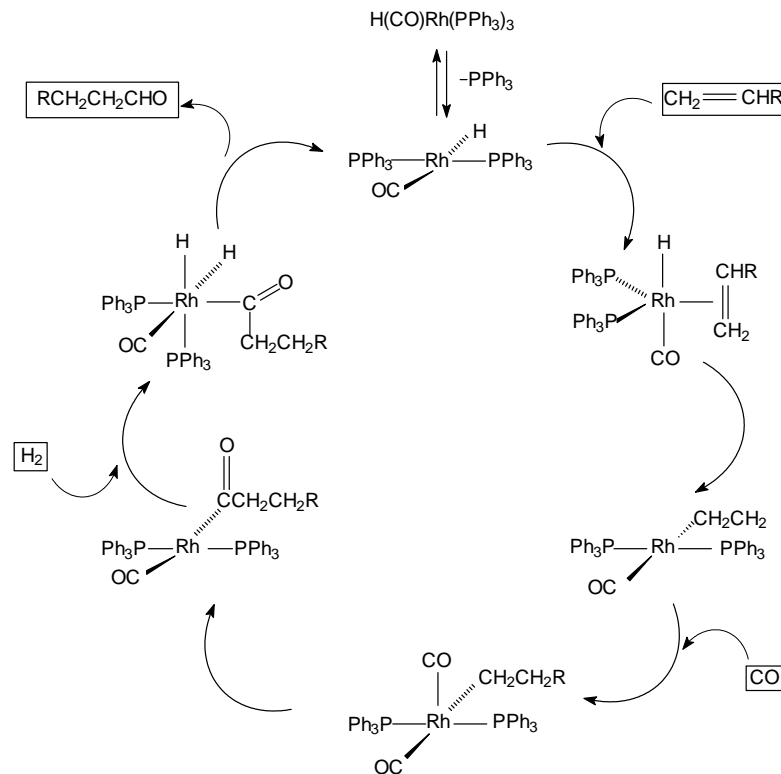
Eine der katalytischen Reaktionen mit anhaltendem industriellen Interesse an zweiphasiger Reaktionsführung ist die Hydroformylierung [6f].

Werden endständige Alkene in Gegenwart von Cobalt-, Rhodium- oder Rutheniumcarbonylkomplexen mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt, können Mischungen von linearen (*n*)- und verzweigten (*iso*)-Aldehyden isoliert werden (*Schema 10*) [6f]. Otto Roelen erkannte 1938 den synthetischen Nutzen dieser Reaktion [144, 145]. Heutzutage wird die Hydroformylierung industriell meist Rhodium-katalysiert durchgeführt.



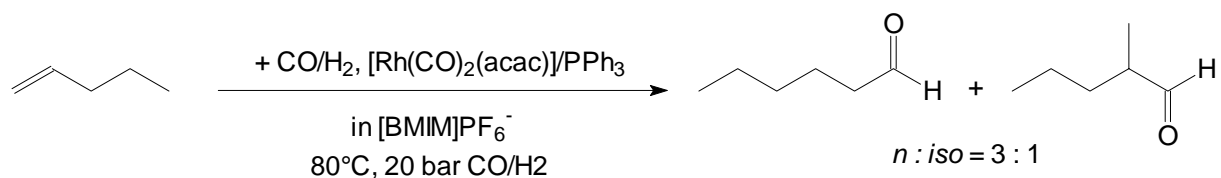
**Schema 10:** Hydroformylierung von Alkene

Ausgehend von einem pentakoordinierten 18-Elektronen-Vorläuferkomplex erscheint der dissoziative Mechanismus für die Hydroformylierungsreaktion nach *Wilkinson* [6f] (*Schema 11*) plausibel und ist allgemein akzeptiert. Es entsteht nach Dissoziation eines Phosphinliganden ein katalytisch aktiver, verzerrt planar-quadratischer 16-Elektronen-Rhodium(I)komplex, an den das Olefin unter Bildung eines 18-Elektronen-Komplexes koordiniert. Nach Insertion des Olefins in die M-H-Bindung entsteht ein 16-Elektronen-Alkylkomplex, an den CO unter Ausbildung eines 18-Elektronen-Komplexes koordiniert. Nach Insertion des CO-Liganden in die M-C-Bindung zum Alkylrest entsteht ein 16-Elektronen-Acylkomplex, der nach oxidativer Addition von Wasserstoff in einen oktaedrisch koordinierten 18-Elektronen-Acyl-Rhodium(III)komplex übergeht. Der Aldehyd wird nach reduktiver Eliminierung freigesetzt und die katalytisch aktive Verbindung zurückgebildet [6f, 143].



**Schema 11:** Dissoziativer Mechanismus der Hydroformylierung nach Wilkinson [6f]

Die Gruppe von *Chauvin* veröffentlichte 1995 die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung bei in Raumtemperatur flüssigen Salzschnmelzen [146]. Die Hydroformylierung von 1-Penten mit  $[\text{Rh(CO)}_2(\text{acac})]/\text{PPh}_3$  (acac: Acetylacetonat) gelang z. B. in einer  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  Schmelze [83] (Abb. 38). Verglichen mit der Reaktion in Toluol ( $\text{TOF} = 297 \text{ h}^{-1}$ ) konnte eine leicht verbesserte Aktivität ( $\text{TOF} = 333 \text{ h}^{-1}$ ) erzielt werden. Die zweiphasige Reaktionsführung ermöglichte auch eine einfache Produktabtrennung, es wurde aber bei dieser Reaktion ein Ausbluten des Katalysators in die organische Phase beobachtet.



**Abbildung 38:** Hydroformylierung von 1-Penten in einer  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6^-$  Schmelze [83]

Die Rh-katalysierte, zweiphasige Hydroformylierung von langkettigen  $\alpha$ -Olefinen mit hoher Aktivität und Selektivität ist also möglich, wenn geeignete Liganden eingesetzt werden [83].

Ausgehend von diesen Experimenten und den guten Ergebnissen in der Katalyse von *Wasserscheid et al.* [122] mit Imidazolium-Phosphinen in der Hydroformylierung werden die synthetisierten Liganden **2a**, **2b**, **2c** in der Hydroformylierung von 1-Octen mit Rh-Präkatalysatoren eingesetzt, um ihre Eignung als Liganden in Bezug auf Aktivität, Selektivität und Recyclingverhalten zu untersuchen.

### 3.4 Hydroformylierungsversuche. Übersicht

Bei den Hydroformylierungsexperimenten von 1-Octen, welche als Testreaktion für das Recyclingverhalten der einzelnen Systeme diente, wurden dabei verschiedene Ansätze verfolgt (Tab. 2):

| Hydroformylierung<br>Versuchsreihe | Ligand    | Metallkomplex                         | Lösungsmittel<br>oder Ionische<br>Flüssigkeit | Support                              |
|------------------------------------|-----------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>A</b>                           | <b>2a</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | ----                                 |
| <b>B</b>                           | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | ----                                 |
| <b>C</b>                           | <b>2c</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | ----                                 |
| <b>D</b>                           | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | [BMIM]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>            | ----                                 |
| <b>E</b>                           | <b>2b</b> | [Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>              | [BMIM]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>            | ----                                 |
| <b>F</b>                           | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | [PMP]bta                                      | ----                                 |
| <b>G</b>                           | <b>2b</b> | [Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>              | [EMIM]Tosylat                                 | ----                                 |
| <b>SILP A</b>                      | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | ----  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |
| <b>SILP B</b>                      | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | ----  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PVA |
| <b>SILP C</b>                      | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | ----  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PAS |
| <b>SILP D</b>                      | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | ----  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PAA |
| <b>SILP E</b>                      | <b>2b</b> | [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> | [PMP]bta                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |

**Tabelle 2:** Hydroformylierungsexperimente: Übersicht

Die hergestellten Liganden wurden mit geeigneten Rh-Präkatalysatoren direkt in der flüssig-einphasigen Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt (Versuche A – C). Der Ligand **2b** wurde in der flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse in ionischen Flüssigkeiten getestet (Versuche D – G, Tab. 2).

Für eine bessere Immobilisierung des Liganden **2b** wurde er in Supported-Ionic-Liquid-Phase Systemen angewendet (SILP A). Des weiteren wurde untersucht, inwieweit der Überschuss von organischen Polymeren auf dem organischen Träger das Recycling-Verhalten des Systems positiv beeinflussen kann (SILP B – SILP D).

Als Vergleichsexperiment wurde eine Versuchsreihe mit zusätzlichem Support durch eine ionische Flüssigkeit durchgeführt (SILP E).

Die Ergebnisse aus den einzelnen Ansätzen werden im folgenden im Hinblick auf ihre Aktivität, Selektivität und Recyclingverhalten vorgestellt.

#### Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems

Die Aktivität des Katalysatorsystems wird durch die Turnover-Frequenz ausgedrückt. Die *TOF* errechnet sich durch Division aus der *TON* und der für die Umsetzung benötigten Zeit [147].

$$TOF = \frac{TON}{t_{\text{Reaktion}}} [h^{-1}]$$

Die Turnover-Number (*TON*) ist eine dimensionslose Maßzahl für die Anzahl der Katalysezyklen, die ein Katalysatormolekül durchläuft. Die *TON* berechnet sich als Quotient der Stoffmenge an umgesetztem Edukt und der Stoffmenge an aktivem Katalysator [147].

$$TON = \frac{n_{\text{umgesetztes Edukt}}}{n_{\text{aktiver Katalysator}}}$$

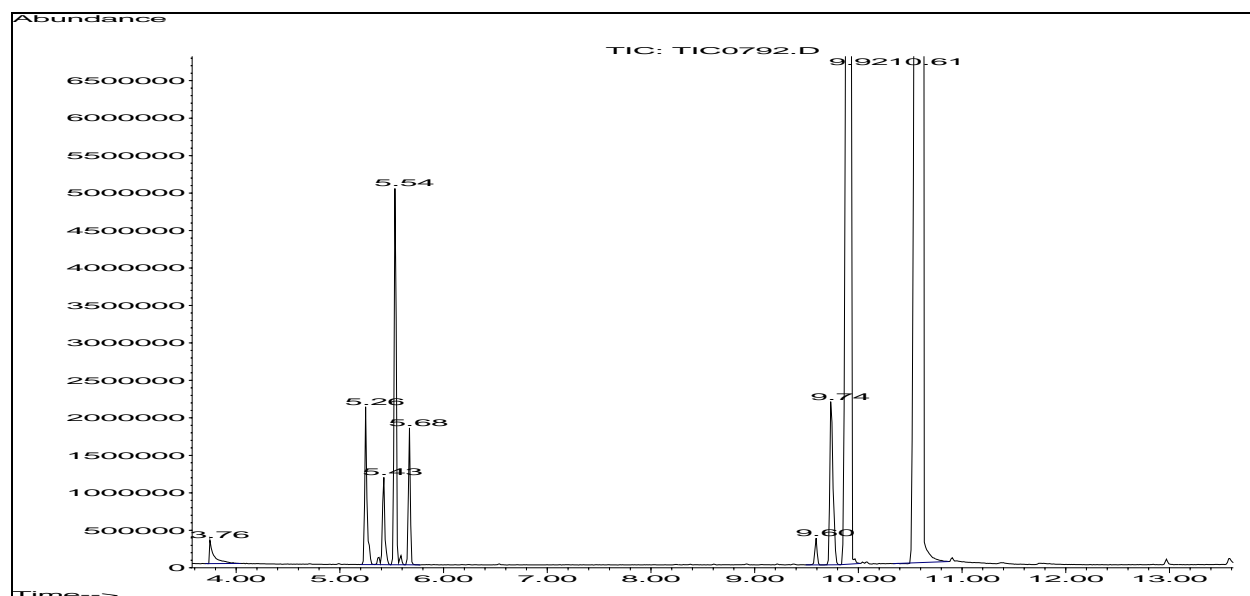
Zur Berechnung der *TON* und *TOF* geht man davon aus, dass der eingesetzte Katalysator zu 100% aktiv ist.

Am Anfang wurde keine katalytische Aktivität der in-situ aus den Liganden **2** und Rh-Komplexen (z. B.  $[Rh(COD)Cl]_2$ ) hergestellten Rh – Katalysatoren beobachtet. Jeder Versuch wurde dann in Anwesenheit einer Base (Triethylamin) durchgeführt, deren Rolle war, einen katalytisch aktiven Hydridokomplexes aus einem Chlorokomplex unter HCl Eliminierung zu kreieren.

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen wurden neben den erwarteten Hauptprodukten *n*- und *iso*-Nonanal (2-Methyloctanal), auch 2-Ethylheptanal und 2-Propylhexanal gebildet. Letztere entstanden durch Hydroformylierung der Isomerisierungsprodukte 2- und 3-Octen. Um Aufschluss über die



Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu erhalten, wurde nach jedem Experiment die Reaktionslösung gaschromatographisch analysiert. Aus dem Chromatogramm erhielt man das *n/iso*- Verhältnis sowie die Anteile der anderen Komponenten, und so wurde die Selektivität bestimmt.



**Abbildung 39:** Gaschromatogramm zur Produktverteilung bei Hydroformylierung von 1-Octen; Katalysator *in-situ* vorbereitet: Ligand **2b** und  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ , in Verhältnis 2.5 : 1, 30 ml [PMP]bta, nach 160 min Reaktionszeit,  $CO/H_2$  20 bar,  $T=80^\circ C$ .

Die GC/MS-Chromatogramme von allen Versuchen zeigen folgende Verbindungen, die aus neben nicht vollständig umgesetztem 1-Octen, dessen Isomerisierungsprodukten, Hydrierungsprodukten des Octens oder Hydroformylierungsprodukten bestehen (Tab. 3).

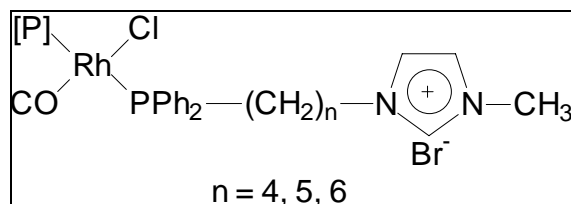
| Retentionszeit<br>[min] | Verbindung                             |
|-------------------------|--|
| 3.76                    | Triethylamin                           |
| 5 – 6                   | 1-Octen, Octan, 2-Octen (E/Z), 3-Octen |
| 9.60                    | 2-Propylhexanal                        |
| 9.74                    | 2-Ethylheptanal                        |
| 9.92                    | 2-Methyloctanal                        |
| 10.61                   | <i>n</i> -Nonanal                      |

**Tabelle 3:** Retentionszeit im GC/MS-Chromatogramm für jede Verbindung in der Hydroformylierung von 1-Octen

### 3.4.1 Hydroformylierung von 1-Octen (A, B und C) in organischen Lösemitteln

Um nachzuweisen, ob die hergestellten Liganden für die Katalyse tauglich sind, wurden Hydroformylierungsexperimente mit 1-Octen in dem organischen Lösemittel Dichlormethan in Gegenwart von 1ml Triethylamin durchgeführt.

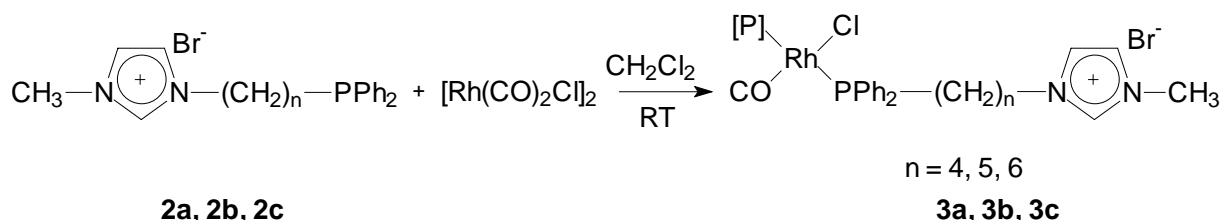
Die in homogener flüssiger Phase durchgeführten Experimente dienen als Vergleichswerte für die immobilisierten Systeme. Die eingesetzten Katalysatoren unterscheiden sich nur in der Kettenlänge der aliphatischen Spacer im Imidazolium-funktionalisierten Phosphin (Abb. 40).



**Abbildung 40:** Typ des in-situ erzeugten Präkatalysators, [P]: ein zweiter, koordinierter Phosphinligand

Nach Literatur [148, 149] werden *trans*-[Carbonylchlorobisphosphinrhodium(I)]-Komplexe gezielt durch Rühren von jeweils vier Äquivalenten eines Phosphins (**2a**, **2b** und **2c**) mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  [150] bei Raumtemperatur in Dichlormethan synthetisiert, wobei ganz kurz eine Gasentwicklung von freigesetztem Kohlenstoffmonoxid beobachtet wird (Abb. 41).

Die Präkatalysatoren werden in-situ bei Raumtemperatur in Dichlormethan aus 2 Äquivalenten Ligand und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  gebildet.



**Abbildung 41:** Darstellung der Phosphin-Präkatalysatoren mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$

| Versuch  | Präkatalysator | 1-Octen<br>[mol] | Katalysator<br>[mol] | TOF<br>[h <sup>-1</sup> ] | n/i   |
|----------|----------------|------------------|----------------------|---------------------------|-------|
| <b>A</b> | <b>3a</b>      | 0.825            | 0.0033               | 78                        | 2.013 |
| <b>B</b> | <b>3b</b>      | 0.520            | 0.00172              | 165                       | 2.158 |
| <b>C</b> | <b>3c</b>      | 0.668            | 0.00267              | 39                        | 1.511 |

**Tabelle 4:** Aktivität und Selektivität der Hydroformylierungen A, B, C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach GC/MS (EI); Metall zu Phosphin Ratio ist 1 : 2.5, Katalysator zu Edukt Ratio ist 1 : 250, T=80°C, p=20 bar

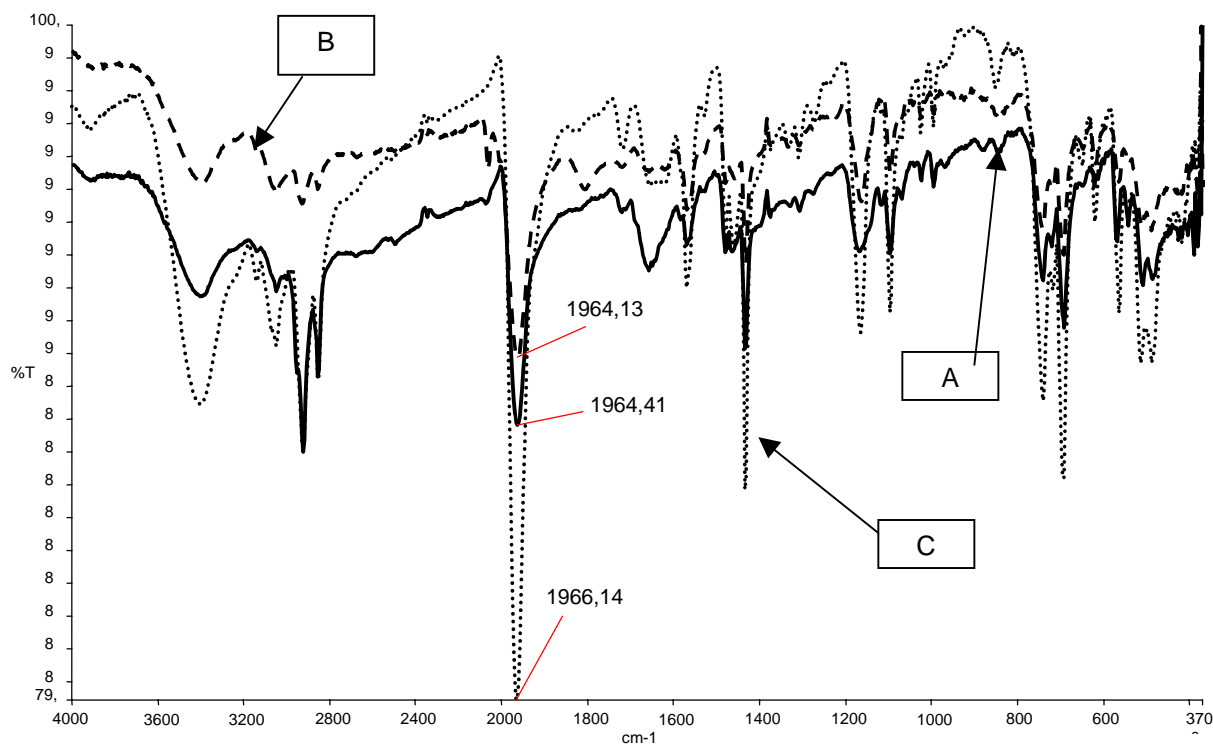
Die in-situ mit den hergestellten Liganden vorbereiteten Katalysatoren sind katalytisch aktiv und zeigen eine gute Selektivität zu den Aldehyden (~90%). Die Bildung von Alkoholen oder auch Octan wird so gut wie nicht beobachtet (siehe Tab. 5).

| Versuch  | Nonanal | 2-Methyl-<br>octanal | 2-Ethyl-<br>heptanal | 2-Propyl-<br>hexanal | Olefine +<br>Octan | 1-Octen | Zeit<br>[min] |
|----------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>A</b> | 60.504  | 30.060               | 0                    | 0                    | 0                  | 9.436   | 250           |
| <b>B</b> | 60.143  | 27.873               | 1.677                | 0                    | 0                  | 10.307  | 120           |
| <b>C</b> | 47.233  | 31.251               | 0                    | 0                    | 0                  | 21.516  | 360           |

**Tabelle 5:** Absolute Selektivitäten [%] der Hydroformylierung A, B und C nach GC/MS (EI)

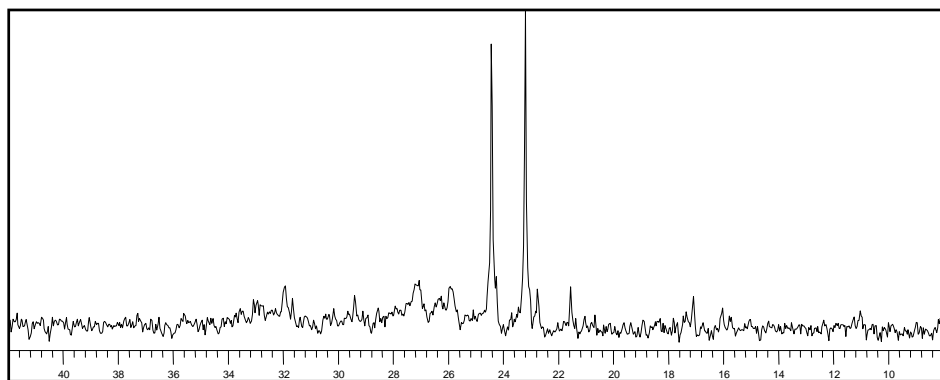
Die Reaktionen laufen unter homogenen Bedingungen, die Produkte und der Katalysator befinden sich am Ende in einer organischen Phase. Alle Reaktionen wurden zu praktisch vollständigem Umsatz geführt.

Bei jeder Reaktionslösung werden am Ende jeweils 30 – 40 ml Pentan zugegeben, es findet eine Phasentrennung der Produkte und des nicht in Pentan löslichen Katalysators statt. Für die Isolierung des Katalysator-Rückstands wird das Lösemittel von der Katalysatorphase unter Vakuum abgezogen, der Rückstand mehrere Mal mit Pentan gewaschen: man erhält gelbe bis leicht braun gefärbte Feststoffe. Diese Feststoffe wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie analysiert.



**Abbildung 42:** IR-Spektren (KBr) der Katalysatorrückstände aus den Experimenten A (durchgehende Linie), B (gestrichelte Linie) und C (gepunktete Linie), nach Waschen mit Pentan, im Bereich von 370 – 4000  $\text{cm}^{-1}$

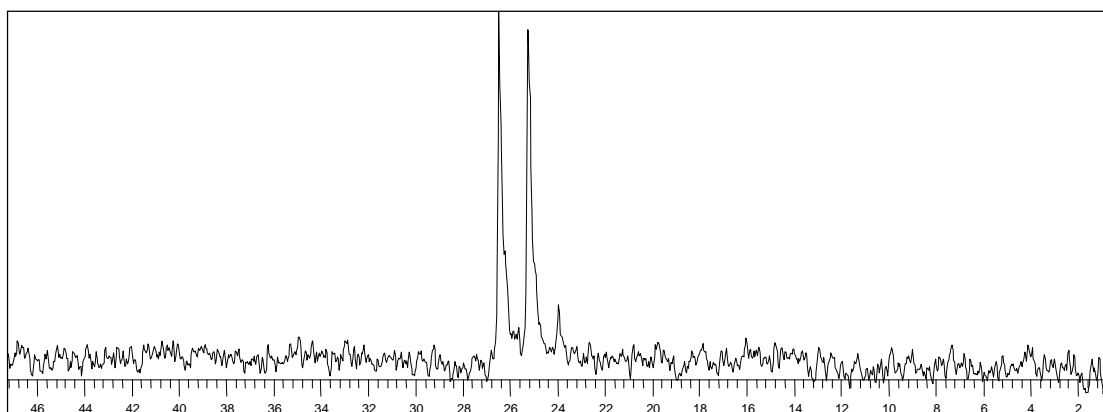
Die IR-analytischen Untersuchungen der Katalysatorrückstände aus den Hydroformylierungsexperimenten A, B und C (Abb. 42) beweisen die Anwesenheit von Rhodiumkomplexen des Typs  $[\text{trans}(\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (mit (P)= Phosphin Ligand) in der organischen Phase nach der Reaktion. Die Absorptionen bei 1964  $\text{cm}^{-1}$  sind stark und spezifisch für CO-Liganden an Rh-Komplexen dieses Typs [148, 149].



**Abbildung 43:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Hydroformylierung A mit  $\text{D}_2\text{O}$ -Insert nach 250 min Einsatz in der Katalyse

Nach dem Einsatz des Katalysators, hergestellt aus dem Liganden **2a** und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in Dichlormethan, in der Hydroformylierung von 1-Octen wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit einem  $\text{D}_2\text{O}$ -Insert aufgenommen (Abb. 43).

Der Katalysator, in der Form, wie er nach der Katalyse (A) vorliegt, tritt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 23.80 ppm als Dublett mit einer  $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplungskonstanten von 119.7 Hz in Resonanz.



**Abbildung 44:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von Rest des Katalysators nach Hydroformylierung A, nach Lösemitteln abziehen und waschen mit Pentan

Das NMR-Spektrum des Katalysatorrückstandes aus Experiment C zeigt eine Resonanz für den Katalysator in seinem Rest-state bei 25.88 ppm als Dublett, welches durch eine  $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplungskonstante von 125.7 Hz die Komplexierung des Phosphins an ein Rh-Atom belegt. Die Größe des  $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplungskonstante von 126 Hz in beiden Fällen (A, C) ist charakteristisch für Komplexe des Typs  $[\text{trans}-(\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ , (P)=Phosphinligand [148, 149]. Diese Ergebnisse zusammen mit den auf Seite 52 beschriebenen, belegen diese Form der Komplexe als Katalysator-Rest State.

Da sich **2b** in den durchgeführten Experimenten in Dichlormethan unter homogenen Bedingungen als aktiver und selektiver als die anderen Liganden (**2a** oder **2c**) herausgestellt hat, wurde 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid als Ligand ausgewählt, der dann auch in den weiteren Experimenten (mit ionischen Flüssigkeiten und unter SILP-Bedingungen) eingesetzt wurde.

### 3.4.2 Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten

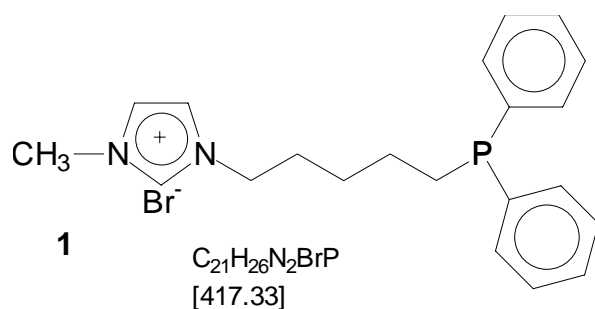
In der Hydroformylierung hat die Wahl des Lösemittels einen großen Einfluss auf die Reaktion. Neben den Löslichkeiten der beteiligten Komponenten spielt auch die Stabilisierung des aktiven Katalysators durch das Lösemittel eine Rolle [151].

Wie unter Kapitel 3.4.1 beschrieben, findet die Reaktion in Dichlormethan unter homogenen Bedingungen für die flüssige Phase statt. Dies hat den Nachteil, dass die Wiederverwendbarkeit des Katalysators am Ende der Reaktion praktisch null ist, weil er sich homogen in einer Phase mit dem Solvens, Edukten und Produkten befindet. Man muss einen Weg finden, der die gute Aktivität und Selektivität des Phosphino-funktionalisierten Imidazolium-Rhodium-Katalysators erhält, aber das Austragen des Katalysators nach Ende der Reaktion mit den Produkten minimiert.

Die Mehrphasenkatalyse (Zweiphasenkatalyse), ein Spezialfall der heterogenen Katalyse, kann diese Probleme lösen, indem die homogenkatalytisch aktive Übergangsmetallkomponente durch geeignete Liganden in einer stationären, polaren flüssigen Phase immobilisiert wird, während die Edukte und Produkte in einer weiteren, mit der katalysatortragenden Flüssigkeit nicht mischbaren (unpolaren) Phase vorliegen. Die Reaktion läuft in der Regel an der Phasengrenzfläche oder in der Katalysatorphase ab. Nach erfolgter Umsetzung können Produkt- und Katalysatorphase durch einfache Phasenseparation getrennt und der Katalysatorkomplex wiederverwendet werden.

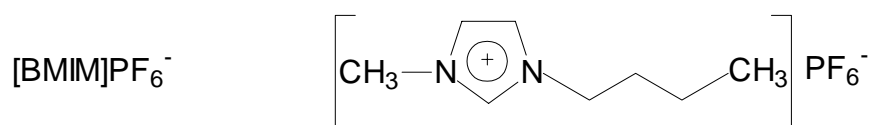
#### Hydroformylierung D

Bei diesem Ansatz (Hydroformylierungsreihe D) der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Octen wird das homogenkatalytisch aktive Rhodium durch den Phosphinliganden **2b** (Abb. 45) in einer flüssigen IL-Phase immobilisiert. Die Edukte (1-Octen) und Produkte (Aldehyde) liegen in einer organischen Phase vor. Die zwei Phasen sind bei Raumtemperatur nahezu nicht miteinander mischbar.



**Abbildung 45:** Ligand **2b**: 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid

Als polares Katalysatormedium wird die ionische Flüssigkeit Butyl-Methyl-Imidazolium-hexafluorophosphat (Abb. 46) ausgewählt, weil es eine ähnliche Imidazolium-Basis wie der Ligand besitzt und daher eine gute Mischbarkeit mit den Liganden aufweisen sollte, die den Katalysator stabilisieren.



**Abbildung 46:** Butyl-Methyl-Imidazolium-hexafluorophosphat

In den zweiphasig-geführten Experimenten der Reihe D wird nach Beendigung der Reaktion generell die obere, organische Phase einfach aus dem Reaktor entnommen, 1-Octen wird nachdosiert und die Reaktion neu gestartet (Experimente D1 bis D4). Die Katalysator-haltige Phase verbleibt im Reaktor. So kann durch Beobachtung des Verlaufs von Aktivität und Selektivität im Laufe der Versuchsreihe erkannt werden, ob und wie gut das Immobilisierungsprinzip funktioniert (Tab. 6).

In den Experimenten D1 bis D4 wird nach der Reaktion mit den organischen Produkten ausgetragener Katalysator nachträglich durch Zugabe von Pentan zu der organischen Phase abgetrennt. Die abgeschiedene IL-Phase wird dann im Experiment D5 dem Reaktor wieder zugeführt (Tab. 6), so dass die Gesamtmenge an katalytisch aktiver Rh-Spezies wieder der aus dem Experiment D1 entsprechen sollte. Bei den Experimenten D6 und D7 erfolgt die Zugabe von Pentan zur verbesserten Phasenabtrennung in-situ im Reaktor. Das Experiment D8 wird unter identischen Bedingungen durchgeführt wie das erste (D1), um zum Abschluss der Reihe direkt diese beiden vergleichen zu können.

Die obere, organische Phase wird nach ihrer Entnahme aus dem Reaktor gaschromatographisch analysiert. Nach einer optischen Beurteilung der organischen Produktphase kann man bereits erste Rückschlüsse auf ein mögliches Katalysatorleaching ziehen. Auch geringe Mengen an Rhodiumkomplexen machen sich bereits in einer Gelb- bis Braunfärbung der Produktphase bemerkbar.

| Versuch Nr.      | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | Pentan [ml] | TOF <sub>max</sub> [h <sup>-1</sup> ] | <i>n/i</i> |
|------------------|---------------|-------------------|-------------|---------------------------------------|------------|
| D1               | 0.501         | 0.002             | 0           | 242                                   | 2.34       |
| D2               | 0.490         | 0.00117           | 0           | 87                                    | 2.08       |
| D3               | 0.500         | 0.00134           | 0           | 45                                    | 2.22       |
| D4               | 0.514         | 0.0012            | 0           | 46                                    | 2.25       |
| D5 <sup>a)</sup> | 0.500         | 0.002             | 0           | 84                                    | 2.28       |
| D6               | 0.482         | 0.002             | 100         | 25                                    | 2.31       |
| D7               | 0.490         | 0.0018            | 100         | 15                                    | 2.06       |
| D8 <sup>b)</sup> | 0.500         | 0.0016            | 0           | 31                                    | 2.11       |

a) Katalysator wieder verwendet aus den Versuchen D1 bis D4

b) Katalysator wieder verwendet aus den Versuchen D1 bis D7

**Tabelle 6:** Aktivität und *n/i*-Selektivität der Hydroformylierungsreihe D (%)

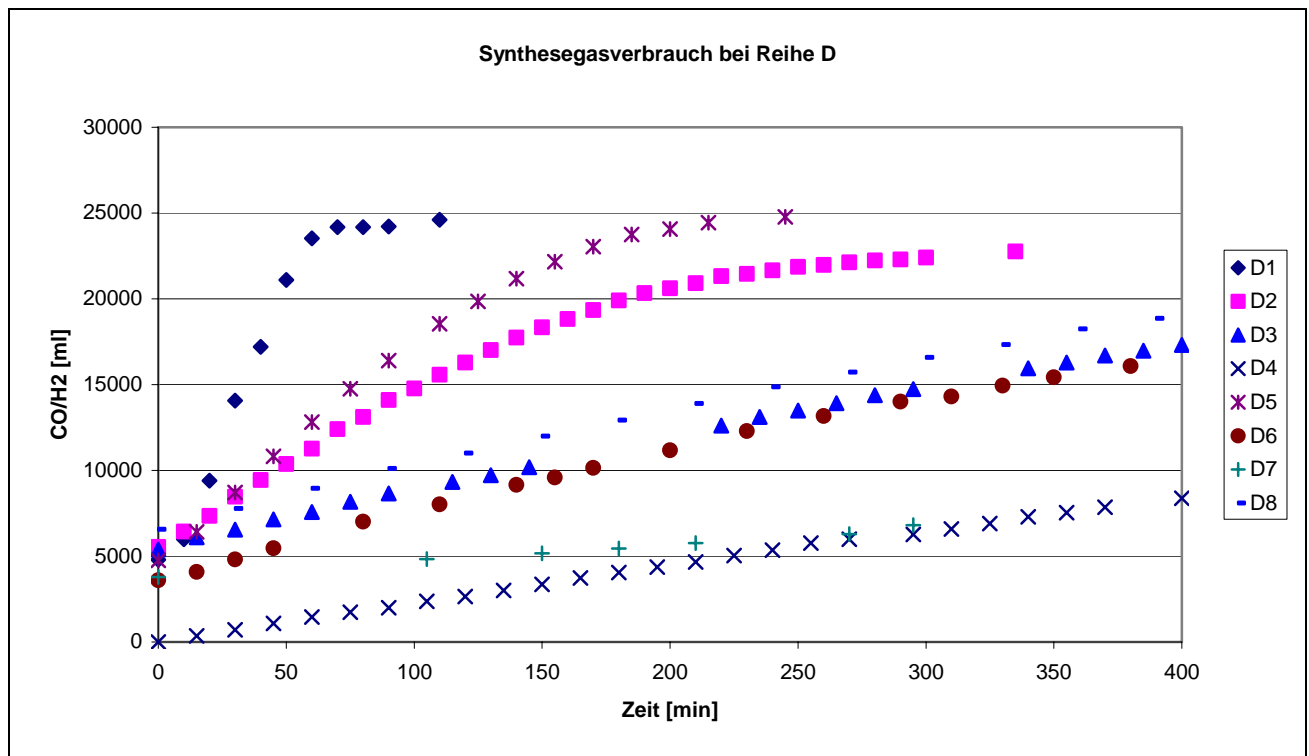
| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| D1       | 65.932  | 28.193           | 0.684            | 0                | 5.191           | 0       | 110        |
| D2       | 61.625  | 29.617           | 0.381            | 0                | 8.377           | 0       | 330        |
| D3       | 51.631  | 23.238           | 0                | 0                | 6.57            | 18.561  | 430        |
| D4       | 44.153  | 19.641           | 0                | 0                | 5.58            | 30.625  | 400        |
| D5       | 63.778  | 27.925           | 0                | 0                | 8.296           | 0       | 240        |
| D6       | 61.839  | 26.767           | 0                | 0                | 2.793           | 8.601   | 550        |
| D7       | 28.282  | 13.706           | 0                | 0                | 4.389           | 56.416  | 290        |
| D8       | 57.916  | 27.450           | 0                | 0                | 2.93            | 11.704  | 450        |

**Tabelle 7:** Absolute Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung D nach GC/MS (EI)

Die Produktverteilungen (Tab. 7) aus diesen Versuche (D1 - D8) erklärt sich durch Isomerisierung von 1-Octen zu 2-, 3- und 4-Octen und anschließender



Hydroformylierung. Alkohole werden nicht nachgewiesen. Isomere Olefine sowie Octan als Hydrierungsprodukt des Octens werden im mehrere Prozentbereich nachgewiesen. Die *n*/*iso*-Verhältnisse liegen bei allen Versuchen in einer ähnlichen Größenordnung von ca. 2 : 1. In den Experimenten D2 - D4 werden noch deutliche Mengen an 1-Octen nachgewiesen, welches sich im Laufe der Reaktionszeit nicht umgesetzt hat.



**Abbildung 47:** Syngasverbrauch gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen (Exp. Reihe D)

Die TOF Werte und das *n*/*i*-Verhältnis (Tab. 6 und 7) des Versuchs D1 (als erster der Reihe) zeigen eine gute Aktivität und Selektivität des eingesetzten Katalysators in der ionischen Flüssigkeit, aber die Abtrennung der Edukte und Produkte von Katalysatoren erfolgt nicht quantitativ. In der organischen Phase sind Spuren vom Rhodium-Komplex zu erkennen, optisch durch die rote Farbe, und analytisch beweisen das die UV-Spektren durch eine spezifische Absorption bei 340 nm.

Um eine bessere Abtrennung der IL-Phase von der organischen Phase zu erreichen, wird unpolares Pentan in die organische Produktphase aus Experiment D1 gegeben, die in der organischen Phase gelöste IL setzt sich mit dem in ihr gelösten Katalysator ab. Nach Trennung der zwei Phasen kann anhand der Menge festgestellt werden,

dass ~20% des Rhodiumkatalysators mit den Produkten aus dem Reaktor extrahiert wurden. Bei dem nächsten Versuch, D2, wurde die TOF mit der entsprechend korrigierten Menge des Kats berechnet (80% der initialen Menge) (*Tabelle 6, Spalte 3 und 5*).

Gegenüber dem ersten Versuch (D1), sinkt die Aktivität des Systems bei den Versuchen D2, D3, D4 deutlich, was auch mit Hilfe der Mobilisierung des Katalysators erklärt werden kann. Die Selektivität bleibt jedoch über die Versuchsreihe ziemlich konstant. Nach jedem Versuch (D1 - D4) wird durch Zugabe von Pentan in die organische Phase der Katalysator abgetrennt, die Menge wird festgestellt, und für die nächsten Versuche werden die korrigierten Mengen an Katalysator für die Berechnung der TOF zugrunde gelegt. Die Farbe der organischen Phasen, die dem Reaktor entnommen werden, ändert sich auch, von rot (nach D1) zu orange (nach D2), gelb (nach D3) und hellgelb (D4), was für immer kleinere Mengen von Rhodiumaustrag spricht. Aber in dem Reaktor befinden sich auch immer kleinere Mengen an Katalysator, so dass diese Verhalten normal ist.

Im fünften Versuch (D5) wurden die Katalysator-haltigen Phase aus den Versuchen D1-D4 wieder in den Autoklav überführt, so dass dieselbe Rh-Menge wie im Versuch D1 zugegen gewesen sein sollte. Dementsprechend beobachtet man eine gegenüber den Versuch D4 erhöhte Aktivität. Trotzdem wird eine deutlich verminderte Aktivität beobachtet im Vergleich zum Versuch D1 (~30% der Aktivität von D1). Das kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass entweder das Rh, trotz aller Bemühungen, sehr schlecht recycelt wurde oder der Katalysator in eine weniger aktive Form übergegangen ist.

Um eine bessere Phasentrennung schon im Reaktor während der Reaktion zu erzielen und so das Rhodium im Reaktor in der IL-Phase zu immobilisieren, wurden in den darauf folgenden Experimenten D6 und D7 vor der Reaktion in den Reaktor jeweils 100 ml Pentan zugegeben. Die Aktivität nimmt deutlich ab, die Selektivität bleibt gleich (*Tab. 6 und 7*). Die Abnahme der Aktivität ist in diesem Fall darauf zurückzuführen, dass sich die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen im Reaktor im Vergleich zu den Experimenten D1 - D5 durch die Zugabe von Pentan verändert hat: zusätzliches Pentan bewirkt dass die organische Phase in diesem Fall

deutlich unpolarer als am Ende der Versuche D1 - D5 ist, bei denen sie sich zu einem großen Teil aus den während der Hydroformylierung von 1-Octen gebildeten doch relativ polaren Aldehyden zusammensetzt (bis zu 94%, D1, *Tabelle 6*).

Bei diesen Zusammensetzungen, wie sie am Ende der Experimente D1 – D5 vorliegen, haben die Liganden und ihre Rh-Komplexe doch schon eine deutliche Löslichkeit in der organischen Phase, was zum einen natürlich ein Rh-Leaching bewirkt. Zum anderen haben auch die Rh-Zentren, die in der organischen Phase gelöst sind, einen Beitrag zur Gesamtaktivität des Systems. Die Gesamtaktivität kann dabei angesehen werden als Beiträge von Rh-Zentren, gelöst in der organischen Phase oder gelöst in der IL-Phase (unter Vernachlässigung von Grenzflächenaktiven Komplexen). In den Versuchen D6 und D7 ist die Aktivität von Rh-Komplexen in der organischen Phase deutlich zurückgedrängt. Die TOF in D6 entspricht nur etwa einem Drittel der vom Experiment D5. Man kann daraus ableiten, dass die Aktivität von Rh-Komplexen, gelöst in der organischen Phase, den größten Anteil (~2/3) der Gesamtaktivität bei den vorangegangenen Experimenten D1 - D5 ausgemacht haben muss.

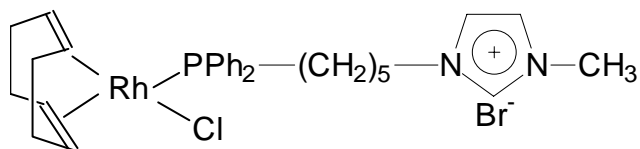
Im abschließenden Versuch (D8), der unter identischen Bedingungen wie der erste Versuch (D1) durchgeführt wurde (*Abb. 47*), wird im direkten Vergleich eine deutliche Abnahme der Katalysator-Aktivität bei gleichbleibender Selektivität beobachtet (auf etwa 1/6 des Anfangswertes) (*Tabelle 6, 7*). In der Katalysatorphase befinden sich jetzt auch noch Spuren des unpolaren Pentans aus den Versuchen D6 und D7, was für einen Beitrag zur Absenkung der Aktivität des Systems sorgen kann.

Dieses generelle Verhalten spiegelt sich auch im Synthesegasverbrauch gegen die Zeit der einzelnen Experimente D1 bis D8 wider (*Abb. 47*). Als aktivstes System wird das erste Experiment gefunden, gefolgt vom Experiment D5, bei welchem der Katalysator aus den ersten vier Versuchen dem Reaktor wieder zugeführt war. Die Aktivität der letzten Versuchs D8 liegt deutlich unter der des ersten, was bedeutet, dass eine Deaktivierung definitiv stattgefunden haben muss.

Um die Abnahme in der Aktivität zu untersuchen, wurde zunächst der Präkatalysator verändert.

**Hydroformylierung E**

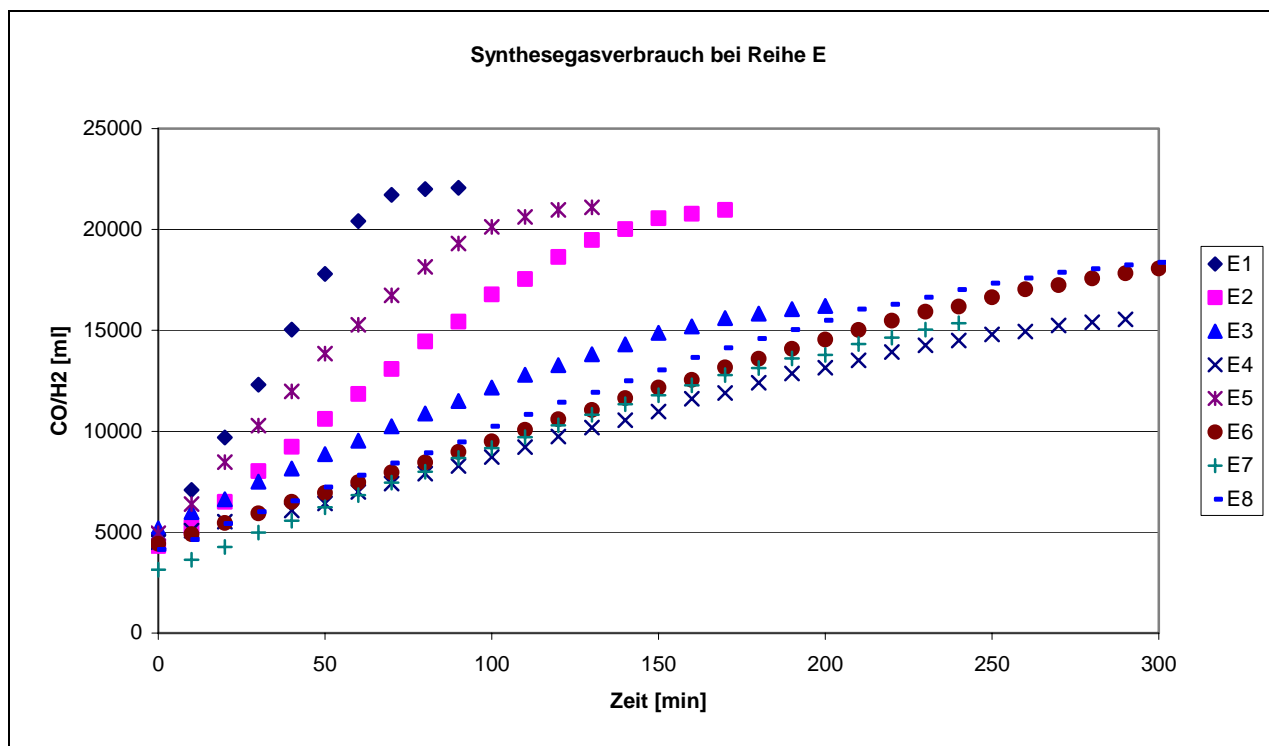
Um Fehlerquellen auszuschließen, die sich aus der Natur des eingesetzten Rh-Präkatalysators her ableiten könnten, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  als Rh-Precursor (Typ des Präkatalysators, *Abb. 48*), wobei der Phosphinligand-Überschuss minimal ist (Ligand-Metall-Ratio ist 1.5 zu 1). Die Experimente wurden in praktisch identischer Reihenfolge und unter sehr ähnlichen Bedingungen wie in der Versuchsreihe D durchgeführt, und man erkennt generell eine sehr hohe Übereinstimmung der Ergebnisse aus dieser Reihe (E, *Tab.8, 9*) mit denen aus der Reihe D (*Tab. 6, 7*).



**Abbildung 48:** Präkatalysatortyp [Chloro(1,5-cyclooctadien)(1-N-dipheylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid)rhodium(I)] in der Hydroformylierungsexperimentenreihe E

| Versuch Nr.            | 1-Octen<br>[mol] | Katalysator<br>[mol] | Pentan<br>[ml] | TOF<br>[h <sup>-1</sup> ] | <i>n/i</i> |
|------------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------------|------------|
| <b>E1</b>              | 0.53             | 0.0022               | 0              | 184                       | 2.22       |
| <b>E2</b>              | 0.51             | 0.0014               | 0              | 134                       | 1.97       |
| <b>E3</b>              | 0.386            | 0.0014               | 0              | 67                        | 2.17       |
| <b>E4</b>              | 0.391            | 0.0012               | 0              | 51                        | 1.91       |
| <b>E5<sup>a)</sup></b> | 0.500            | 0.002                | 0              | 119                       | 2.15       |
| <b>E6</b>              | 0.491            | 0.002                | 100            | 82                        | 1.91       |
| <b>E7</b>              | 0.500            | 0.002                | 100            | 57                        | 2.34       |
| <b>E8</b>              | 0.500            | 0.002                | 0              | 43                        | 1.81       |

a) Katalysator rezykliert aus den Versuchen E1 bis E4 durch Zugabe von Pentan und Phasentrennung  
**Tabelle 8:** Aktivität und *n/i*-Selektivität der Hydroformylierungsreihe E nach GC/MS (EI)



**Abbildung 49:** Syngasverbrauch bei Hydroformylierungsversuchsreihe E

Die TOF und *n/i*-Selektivität (Tab. 8 und 9) zeigen eine Aktivität und Selektivität, ähnlich wie in der Versuchsreihe D, für die eingesetzten Katalysatoren, aber die Abtrennung der Produkte und Edukte von der Katalysator-haltigen-IL-Phase erfolgt wieder nicht quantitativ. Die Aktivität des Katalysators sinkt im Verlauf der Experimentenreihe, was sich auch hier im Synthesegasverbrauch gegen die Zeit ausdrückt (Abb. 49).

Die Produktverteilung erklärt sich auch hier durch Isomerisierung von 1-Octen zu 2-Octen, 3-Octen und 4-Octen und anschließender Hydroformylierung. Das eingesetzte 1-Octen wird zu etwa 60% Nonanal, ca. 25% 2-Methyloctanal sowie 2% 2-Ethylheptanal umgesetzt. Alkohole werden nicht nachgewiesen. Isomerisierte Olefine sowie Octan, als Hydrierungsprodukt des Octens, werden jeweils nachgewiesen.

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-<br>octanal | 2-Ethyl-<br>heptanal | 2-Propyl-<br>hexanal | Olefine +<br>Octan | 1-Octen | Zeit<br>[min] |
|----------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------|---------------|
| E1       | 63.778  | 28.710               | 0.811                | 0                    | 6.701              | 0       | 90            |
| E2       | 58.662  | 29.761               | 0.829                | 0                    | 10.748             | 0       | 170           |
| E3       | 60.319  | 27.715               | 0.788                | 0                    | 5.947              | 5.231   | 200           |
| E4       | 55.896  | 29.226               | 0.736                | 0                    | 8.114              | 6.028   | 290           |
| E5       | 65.577  | 30.509               | 0                    | 0                    | 3.914              | 0       | 130           |
| E6       | 60.189  | 31.506               | 0                    | 0                    | 8.304              | 0       | 350           |
| E7       | 61.466  | 26.270               | 0.664                | 0                    | 6.901              | 4.699   | 240           |
| E8       | 57.114  | 31.515               | 0                    | 0                    | 6.245              | 5.126   | 300           |

**Tabelle 9:** Absolute Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung E nach GC/MS (EI)

Die organische Produktlösung aus dem Versuch E1 ist dunkel braun gefärbt, die für die Versuche E2 und E3 sind deutlich rot gefärbt, dahingegen ist die Lösung aus dem Versuch E4 nur schwach rot gefärbt. Die UV-Spektren von diesen Lösungen zeigen eine Absorbtionbande bei ~340 nm, spezifisch für Rh-Komplexe. Wie bei der Hydroformylierungsversuchsreihe D, wird die Menge an Rh-Komplex im Autoklav herabgesetzt, daher dann auch die Abnahme der Farbintensität der Produktphasen, die sich durch Leaching von Rhodium-Komplexen mit den organischen Produkten erklärt.

Generell wird bei der Hydroformylierung eines unpolaren Substrates, hier 1-Octen, ein deutlich polareres Produkt (Nonanal) gebildet, dadurch ändern sich Verteilungsgleichgewichte der einzelnen Komponenten im System zwischen den Phasen, weil sich im System die Polaritäten der Phasen mit den Konzentrationen der einzelnen Komponenten ändern. Auch wenn anfangs die IL-Phase gut separiert von der 1-Octen-Phase vorliegt, ist doch am Ende eine nicht unerhebliche Menge der IL in der organischen Aldehydphase gelöst. Durch Zugabe von Pentan, welches die Löslichkeit der IL in der organischen Phase herabsetzt, weil die Polarität der organischen Phase abnimmt, trennt sich die IL-Phase aus der Produktphase ab: durch einfaches Phasentrennen können noch vorhandene Katalysatormengen separiert und wieder recycelt werden.

Anhand der Menge der nach Zugabe von Pentan abgetrennten ionischer Flüssigkeit aus der organischen Produktphase des Versuchs E1, kann abgeschätzt werden, dass bei diesem Versuch ungefähr 37% des Rh-Katalysators mit den Produkten aus dem Reaktor entfernt wurde. Bei dem nächsten Versuch (E2) wurde die TOF entsprechend korrigiert, basierend auf 63% des initialen Werts an Rhodium. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur war trotzdem eine verringerte Aktivität bei etwa gleicher Selektivität zu beobachten, ebenso wie bei dem nächsten Versuch, E3. Bei Experiment E4 war der Katalysator sehr schlecht aktiv, nur die Hälfte (54%) der Eingangsmenge an Rhodium verblieb im Reaktor, was sich auch in der Menge von nicht umgesetztem Edukt reflektiert (*Tabelle 9, Spalte 7*).

Im Experiment E5 wurden die Katalysator-haltigen IL-Phasen aus den Experimenten E1 – E4, die sich nach Zugabe von Pentan aus den erhaltenen organischen Produktphasen abgeschieden hatten, wieder in den Autoklav überführt. Dieses System hat ~65% der Aktivität des ersten Versuchs erreicht, wobei die Selektivität vergleichbar ist (*Tab. 8 und 9*). Eine Abnahme der Aktivität im Vergleich zum Experiment E1 ist also zu beobachten, aber nicht so ausgeprägt wie im Vergleich von D5 zum Experiment D1.

Analog zur Versuchsreihe D wurde in den Experimenten E6 und E7 in den Autoklav jeweils 100 ml Pentan zugegeben, um schon im Reaktor eine verminderte Löslichkeit der IL und damit des Katalysators in der organischen (Produkt-) Phase zu erreichen und so die Stationarität der IL und des Katalysators im Reaktor zu erhöhen.

Der generelle Aktivitätsverlust (E6, E7 im Vergleich zu E5) kann ähnlich wie in der Experimentenreihe D erklärt werden; nichtsdestotrotz wird auch eine Aktivitätsabnahme im Experiment E7 im Vergleich zu E6 beobachtet.

Ein letzter Versuch, der unter identischen Bedingungen wie der erste Versuch durchgeführt wurde (E8 wie E1), zeigt einen starken Abfall in der Katalysatoraktivität, nur 25% des Anfangswerts bei gleichbleibender Selektivität, was nur durch unkontrolliertes Leaching oder durch eine Deaktivierung des Katalysators erklärt werden kann. Diese Befunde sind identisch wie für die Reihe D.

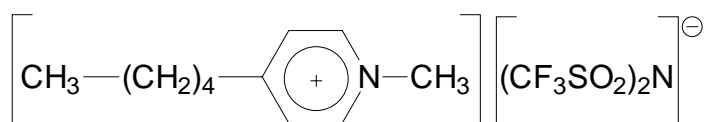
Unter der Annahme, dass dieser hohe Aktivitätsverlust nicht allein durch einen Rh-Austrag erklärbar ist, bieten sich folgende Erklärungen an:

- 1) Hydrolyse von  $\text{PF}_6^-$  zu HF (Fluor-Wasserstoff), dabei gebildete  $\text{F}^-$ -Liganden könnten an Rh-Komplexfragmente koordinieren und einen stabilen, nicht oder weniger reaktiven Komplex bilden;
- 2) Deprotonierung von  $[\text{BMIM}]^+$ , was zur Bildung von Carbenen als Intermediate führen könnte, die an Metallfragmente wiederum unter Bildung von stabilen, katalytisch weniger oder nicht aktiven Komplexe koordinieren könnten.

Ein Lösungsansatz für diese zwei möglichen Erklärungen könnte die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit sein, die nicht auf Imidazoliumbasis fußt und kein hydrolyseempfindliches Anion enthält.

### Hydroformylierung F

Um in der Zweiphasenkatalyse im System IL/organische Phase, mit dem Katalysator immobilisiert in der IL-Phase, eine Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies durch  $\text{F}^-$  - Ionen oder intermediär gebildeten Carben-Liganden zu verhindern, wurde in den hier beschriebenen Experimenten die ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  gegen  $[\text{PMP}]\text{bta}$  ausgetauscht (Versuchsreihe F, F1 - F7).  $[\text{PMP}]\text{bta}$  ist eine auf Pyridinium-basierende ionische Flüssigkeit (Abb. 50), die zudem kein Anion enthält, welches durch Hydrolyse  $\text{F}^-$  - Ionen erzeugen können. Die Experimente wurden dabei in analoger Reihenfolge und unter analogen Bedingungen wie in D oder E durchgeführt, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.



**Abbildung 50:** 1-Methyl-4-Pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonylimid



| Versuch<br>Nr.   | 1-Octen<br>[mol] | Katalysator<br>[mol] | Pentan<br>[ml] | TOF<br>[h <sup>-1</sup> ] | <i>n</i> / <i>i</i> |
|------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------------|---------------------|
| F1               | 0.5              | 0.002                | 0              | 200                       | 2.14                |
| F2               | 0.5              | 0.001                | 0              | 181                       | 2.22                |
| F3               | 0.514            | 0.00066              | 0              | 163                       | 2.064               |
| F4 <sup>a)</sup> | 0.50             | 0.002                | 0              | 170                       | 2.359               |
| F5               | 0.258            | 0.002                | 100            | 51                        | 2.350               |
| F6               | 0.24             | 0.002                | 100            | 40                        | 2.424               |
| F7               | 0.52             | 0.002                | 0              | 154                       | 2.455               |

a) Katalysator recyclet aus den Versuchen F1, F2, F3 durch Zugabe von Pentan

**Tabelle 10:** Aktivität und Selektivität der Hydroformylierungsreihe F nach GC/MS (EI)

In allen Experimenten F1 – F7 wird das eingesetzte 1-Octen zu 55 - 65% Nonanal, 26 - 32% 2-Methyloctanal und etwa 1% 2-Ethylheptanal umgesetzt. Alkohole werden nicht nachgewiesen, isomerisierte Olefine sowie Octan als Hydrierungsprodukt des Octens werden nachgewiesen (Tab. 11).

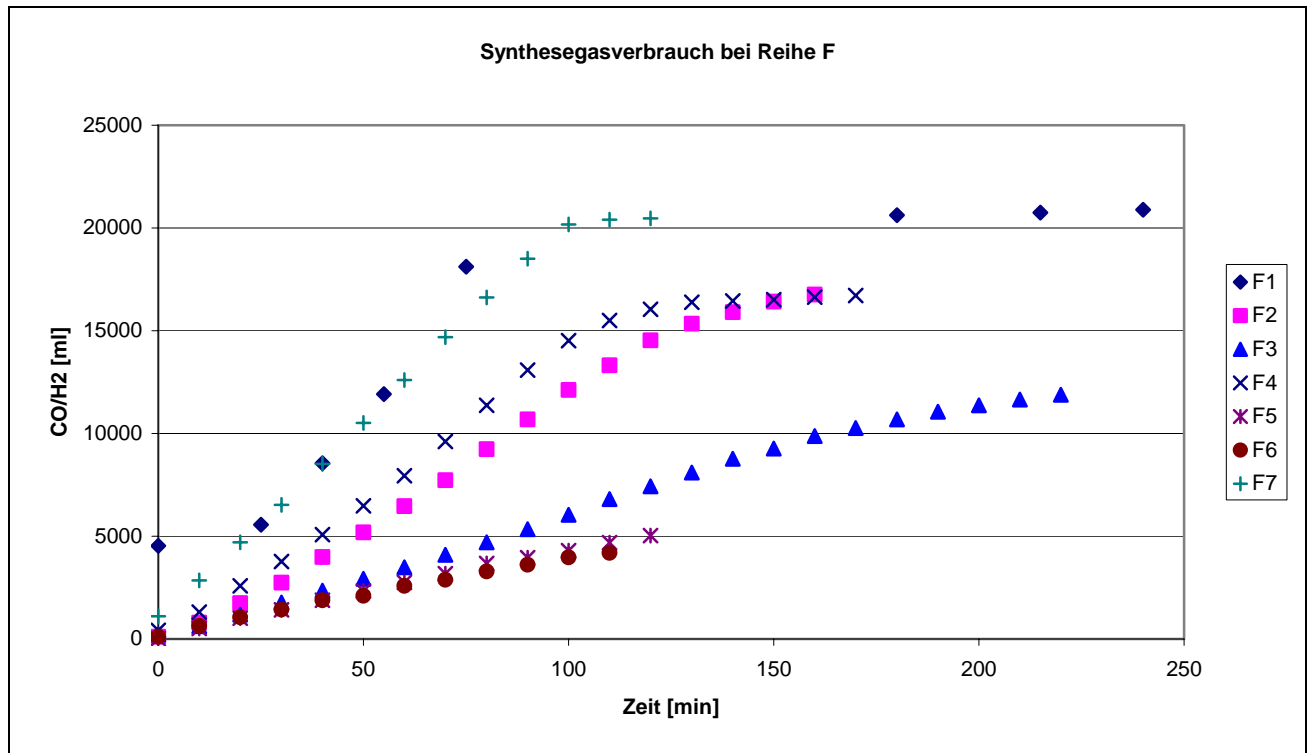
Die Aktivität und Selektivität des eingesetzten Rh-Katalysators, der in den Tabellen 10 und 11 durch TOF und beobachtete Selektivitäten charakterisiert ist, weist eine fast gleiche Tendenz wie bei den Versuchsreihen D oder E auf. Auch die neu eingesetzte ionische Flüssigkeit kann nicht die optimale Trennung der Produkt- von der Katalysatorphase erreichen. Nach jedem Experiment ist ein Leaching des Rh-Katalysators in die organische Phase zu bemerken: einmal erkennbar an der Farbe der Reaktionslösungen, die bei den Versuchen F1 und F2 deutlich rot gefärbt sind. Die Lösung von Versuch F3 ist dahingegen nur schwach rot gefärbt. Zum anderen beweist die Existenz von UV-VIS-Absorptionsbanden bei 340 nm auch hier das Vorhandensein von Metallkomplexen in Lösung.

Die Abtrennung des Katalysators von der organischen Phase erfolgt bei den einzelnen Versuchen, wie schon zuvor beschrieben, durch Zugabe von Pentan, die Menge wird bestimmt und der Austrag in den nächsten Versuchen bei der Berechnung der TOF berücksichtigt. Bei den Versuchen F4, F5 und F7 wurde der Katalysator durch Phasentrennung aus den Produktgemischen der vorangegangenen Versuche abgetrennt und danach wieder in den Autoklaven überführt.

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-<br>octanal | 2-Ethyl-<br>heptanal | 2-Propyl-<br>hexanal | Olefine +<br>Octan | 1-Octen | Zeit<br>[min] |
|----------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------|---------------|
| F1       | 63.145  | 29.505               | 3.258                | 0.396                | 3.655              | 0.042   | 240           |
| F2       | 62.795  | 28.257               | 2.142                | 0.233                | 5.252              | 1.321   | 150           |
| F3       | 50.790  | 24.611               | 2.012                | 0.229                | 12.234             | 10.123  | 190           |
| F4       | 63.795  | 27.047               | 1.892                | 0.160                | 7.106              | 0       | 170           |
| F5       | 46.646  | 19.849               | 0.510                | 0.029                | 6.233              | 26.734  | 120           |
| F6       | 42.878  | 17.691               | 0.147                | 0.002                | 5.676              | 33.606  | 100           |
| F7       | 65.851  | 26.820               | 0.783                | 0.037                | 4.489              | 2.019   | 100           |

**Tabelle 11:** Absolutselektivitäten [%] der Hydroformylierung F nach GC/MS (EI)

In den Versuchen F5 und F6 wurde die Katalyse in Gegenwart von unpolarem Pentan durchgeführt, um schon eine bessere Abtrennung im Autoklaven zu erreichen. Die Tendenz aus den Ergebnissen aus den Versuchsreihen D und E wird auch hier bestätigt, die Aktivität nimmt deutlich ab, was auch im Syntesegasverbrauch pro Zeiteinheit bemerkbar ist (Abb.51).



**Abbildung 51:** Synthesegasverbrauch in Zeit bei Hydroformylierungsversuchsreihe F

Versuch F7, der unter identischen Bedingungen wie der erste Versuch in der Reihe (F1) durchgeführt wurde, zeigt sowohl, was Aktivität als auch Selektivität angeht, ein praktisch identisches Verhalten wie Experiment F1 (*Abb. 51, Tab. 10 und 11*). Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass einmal generell die Gesamtmenge an eingesetztem Rhodium über alle Versuche gut recycelt wurde und dass über die Versuchsreihe F hinweg keine anderweitige Deaktivierung der Rh-Komponenten stattfand. Dies ist dann auf den Wechsel der IL von [BMIM]PF<sub>6</sub> (Reihe D, E) zu [PMP]bta (Reihe F) zurückzuführen. Es ist ein deutlicher Hinweis, dass in [BMIM]PF<sub>6</sub> Deaktivierungsmechanismen ablaufen, die in [PMP]bta nicht vorhanden sind.

Der generell sehr ähnliche Kurvenverlauf für die Gasaufnahme gegen die Zeit bei den Versuchen F5 und F6, bei denen die Gegenwart von Pentan im Reaktor das Ausbluten des Katalysators in die organische Phase unterdrückt, ist ein weiteres Zeichen für die erhöhte Stabilität des System in den Versuchen F (*Abb. 51*).

Aus dem Verhältnis der TOF aus den Versuchen F5 und F6 (TOF ~45) zu denen von F1 und F7 (TOF ~180) lassen sich ungefähr die Anteile der Aktivitäten aus den einzelnen Phasen bestimmen. Bei einer angenommenen Gesamtaktivität von 180 h<sup>-1</sup> (F1, F7) mit einem Anteil davon von 45 h<sup>-1</sup> aus der IL-Phase (F5, F6) ergibt sich, dass  $\frac{3}{4}$  der Aktivität des Systems aus der organischen Phase kommen. Das heißt, in den Versuchen F1 und F7 findet die Katalyse in beiden im Reaktor vorliegenden Phasen statt, während sie in den Versuchen F5 und F6 praktisch nur in der IL-Phase abläuft. Das bedeutet, die Zugabe von Pentan in das System ist notwendig, um eine möglichst quantitative Abtrennung des Katalysators von der Produktphase zu erreichen.

### **Hydroformylierung G**

In einer weiteren Versuchsreihe sollte der Zusatz von Pentan vermieden werden durch den Einsatz einer sehr polaren ionischen Flüssigkeit: [EMIM]Tosylat, die bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff ist. Ein Überschuss an Phosphinliganden wird eingesetzt (Ligand : Metall = 15 : 1), um den Katalysator länger aktiv zu halten. Die Reaktion verläuft von Anfang an langsamer als in den vorangegangenen Reihen, die TOF belegt dies (*Tab. 12, 13*), was aus dem Ligandüberschuss resultiert. Die

Selektivität liegt immer im selben Bereich, es werden keine höheren  $n/i$ -Verhältnisse gefunden, das Recycling-Verhalten ist nicht verbessert. Dies spiegelt sich eindeutig in der im dritten Experiment auf ein Viertel der Anfangsaktivität gesunkenen Aktivität nieder, so dass dieses System nicht mit weiteren Reihenexperimenten untersucht wurde.

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | TOF [h <sup>-1</sup> ] | $n/i$ |
|-------------|---------------|-------------------|------------------------|-------|
| G1          | 0.124         | 0.0004            | 73                     | 2.019 |
| G2          | 0.107         | 0.0004            | 72                     | 2.040 |
| G3          | 0.107         | 0.0004            | 18                     | 1.860 |

**Tabelle 12:** Aktivität und Selektivität der Hydroformylierungsreihe G nach GC/MS (EI)

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| G1       | 62.003  | 30.707           | 0                | 0                | 0.493           | 6.796   | 220        |
| G2       | 62.751  | 30.758           | 0.213            | 0                | 1.505           | 4.773   | 300        |
| G3       | 62.033  | 33.360           | 0                | 0                | 1.883           | 2.724   | 330        |

**Tabelle 13:** Absolute Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung G nach GC/MS (EI)

Der Ansatz, durch die Verwendung einer polaren IL das Ausbluten von Ligand und Rhodium in die organische Phase zu verhindern war nicht erfolgreich. Dies durch Zugabe von Pentan zu erreichen, wie es in den Experimenten der Reihe F durchgeführt wurde, ist erfolgversprechender. Noch besser in seinem Recycling-Verhalten könnten Systeme sein, die mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten arbeiten.

### 3.4.3 SILP – Experimente

#### Der Lösungsansatz

Um eine bessere Immobilisierung des Katalysators im System und eine mögliche Reduzierung des Rh-Verlustes zu erreichen wurden die Katalysatoren auf einem anorganischen Träger immobilisiert.

Die Fixierung homogener Katalysatoren auf polymeren Trägermaterialien, organischer oder anorganischer Natur, reduziert die Katalysatorabtrennung auf eine Trennung von unlöslichem Polymer und den organischen Produkten, die prinzipiell durch eine einfache Filtration erreicht werden kann.

Die Immobilisierung von ILs auf einem anorganischen Träger eröffnet so die Möglichkeit, auf der Basis von Homogenkatalysatoren ein Processing zu entwickeln, wie es aus der heterogenen Katalyse kommt, d. h. z. B. die Realisierung eines Festbettreakortyps. Dadurch kann die Effizienz des Katalysators und damit unter Umständen auch des Prozesses gesteigert werden. Ist der immobilisierte Katalysator stabil und zeigt gute Selektivitäten, ist durchaus auch eine verringerte Aktivität kein großer Nachteil, da eine hohe Lebensdauer sehr hohe Umsatzzahlen möglich macht.

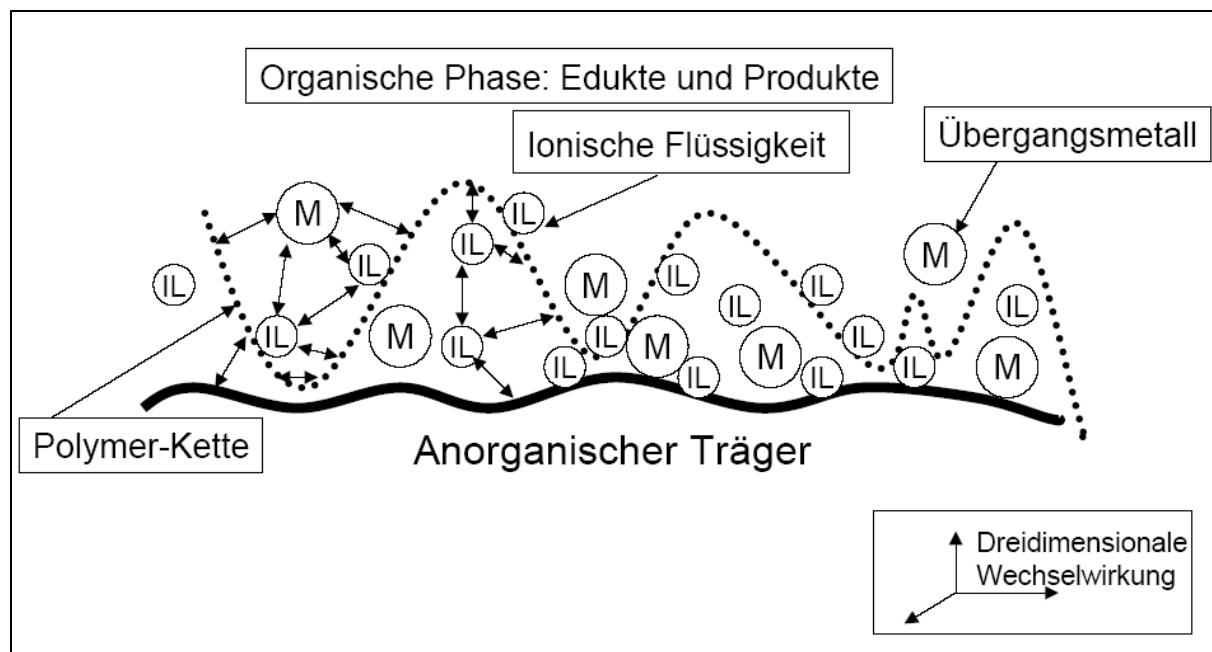
Außerdem kann es im Falle einer schnellen chemischen Reaktion und eines langsamen Stofftransports (z. B. durch die relativ hohe Viskosität von ionischen Flüssigkeiten) zu einer Verarmung der ionischen Katalysatorphase an Reaktant kommen, und die Reaktion findet vorrangig an der Phasengrenze oder in der Diffusionsgrenzschicht statt. Ein ideales System würde daher aus einer Katalysatorphase bestehen, deren Ausmaße der Diffusionsgrenzschicht entsprechen, sodass der gelöste Katalysatorkomplex und die ionische Flüssigkeit vollständig nutzbar gemacht würden [123].

*Tabelle 2* (Seite 57) fasst die verschiedenen Experimente zusammen, bei denen der Katalysator auf einem anorganischen Träger (Aluminium Oxid Pellets 3 mm) aufgezogen war, wobei in bestimmten Fällen die Wechselwirkung zwischen der IL und dem organischen Träger durch den Zusatz von organischen Polymeren verstärkt

werden sollte, um so die Stabilität der IL-Phase auf dem anorganischen Träger zu erhöhen.

Die generelle Idee liegt in einer Verbesserung der SILP - Katalyse durch den Einsatz polarer organischer, polymer Hilfsmittel. Das polare, organische Polymer bildet eine starke Wechselwirkung zum einen mit der ionischen Flüssigkeit aber auch zur Oberfläche des Trägers. Dadurch wird die ursprünglich zweidimensionale Wechselwirkung einer IL mit einer Oberfläche ausgeweitet in eine dritte Dimension von der Oberfläche weg gerichtet. Das Polymer kann aufgrund seiner vielen Funktionalitäten stark mit der IL und der Oberfläche in Wechselwirkung treten, es bleibt stationär, und über die Stationarität des Polymers wird auch die ionische Flüssigkeit besser an die Oberfläche gebunden. Das Polymer dient letztendlich einfach als „Klebstoff“ für die ionische Flüssigkeit (*Abb. 52*).

Die in dieser Arbeit untersuchten Aspekte zur Nutzung von kommerziell verfügbaren, organischen Polymeren zur Verbesserung des SILP - Systems im Allgemeinen, sind auf die Anwendung verschiedener Polymere ausgerichtet. Die Experimente werden daher unter ungünstigen Bedingungen für SILP - Systeme durchgeführt, d. h., die Katalysen, am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Octen, werden zu nahezu oder vollständigen Umsatz des Olefins gebracht. So soll der eventuell vorhandene positive Einfluss der organischen Polymere auf die Standzeit der SILP - Systeme offensichtlich werden, da bekannt ist, dass bei niedrigen Umsätzen die SILP – Systeme bezüglich ihrer Stationarität eine relativ hohe Stabilität besitzen.



**Abbildung 52:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen, die an einer Oberfläche auftreten können: IL-Ionenpaare IL, Metallkomplexen M, und einem organischen Polymer (gepunktet)

Aspekte wie das Phosphin zu Metall Verhältnis oder auch die Mengenverhältnisse des eingesetzten organischen Polymers im Verhältnis zum Präkatalysator sind nicht Gegenstand dieser Arbeit, da hier in erster Linie das Prinzip und seine Wirkungsweise aufgezeigt werden sollten. Daher wird der anorganische Träger in einem großen Überschuss eingesetzt, um möglichst dünne und damit stabile Schichten auf dem Träger zu erzeugen.

Dementsprechend wurden in den verschiedenen Systemen Recycling-Experimente durchgeführt und bezüglich ihres Aktivitäts- und Selektivitätsverhaltens in der Hydroformylierung von 1-Octen als flüssiges Substrat untersucht.

### SILP A

Aufbauend aus den Versuchen und Versuchsreihen A – G wird **2b** und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  als Präkatalysator direkt immobilisiert auf Aluminiumoxid-Pellets im Verhältnis Katalysator – anorganischer Träger gleich 1 zu 50. Der so immobilisierte Präkatalysator wird wie in den Experimenten zuvor bezüglich seines Langzeitverhaltens, was Selektivität und Aktivität betrifft, in der Hydroformylierung

von 1-Octen eingesetzt. An der Farbe der Pellets mit Katalysator (grün) kann man die Gegenwart eines des Rhodium-Komplexes erkennen; die BET-Analyse zeigt, dass die Immobilisierung stattfindet: die Oberfläche des anorganischen Trägers wird von 299.3 m<sup>2</sup>/g (AlOx pur) zu 234.8 m<sup>2</sup>/g herabgesetzt (AlOx plus Präkatalysator nach dem Trocknen) (Tab. 14). Die größere Oberfläche der Pellets nach der Katalyse kann durch Auswaschen des Katalysators während der sechs Versuche erklärt werden unter der Annahme, dass die Aldehyde und nicht umgesetztes Edukt (1-Octen) während der BET-Analyse von den Pellets abgedampft werden. Man endet so bei einem Wert von 292 m<sup>2</sup>/g, der nur wenig unter dem des reinen Trägermaterials (300 m<sup>2</sup>/g) liegt.

| SILP | PROBE                     | OBERFLÄCHE          |
|------|---------------------------|---------------------|
|      |                           | [m <sup>2</sup> /g] |
| A    | AlOx                      | 299.3               |
|      | AlOx + Präkat.            | 234.8               |
|      | AlOx + Präkat. + Aldehyde | 292.3               |

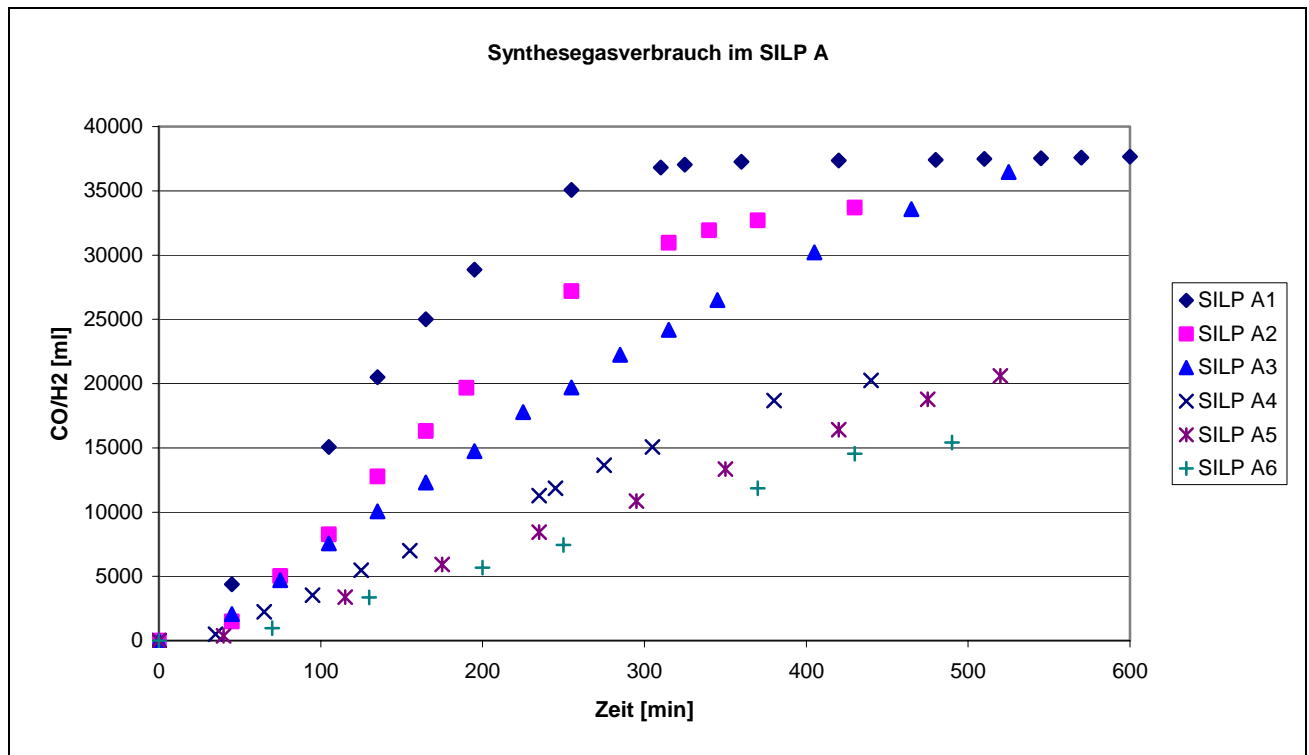
**Tab. 14:** BET-Oberflächen des anorganischen Supports

In den Experimenten SILP A wird das eingesetzte 1-Octen, wie in den vorangegangenen Experimenten auch, zu Nonanal, 2-Methyloctanal und 2-Ethylheptanal umgesetzt. Alkohole werden nicht nachgewiesen, Edukt, isomerisierte Olefine sowie Octan als Hydrierungsprodukt des Octens werden nachgewiesen.

Die Selektivität des Systems (SILP A, anorganischer Träger mit Präkatalysator) ist gut, was die Bildung der Aldehyde angeht (Tab. 15 und 16), das *n/i*-Verhältnis liegt jedoch nahe 1. Nach dem ersten Versuch, (Tab. 15, SILP A1) wird organische Phase dem Reaktor entnommen und via GC/MS auf ihre Zusammensetzung analysiert. Die gelb-rote Farbe spricht für einen Austrag von Rhodium-Komplexen in die organische Phase, aber die Intensität der Färbung ist nicht so stark wie im Fall der Zweiphasenkatalyse (Experimentenreihe D – G). Ohne weitere Aufarbeitung, wird neues Substrat in den Autoklav zugeführt und eine neue Reaktion gestartet. Alle anderen Versuche, SILP A2 - SILP A6, wurden analog geführt. Und obwohl bei jedem Versuch Spuren von Rh-Komplexen in der organischen Phase zu detektieren



sind, bleibt der immobilisierte Katalysator trotzdem über mehrere Versuche aktiv, was sich auch im Synthesegasverbrauch dokumentiert (Tab. 15, Abb. 53).



**Abbildung 53:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen, SILP A

Als Maß für den Katalysator Verlust durch Leaching von Rhodium in die organische Phase wird die TOF herangezogen. Dazu wird angenommen, dass kein Leaching stattfindet, so dass die TOF eines jeden Versuchs sich auf dieselbe Rh-Menge bezieht (Tab. 15). Im letzten Versuch (SILP A6) wird fast die Hälfte des Edukts in nicht umgesetzter Form nachgewiesen, trotz längerer Reaktionszeit (Tab. 16). Dementsprechend beobachtet man für diesen Versuch SILP A6 eine Aktivität, die etwa 45% der Anfangsaktivität darstellt, wobei über die 6 Versuche (SILP A1 bis A6) die Aktivität langsam auf diesen Wert sinkt, was ein deutliches Zeichen für einen Metallverlust ist. Dieser langsame Aktivitätsverlust des Systems spiegelt sich auch im Synthesegasverbrauch gegen die Zeit wider (Abb. 53): die Geschwindigkeit der Synthesegasaufnahme sinkt von Versuch zu Versuch.

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | TOF [h <sup>-1</sup> ] | n/i   |
|-------------|---------------|------------------------|-------|
| SILP A1     | 0.95          | 107                    | 1.076 |
| SILP A2     | 0.92          | 100                    | 1.45  |
| SILP A3     | 0.94          | 71                     | 1.82  |
| SILP A4     | 0.94          | 61                     | 1.97  |
| SILP A5     | 0.94          | 43                     | 1.92  |
| SILP A6     | 0.94          | 44                     | 1.76  |

**Tabelle 15:** Aktivität und Selektivität bei Hydroformylierung SILP A von 1-Octen, [Rh]= 2 mmol und der Katalysator im System nicht ausreichend stabil ist

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| SILP A1  | 56.836  | 39.176           | 1.184            | 0.055            | 2.75            | 0       | 550        |
| SILP A2  | 43.702  | 40.631           | 0.130            | 0                | 6.428           | 9.108   | 380        |
| SILP A3  | 60.060  | 33.053           | 0.247            | 0                | 1.919           | 4.722   | 480        |
| SILP A4  | 46.176  | 23.418           | 0.154            | 0                | 2.137           | 28.115  | 400        |
| SILP A5  | 40.034  | 20.920           | 0.056            | 0                | 3.13            | 35.860  | 480        |
| SILP A6  | 32.423  | 18.455           | 0.018            | 0                | 3.496           | 45.608  | 420        |

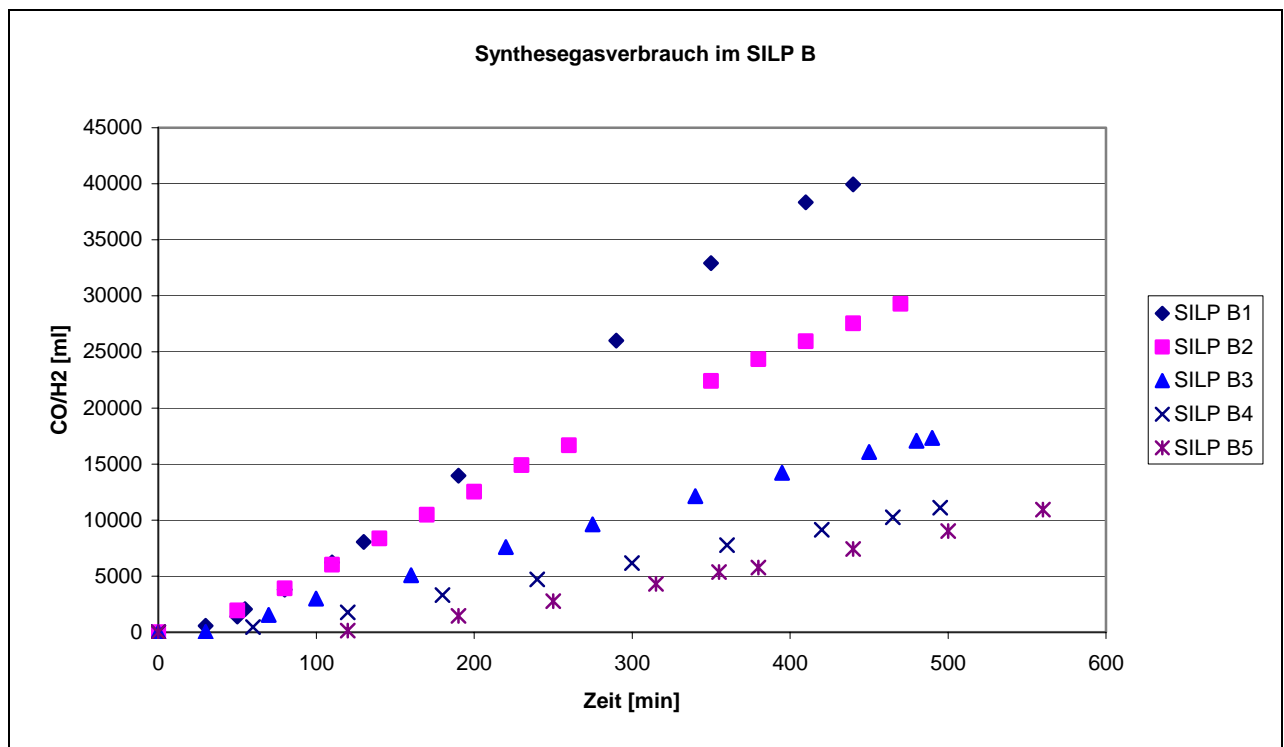
**Tabelle 16:** Absolute Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung nach GC/MS (EI)

Die Anwendung des SILP - Prinzips hat im Vergleich zu den zweiphasig-geführten Experimenten eine deutliche Erhöhung der Katalysatorstabilität bewirkt, aber ein Verlust in der Aktivität ist trotz allem zu beobachten, der in diesem Fall auf Leaching zurückzuführen ist, das eventuell durch den Einsatz von Polymeren als zusätzlicher Support verringert werden kann.

### **SILP B**

Für diese Versuchsreihe wird PVA als polares Polymer eingesetzt, um eine Fixierung der ionischen Flüssigkeit auf dem anorganischen Träger zu verbessern. Die Aluminiumoxid-Pellets (~53 g) werden zunächst mit Polymer (~2.0 g) ge-coated und danach mit dem Präkatalysator (~3.0 g) beladen.

Die Aktivität dieses System ist kleiner als für das System nur mit dem Katalysator immobilisiert direkt auf dem anorganischer Träger (analog zu SILP A werden die so präparierten Pellets in der Hydroformylierung von 1-Octen in 5 Reihenexperimenten eingesetzt). Dabei wird nach jedem Versuch neues Substrat in den Autoklav zugeführt und die Reaktion neu gestartet.



**Abbildung 54:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen, SILP B

Wie in den vorangegangenen Experimenten wird eine hohe Selektivität zu den Aldehyden generell beobachtet. Die *n/i*-Selektivität steigt im Laufe der Versuche von 1.6 auf 2.1 (Tab. 17). Insgesamt beobachtet man über die fünf Experimente (SILP B1 – B5) eine stetige Abnahme in der Aktivität des Systems (Tab. 17), was sich auch in den steigenden Mengen an nicht umgesetztem 1-Octen ausdrückt, die während der Versuchsreihe auf bis zu 60 % Anteil in der organischen Phase ansteigen (Tab. 18). Dieser Aktivitätsverlust drückt sich auch in einer Abnahme der TOF über die Versuchsreihe von  $75 \text{ h}^{-1}$  auf etwa  $25 \text{ h}^{-1}$  oder in der Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit aus: im Versuch SILP B1 wird nach 300 min ein Verbrauch von etwa 25 l festgestellt, während es im letzten Versuch (SILP B5) bei gleicher Zeit nur etwa 5 l sind (Abb. 54). Ein Rh-Austrag in die organische (Produkt) Phase kann anhand der Färbung der organischen Produktphase nachgewiesen werden und erklärt diese stetige Abnahme.

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | TOF [h <sup>-1</sup> ] | <i>n/i</i> |
|-------------|---------------|-------------------|------------------------|------------|
| SILP B1     | 1             | 0.0024            | 74                     | 1.57       |
| SILP B2     | 0.93          | 0.0024            | 50                     | 1.64       |
| SILP B3     | 0.92          | 0.0024            | 34                     | 2.13       |
| SILP B4     | 0.89          | 0.0024            | 20                     | 1.68       |
| SILP B5     | 0.95          | 0.0024            | 30                     | 2.08       |

**Tabelle 17:** Aktivität und Selektivität bei Hydroformylierung SILP B von 1-Octen

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| SILP B1  | 56.109  | 35.692           | 2.265            | 0                | 5.934           | 0       | 410        |
| SILP B2  | 51.033  | 31.092           | 0.085            | 0                | 3.349           | 14.441  | 420        |
| SILP B3  | 43.082  | 18.617           | 0                | 0                | 2.268           | 36.033  | 460        |
| SILP B4  | 23.005  | 13.635           | 0                | 0                | 3.241           | 60.118  | 430        |
| SILP B5  | 26.514  | 12.704           | 0                | 0                | 6.863           | 53.919  | 440        |

**Tabelle 18:** Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung SILP B nach GC/MS (EI)

Die Oberflächen-Werte gemäß der BET-Analysen sind auf den ersten Blick verwirrend, weil keine offensichtliche Tendenz zu erkennen ist (Tab. 19). PVA kann nur in NMP gelöst aufgetragen werden, ein Lösemittel mit einem Kochpunkt von 248°C. Die Trocknung der Pellets nach dem Coating mit PVA/NMP ist schwierig, Reste von NMP belegen Oberflächenplätze des anorganischen Trägers. Während der BET-Analyse wird das Lösemittel auch nicht von den Pellets entfernt, die Poren des Trägers sind mindestens teilweise mit Polymer blockiert. Es resultiert eine kleine BET-Oberfläche von 146 m<sup>2</sup>/g. Während der Beladung der Pellets mit dem Präkatalysator werden Teile des noch vorhandenen NMP's entfernt, und trotz der zusätzlichen Beladung der Pellets mit dem Präkatalysator wird die BET-Oberfläche größer (226 m<sup>2</sup>/g). Nach der Katalyse belegen zusätzlich Aldehyde (und nicht umgesetztes Edukt) die freien Oberflächenplätze des Trägers. Da eine Trocknung bei höherer Temperatur wegen der Rh-Komplexe nicht stattfinden kann, wird nach der Katalyse eine starke Verkleinerung der BET – Oberfläche beobachtet (Tab. 19).

|             | PROBE                           | OBERFLÄCHE<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| <b>SILP</b> | AIOx                            | 299.3                             |
|             | <b>B</b>                        |                                   |
|             | AIOx + PVA (NMP)                | 146.0                             |
|             | AIOx + PVA + Präkat.            | 226.4                             |
|             | AIOx + PVA + Präkat. + Aldehyde | 40.19                             |

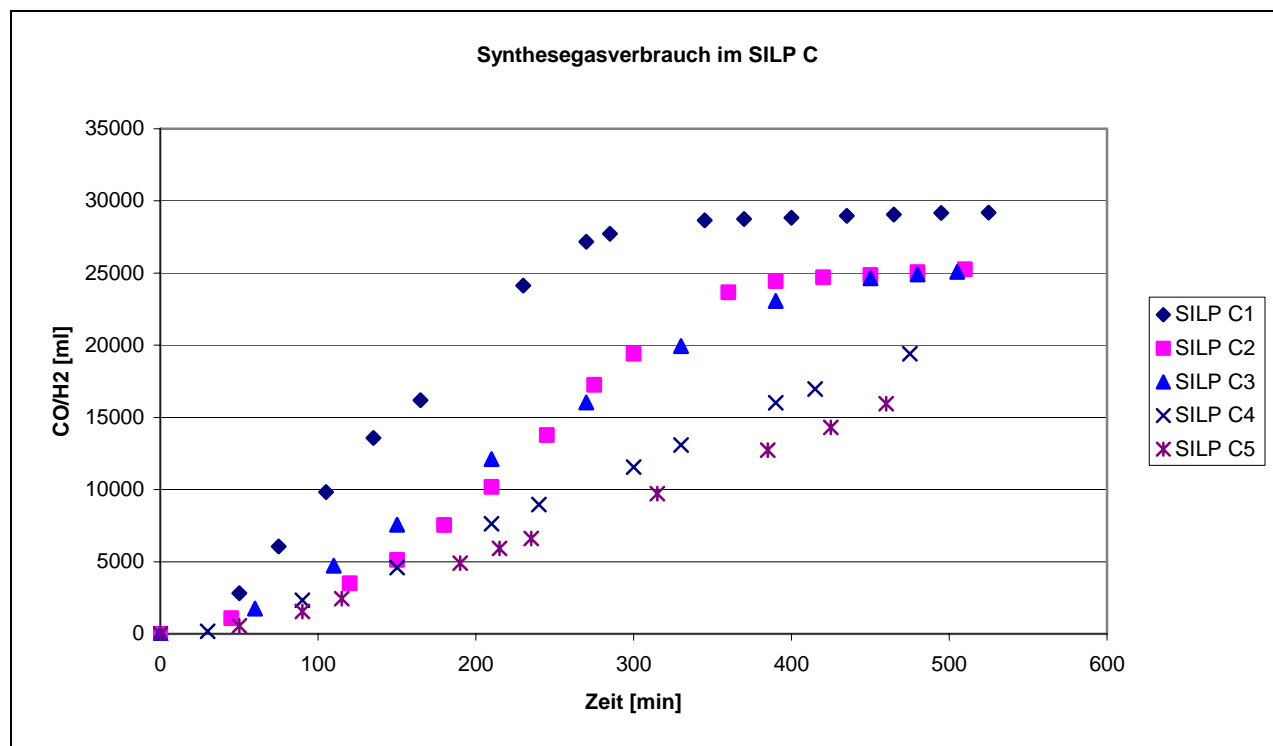
**Tabelle 19:** Die BET-Oberflächen von Aluminiumoxid-Pellets von SILP C gemessen durch BET-Analyse

Da PVA als zusätzlicher Support zur Immobilisierung der Phosphino-funktionalisierten IL **2b** keinen positiven Einfluss auf die Standzeit des Systems hatte, stellte sich die Frage, inwieweit dies durch andere, noch polarere Polymere erreicht werden könnte.

### SILP C

Da sich PVA nicht bewährt hat, wird Polyacrylsäure (PAS) als polares Bindemittel zwischen dem anorganischen Träger und dem Präkatalysator eingesetzt, um die Mobilisierung des Katalysators in die organische Phase zu verringern.

Das Coating der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel erfolgt hier in Analogie zum Ansatz SILP B, d. h., 50.0 g der Pellets wurden zunächst mit 2.6 g Polyacrylsäure und anschließend mit 2.8 g Präkatalysator, bestehend aus 2.5 g **2b** und 0.3 g [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> beladen. Die so präparierten Partikel wurden analog zu SILP A oder B in der Hydroformylierung von 1-Octen als Präkatalysatoren in Reihenexperimenten eingesetzt. Die organische Phase wurde jeweils nach Beendigung des Experiments aus dem Reaktor entnommen und via GC-MS analysiert.



**Abbildung 55:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit bei SILP C

Die TOF beträgt am Anfang  $104 \text{ h}^{-1}$  und im fünften Experiment (SILP C5) immer noch 57% des Anfangswerts (Tab. 20). Die auch in fünften Experiment noch gute Aktivität drückt sich auch in der Analyse der Zusammensetzung für die organische Phase aus: es wird deutlich weniger nicht umgesetztes 1-Octen (24 %, Tab. 21) nachgewiesen als bei den Experimenten SILP A (36%, Tab. 16) oder SILP B (54%, Tab. 18). Ähnlich wie in den Experimentenreihe SILP A und SILP B wird eine hohe Selektivität zu den Aldehyden beobachtet, auch hier nimmt im Laufe der Reihenexperimente (SILP C1 - C5) das  $n/i$ -Verhältnis zu, welches sich dann ab dem dritten Versuch stabil bei  $\sim 2.0$  zeigt.

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | TOF [ $\text{h}^{-1}$ ] | $n/i$ |
|-------------|---------------|-------------------|-------------------------|-------|
| SILP C1     | 0.88          | 0.002             | 104                     | 1.55  |
| SILP C2     | 0.96          | 0.002             | 100                     | 1.93  |
| SILP C3     | 0.91          | 0.002             | 83                      | 2.04  |
| SILP C4     | 0.93          | 0.002             | 63                      | 2.04  |
| SILP C5     | 0.98          | 0.002             | 57                      | 2.01  |

**Tabelle 20:** Aktivität und Selektivität bei Hydroformylierung SILP C von 1-Octen

| Exp. Nr.       | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| <b>SILP C1</b> | 54.439  | 35.152           | 2.934            | 0.179            | 7.294           | 0       | 450        |
| <b>SILP C2</b> | 61.295  | 31.767           | 2.392            | 0.189            | 4.357           | 0       | 470        |
| <b>SILP C3</b> | 61.279  | 30.012           | 1.261            | 0.108            | 7.34            | 0       | 440        |
| <b>SILP C4</b> | 51.797  | 25.455           | 0.480            | 0                | 10.031          | 12.237  | 440        |
| <b>SILP C5</b> | 41.045  | 20.433           | 0.194            | 0                | 13.931          | 24.396  | 410        |

**Tabelle 21:** Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung SILP C nach GC/MS (EI)

Die BET-Oberflächen-Analyse zeigt in diesem System Werte mit einem generell ähnlichen Verlauf wie bei SILP B: die größte Oberfläche findet man für reines AlOx, die sich mit dem ersten Abdecken mit dem organischen Polymer verkleinert. Die Immobilisierung des Katalysators wirkt sich oberflächevergrößernd aus, nach der Katalyse zeigen die Messungen noch 1/10 des Wertes (Tab. 22). Dieses Verhalten kann genauso erklärt werden wie für die BET-Analysen bei SILP B.

| SILP C                          | PROBE | OBERFLÄCHE [m <sup>2</sup> /g] |
|---------------------------------|-------|--------------------------------|
|                                 | AlOx  | 299.3                          |
| AlOx + PAS (MeOH)               | 242.5 |                                |
| AlOx + PAS + Präkat.            | 271.4 |                                |
| AlOx + PAS + Präkat. + Aldehyde | 21.50 |                                |

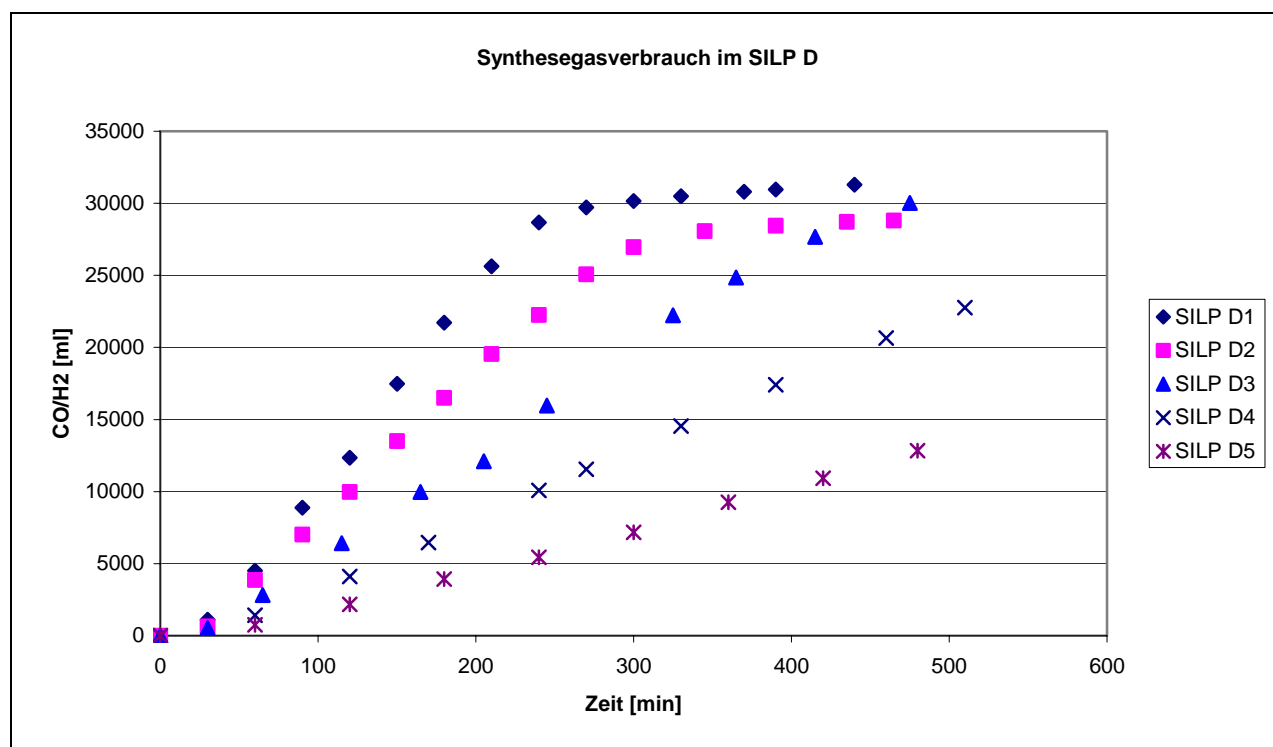
**Tabelle 22:** Die BET-Oberflächen von Aluminiumoxid-Pellets von SILP C gemessen durch BET-Analyse

### SILP D

Da PAS einen positiven Einfluss auf die Stabilisierung der Stationarität der IL **2b** in dem SILP - System hatte, wurde auch Polyacrylamid (PAA) in einem analogen Ansatz eingesetzt, um seine Wirkung auf die Stationarität von Phosphino-funktionalisierten, Imidazolium-basierenden ionischen Flüssigkeiten in der Hydroformylierung von 1-Octen nachzuweisen.

In diesem Fall werden 50.0 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pellets zuerst mit 1.95 g PAA beschichtet, und diese Schicht wird dann anschließend mit 3.0 g Präkatalysator bestehend aus **2b**

und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  beladen. Analog zu den vorangegangenen Experimenten wird auch dieser Präkatalysator in Reihenexperimenten eingesetzt.



**Abbildung 56:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen, Exp. SILP D

Allerdings wird über die durchgeführten Reihenexperimente (SILP D1 – D5, Tab. 23, 24) ein permanenter Verlust in der Aktivität des Systems beobachtet, sodass im Versuch D5 nur noch etwa 44% der Anfangsaktivität erhalten werden. Auch in dieser Experimentenreihe wird qualitativ der Austrag von Rh-Komplexen in die organische Phase nachgewiesen, was auf eine unzureichende Stationarität hinweist. Auch hier wird im Verlauf der Experimente eine Zunahme der *n/i*-Selektivität beobachtet (Tab. 23, Spalte 5).

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | TOF [ $\text{h}^{-1}$ ] | <i>n/i</i> |
|-------------|---------------|-------------------|-------------------------|------------|
| SILP D1     | 0.88          | 0.00254           | 90                      | 1.40       |
| SILP D2     | 0.89          | 0.00254           | 73                      | 1.60       |
| SILP D3     | 0.88          | 0.00254           | 57                      | 1.91       |
| SILP D4     | 0.94          | 0.00254           | 40                      | 1.90       |
| SILP D5     | 0.90          | 0.00254           | 38                      | 1.90       |

**Tabelle 23:** Aktivität und Selektivität bei Hydroformylierung SILP D von 1-Octen



| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| SILP D1  | 53.192  | 37.956           | 2.762            | 0.190            | 5.899           | 0       | 410        |
| SILP D2  | 57.758  | 36.081           | 1.757            | 0                | 4.404           | 0       | 430        |
| SILP D3  | 58.122  | 30.457           | 0.790            | 0                | 7.993           | 2.639   | 440        |
| SILP D4  | 45.842  | 24.152           | 0.316            | 0                | 12.759          | 16.931  | 450        |
| SILP D5  | 34.267  | 18.063           | 0.076            | 0                | 13.766          | 33.828  | 420        |

**Tabelle 24:** Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung SILP D nach GC/MS (EI)

Die experimentell bestimmten BET-Oberflächen der präparierten Pellets zeigen, dass durch die Beladung mit PAA die BET-Oberfläche des Trägers sinkt (Tab. 25). Eine weitere Abnahme wird beobachtet, wenn der schon mit PAA beschichtete Träger mit Präkatalysator zusätzlich beladen wird. Nach dem Einsatz in der Katalyse wird letztendlich eine nochmals deutlich verringerte BET-Oberfläche bestimmt, welche aus zusätzlicher Belegung von Oberflächenplätzen mit Produkten oder Edukten resultiert.

|               | PROBE                           | OBERFLÄCHE<br>[m <sup>2</sup> /g] |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| <b>SILP D</b> | AlOx                            | 299.3                             |
|               | AlOx + PAA (H <sub>2</sub> O)   | 246.2                             |
|               | AlOx + PAA + Präkat.            | 178.5                             |
|               | AlOx + PAA + Präkat. + Aldehyde | 67.51                             |

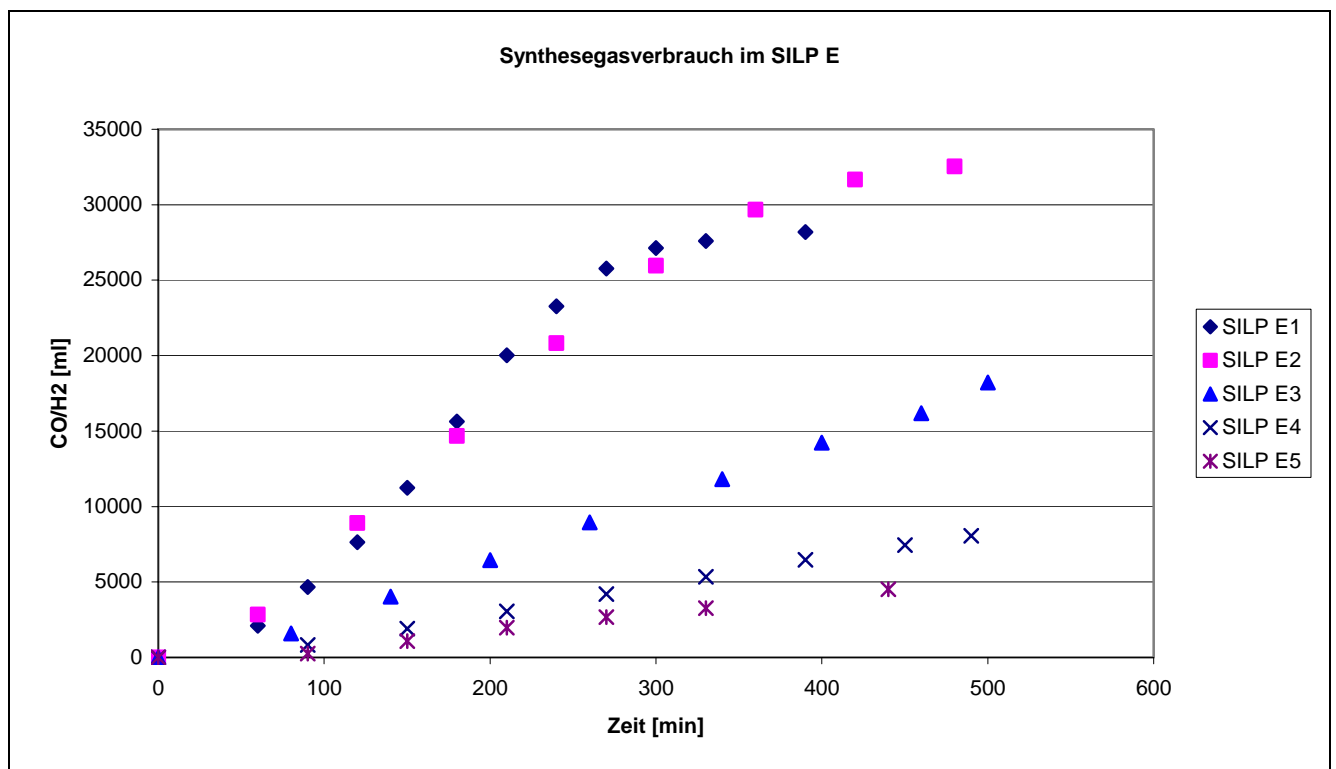
**Tabelle 25:** Die Oberflächen von Aluminiumoxid-Pellets Hydroformylierung SILP D, gemessen durch BET-Analyse

Die Verwendung von PAA zeigt keine deutliche Verbesserung des Standzeitverhaltens in den Experimenten. Es fehlt ein Vergleich zu einer Reihe von Experimenten, in der eine IL zur Stabilisierung des Präkatalysators benutzt wird.

## SILP E

In den Experimenten SILP B – SILP D wurden Polymeren eingesetzt als zusätzlicher Support, um die Phosphino-funktionalisierte ionische Flüssigkeit, 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid effizient auf AlOx zu

immobilisieren. Da alternativ auch eine ionische Flüssigkeit diese Rolle übernehmen könnte, wurde in den Experimenten SILP E [PMP]bta als zusätzlicher Support eingesetzt, weil diese IL sich in der Flüssig/flüssig-Mehrphasenkatalyse als besser geeignet als [BMIM]PF<sub>6</sub> herausgestellt hat (Kap. 3.4.2). Die Imprägnierung erfolgt (wie bei SILP A, B, C und D auch) mit ähnlichen Mengenverhältnissen nach dem Trocknen der AlO<sub>x</sub>-Pellets zuerst mit dem Support und danach mit dem Präkatalysator.



**Abbildung 57:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen (Exp. SILP E)

Im Laufe der fünf Reihenversuche (SILP E1 – SILP E5) wird eine deutliche Abnahme in der Aktivität des Systems beobachtet, die im 5. Versuch mit nur noch 30% der Anfangsaktivität endet. Dementsprechend findet man in Experiment SILP E5 nach einer Zeit von 350 min mehr als 50% des eingesetzten 1-Octens in nicht umgesetzter Form. Parallel wird in den Reihenexperimenten aber auch (wie bei SILP A – D) ein Anstieg der *n/i*-Selektivität festgestellt (Tab. 26 und 27).

Der zusätzliche Support, durch eine ionische Flüssigkeit, zeigt zwar generell ähnliche Tendenzen auf, wie sie bei den vorangegangenen SILP – Experimenten beschrieben

wurden, stellt aber keine sichtbare Verbesserung des Systems noch nicht mal im Vergleich zum System ohne zusätzlichen Support (SILP A) dar.

| Versuch Nr. | 1-Octen [mol] | Katalysator [mol] | TOF [h <sup>-1</sup> ] | n/i  |
|-------------|---------------|-------------------|------------------------|------|
| SILP E1     | 0.92          | 0.0035            | 81                     | 1.24 |
| SILP E2     | 0.95          | 0.0035            | 51                     | 1.73 |
| SILP E3     | 0.91          | 0.0035            | 30                     | 2.20 |
| SILP E4     | 0.91          | 0.0035            | 23                     | 2.01 |
| SILP E5     | 0.95          | 0.0035            | 24                     | 1.50 |

**Tabelle 26:** Aktivität und Selektivität bei Hydroformylierung SILP E von 1-Octen

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-octanal | 2-Ethyl-heptanal | 2-Propyl-hexanal | Olefine + Octan | 1-Octen | Zeit [min] |
|----------|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
| SILP E1  | 49.457  | 39.867           | 1.377            | 0                | 9.299           | 0       | 330        |
| SILP E2  | 54.465  | 31.462           | 1.056            | 0                | 13.017          | 0       | 420        |
| SILP E3  | 41.942  | 19.068           | 0.481            | 0                | 22.477          | 16.033  | 440        |
| SILP E4  | 22.588  | 11.262           | 0.097            | 0                | 27.765          | 38.289  | 400        |
| SILP E5  | 8.520   | 5.667            | 0                | 0                | 30.754          | 55.059  | 350        |

**Tabelle 27:** Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung SILP E nach GC/MS (EI)

| SILP E                                  | PROBE | OBERFLÄCHE [m <sup>2</sup> /g] |
|---|-------|--------------------------------|
|   | AIOx  | 299.3                          |
| AIOx + IL [PMP]bta (MeOH)               | 218.4 |                                |
| AIOx + IL [PMP]bta + Präkat.            | 158.1 |                                |
| AIOx + IL [PMP]bta + Präkat. + Aldehyde | 71.83 |                                |

**Tabelle 28:** Die Oberflächen von Aluminiumoxid-Pellets SILP E, gemessen durch BET-Analyse

Die BET-Messungen zeigen eine konstante Verkleinerung der Oberfläche der Pellets mit zunehmender Beladung, ähnlich wie es im Fall von SILP D beobachtet wird.

### Vergleich der SILP-Experimente

Bei der ersten Versuchsreihe (SILP A) wird der Katalysator direkt auf den AlO<sub>x</sub>-Pellets immobilisiert, ohne ein zusätzliches Polymer oder ionische Flüssigkeit. Der immobilisierte Katalysator ist aktiv und selektiv. Die Aktivität sinkt ab, was für einen Rhodiumverlust spricht. Im Vergleich mit dem Fall, bei dem der Katalysator nur in der ionischen Flüssigkeit immobilisiert war (Zweiphasenkatalyse, Exp. D – G), kann man über eine bessere Abtrennung des Katalysators von der organischen Phase sprechen; dieses System war in 6 Versuchen aktiv, ohne dass der Katalysator zurückgewonnen werden musste.

Bei der Versuchsreihe SILP B, dient Polyvinylalkohol als „Klebstoff“ zwischen dem anorganischen Trägermaterial und dem Katalysator. Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe, SILP A, ist die Aktivität des Katalysators (*Tab. 17*) von Anfang an schwächer und bleibt ebenso nicht stabil, sondern zeigt die selbe Tendenz zur Abnahme: das Rhodium wird in die organische Phase extrahiert, was auch an der Farbe der Lösung des Produktes zu sehen ist, die auf das Vorliegen von Rh-Komplexen hinweist.

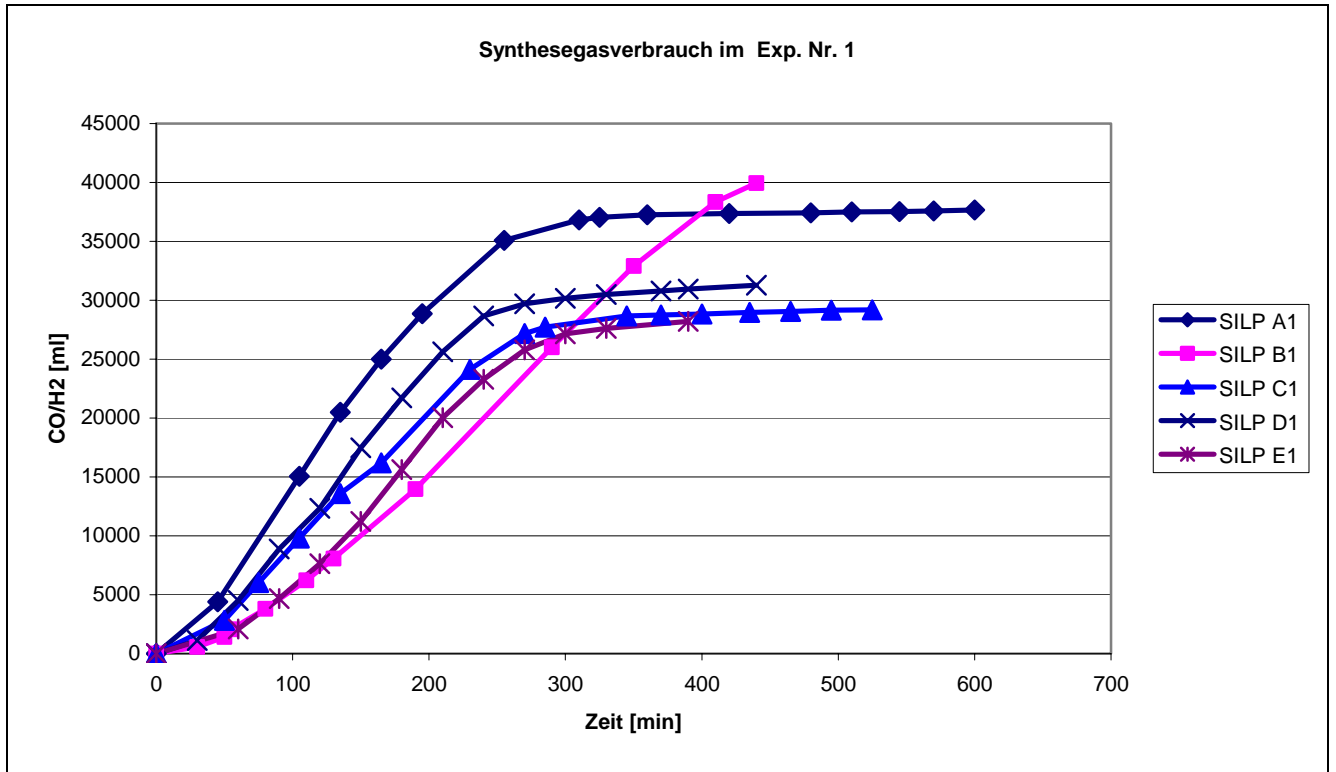
Der Einsatz von Polyacrylsäure, die polarer als PVA ist, als zusätzlicher Support zwischen der Katalysatorschicht und der Oberfläche der Aluminium-Oxid-Pellets bei SILP C beweist eine Aktivität des Katalysators mit TOF-Werten im Bereich von 100 bis 57, vergleichbar mit den Ergebnissen der Experimentenreihe SILP A. Diese Reihe zeigt ein verringertes Rhodium-Leaching (*Tab. 20*). Die *n/i*-steigende Selektivität von 1.55 bis 2 ist ein Zeichen dafür, dass mehr Rh-Leaching stattfindet als [P] - Ligand-Leaching. Das P/Rh-Verhältnis steigt im Laufe der Experimente und so auch das *n/i*-Verhältnis. Dieses Verhalten wird bei allen SILP - Experimenten beobachtet und kann dadurch erklärt werden, dass, ähnlich wie in der Literatur beschrieben, auch in den hier vorgestellten SILP - Systemen nicht die komplette Menge an Ligand für eine effektive Komplexbildung zur Verfügung steht, weil ein Teil der Liganden durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche gebunden ist. Das polare Polymer PAS in den Experimenten der Reihe SILP C wirkt als Bindemittel zwischen dem Katalysator und dem anorganischen Trägermaterial.

Bei SILP D wird der Katalysator auf Aluminium-Oxid-Pellets, die zuvor mit Polyacrylamid beschichtet wurden, immobilisiert. Die katalytische Aktivität des Systems sinkt ab über den Verlauf der Reihenexperimente (TOF-Werte von anfangs 90 bis 38 (Tab. 23)), vergleichbar mit den TOF-Werten gefunden für die Reihe SILP B (Tab. 17). Die *n/i*-Selektivität zeigt die gleiche steigende Tendenz, wie alle anderen SILP – Versuchsreihen, hier von 1.40 bis 1.90.

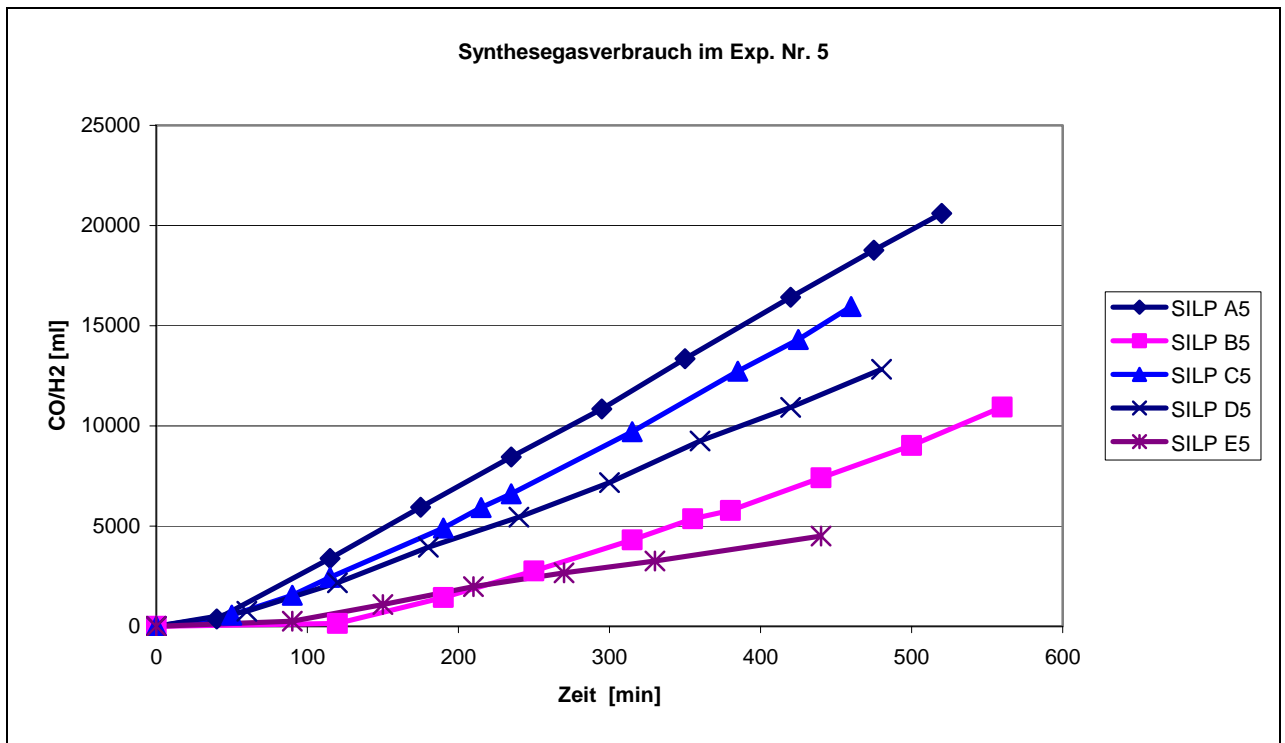
Eine ionische Flüssigkeit, 1-Methyl-4-Pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonylimide, wird eingesetzt als Co-Medium anstelle eines Polymers (SILP E) für den Katalysator. Die Aktivität nimmt schnell ab, was für einen schnellen Rhodiumverlust in die organischen Phase spricht (Tab. 26).

|               | Min <sup>a)</sup> | CO/H <sub>2</sub> – Verbrauch <sup>a)</sup> |                                 |                                 |                                 |                                 |
|---------------|-------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|               |                   | [ml]  |                                 |                                 |                                 |                                 |
|               |                   | Exp. Nr. 1<br>(%) <sup>b)</sup>             | Exp. Nr. 2<br>(%) <sup>b)</sup> | Exp. Nr. 3<br>(%) <sup>b)</sup> | Exp. Nr. 4<br>(%) <sup>b)</sup> | Exp. Nr. 5<br>(%) <sup>b)</sup> |
| <b>SILP A</b> | 125               | 18600<br>(100)                              | 11300<br>(60.7)                 | 9240<br>(49.7)                  | 5470<br>(29.4)                  | 3800<br>(20.4)                  |
| <b>SILP B</b> | 230               | 20000<br>(100)                              | 14900<br>(74.5)                 | 8000<br>(40.0)                  | 4300<br>(21.5)                  | 2320<br>(11.6)                  |
| <b>SILP C</b> | 145               | 14450<br>(100)                              | 5100<br>(35.3)                  | 7500<br>(51.9)                  | 4550<br>(31.5)                  | 3430<br>(23.7)                  |
| <b>SILP D</b> | 135               | 15000<br>(100)                              | 11730<br>(78.8)                 | 7840<br>(52.3)                  | 4820<br>(32.1)                  | 2620<br>(17.5)                  |
| <b>SILP E</b> | 170               | 14100<br>(100)                              | 13716<br>(97.7)                 | 5230<br>(37.1)                  | 2290<br>(16.2)                  | 1380<br>(9.8)                   |

**Tabelle 29:** Die Mengen an CO/H<sub>2</sub>-Verbrauch bei der Hydroformylierung von 1-Octen, SILP Versuche a) Synthesegasverbrauch bestimmt bei 50%igem Umsatz im ersten Experiment, alle nachfolgenden Synthesegasverbräuche wurden für dieselbe Zeit im jeweiligen Experiment bestimmt. b) Synthesegasverbrauch relativ zum jeweiligen ersten Experiment.



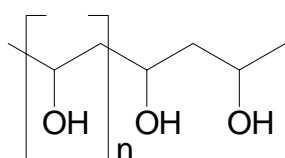
**Abbildung 58:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit im ersten Experiment jeder SILP Versuchsreihe



**Abbildung 59:** Synthesegasverbrauch gegen die Zeit im fünften Experiment jeder SILP Versuchsreihe

Um die einzelnen SILP-Versuchsreihen (A – E) direkt miteinander vergleichen zu können, wurde als Bezugssystem jeweils die Zeit genommen, bei der im ersten Experiment der jeweiligen Reihe 50% Umsatz erzielt worden war. Da innerhalb einer Versuchsreihe die Aktivität des Systems kontinuierlich abnahm, hat man so ein Maß für die Aktivitätsabnahme bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Anfangsaktivität, die nicht bei allen Systemen gleich groß war (*Tab. 29, Abb. 58 und 59*). Die unterschiedliche Anfangsaktivität lässt sich dabei auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Grenzschichten und deren Polarität zurückführen, die sich auf dem Trägermaterial ausbilden. Die als Ligand verwendete IL **2b** ist im Vergleich zu den anderen als zusätzlichem Support eingesetzten Polymeren oder auch IL relativ unpolar, daher resultiert dann auch ein gutes Eindringen von 1-Octen in diese Grenzschicht und höhere TOFs als für die modifizierten Systeme.

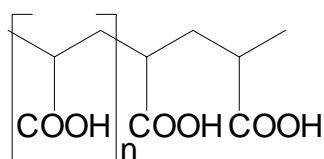
In der Experimentenreihe mit dem Ligand **2b** zusammen mit einem Rh-Precursor direkt immobilisiert auf dem anorganischem Träger (SILP A), wird im ersten Versuch ein 50%iger Umsatz nach etwa 125 min erreicht bei einem CO/H<sub>2</sub>-Verbrauch von ~18600 ml (*Abb. 58*). Im fünften Versuch dieser Reihe (SILP A5) sind nach 125 min noch ~20% des verbrauchten Synthesegas wie in der erstem Versuch (SILP A1) zu finden (*Abb. 59, Tab. 29*).



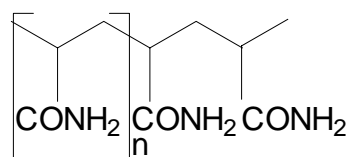
**Abbildung 60:** PVA

Beschichtet man die AlO<sub>x</sub>-Partikel zunächst mit PVA (*Abb. 60*) und anschließend mit dem Rh-Präkatalysator mit der Phosphino-funktionalisierten ionischen Flüssigkeit **2b** als Ligand, wird ein 50%iger Umsatz nach 230 min erreicht (im Vergleich mit der Experimentenreihe SILP A wird fast die doppelte Zeit benötigt) (*Abb. 58*). Im Laufe der Experimentenreihe sind in den Nachfolgeexperimenten nach 230 min immer kleinere Menge an CO/H<sub>2</sub> verbraucht (*Tab. 29*): im Experiment SILP B5 beobachtet man nur noch einen Synthesegasverbrauch nach 230 min von ~10% der Menge im Experiment SILP B1.

Dient das polare Polymer PAS (*Abb. 61*) als „Klebstoff“ zwischen dem AlO<sub>x</sub>-Träger und der immobilisierten IL (SILP C) wird mit einem relativen Verbrauch von Synthesegas von ~24% des Anfangswerts im fünften Versuch die beste Stabilität gefunden. Bei der Verwendung von PAA (*Abb. 62*) fällt der Effekt jedoch schon wieder geringer aus: mit 17.5% Restaktivität (SILP D, *Tab. 29*) ist das unmodifizierte System ohne polaren Support selbst erstens aktiver in der absoluten Aktivität und zweitens auch in der relativen.



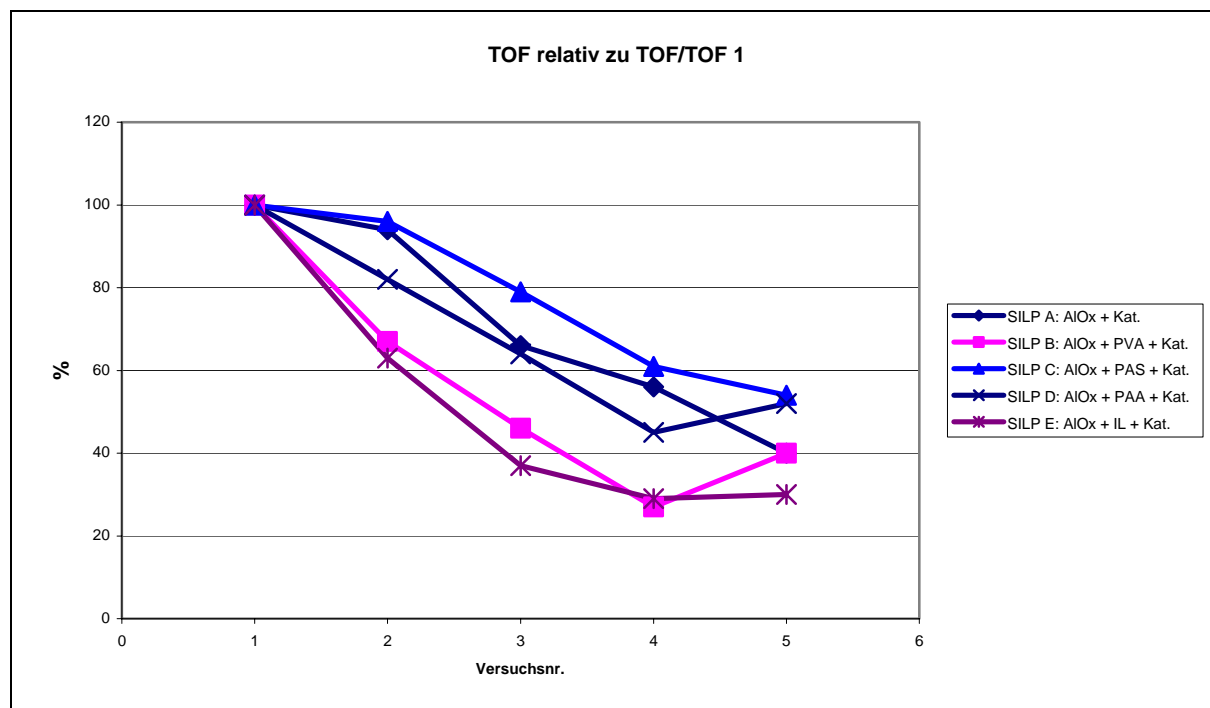
**Abbildung 61:** PAS



**Abbildung 62:** PAA

Diese hier beschriebene Tendenz findet sich auch in den relativen TOF der einzelnen SILP-Versuchsreihen wieder, wobei jeweils die TOF des ersten Versuchs in der Reihe als Maßstab für die nachfolgenden genommen wurde (*Abb. 63*). Die TOF berechnet sich dabei bei den einzelnen Versuchen aus dem linearen Teil der Synthesegasverbrauchskurven. In dieser Form der Darstellung erkennt man, dass die polaren organischen Polymere die Langzeitstabilität der IL auf dem Träger positiv beeinflussen können. Entsprechend dem generell beobachteten Aktivitätsverlust erkennt man in der Abbildung eine permanente Abnahme der TOFs (*Abb. 63*). Die oben beschriebene positive Auswirkung der Polymere auf die Langzeitstabilität erkennt man daran, dass nach den fünf Reihenexperimenten das Experiment ohne zusätzlichem Support (SILP A) mit seiner relativen Aktivität von noch 40 % ungefähr dem System gleich ist, welches mit PVA stabilisiert wurde (SILP B). Es ist aber weniger aktiv ist als die Systeme, die mit PAA (SILP D) oder PAS (SILP C) zusätzlich auf dem Träger fixiert wurden, für die noch 50 % der relativen Anfangsaktivität bezogen auf TOF gefunden wurden (*Abb. 63*).





**Abbildung 63:** TOF relativ zur TOF des jeweils ersten Experiments bei allen SILP - Versuchsreihen

Der positive Einfluss, den die polaren organischen Polymere auf die Langzeitstabilität der ionischen Flüssigkeit **2b** in den hier vorgestellten SILP-Experimenten hat, sollte sich aber auch in den Zusammensetzungen des Autoklaveninhalts nach jeweils dem fünften Reihenversuch ausdrücken, da alle Autoklavenansätze unter sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden. Dementsprechend würde man für diese absoluten Analysen erwarten, dass das im fünften Versuch aktivste System auch die insgesamt höchsten Umsätze zeigt (*Tab. 30*).

Betrachtet man die Absolutwerte, stellt man fest, dass in der Reihe SILP C5, SILP D5, SILP A5, SILP B5 und SILP E5 die Menge an nicht umgesetzten 1-Octen zunimmt. D. h., dass im Vergleich zu dem nicht mit einem organischen Polymer versetzten System (SILP A) zumindest die Ansätze mit den sehr polaren organischen Polymeren PAS (SILP C) und PAA (SILP D) doch unter vergleichbaren Bedingungen höhere Umsätze an 1-Octen ermöglicht haben, und das bei kürzeren Reaktionszeiten.

| Exp. Nr. | Nonanal | 2-Methyl-<br>octanal | 2-Ethyl-<br>heptanal | 2-Propyl-<br>hexanal | Olefine +<br>Octan | 1-Octen | Zeit<br>[min] |
|----------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------|---------------|
| SILP A5  | 40.034  | 20.920               | 0.056                | 0                    | 3.13               | 35.860  | 480           |
| SILP B5  | 26.514  | 12.704               | 0                    | 0                    | 6.863              | 53.919  | 440           |
| SILP C5  | 41.045  | 20.433               | 0.194                | 0                    | 13.931             | 24.396  | 410           |
| SILP D5  | 34.267  | 18.063               | 0.076                | 0                    | 13.766             | 33.828  | 420           |
| SILP E5  | 8.520   | 5.667                | 0                    | 0                    | 30.754             | 55.059  | 350           |

**Tabelle 30:** Produktselektivitäten [%] der Hydroformylierung, im fünften Experiment jeder SILP Versuchsreihe, nach GC/MS (EI)

Unter Berücksichtigung, dass diese Systeme aufgrund der doch sehr hohen Polarität der verwendeten Polymere eine geringere Anfangsaktivität im Vergleich zu dem Polymer-freien System (SILP A) hatten, wird dieser Effekt deutlicher. Man erkennt andererseits auch hier (Tab. 30), dass die Idee, den Liganden **2b** als IL durch den Zusatz von weiterer IL zu immobilisieren, nicht greift: die Ergebnisse aus SILP E5 belegen, dass kaum noch ein Umsatz stattfindet. Dieser Effekt lässt sich als Folge davon verstehen, dass diese zusätzliche IL mit der IL **2b** um Oberflächenplätze auf dem anorganischen Träger konkurriert, **2b** damit von der Oberfläche verdrängt und **2b** mobilisiert, anstelle es zu immobilisieren. Daraus erklären sich die anfangs hohen katalytischen Aktivitäten des Systems SILP E, die aber dann im wesentlichen aus Beiträgen zur Aktivität resultieren, die von mobilisierten, d. h. in der organischen Phase gelöstem **2b** mit koordiniertem Rh resultieren. Durch diesen Effekt erklärt sich der starke Abfall in der katalytischen Aktivität dieses Systems über die fünf Reihenversuche; im fünften Versuch ist kaum noch katalytisch aktive Spezies im System vorhanden.

Die Zunahme an isomerisierten oder hydrierten Produkten kann einmal eine Folge davon sein, dass natürlich die Polarität der Umgebung einen Einfluss auf die Selektivität haben kann und zum anderen kann sie auch aus einem erhöhten Rh-Leaching im Vergleich zum Ligandleaching resultieren, da die damit im System verbleibenden katalytisch aktiven Zentren in ihrer Zusammensetzung einem Wilkinson-Typ-Katalysator ähnlicher werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass zumindest stark polare organische Polymere wie PAS oder PAA die Stabilität von ILs in SILP-Systemen

erhöhen können. Offengeblieben sind auch Fragen nach dem Einfluss der Schichtdicke, die eine IL auf einem anorganischen Träger ausbildet. Diese Frage ist eng verknüpft mit der danach, inwieweit ein Aktivitätsabfall auch über weitere Experimente in der Größenordnung stattfinden würde oder ob sich die Systeme auf einem Plateau stabilisieren würden, was durchaus vorstellbar wäre. Auf diese Fragen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr näher eingegangen werden.

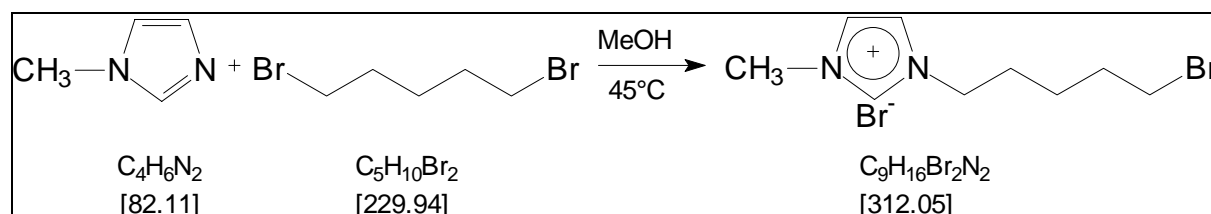
## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

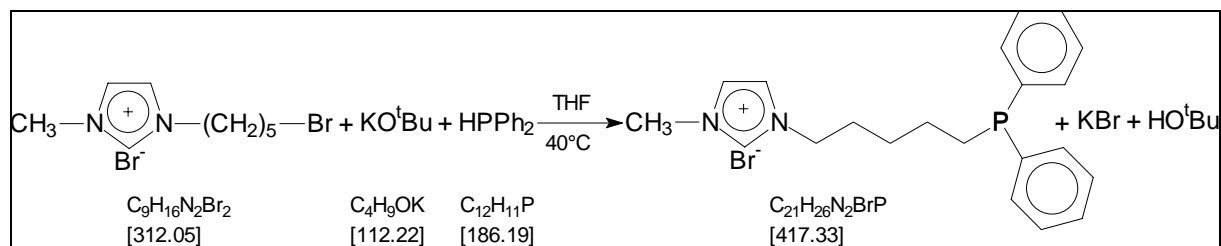
Im Rahmen der „Green Chemistry“ spielt das Katalysatorrecycling eine wichtige Rolle und für jede Reaktion wird die Wiederverwendung eines Katalysators immer häufiger von Anfang an in der Prozessentwicklung mit integriert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung heterogener Prozesse mit homogenen Präkatalysatoren durch Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf einem anorganischen Träger. Dabei wurde auch der Einfluss untersucht, inwieweit der Einsatz von organischen Polymeren als zusätzlichem Support die Standzeit dieser Systeme verbessern kann. Die Fixierung homogener Katalysatoren auf polymeren Trägermaterialien organischer oder anorganischer Natur reduziert die Katalysatorabtrennung auf eine Trennung von unlöslichem Polymer und den organischen Produkten, die prinzipiell durch eine einfache Filtration erreicht werden kann. So besteht die Möglichkeit, z. B. Festbetttechnologie anzuwenden bei gleichzeitigem Einsatz von definierten molekularen Katalysatoren, die aus der homogenen Katalyse kommend einstellbare Selektivität und Aktivität aufweisen.

Dazu wurde eine Reihe von drei Liganden in guter Ausbeute synthetisiert und charakterisiert. Durch eine zweistufige, einfache, modulare und flexible Synthese waren Imidazolium-phosphine zugänglich (Abb. 64, 65), die aufgrund ihrer Phosphino-Funktionalisierung als Liganden und gleichzeitig aufgrund ihrer Imidazolium-Funktionalisierung als ionische Flüssigkeiten wirken. Daher können diese Liganden als ionische Flüssigkeiten in SILP-Systemen eingesetzt werden. Es wurden durch Koordination dieser Liganden an Rhodium-Komplexfragmente Präkatalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen hergestellt.



**Abbildung 64:** Die erste Stufe in der Synthese von Liganden, hier: 1-N-Bromopentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (**1b**)



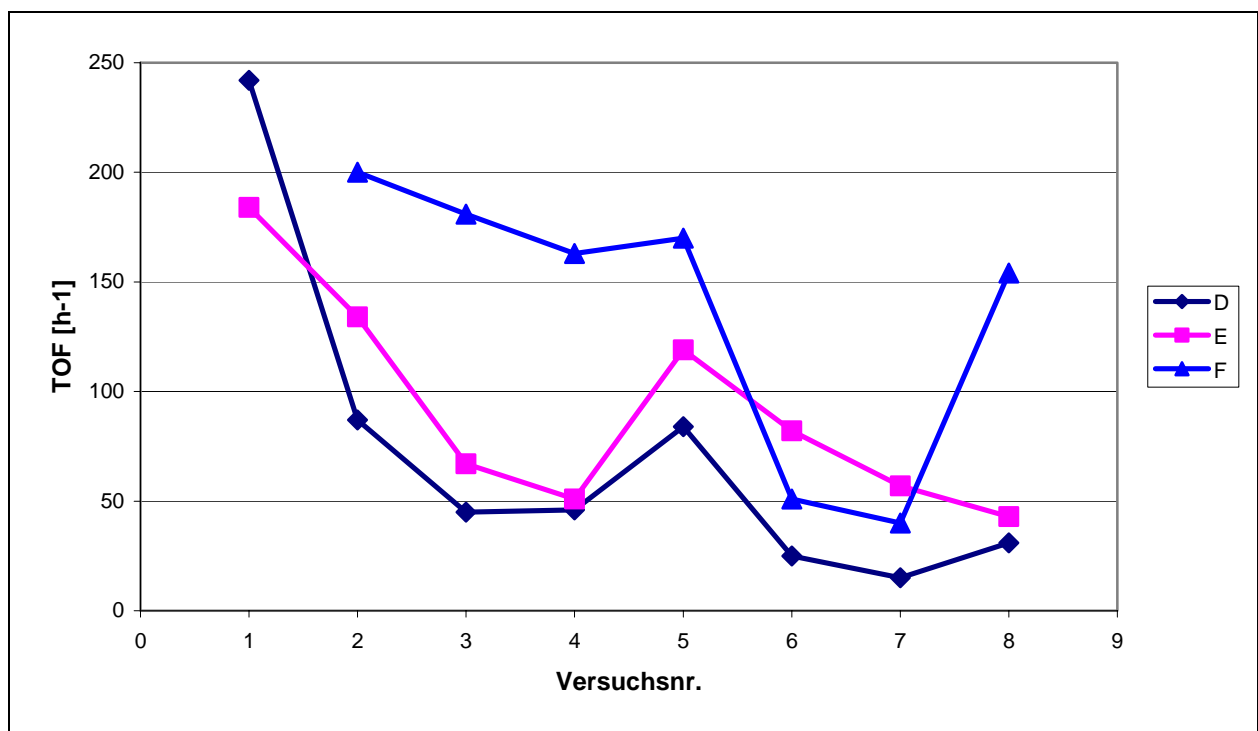
**Abbildung 65:** Die zweite Stufe in der Synthese von Liganden, hier 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid (**2b**)

Als Modellreaktion für die später durchgeführten Mehrphasen- oder auch SILP-Experimente diente die flüssige einphasige Hydroformylierung von 1-Octen. Der Ligand 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid (**2b**) hat sich als aktiver und selektiver als seine Homologen **2a** und **2c** erwiesen und wurde daher in den Immobilisierungsexperimenten eingesetzt.

Der in-situ aus den Liganden **2** und einem Rh-Precursor hergestellte homogenkatalytische aktive Rh-Präkatalysator wurde dazu im ersten Schritt in der Flüssig/flüssig-Zweiphasenkatalyse eingesetzt, um die Eignung der eingesetzten Phosphino-funktionalisierten Imidazoliumsalze als Ligand in Bezug auf Aktivität, Selektivität, Recyclingverhalten und damit Nachhaltigkeit zu untersuchen. Als stationäre Phasen dienten dabei verschiedene, polare ionische Flüssigkeiten, die sich von der organischen Phase, bestehend aus Edukten und Produkten, durch Phasenseparation abtrennen ließen.

Für die erste Experimentenreihe in der Zweiphasenkatalyse (Experimente D) wurde [BMIM]PF<sub>6</sub> als ionische Flüssigkeit ausgewählt, weil es mit seiner Imidazolium-Basis strukturelle Ähnlichkeiten zum eingesetzten Liganden aufweist und daher eine gute Mischbarkeit mit dem Präkatalysator bewirken sollte. Über eine Reihe von acht Experimenten wurde jedoch eine permanente Abnahme der Aktivität beobachtet (Abb. 66), die sich zum großen Teil durch ein Leaching des Katalysators in die organische Produktphase erklärt. Der letzte Versuch, der unter identischen Bedingungen wie der erste durchgeführt wurde, und bei dem zuvor die Gesamtmenge an Rh-Metall, welche zuvor recycelt worden war, in den Reaktor zurückgeführt worden war, zeigt nur noch etwa ein Achtel der Anfangsaktivität. Um Effekte auszuschließen, die aus der Natur des eingesetzten Rh-Precursors resultieren, wurden in Analogie Experimente durchgeführt mit Dichloro-η<sup>2</sup>-1,5-cyclooctadien-dirhodium(I) (Reihe E) anstelle von Dichloro-tetracarbonyl-dirhodium(I)

(Reihe D, Abb. 66). Die hohe Übereinstimmung der Kurvenverläufe zwischen den Reihen D und E belegt, dass der Rh-Precursor nicht die Ursache für die beobachtete Deaktivierung des Systems ist, die sich für die Reihe E ebenso wiederfindet. Ausgehend von der Vermutung, dass vielleicht auch die Struktur der ionischen Flüssigkeit [BMIM]PF<sub>6</sub> verantwortlich war für die sinkende Aktivität und Deaktivierung der Systeme (durch Hydrolyse von PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder/und Deprotonierung von [BMIM]<sup>+</sup>), wurde 1-Methyl-4-Pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonimid eingesetzt als Solvent für den Katalysator.



**Abbildung 66:** Vergleich der TOF-Werte der zweiphasigen-Experimentenreihe D, E und F; bei dem 5. Versuch in diesem Diagramm wurde der aus den vorangegangenen Versuchen durch Phasentrennung mit zusätzlichem Pentan wiedergewonnene Katalysator dem Reaktor mit zugesetzt; Versuche 6 und 7 wurden in Gegenwart von Pentan im Reaktor durchgeführt; Versuch 8 identische Bedingungen wie in Versuch 1 und 5

Dadurch konnte die Aktivitätserhaltung in dem System deutlich verbessert werden, die Aktivität in Versuch 8 ist genauso gut wie in Versuch 5 und liegt bei etwa  $\frac{3}{4}$  der Anfangsaktivität (Reihe F, Abb. 66). D. h., die beobachtete Katalysatordeaktivierung in den Reihen D und E resultiert aus der Natur der dort eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Generell lässt sich aber erkennen, dass bei allen zweiphasigen Katalyseversuchen, D, E und F, die Aktivität gegenüber den Anfangsexperimenten absinkt. Es ist nach jedem Versuch ein Recycling des Katalysators aus der organischen Produktphase notwendig, da nicht unerhebliche Mengen von Rh-

Komplexen in diese Phase extrahiert werden. Wird in das System das unpolare Pentan zugegeben, um eine bessere Abtrennbarkeit des Katalysators schon im Reaktor zu erreichen, sinkt die Aktivität sehr stark (Versuche 6, 7, Reihen, D, E, F, Abb. 66). Dies kann dadurch erklärt werden, dass in diesen Versuchen der Anteil zur katalytischen Gesamtaktivität des Systems stark zurückgedrängt ist, der durch Rh-Komplexe verursacht wird, die in den vorangegangenen Versuchen in der organischen Phase gelöst waren. Das bedeutet aber, dass die Stationarität der katalytisch aktiven Spezies in der IL-Phase in allen untersuchten Fällen noch verbessert werden muss, was z. B. durch Zugabe von Pentan erreicht werden kann.

Für eine Verbesserung der Stationarität des Rh-Katalysators im System (und mögliche Reduzierung des Rh-Leaching) wurde die SILP – Katalyse eingeführt. Das SILP – Konzept in der Grenzflächenkatalyse ist folgendes: es gibt eine stationäre Phase, die aus einer inerten Matrix besteht (hier:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix), auf deren Oberfläche ionische Flüssigkeiten (hier: Phosphino-funktionalisierte Imidazoliumsalze) und reaktive Zentren (hier: Rhodium-Zentren) adsorbiert werden, während die mobile Phase ein gasförmiger oder flüssiger Reaktant (1-Octen, CO,  $\text{H}_2$ ) oder ein Lösemittel samt gelösten Reaktanden ist [152].

Die generell in dieser Arbeit verfolgte Idee liegt in einer Verbesserung der SILP – Katalyse durch den Einsatz polarer organischer, Polymer Hilfsmittel, die die ursprünglich zweidimensionale Wechselwirkung einer ionischer Flüssigkeit mit einer Oberfläche ausweiten in eine dritte Dimension von der Oberfläche weg gerichtet. Das Polymer dient letztendlich einfach als „Klebstoff“ zur besseren Fixierung der ionischen Flüssigkeit auf dem Trägermaterial.

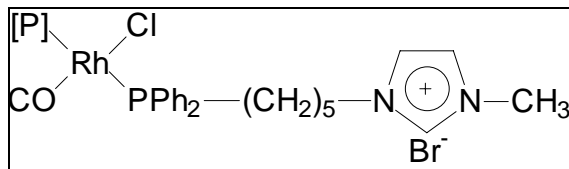
Die Experimente wurden unter ungünstigen Bedingungen für SILP-Systeme durchgeführt, d. h., die Katalysen, am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Octen, werden zu nahezu vollständigen Umsatz des Olefins gebracht. So soll der eventuell vorhandene positive Einfluss der organischen Polymere auf die Standzeit der SILP-Systeme offensichtlich werden, da bekannt ist, dass bei niedrigen Umsätzen die SILP-Systeme sind relativ gute Stabilität besitzen in Bezug auf ihre Stationarität.

Aspekte wie das Phosphin zu Metall Verhältnis oder auch die Mengenverhältnisse des eingesetzten organischen Polymers im Verhältnis zum Präkatalysator sind nicht

Gegenstand dieser Arbeit. Deshalb wird der anorganische Träger in einem großen Überschuss eingesetzt, um möglichst dünne und damit stabile Schichten auf dem Träger zu erzeugen.

Dementsprechend wurden in den verschiedenen Systemen Recycling-Experimente durchgeführt und bezüglich ihres Aktivitäts- und Selektivitätsverhaltens in der Hydroformylierung von 1-Octen als flüssiges Substrat untersucht.

Bei der Experimentenreihe SILP A war der durch Phosphino-funktionalisierte Imidazoliumsalze stabilisierte Rh-Präkatalysator (Abb. 67) direkt auf einem anorganischen Träger (AlOx-Pellets) immobilisiert und wurde so in der Hydroformylierung der 1-Octen eingesetzt.



**Abbildung 67:** Rh- Präkatalysator in den SILP-Experimentenreihen mit Ligand **2b**, [P]: ein weiterer Ligand **2b**

| Versuchsreihe | Ligand    | Metallkomplex                         | Ionische Flüssigkeit | Träger                        |
|---------------|-----------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| SILP A        | <b>2b</b> | $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ | ----                 | $\text{Al}_2\text{O}_3$       |
| SILP B        | <b>2b</b> | $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ | ----                 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ + PVA |
| SILP C        | <b>2b</b> | $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ | ----                 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ + PAS |
| SILP D        | <b>2b</b> | $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ | ----                 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ + PAA |
| SILP E        | <b>2b</b> | $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ | [PMP]bta             | $\text{Al}_2\text{O}_3$       |

**Tabelle 31:** Übersicht über die SILP - Versuche

In den Versuchen der Reihe SILP B wurde PVA als organisches Polymer eingesetzt, um die Bindung der ionische Flüssigkeit an der Oberfläche des Trägermaterials zu erhöhen, in der Reihe SILP C Polyacrylsäure (PAS) und bei SILP D entsprechend Polyacrylamid (PAA). In der Versuchsreihe SILP E wurde anstelle eines organischen Polymers zusätzlich eine ionische Flüssigkeit adsorbiert, um so den Liganden **2b** in Form seiner Rh-Komplexe an den Support gebunden zu halten (Tab. 31).



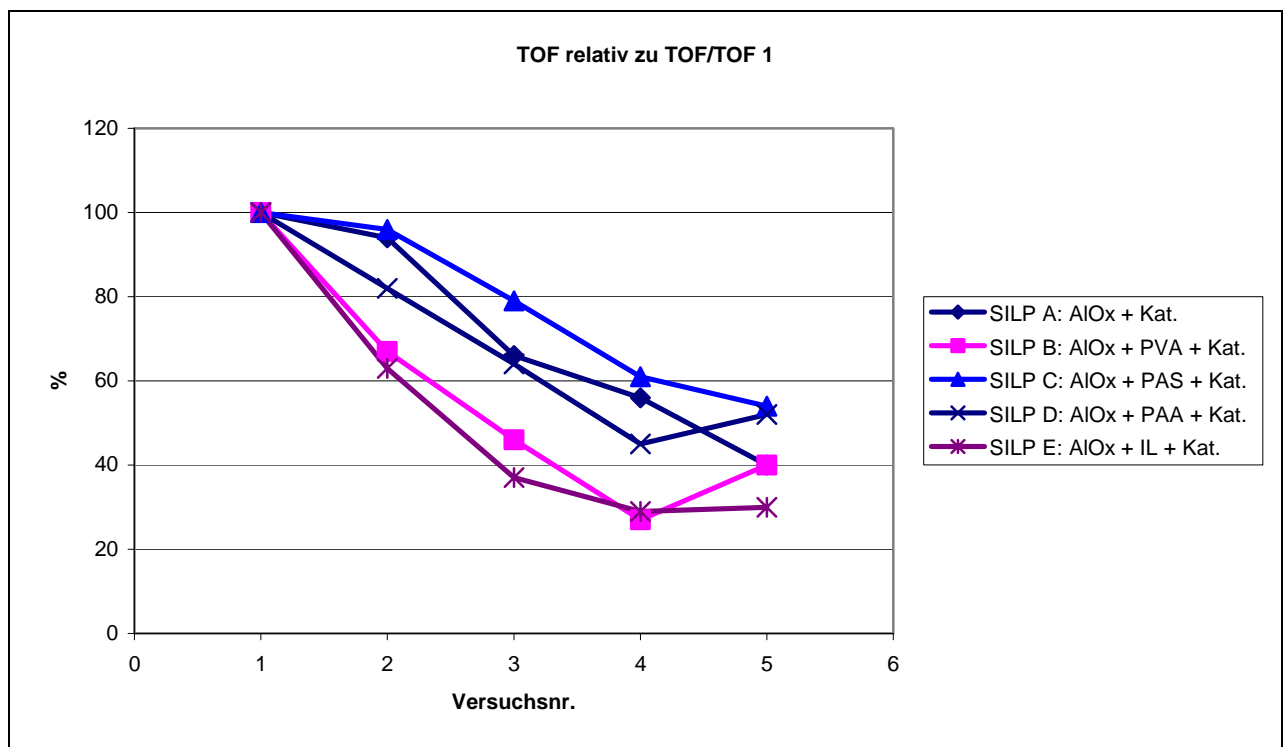
Als Maß für die katalytische Aktivität der untersuchten SILP-Systeme wurde neben der Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit die TOF herangezogen (*Abb. 68*). Die Recycling-Experimente wurden einfach durch Entleeren des Autoklaven und Neubefüllen mit 1-Octen durchgeführt. In allen Experimentenreihen SILP A – E erkennt man über die in Serie durchgeführten Experimente einen Aktivitätsverlust, der durch Austrag von katalytisch aktiven Rh-Zentren mit der organischen Produktphase erklärt werden kann; es findet erwartungsgemäß ein Leaching statt. In allen Reihenexperimenten wird über die Reihen hinweg eine Zunahme der *n/i*-Selektivität beobachtet, was ein Zeichen dafür ist, dass vermehrt ein Rh-Leaching im Vergleich zu einem Ligandleaching in den Systemen auftrat. So resultiert im System eine Abnahme an katalytisch aktiven Rh-Zentren gekoppelt mit einer Zunahme des Phosphin zu Metall Verhältnisses, was die Zunahme der *n/i*-Selektivität erklärt. Es bedeutet aber auch, dass die Stationarität des in den SILP-Experimenten eingesetzten Liganden **2b** höher ist als die der Rh-Zentren.

Um einen neutralen Vergleich der TOF aus den verschiedenen Ansätzen zu erhaltenen, wurden die für jeden Versuch bestimmten TOFs in Relation zu dem in der jeweiligen Reihe zuerst durchgeführten Versuch gesetzt. Dadurch werden Effekte kompensiert, die sich aus der Natur des eingesetzten Polymers ergeben. So wird z. B. durch die hohe Polarität von PAS bewirkt, dass die auf dem Träger gebildete Grenzschicht ebenfalls sehr polar ist. Dies führt dazu, dass in SILP C die Anfangsaktivität des Systems geringer ist als für das System SILP A (ohne Zusatz von Polymer), weil das unpolare Substrat weniger bereitwillig in die Grenzschicht diffundiert, die auf dem anorganischen Träger den Katalysator gelöst enthält.

Aus *Abb. 68* lässt sich dementsprechend erkennen, dass der Einsatz von PVA oder auch die Zugabe von zusätzlichem [PMP]bta nicht zu der gewünschten Erhöhung der Stationarität des Rh-Katalysators geführt haben. Lediglich der Zusatz von PAS oder PAA zeigt einen sichtbaren, positiven Einfluss auf die Stationarität. Man beobachtet hier im fünften Experiment SILP C5 bzw. SILP D5 noch eine Aktivität, die bei etwa 50 % der Anfangsaktivität liegt. Entsprechend wurden im Experiment SILP C5 nach 410 min nur noch 24.4% des eingesetzten 1-Octens in nicht umgesetzter Form nachgewiesen, während dieser Wert für den Versuch SILP A5 nach 480 min doch

35.9% beträgt (vergleichbar mit 33.9% nach 420 min für das Experiment SILP D5). Bei allen anderen Ansätzen lagen die Anteile nicht umgesetzten 1-Octens höher.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine prinzipielle Erhöhung der Stationarität von SILP-Systemen durch den Einsatz von polaren, organischen Polymeren erreicht werden kann, auch wenn die momentanen Ergebnisse nur darauf hindeuten, dass das eingesetzte organische Polymer möglichst polar sein sollte.



**Abbildung 68:** TOF relativ zur TOF des jeweils ersten Experiments bei allen SILP - Versuchsreihen

## 4.2. Ausblick

Die Synthese von Phosphino-funktionalisierten ILs, ihr Einsatz in der Mehrphasenkatalyse in SILP-basierenden Katalysen und die Anwendung von kommerziell verfügbaren, polaren, organischen Polymeren zur Erhöhung der Stationarität der Grenzschichten in der SILP-Katalyse waren Gegenstand dieser Arbeit.

Aspekte wie die Optimierung der Massenverhältnisse im System anorganischer Träger/ionische Flüssigkeit/zusätzlicher, organischer Support oder das Ligand zu Metall-Verhältnis sowie die Optimierung der Reaktionsparameter wurden im Rahmen der hier vorgestellten Experimente nicht mehr bearbeitet. Um ein klareres Bild von

dem Einfluss organischer Polymere auf die Stationarität der Grenzschichten in SILP-Systemen zu erhalten, ist es sicher sinnvoll, weitere Experimente in dieser Richtung vorzunehmen.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der hier vorgestellten Systeme kann in der Kombination von ionischen Flüssigkeiten oder SILP – Systemen als stationärer mit überkritischem CO<sub>2</sub> als mobiler Phase liegen, wegen ihrer sich ergänzenden Eigenschaften (Tab. 32) [26c, 153, 154]. Die kombinierte Anwendung von ionischen Flüssigkeiten und überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) hat sich in der Zweiphasenkatalyse für lösliche Katalysatoren bereits bewährt [28, 155 – 159].

So scheint es durchaus wahrscheinlich, dass die hier vorgestellten SILP-Systeme durch den Einsatz von überkritischem CO<sub>2</sub> als mobiler Phase weiter verbessert werden können.

| <b>Ionische Flüssigkeiten</b>   | <b>scCO<sub>2</sub></b>   |
|---|---|
| Betrachtet als polares Solvens, geringe Gaslöslichkeit                  | Unpolar, hohe Gaslöslichkeit  |
| Nicht flüchtig  | Hoch flüchtig   |
| Geringe Diffusionsfähigkeit und Oberflächenspannung                     | Hohe Diffusionsfähigkeit, kleine Oberflächenspannung  |
| Gute Affinität für Übergangsmetall-Komplexe (besonders ionischer Natur) | Nicht gut löslich mit Übergangsmetall-Komplexen (spezielle Liganden sind erforderlich, z. B. mit F – Ponytails) |
| Produkt Extraktion kann schwierig sein, Kreuzkontamination möglich      | Leichte Trennung von Produkten, Wiedererlangbarkeit   |
| Reaktor Design kann einfach sein  | Relativ teure Anlage für Produktion, Behandlung von scCO <sub>2</sub>   |
| Kann teuer sein, wenige Daten über die Toxikologie                      | Billig, leicht verfügbar, ungiftig  |

**Tabelle 32:** Die ergänzende Eigenschaften von ionische Flüssigkeiten und überkritischem CO<sub>2</sub> [26c]

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine präparative Arbeitsweise

Alle Reaktionen mit Sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden in standardisierten Glasapparaturen unter Inertgasatmosphäre (Schlenk-Rohr-, Septum- und Kanülentechnik an einer Vakuum-Linie) durchgeführt.

Die verwendeten Lösemittel sind getrocknet und wurden unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Wasser wurde desoxygeniert. Alle luftempfindliche Chemikalien wurden nach Lieferung oder Synthese unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Die organischen Lösemittel und Reagenzien wurden von folgenden Firmen bezogen:  
Sigma-Aldrich:

Natriumhexafluorophosphat, Chlordiphenylphosphin, Chlordiisopropylphosphin, Butyllithium,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dichlor-p-xylol, 1-Octen, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureamid (50 Gew.-% Lsg. in Wasser), Aluminiumoxid Pellets 3mm.

Fluka:

1,4-Dibrom-butan, 1,5-Dibrom-pentan, 1,6-Dibrom-hexan, Natriumtetrafluoroborat, Natriumtetrphenylborat, 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat, 1-Butyl-3-methyl-tetrafluoroborat, Triphenylphosphin.

Solvent Innovation

1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylat.

ABCR

4,6-Bis(diphenylphosphino)phenoxazine (NIXANTPHOS)

Messer Griesheim

Argon 6.0, Synthesegas ( $H_2:CO = 1:1$ )

Die Darstellung folgender Ausgangsverbindungen wurden in der Literatur bereits beschrieben:  $[Rh(COD)Cl]_2$  [160],  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  [150], Diphenylphosphin [161].

Der Autoklav wurde bezogen von:

300 ml Autoklav, Edelstahl, Hersteller FZK, ITC-CPV, bis 200 bar und 200°C zugelassen, Herstellungsnummer 9, Baujahr 1999

Für die analytischen Nachweise wurden folgende Methoden und Geräte benutzt:

NMR-Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm relativ zum externen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quintett), sept (Septett), oct (Octett), m (Multipllett), p (pseudo).

BRUKER Avance (250 MHz), VARIAN Unity Inova (400 MHz)

$^1\text{H}$ -NMR 250 MHz, 400 MHz

$^{13}\text{C}$ -NMR 63 MHz, 100 MHz

$^{31}\text{P}$ -NMR 101 MHz, 162 MHz

IR-Spektroskopie:

Perkin-Elmer, System 2000 FT-IR; Aufnahme der Spektren erfolgt bei Feststoffen in KBr-Presslingen und bei Flüssigkeiten auf CsI-Platten. Absorptionen sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Intensitäten werden durch w (schwach), m (mittel), s (stark) und vs (sehr stark) beschrieben.

Massenspektroskopie:

MS (ESI) [Electron Spray Ionisation]: Hewlett Packard Series 100 MSD (Eluent: 5 mmolare  $\text{NH}_4\text{OAc}$ -Lösung; Fragmenterspannung 10 – 200 V).

Angabe der Fragmente in relativen Intensitäten zum Basispeak in m/z (Masse/Ladung).

Gaschromatographie:

GC/MS (Flüssigphase): Hewlett Packard 5890, Säule db5, l = 30 m,; Injektortemp. 250°C, Detektortemp. 310°C, Initialtemp. 20°C, Initialzeit 5 min, Heizrate 10°C/min, Endtemperatur 300°C, Endzeit 30 min.

### Elementaranalyse

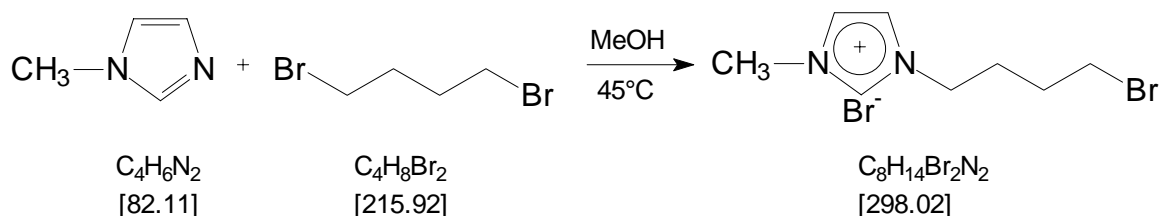
VARIO EL III, Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Versorgungsgase He 99.996% und O<sub>2</sub> 99.995%; Säule: H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Analytischen Laboratorium (Technische Universität Karlsruhe, Abteilung Anorganische Chemie).

### BET-Messungen

Quantachrom NOVA 2200, N<sub>2</sub>-Sorption Experimente werden bei 323K durchgeführt, vorher die Proben werden bei 323 – 473K getrocknet in Vakuum für 8 Stunden.

## 5.2 Synthesen

5.2.1 1-N-brombutyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid (1a)

Einer Lösung von 3.29 g (40 mmol) N-Methylimidazol in 50 ml Methanol wurden 36 g (167 mmol) 1,4-Dibrombutan zugesetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei 45°C wurde das Lösemittel und der Überschuss an 1,4-Dibrombutan im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal mit jeweils 15 ml Pentan und Diethylether gewaschen. Man erhält 9.2 g (30.8 mmol, 77%) von 1-N-brombutyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid als braunes Öl, spektroskopisch rein.

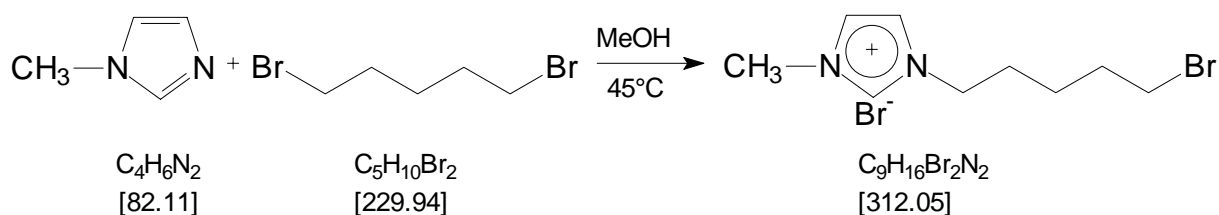
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}^1\text{-CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.45$  (s, br, 1H, NCHN), 7.57 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H, CH<sub>3</sub>NCHCHN), 7.52 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H, CH<sub>3</sub>NCHCHN), 4.47 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.47 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.13 (pq, br,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.1$  (NCHN), 123.9 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 122.5 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 49.5 (NCH<sub>2</sub>), 37.3 (CH<sub>3</sub>N), 33.0 (CH<sub>2</sub>Br), 29.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 29.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3140 (s), 3063 (vs), 2950 (s), 2862 (m), 1621 (w), 1570 (vs), 1453 (s), 1382 (m), 1338 (m), 1301 (m), 1262 (s), 1237 (m), 1170 (vs), 1087 (m), 1021 (m), 967 (m), 825 (m), 756 (s), 649 (m), 622 (s), 557 (m)

ESI-MS ( $m/z$ , 10V, %): 218 ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}^+$ , 100%)

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$  (%): berechnet: C 32.44, H 4.73, N 9.40; gefunden: C 30.66, H 4.884, N 9.425

5.2.2 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid (1b)

Zu einer Lösung von 2.1 g (25.5 mmol) N-Methylimidazol in 100 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur 53 g (230 mmol) 1,5-Dibrompentan hinzugefügt. Nach 2 Stunden Rühren bei 45°C wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Überschuss an 1,5-Dibrompentan wurde zurückgewonnen durch Umkondensieren im Vakuum. Das Rohprodukt wurde 2 mal mit jeweils 10 ml Diethylether und einmal mit 10 ml Pentan gewaschen. Man erhält 6.24 g (20 mmol, 78.43%) 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazolium-bromid in Form eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d^6$ -DMSO):  $\delta = 9.32$  (s, br, 1H, NCHN), 7.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.66$  Hz, 1H, CH<sub>3</sub>NCHCHN), 7.77 (t,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.95$  Hz, 1H, CH<sub>3</sub>NCHCHN), 4.19 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.52 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.80 (pq, br,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.33 (m, br, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

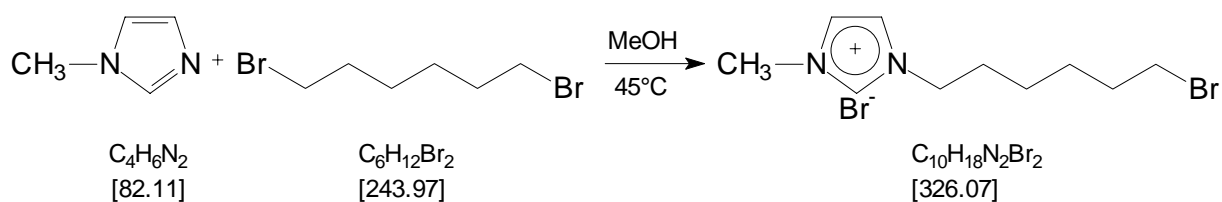
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -DMSO):  $\delta = 137.1$  (NCHN), 124.4 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 123.2 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 49.4 (NCH<sub>2</sub>), 37.7 (CH<sub>3</sub>N), 35.7 (CH<sub>2</sub>Br), 32.3 und 29.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 24.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3138 (s), 3005 (vs), 2861 (s), 1570 (vs), 1457 (vs), 1383 (m), 1337 (m), 1254 (m), 1227 (m), 1171 (vs), 1089 (m), 1020 (m), 829 (m), 749 (s), 651 (m), 622 (vs), 557 (m).

ESI-MS ( $m/z$ , 10V, %): 232 ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}^+$ , 100%)

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$  (%): berechnet: C 34.64, H 5.17, N 8.98; gefunden: C 34.205, H 5.28, N 8.812



5.2.3 1-N-bromhexyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid (1c)

Zu einer Lösung von 3.42 g (41.65 mmol) N-Methylimidazol in 30 ml Methanol wurde ein Überschuss von 28 g (115 mmol) 1,6-Dibromhexan hinzugefügt. Man lässt 24 Stunden bei 45 °C die Lösung Rühren und entfernt daraufhin das Lösemittel und den Überschuss an 1,6-Dibromhexan im Vakuum. Das Rohprodukt wurde mit jeweils 15 ml Pentan und Diethylether gewaschen. Man erhält 10.95 g (33.5 mmol, 80.52%) 1-N-bromhexyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid in Form eines braunen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 9.95$  (s, br, 1H, NCHN), 7.82 (pt,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = ^4\text{J}_{\text{HH}} = 3.5$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.74 (pt,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = ^4\text{J}_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, 1H, NCHCHN), 4.17 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.51 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.77 (pq, br,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.38 (pq, br,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.23 (m, br, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

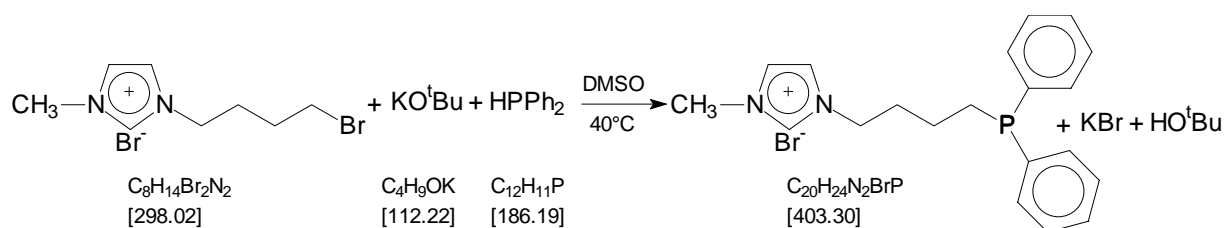
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 137.3$  (NCHN), 124.4 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 123.1 (CH<sub>3</sub>NCHCHN), 49.5 (NCH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>3</sub>N), 35.9 (CH<sub>2</sub>Br), 32.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 30.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 27.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 25.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3139 (s), 3001 (vs), 2860 (vs), 1569 (vs), 1458 (vs), 1430 (m), 1381 (m), 1337 (m), 1249 (s), 1170 (vs), 1090 (m), 1021 (m), 827 (m), 757 (vs), 650 (s), 623 (vs), 557 (m).

ESI-MS ( $m/z$ , 10V, %): 246 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}^+$ , 100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$  (%): berechnet: C 36.84, H 5.56, N 8.59; gefunden: C 36.35, H 5.78, N 8.91

### 5.2.4 1-N-diphenylphosphinobutyl-3-methylimidazolium-bromid (2a)



Zu einer Lösung von 2.60 g (23 mmol) Kalium-tert.-butylat in DMSO wurden unter Rühren 4.70 g (25 mmol) Diphenylphosphin zugesetzt. Die Lösung hat sich tiefrot gefärbt unter der Bildung von  $\text{KPPH}_2$ . Nach 20 min wurde eine Lösung aus 6.54 g (21 mmol) 1-N-brombutyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid in 40 ml DMSO zugespritzt. Eine weitere Farbänderung von rot nach gelb wurde festgestellt, die Reaktion wurde exotherm. Nach 8 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit 40 ml Dichlormethan und 40 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und Wasserspuren wurden mit Magnesiumsulfat entfernt, danach wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Es wurden 7.42 g (18.4 mmol, 87.67%) 1-N-diphenylphosphinobutyl-3-methylimidazolium-bromid als gelber, öliger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 9.87$  (s, 1H, NCHN), 7.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.83$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.36 - 7.18 (m, 10H, PhH), 4.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.32$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.03 (t, br,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.92 (pq,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.31 (pq, br,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 139.2$  (PC), 137.9 (NCHN), 133.2, 132.9 (PhC), 128.8 (PhC), 123.9 (NCHCHN), 122.7 (NCHCHN), 49.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 36.0 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 31.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2\text{P}$ ).

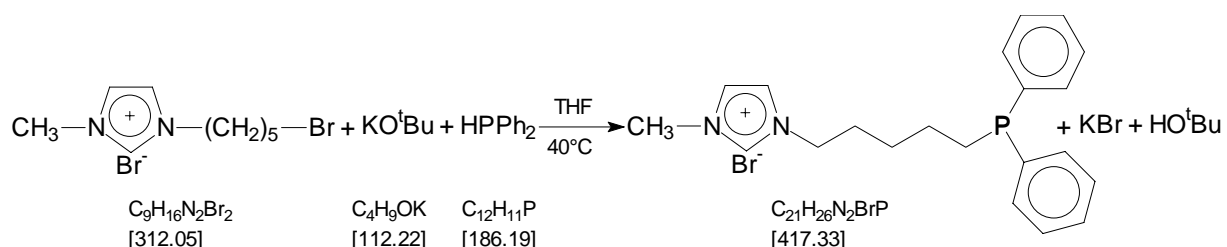
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = -15.72$  (s).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3142 (m), 3068 (vs), 2934 (s), 2861 (m), 1662 (m), 1572 (s), 1481 (m), 1434 (vs), 1310 (m), 1273 (w), 1170 (vs), 1094 (m), 1048 (vs), 954 (m), 852 (m), 745 (vs), 700 (vs), 652(m), 623 (s), 545 (m), 511 (s), 478 (m), 382 (m).

ESI-MS ( $m/z$ , 10V, %): 323 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}^+$ , 100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{BrP}$  (%): berechnet: C 59.56, H 6.00, N 6.95; gefunden: C 59.21, H 6.10, N 6.38

### 5.2.5 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid (2b)



3.50 g (31.1 mmol) Kalium-tert.-butylat wurden in 40 ml THF gelöst. 6.70 g (36 mmol) Diphenylphosphin wurden zugetropft, eine Farbänderung von hell-gelb zu rot wurde beobachtet, die einer Bildung von  $\text{KPPH}_2$  entsprach. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus 10.29 g (33 mmol) 1-N-brompentyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid in 30 ml THF zugespritzt. Nach 8 Stunden Rühren bei  $40^\circ\text{C}$  wurde das Lösemittel entfernt und die entstandenen gelben Feststoffe in 30 ml Dichlormethan aufgelöst. Die anorganischen Salze fielen als weißer Niederschlag aus und das organische Lösungsmittel wurde filtriert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel abgezogen. 13.22 g (31 mmol, 96%) 1-N-diphenylphosphinopentyl-3-methylimidazolium-bromid werden als gelb-braunes öliges Produkt entstanden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 9.92$  (s, 1H, NCHN), 7.81 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.76 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.43 - 7.34 (m, 10H, PhH), 4.39 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.11 (t, br,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 1.97 (t, br,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 - 1.43 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 139.4$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 14.5$  Hz, PC), 137.7 (s, NCHN), 133.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.0$  Hz, PhC), 128.9, 128.8 (PhC), 124.0 (NCHCHN), 122.7 (NCHCHN), 49.7 (NCH<sub>2</sub>), 36.1 (CH<sub>3</sub>N), 29.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 25.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P).

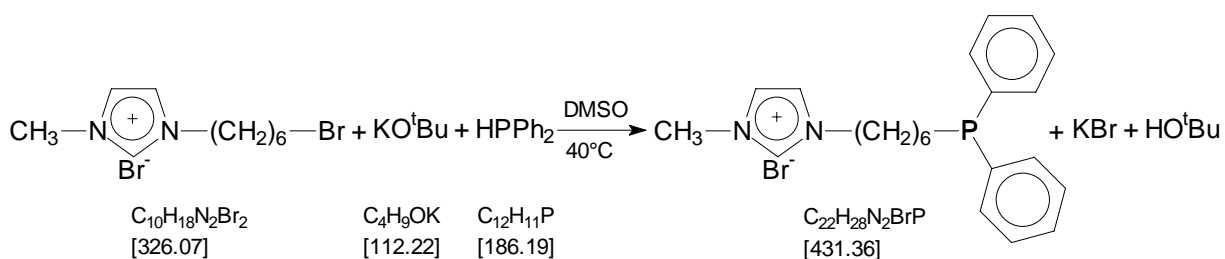
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = -15.7$  (s).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3140 (m), 3050 (s), 2935 (vs), 2864 (s), 1662 (m), 1572 (m), 1482 (m), 1462 (m), 1434 (s), 1335 (m), 1309 (m), 1172 (vs), 1118 (s), 1095 (m), 1040 (vs), 954 (s), 852 (m), 749 (vs), 700 (vs), 652(s), 623 (s), 547 (m), 513 (m), 482 (m), 382 (m).

ESI-MS ( $m/z$ , 10V, %): 337 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}^+$ , 100%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{BrP}$  (%): berechnet: C 60.44, H 6.28, N 6.71; gefunden: C 59.59, H 6.24, N 6.17

### 5.2.6 1-N-diphenylphosphinohexyl-3-methylimidazolium-bromid (2c)



Einer Lösung von 4.0 g (35.6 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml DMSO wurden 7.0 g (37.6 mmol) Diphenylphosphin tropfenweise zugesetzt. Die Lösung verfärbte sich von hell-gelb nach rot. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 4.0 g (35.6 mmol) 1-N-bromhexyl-3-N-methyl-imidazoliumbromid in 30 ml DMSO zugesetzt, wobei eine weitere Farbänderung nach gelb zu beobachten war. Die Reaktion war leicht exotherm. Nach 8 Stunden Rühren bei 40°C wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und es verblieb ein öliges Rohrprodukt, welches in Dichlormethan aufgenommen und filtriert wurde. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösemittel abgezogen. 12.5 g (29 mmol,

86.56 %) 1-N-diphenylphosphinoethyl-3-methylimidazolium-bromid als gelb-braunes, öliges Produkt waren entstanden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 10.21$  (s, 1H, NCHN), 7.92 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.76 (pt, br,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.52 - 7.34 (m, 10H, PhH), 4.42 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.09 (pq, br,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 1.91 (pq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 - 1.32 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.15 (pq,  $^3J_{\text{HH}} = 2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 138.2$  (NCHN), 134.4 (PC), 132.7 (Ph-C), 131.6, 131.2 (PhC), 128.9 (NCHCHN), 128.7 (NCHCHN), 49.4 (NCH<sub>2</sub>), 36.0 (CH<sub>3</sub>N), 29.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.4, 25.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 21.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = -15.68$  (s).

IR [Csl,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3142 (m), 3053 (s), 2933 (vs), 2859 (s), 1671 (m), 1571 (s), 1480 (m), 1462 (m), 1436 (vs), 1309 (m), 1173 (vs), 1120 (s), 1041 (s), 954 (m), 854 (m), 739 (vs), 700 (vs), 653 (m), 624 (m), 549 (s), 513 (s), 383 (m).

ESI-MS (m/z, 10V, %): 351 (C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>BrP (%): berechnet: C 61.26, H 6.54, N 6.49; gefunden: C 60.78, H 6.17, N 6.22

## 5.3 Hydroformylierung

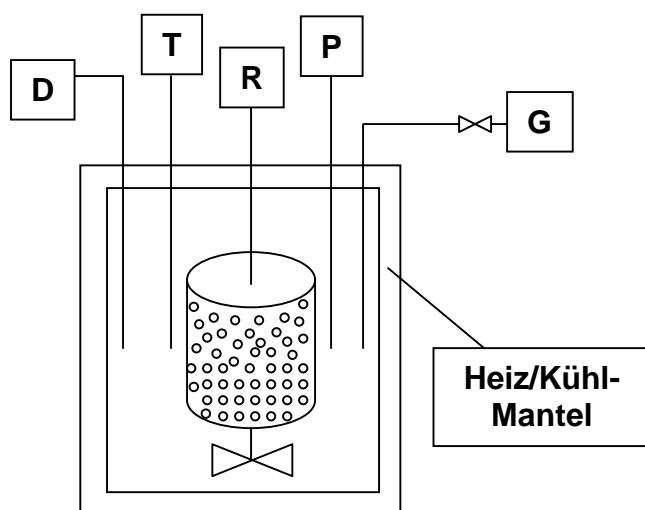
### 5.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroformylierung von 1-Octen

Alle Experimente wurden mit in-situ hergestellten Komplexverbindungen als Katalysatoren durchgeführt.

Der eingesetzte 300 ml Autoklav (*Abb. 69*) erlaubt die Durchführung von Reaktionen im Druckbereich von bis zu 200 bar und Temperaturen von bis zu 200°C. Die Reaktionszelle lässt sich elektronisch geregelt mittels eines außen angebrachten Heizmantels elektrisch beheizen. Über ein Gasverteilersystem werden die benötigten Gase in die Apparatur dosiert. Zur Verfügung stehen Argon, Stickstoff und eine Synthesegasmischung H<sub>2</sub> : CO im Verhältnis 1 : 1.

Zuerst wurde der Autoklav und das Gasverteilersystem evakuiert, danach mit Stickstoff gespült. Die ionische Flüssigkeit mit dem gelösten Präkatalysator wurde unter Argonatmosphäre in den Autoklav gefüllt und anschließend erfolgt die Befüllung mit Substrat (1-Octen) und 1 ml Triethylamin. Ein Vordruck von 20 bar Syngas wurde bei Raumtemperatur aufgebaut. Nach dem Aufheizen auf 80°C und Start der Reaktion wurde verbrauchtes Synthesegas so nachdosiert, dass der Druck von 20 bar im Autoklav konstant gehalten wurde. Die Menge CO/H<sub>2</sub> wurde mittels einem Massendurchflussmesser bestimmt. Alle Reaktionen wurden zu praktisch vollständigem Umsatz geführt. Nach der Beendigung der Reaktion wurde die Heizung ausgeschaltet; man lässt langsamern Rühren abkühlen, das System wurde mit Stickstoff gespült, bis keine Spuren der giftigen CO/H<sub>2</sub>-Mischung mehr zu detektieren waren. Die organische Phase mit den Produkten wurde unter Argon entnommen und mittels GC/MS analysiert. Zudem im Autoklav verbliebenen Katalysator wurde eine neue Menge von 1-Octen mit Triethylamin gegeben und ein neuer Versuch gestartet.

Für die SILP-Hydroformylierungsversuche wurde ein Käfig angefertigt und eingebaut, in dem sich der Katalysator, immobilisiert auf Aluminium Oxid Pellets, befindet.



**Abbildung 69:** Reaktor für SILP-Experimente, mit  $p$  : Druckaufnahme,  $T$  = Temperatureaufnahme,  $D$  = Ablassventil,  $R$  = Rührer mit eingebautem Käfig,  $G$  = Gasverteilersystem (Argon, Stickstoff, Synthesegas)

Die Analytik der Hydroformylierung Experimente erfolgt mittels GC/MS (EI).

Der Autoklav wurde bezogen von:

300 ml Autoklav, Edelstahl, Hersteller FZK, ITC-CPV, bis 200 bar und 200°C zugelassen, Herstellungsnummer 9, Baujahr 1999.

### 5.3.2 Katalysator Herstellung

#### 5.3.2.1 Versuch A

Zu einer Lösung von 3.32 g (8.25 mmol) 1-N-Diphenylphosphinobutyl-3-methylimidazolium-bromid (**2a**) in 15 ml Dichlormethan wurden 0.642 g (1.65 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 15 ml Dichlormethan zugefügt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so hergestellte Lösung wurde in den Autoklav überführt.

Hydroformylierungsparameter:

1-Octen: 93 g (830.35 mmol),  $p$ : 20 bar,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $t=320$  min

Für die Analyseergebnisse siehe *Tab. 4* (Kap. 3.4.1, Seite 61).

Verhältnisse: Ligand/Metall: 2.5/1

Katalysator/Edukt: 1/250

5.3.2.2 Versuch B

1.80 g (4.30 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid (**2b**) wurden in 15 ml Dichlormethan aufgelöst. Nach Zugabe von 0.3358 g (0.86 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach in den Autoklav überführt.

Hydroformylierungsparameter:

1-Octen: 58.5 g (521 mmol), p: 20 bar, T=80°C, t=110 min

Für die Analysenergebnisse siehe *Tab. 4* (Kap. 3.4.1, Seite 61).

Verhältnisse: Ligand/Metall: 2.5/1

Katalysator/Edukt: 1/300

5.3.2.3 Versuch C

Einer Lösung von 2.88 g (6.68 mmol) 1-N-Diphenylphosphinohexyl-3-methylimidazolium-bromid (**2c**) in 10 ml Dichlormethan wurden 0.519 g (1.336 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Katalysatorlösung in den Autoklav überführt.

Hydroformylierungsparameter:

1-Octen: 76.20 g (680 mmol), p: 20 bar, T=80°C, t=360 min

Für die Analysenergebnisse siehe *Tab. 4* (Kap. 3.4.1, Seite 61).

Verhältnisse: Ligand/Metall: 2.5/1

Katalysator/Edukt: 1/250

5.3.2.4 Versuch D

Zu einer Lösung von 2.085 g (5.0 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid (**2b**) in 30 ml ionischer Flüssigkeit (N-Butyl-N-methylimidazolium-hexafluorophosphat) wurden 0.389 g (1.0 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 10 ml Dichlormethan zugefügt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Dichlormethan im Vakuum entfernt. Man erhält eine rote Lösung des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit.

Verhältnisse: Ligand/Metall: 2.5/1

Katalysator/Edukt: 1/200

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 6* und *7* (Kap. 3.4.2, Seite 66).



### 5.3.2.5 Versuch E

Zu einer Lösung von 1.31 g (3.0 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 33 ml ionischer Flüssigkeit (N-Butyl-N-methylimidazolium-hexafluorophosphat) werden 0.54 g (1.0 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 10 ml Dichlormethan zugefügt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Dichlormethan im Vakuum entfernt. Man erhält ein rotes Öl.

Verhältnisse: Ligand/Metall: 1.5/1

Katalysator/Edukt: 1/250

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 8* und *9* (Kap. 3.4.2, Seite 70, 72).

### 5.3.2.6 Versuch F

Zu einer Lösung von 2.085 g (5.0 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 30 ml ionischer Flüssigkeit (1-Methyl-4-pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonylimid) werden 0.389 g (1.0 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 10 ml Dichlormethan zugefügt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Dichlormethan im Vakuum. Man erhält eine rote Lösung des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit.

Verhältnisse: Ligand/Metall: 2.5/1

Katalysator/Edukt: 1/250

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 10* und *11* (Kap. 3.4.2, Seite 75, 76).

### 5.3.2.7 Versuch G

Zu einer Lösung von 2.502 g (6.0 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 15 ml Dichlormethan wurden 0.11 g (0.2 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 15 ml Dichlormethan zugefügt. Diese Lösung wurde zu 13.0 g 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tosilat, ein Feststoff, zugegeben, und es wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man das Dichlormethan im Vakuum ab.

Verhältnisse: Ligand/Metall: 15/1

Katalysator/Edukt: 1/250

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 12* und *13* (Kap. 3.4.2, Seite 78).

#### 5.3.2.8 Versuch SILP A

51.56 g Aluminiumoxid-Pellets werden für 24 h im Vakuum getrocknet. Einer Lösung von 1.90 g (4.5 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 20 ml Dichlormethan werden 0.373 g (0.95 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 20 ml Dichlormethan hinzugefügt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Gesamtlösung zu den Aluminiumoxid-Pellets gefügt und über Nacht stehen gelassen. Das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt, und der Katalysator, immobilisiert auf den Pellets, wird in den Käfig und so in den Autoklav eingebracht.

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Verhältnisse: Ligand/Metall:      | 2.5/1 |
| Katalysator/Edukt:                | 1/500 |
| Katalysator/Anorganischer Träger: | 1/50  |

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 15* und *16* (Kap. 3.4.3, Seite 84).

#### 5.3.2.9 Versuch SILP B

53.26 g Aluminiumoxid-Pellets wurden für 24 h im Vakuum getrocknet. 2.0 g Polyvinylalkohol wurden in 40 ml NMP bei 60°C aufgelöst und nach dem Kühlen zu den Pellets gegeben; man ließ für 24 h bei Raumtemperatur stehen. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum und bei einer Temperatur von 70°C entfernt.

Zu einer Lösung von 2.53 g (6.0 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 25 ml Dichlormethan wurden 0.473 g (1.2 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  auch in 25 ml Dichlormethan zugesetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird diese zu den mit PVA behandelten Aluminiumoxid-Pellets hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt und der Katalysator, auf den Pellets immobilisiert, wurde in dem für ihn gebauten Käfig in den Autoklav eingebracht.

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Verhältnisse: Ligand/Metall: | 2.5/1 |
| Katalysator/Edukt:           | 1/500 |

Katalysator+Polymer/Anorganischer Träger: 1/10

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analyseergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 17* und *18* (Kap. 3.4.3, Seite 86).

#### 5.3.2.10 Versuch SILP C

Aluminiumoxid-Pellets, 50.0 g, wurden für 24 h im Vakuum getrocknet. 2.613 g Polyacrylsäure wurden in 50 ml Methanol bei Raumtemperatur aufgelöst und anschließend zu den Pellets zugefügt. Es wurde für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Zu einer Lösung von 2.0 g (4.8 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 25 ml Dichlormethan wurden 0.378 g (1.0 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 25 ml Dichlormethan zugesetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde diese zu den mit PAS behandelten Aluminiumoxid-Pellets gegeben und es wurden über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Katalysator, auf Pellets immobilisiert, wurde in dem für ihn gebauten Käfig in den Autoklav verbracht.

|   |       |
|---|-------|
| Verhältnisse: Ligand/Metall:              | 2.5/1 |
| Katalysator/Edukt:                        | 1/500 |
| Katalysator+Polymer/Anorganischer Träger: | 1/10  |

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analyseergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 20* und *21* (Kap. 3.4.3, Seite 88, 89).

#### 5.3.2.11 Versuch SILP D

50.0 g Aluminiumoxid-Pellets wurden für 24 h im Vakuum getrocknet. 1.95 g Polyacrylamid wurden in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur aufgelöst, anschließend wurde die Lösung zu den Pellets gegeben, und es wurde für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde das Wasser im Vakuum entfernt.

Zu einer Lösung von 2.56 g (6.14 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 25 ml Dichlormethan wurden 0.497 g (1.27 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 25 ml Dichlormethan zugesetzt. Nach 2 h Rühren bei

Raumtemperatur wurde diese Lösung zu den mit PAA behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pellets hinzugefügt, und es wurde über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Katalysator, auf den Pellets immobilisiert, wird in dem für ihn angefertigtem Käfig in den Autoklav gefüllt.

|   |       |
|---|-------|
| Verhältnisse: Ligand/Metall:              | 2.5/1 |
| Katalysator/Edukt:                        | 1/500 |
| Katalysator+Polymer/Anorganischer Träger: | 1/10  |

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 23 und 24* (Kap. 3.4.3, Seite 90, 91).

#### 5.3.2.12 Versuch SILP E

50.35 g Aluminiumoxid-Pellets wurden für 24 h im Vakuum getrocknet. 2.093 g N-Methyl-4-Pentylpyridinium-bis-trifluormethylsulfonylimide wurden bei Raumtemperatur in 50 ml Methanol gelöst, die Lösung zu den Pellets gegeben und für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Zu einer Lösung von 2.45 g (5.87 mmol) 1-N-Diphenylphosphinopentyl-3-N-Methylimidazolium-bromid in 25 ml Dichlormethan wurden 0.457 g (1.175 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 25 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung zu den mit der ionischen Flüssigkeit behandelten Aluminiumoxid-Pellets hinzugefügt, und es wurde über Nacht stehen gelassen. Das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt und der Katalysator, immobilisiert auf den Pellets, wird in dem dafür aufgefertigtem Käfig den Autoklav gefüllt.

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Verhältnisse: Ligand/Metall:         | 2.5/1 |
| Katalysator/Edukt:                   | 1/500 |
| Katalysator+IL/Anorganischer Träger: | 1/10  |

Für die Details der eingesetzten Mengen und Reaktionszeiten sowie für die Analysenergebnisse aus den Experimenten zur Hydroformylierung von 1-Octen siehe *Tab. 26 und 27* (Kap. 3.4.3, Seite 93).

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] (a) Anastas P. T., Williamson T. C., *Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment*, **1996**, American Chemical Society, S. 1 – 19  
(b) Anastas P. T., Williamson T. C., *Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment*, **1996**, American Chemical Society, Washington D.C., S. 116 – 131
- [2] (a) Anastas P. T., Williamson T. C., *Green Chemistry, Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, **1998**, Oxford University Press, New York, S. 1 – 26  
(b) Anastas P. T., Williamson T. C., *Green Chemistry, Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, **1998**, Oxford University Press, New York, S. 200 – 265
- [3] Anastas P. T., Kirchoff M. M., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686 – 694
- [4] Auch-Schwelk B., Kohlpaintner C., *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 5, 306 – 312
- [5] Matlack A. S., *Introducing to Green Chemistry*, **2001**, Marcel Dekker. Inc, New York, S. 201 – 241
- [6] (a) Cornils B., Herrmann W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 1 – 15  
(b) Cornils B., Herrmann W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 245 – 258  
(c) Cornils B., Herrmann W. A. Wolfgang, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 575 – 601  
(d) Cornils B., Herrmann W. A. Wolfgang, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 605 – 624  
(e) Cornils B., Herrmann W. A. Wolfgang, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 708 – 712  
(f) Cornils Boy, Herrmann A. Wolfgang, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, S. 29 – 55
- [7] Purwanto P., Delmas H., *Cat. Today*, **1995**, 24, 135 – 140
- [8] Beller M., Cornils B., Frohning C. D., Kohlpainter C. W., *J. Mol. Cat. A*, **1995**, 104, 17 – 85
- [9] Bischoff S., Kant M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4908 – 4913
- [10] Walter O., Vorlesung, Universität Heidelberg, SS **2005**
- [11] Herrmann W. A., Kohlpaintner C. W., *Angew. Chemie*, **1993**, 105, 1588 - 1609

- [12] Kirschning A., *Immobilized catalysts: solid phases, immobilization and applications*, Springer, Heidelberg, **2004**, S. 53 – 58
- [13] Kohlpaintner C. W., Fischer R. W., Cornils B., *App. Cat. A: General*, **2001**, 221, 219 – 225
- [14] (a) Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, **2004**, WILEY-VCH, Weinheim, S. 351-363
- (b) Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, **2004**, WILEY-VCH, Weinheim, S. 243 – 251
- (c) Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, **2004**, WILEY-VCH, Weinheim, S. 313 - 323
- (d) Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, **2004**, WILEY-VCH, Weinheim, S. 655 – 664
- (e) Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, **2004**, WILEY-VCH, Weinheim, S. 639 – 645
- [15] Wachsen O., Himmmler K., Cornils B., *Cat. Today*, **1998**, 42, 373 – 379
- [16] Dubois R. A., Garrou P. E., Lavin K. D., Allcock H. R., *Organometallics*, **1986**, 5, 460 - 466
- [17] Dubois R. A., Garrou P. E., *Organometallics*, **1986**, 5, 466 - 473
- [18] Rosi L., Bini A., Freudiani P., Bianchi M., Salvini A., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **1996**, 112, 367 - 383
- [19] Crause C. et al, *Dalton Trans.*, **2003**, 2036 - 2042
- [20] Haumann M., Koch H., Schomäcker R., *Cat. Today*, **2003**, 79 – 80, 43 – 49
- [21] Parmar D. U., Bajaj H. C., Jasra R. V., Moros B. M., Likholobov V. A., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2004**, 211, 83 – 87
- [22] Dwyer C., Assumption H., Coetzee J., Crause C., Damoense L., Kirk M., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 653 – 669
- [23] Zhang Y., Nagasaka K., Qiu X., Tsubaki N., *Cat. Today*, **2005**, 104, 48 – 54
- [24] Srivastava V. K., Shukla R. S., Bajaj H. C., Jasra R. V., *App. Cat. A: General*, **2005**, 282, 31 – 38
- [25] Anson M. S., Leese M. P., Tonks L., Williams M. J., *Dalton Trans.*, **1998**, 21, 3529 – 3538
- [26] (a) Cornils B., Herrmann W. A., Horváth I. T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2005**, S. 330 – 337

- (b) Cornils B., Hermann W. A., Horváth I. T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2005**, S. 297 – 304
- (c) Cornils B., Hermann W. A., Horváth I. T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2005**, S. 405 – 604
- [27] Keim W., Behr A., Gruber B., Hoffmann B., Kowaldt F. H., Kürschner U., Limbäcker B., Sistig F. P., *Organometallics*, **1986**, 5, 2356 – 2359
- [28] Tzschucke C.C, Markert C., Bannwarth W., Roller S., Hebel A., Haag R., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 4136 – 4173
- [29] Kirschning A., Monenschein H., Wittenberg R., *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 670 – 701
- [30] (a) Buchmeiser M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**, S. 241 – 276
- (b) Buchmeiser M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**, S. 201 – 240
- (c) Buchmeiser M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**, S. 305 – 344
- (d) Buchmeister M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**, S. 1 – 52
- [31] Hodge P., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 417 – 424
- [32] Clapham B., Reger T. S., Janda K. D., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4637 – 4662
- [33] Leadbeater N. E., Marco M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3217 – 3274
- [34] Banaglia M., Puglisi A., Cozzi F., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3401 – 3429
- [35] Merrifield R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2149 – 2154
- [36] Pittman Jr. C. U., Hanes R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5402 – 5405
- [37] Lu S.-M., Alper H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13126 – 13131
- [38] Lang W. H., Jurewicz A. T., Haag W. O., Whitehurst D. D., Rollmann L. D., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 134, 85 – 94
- [39] Keim W., *Green Chemistry*, **2003**, 5, 105 – 111
- [40] Chen S., Janda K. D., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3943 – 3946
- [41] Uozumi Y., Danjo H., Hayashi T., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3384 – 3388
- [42] Gravert D. J., Janda K. D., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 489 – 510
- [43] Wentworth P., Janda K. D., *Chem. Commun.*, **1999**, 1917 – 1924

- [44] Dickerson T. J., Reed N. N., Janda K. D., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3325 – 3344
- [45] Bergbreiter D. E., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3345 – 3384
- [46] Yoneda N., Nagawaka Y., Mimami T., *Cat. Today*, **1997**, *36*, 357 – 364
- [47] Regen S. L., Lee D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 294 - 296
- [48] Regen S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 5956 – 5957
- [49] Bergbreiter D. E., Zhang L., Mariagnananm V. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9295 – 9296
- [50] Doyle M. P., Eismont M. Y., Bergbreiter D. E., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6103 – 6105
- [51] Borrmann T., Roesky H. W., Ritter U., *J. Mol. Cat. A*, **2000**, *153*, 31 – 48
- [52] Wörndle A. O. F., Dissertation, Universität München, **2005**
- [53] Malmström T., Andersson C., Hjortkjaer J., *J. Mol. Cat. A*, **1999**, *139*, 139 – 147
- [54] Karlsson M., Johansson M., Andersson C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4187 – 4192
- [55] Malmström T., Andersson C., *J. Mol. Cat. A*, **2000**, *157*, 79 – 82
- [56] Oosterom G. E., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., Piet van Leeuwen W. N. M., *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 1878 – 1901
- [57] Schlüter A. D., Rabe J. P., *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 860 – 880
- [58] van Heerbeek R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3717 – 3756
- [59] Gates B. C., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 511 – 522
- [60] Lindner E., Auer F., Baumann A., Wegner P., Mayer H. A., Bertagnolli H., Reinöhl U., Ertel T. S., Weber A., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, *157*, 97 – 109
- [61] Alvaro M., Baleizao C., Das D., Carbonell E., Garcia H., *Journal of Catalysis*, **2004**, *228*, 254 – 258
- [62] Sandee A. J., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., Piet van Leeuwen W. N. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8468 – 8476
- [63] Piet van Leeuwen W. N. M., Sandee A. J., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., *J. Molec. Cat. A*, **2002**, *182 – 183*, 107 – 123
- [64] Neumann R., Cohen M., *Angew. Chemie*, **1997**, *109*, 1810 – 1812
- [65] Bailey D. C., Langer S. H., *Chem Rev.*, **1981**, *81*, 109 – 148
- [66] Arhancet J. P., Davis M. E., Merola J. S., Hason B. E., *Nature*, **1989**, *339*, 454 – 455
- [67] Arhancet J. P., Davis M. E., Hanson B. E., *Catalysis Letters*, **1991**, *11*, 129 – 136



- [68] Arhancet J. P., Davis M. E., Merola J. S., Hanson B. E., *Journal of Catalysis*, **1990**, 121, 327 – 339
- [69] Fremy G., Monflier E., Carpentier J.-F., Castanet Y., Mortreux A., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1608 – 1610
- [70] Sandee A. J., Slagt V. F., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., Piet van Leeuwen W. N. M., *Chem. Commun.*, **1999**, 17, 1633 – 1634
- [71] Fremy G., Monflier R., Carpentier J.-F., Castanet Y., Mortreux A., *Journal of Catalysis*, **1996**, 162, 339 – 348
- [72] Jáuregui-Haza U.J., Dessoudeix M., Kalk Ph., Wilhelm A.M., Delmas H., *Cat. Today*, **2001**, 66, 297 – 302
- [73] Arhancet J. P., Davis M. E., Hanson B. E., *Journal of Catalysis*, **1991**, 129, 94 – 99
- [74] Arhancet J. P., Davis M. E., Hanson B. E., *Journal of Catalysis*, **1991**, 129, 100 – 105
- [75] Zhu H., Ding Y., Yin H., Yan L., Xiong J., Lu Y., Luo H., Lin L., *App. Cat. A: Gen.*, **2003**, 245, 111 – 117
- [76] Jáuregui-Haza U. J., Pardillo-Fontdevila E., Kalck Ph., Wilhelm A. M., Delmas H., *Cat. Today*, **2003**, 79-80, 409 – 417
- [77] Disser C., Muennich C., Luft G., *App. Cat. A: Gen.*, **2005**, 296, 201 – 208
- [78] Anderson J.-A., Karodia N., Guise S., Newlands C., *Chem. Commun.*, **1998**, 8, 2341 – 2342
- [79] Horváth I. T., *Catalysis Letters*, **1990**, 6, 43 – 48
- [80] Pelt H. L., Gijsman P. J., Verburg R. P. J., Scholten J. J. F., *J. Mol. Cat. A*, **1985**, 33, 119 – 128
- [81] Bianchini C., Burnaby D.G., Evans J., Frediani P., Meli A., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli L., Vizza F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5961 – 5971
- [82] Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Oberhauser W., Psaro R., Vizza F., *Organometallics*, **2000**, 19, 2433 – 2444
- [83] Wasserscheid P., Keim W., *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3926 – 3945
- [84] Wasserscheid P., *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 52 – 63
- [85] Welton T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071 - 2083
- [86] Welton T., *Coord. Chem. Rev*, **2004**, 248, 2459 – 2477
- [87] Chiappe C., Pieraccini D., *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 275 – 297
- [88] Daguenet C., Dyson P. J., *Organometallics*, **2004**, 23, 6080 – 6083

- [89] Keim W., Vogt D., Waffenschmidt H., Wasserscheid P., *Journal of Catalysis*, **1999**, 186, 481 – 484
- [90] Holbrey J. D., Seddon K. R., *Clean Products and Processes*, **1999**, 1, 223 – 236
- [91] Wasserscheid P., Waffenschmidt H., *J. Mol. Cat. A*, **2000**, 164, 61 – 67
- [92] Brasse C. C., Englert U., Salzer A., Waffenschmidt H., Wasserscheid P., *Organometallics*, **2000**, 19, 3818 – 3823
- [93] Kottsieper K. W., Stelzer O., Wasserscheid P., *J. Mol. Cat. A*, **2001**, 175, 285 - 288
- [94] Gordon C. M., *App. Cat. A: General*, **2001**, 222, 101 – 117
- [95] Dupont J., De Souza R. F., Suarez P. A. Z., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667 – 3692
- [96] Zhao G., Jiang T., Han B., Li Z., Zhang J., Liu Z., He J., Wu W., *J. of Supercritical Fluids*, **2004**, 32, 287 – 291
- [97] Omotowa B. A., Shreeve J. M., *Organometallics*, **2004**, 23, 783 – 791
- [98] Shariati A., Peters C. J., *J of Supercritical Fluids*, **2004**, 29, 43 – 48
- [99] Mehnert C. P., Cook R. A., Dispenziere N. C., Mozeleski E. J., *Polyhedron*, **2004**, 23, 2679 – 2688
- [100] Lin S.-T., Ding M.-F., Chang C.-W., Lue S.-S., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 9441 – 9446
- [101] Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenhaler R., *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 219, 93 – 98
- [102] Zulfiqar F., Kitazume T., *Green Chemistry*, **2000**, 2, 296 – 297
- [103] Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 2379 – 2383
- [104] Wheeler C., West K. N., Liotta C. L., Eckert C. A., *Chem. Commun.*, **2001**, 887 – 888
- [105] Brennecke J. F., Maginn E. J., *AIChE Journal*, **2001**, 47, 2384 – 2389
- [106] Wasserscheid P., Waffenschmidt H., Machnitzki P., Kottsieper K. W., Stelzer O., *Chem. Commun.*, **2001**, 451 – 452
- [107] Kitazume T., Kasai K., *Green Chemistry*, **2001**, 3, 30 – 32
- [108] Forsyth S. A., Pringle J. M., MacFarlane D. R., *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 113 – 119
- [109] Earle M. J., Seddon K. R., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391 – 1398

- [110] Oldham W. J., Williams D. B., *Electrochemical Soc. Proceedings*, **2002**, 19, 983 – 990
- [111] Wilkes J. S., *J. Mol. Cat. A*, **2004**, 214, 11 – 17
- [112] Parodia N., Guise S., Newlands C., Andersen J.-A., *Chem. Commun.*, **1998**, 21, 2341 – 2342
- [113] Olivier H., *J. Mol. Cat. A*, **1999**, 146, 285 – 289
- [114] Sheldon R., *Chem. Commun.*, **2001**, 2399 – 2407
- [115] Wilkes J. S., *Green Chemistry*, **2002**, 4, 73 – 80
- [116] Valkenberg M. H., deCastro C., Hölderich W. F., *Green Chemistry*, **2002**, 4, 88 – 93
- [117] Olivier-Bourbigou H., Magna L., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 419 – 437
- [118] Ding J., Armstrong D. W., *Chirality*, **2005**, 17, 281 – 292
- [119] Zhao D., Fei Z., Geldbach T. J., Scopelliti R., Laurenczy G., Dyson P. J., *Helv. Chim. Acta*, **2005**, 88, 665 – 675
- [120] Lozano P., Martinez-Sanchez M., *J. Coll. Interface Science*, **2005**, 282, 415 – 421
- [121] Mele A., Romano G., Giannone M., Ragg E., Fronza G., Raos G., Marcon V., *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 1141 – 1144
- [122] Brauer D. J., Kottsieper K. W., Leik C., Stelzer O., Waffenschmidt H., Wasserscheid P., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 630, 177 – 184
- [123] Riisager A., Fehrmann R., Flicker S., van Hal R., Haumann M., Wasserscheid P., *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 826 – 830
- [124] Riisager A., Eriksen K. M., Wasserscheid P., Fehrmann R., *Catalysis Letters*, **2003**, 90, 149 – 153
- [125] Riisager A., Wasserscheid P., van Hal R., Fehrmann R., *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 452 – 455
- [126] Mehnert C. P., Cook R. A., Dispenziere N. C., Afeworki M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12932 – 12933
- [127] Mehnert C. P., Mozeleski E. J., Cook R. A., *Chem. Commun.*, **2002**, 3010 - 3011
- [128] Wolfson A., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A., *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1195 – 1198

- [129] Hagiwara H., Sugawara Y., Isobe K., Hoshi T., Suzuki T., *Organic Letters*, **2004**, 6, 2325 – 2328
- [130] Breitenlechner S., Fleck M., Müller T. E., Suppan A., *J. Mol. Cat. A*, **2004**, 214, 175 – 179
- [131] Kim D. W., Chi D. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 483 – 485
- [132] Wasserscheid P., Eichmann M., *Cat. Today*, **2001**, 66, 309 – 316
- [133] Ahlmann M., Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [134] Ahlmann M., Walter O., *J. of Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3117 – 3131
- [135] Ahlmann M., Walter O., Frank M., Habicht W., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2006**, *in press*
- [136] Li Z., Peng Q., Yuan Y., *App. Cat. A: General*, **2003**, 239, 79 – 86
- [137] Benaissa M., Jáuregui-Haza U. J., Nikov I., Wilhelm A. M., Delmas H., *Cat. Today*, **2003**, 79-80, 419 – 425
- [138] Kalck Ph., Dessoudeix M., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 1185 – 1198
- [139] Riisager A., Fehrmann R., Flicker S., van Hal R., Haumann M., Wasserscheid P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2005**, 44, 815 – 819
- [140] Oehme G., Grassert I., Paetzold E., Meisel R., Drexler K., Fuhrmann H., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185–186, 585 – 600
- [141] Song C. E., Lee S., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3495 – 3524
- [142] Lu Z., Lindner E., Mayer H. A., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3543 – 3578
- [143] Elschenbroich C., Salzer A., *Organometalchemie*, B.G. Teubner Stuttgart, **1998**
- [144] Roelen O., DE 849.548, **1949**
- [145] Cornils B., Herrmann W. A., Rasch M., *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2219 – 2238
- [146] Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2941 – 2943
- [147] Albers J., Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [148] Garrou P. E., Hartwell G. E., *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 646 – 650
- [149] Rotondo E., Battaglia G., Giordano G., Cusmano F. P., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 450, 245 – 252
- [150] McCleverty J. A., Wilkinson G., *Inorg. Synth.*, **1966**, 8, 211 – 214
- [151] Münnich C., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**
- [152] Lindner E., Schneller T., Auer F., Mayer H. A., *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2288 – 2309
- [153] Koch D., Leitner W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13398 – 13404

- [154] Leitner W., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 746 – 756
- [155] Blanchard L. A., Brennecke J. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 287 – 292
- [156] Lopez-Castillo Z. K., Flores R., Kani I., Fackler Jr. J. P., Akgerman A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 3893 – 3899
- [157] Kamps A. P.-S., Tuma D., Xia J., Maurer G., *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 746 – 749
- [158] Ohlin C. A., Dyson P. J., Laurency G., *Chem. Commun.*, **2004**, 1070 – 1071
- [159] Cadena C., Anthony J. L., Shah J. K., Morrow T. I., Brennecke J. F., Maginn E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5300 – 5308
- [160] Giordano G., Crabtree R. H., *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 218 – 220
- [161] Bianco V. D., Doronzo S., *Inorg. Synth.*, **1976**, 16, 161 – 163

## 7. Dank

Mein GRÖSSTER DANK gilt Herrn Dr. Olaf Walter, für all die Chancen die er mir in dieser Zeit gegeben hat! In seinem Team „durfte“ ich neben der excelenten fachliche Betreuung der tollen Chemie die wir gemacht haben auch meine Grenzen von Geduld, Verständnis, Kaffee-Alkohol- und Zigarettenkonsum neu definieren. Olaf, merci! Blubb.

Meiner Freundin Melany Frank danke ich für Rat und Tat, stets bedingungslos und freundlichen, in allem was ich in meinem Leben (und im Labor!!!) als Problem bezeichnet habe; weil sie mit mir (meistens **über** mich) gelacht hat und sie ihr Deutsch verschlechtert hat - statt meines zu verbessern! „Danke sehr schön“!

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des ITC-CPV für das hervorragende Arbeitsklima, einschließlich allen Doktoranden und Ex-Doktoranden: Cezar Ionescu und Dr. Piotr Makarczyk (meine echten treuen Freunde), Fatima Mesri, Danuta Seredynska, Ortrud Aschenbrenner, Constantin Maniut, Kasper Czerny, Pedro D´Jesus, Dr. Michael Leibold und Dr. Stephan Flicker.

Dr. Martin Ahlmann und Dr. Stephan Pitter danke ich für die hilfreichen Tipps, wertvollen Diskussionen und die Unterstützung im Labor. Für die prompt erledigten Massenspektroskopien bedanke ich mich bei Frau Renate Will und Herr Gilbert Zwick, für BET-Analysen bei Frau Dr. Silke Behrens und Herrn Marco Feyer, für geduldige Elementaranalysendurchführung bei Frau Melany Frank und für die Synthesen bei Frau Jessica Bockhorn.

Annette Janssen und Angelika Gorschinski für die schnelle und reichliche Versorgung mit Labormaterialien und Chemikalien und zusammen mit Elena Hauer, Dr. Thomas Zevaco und Dr. Johannes Abeln für die immer gute Stimmung.

An Dr. Uwe Storzer, Dr. Jörn Albers, Erika Ember, Jakub Sypien, Cezar Ionescu und Tobias Ilg gilt mein Dank für die schöne, impulsive Atmosphäre in unserem Büro.

Alexander Romanow, Hans-Michael Orfgen und Jan Artner für die immer freundliche (und oft nötige) technische Unterstützung.

Prof. Dr. Basil Kanellakopoulos, Dr. Christos Apostolidis, Dr. Stephan Pitter, Herr Bernd Powietzka, Herr Winfried Lessle, Herr Gerd Ullrich und Frau Neumann für leckeren Griechischen Kaffee und informative Gespräche.

Melany, Piotr, Martin, Olaf, Susanne Bolz und Audrey Bednarczyk für die entspannende Stimmung unsere Kaffee Runde.

Herrn Gerd Aye von HPS und Herrn Dr. Hubert Goldacker inklusive dem Forschungszentrum Karlsruhe danke ich dafür, dass sie sich immer für meine finanzielle Unterstützung und Visa eingesetzt haben.

Meinem Freund Cristian Vili gilt ein Super-Dank für seine stets emotionale Unterstützung: „May the Force be with us“.